
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Государственный научный центр Российской Федерации
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)



**VI Всероссийская научно-техническая
конференция
«Полимерные композиционные материалы
и производственные технологии нового
поколения»**

Материалы конференции

18 ноября 2022 г.

Электронное издание

Москва

2022

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

П49

Редакционная коллегия:

В.В. Антипов, д.т.н. заместитель генерального директора по науке; А.В. Славин, д.т.н. начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»; Я.А. Вахрушева начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»

П49 Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения:
материалы VI Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 28 ноября 2022 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. – 227 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-85-2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- полимерные композиционные материалы авиационного назначения;
- технологии изготовления ПКМ;
- технологии утилизации ПКМ;
- неавиационные области применения ПКМ.

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

Организационный комитет
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Председатель:

В.В. Антипов – д.т.н., заместитель генерального директора по науке

Заместители председателя:

А.В. Славин – д.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»;

Я.А. Вахрушева – начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»

Члены организационного комитета:

А.А. Каньгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

А.И. Сидорина – начальник лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органиков»;

И.Н. Гуляев – к.т.н., заместитель начальника лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органиков» по науке;

К.И. Донецкий – к.х.н., начальник лаборатории № 625 «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»;

А.А. Громова – начальник сектора лаборатории № 625 «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»;

Р.Ю. Караваев – начальник сектора лаборатории № 625 «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»;

А.О. Курносков – начальник лаборатории № 610 «Лаборатория полимерные композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Н.В. Войтенко – специалист по выставочной деятельности отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела № 813 «Редакционно-издательский»;

Д.В. Жунаев – инженер отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность».

СОДЕРЖАНИЕ

Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов6

Трофимов Д.А.; Шалгунов С.И.; Соколов В.И.; Симонов-Емельянов И.Д.

Материалы для вакуумного формования разработки НИЦ «Курчатовский институт» ВИАМ.....20

Караваев Р.Ю.; Донецкий К.И.; Быстрикова Д.В.; Грачева А.Д.; Мищун М.И.; Сафронов А.М.

Методы принятия решения о состоянии объектов контроля с использованием нечеткой меры.....38

Потюпкин А.Ю.; Волков С.А.; Тимофеев Ю.А.

Влияние натуральных и ускоренных климатических испытаний на прочность наномодифицированного углепластика.....53

Коган А.М.; Старцев В.О.; Нечаев А.А.

Эпоксинанокмозиты, модифицированные наполнителями углеродной и монтмориллонитной природы.....70

Пыхтин А.А.

Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного термического расширения углепластиков.....87

Варданян А.М.; Старцев В.О.

Теоретические предпосылки разработки энергетической модели старения полимера в атмосферных условиях.....108

Лаптев А.Б.; Сарваева Г.А.; Николаев Е.В.

Особенности пробоподготовки стекловолокна для проведения измерений на тензомере К-100126

Салахова Р.К.; Постнов В.И.; Качура С.М.; Вешкин Е.А.

Опыт проведения испытаний полимерных композитных материалов....145

Люхтер А.Б.; Ильин В.А.

Расчетно-экспериментальное исследование расслоения углепластика при отрыве.....159

Гриневич Д.В.; Яковлев Н.О.; Лашов О.А.; Попкова Е.А.

Разработка огнестойких полиэтиленовых композиций.....183

Шафигуллин Л.Н.; Романова Н.В.; Габдрахманов А.Т.; Ганиев М.М.; Шафигуллина Г.Р.

Влияние содержания галогенсодержащего олигомера в составе клеевого связующего на кинетику процесса отверждения препрегов.....198

Старков А.И.; Антюфеева Н.В.

Воздействие нестационарных воздушных потоков на полиметилметакрилаты и другие термопластические полимеры, используемые в авиационной технике.....217

Иванов Д.А.; Петрова Т.В.

УДК 678.021

**МОДЕЛЬ, АНАЛИЗ 3D-СТРУКТУРЫ И МЕТОД РАСЧЕТА
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

С.И. Шалгунов², к.х.н.; Д.А. Трофимов²; В.И. Соколов², д.т.н.;

И.Д. Симонов-Емельянов¹, д.т.н.

**MODEL, ANALYSIS OF 3D STRUCTURE
AND METHOD FOR CALCULATING THE PHYSICAL
AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF REINFORCED
POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

Shalgunov Sergey Iosifovich², Ph.D. chem. Sci.,

Trofimov Dmitry Aleksandrovich², Sokolov Vladimir Ivanovich²,

Doctor of Engineering Sciences, Simonov-Emelyanov Igor Dmitrievich¹,

Doctor of Engineering. Sciences

d.trofimov@npostek.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), г. Москва, 119454, Россия*

²*АО «НПО Стеклопластик», Московская обл., г. Солнечногорск, р-пос. Андреевка к.3А, 141551, Россия*

Аннотация

В статье предложен новый комплексный подход по анализу и оценки параметров структур армирующих материалов, созданию обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки композита и разработке метода

расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ).

Представленный алгоритм базируется на использовании современных методов рентгеновской компьютерной томографии (РКТ), 3D-моделировании, возможностях САД программ и инжиниринговых вычислительных комплексов (САЕ).

Предлагаемая методология является альтернативой экспериментальным методам исследования и определения комплекса физико-механических характеристик анизотропных материалов и изделий.

Ключевые слова:

3D-модель структуры, комплексная нить, структура ткани, физико-механические характеристики, метод конечных элементов, инжиниринговый вычислительный комплекс, томография.

Annotation

The article proposes a new integrated approach to the analysis and evaluation of the parameters of the structures of reinforcing materials, the creation of a generalized 3D model of an elementary structural cell of a composite, and the development of a method for calculating the physical and mechanical characteristics of reinforced polymer composite materials (ArPCM).

The presented algorithm is based on the use of modern methods of X-ray computed tomography (XCT), 3D modeling, the capabilities of CAD programs and engineering computer systems (CAE).

The proposed methodology is an alternative to experimental methods for studying and determining the complex of physical and mechanical characteristics of anisotropic materials and products.

Keywords:

3D model of the structure, complex thread, tissue structure, physical and mechanical characteristics, finite element method, engineering computer system, tomography.

Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) применяют для создания высокопрочных конструкций и изделий, работающих в наиболее передовых областях техники [1].

Физико-механические свойства АрПКМ определяются в основном армирующим элементом структуры (непрерывное волокно, нити, ровингов, ткань и т.д.), а полимерная матрица фиксирует необратимые деформации армирующего каркаса, форму изделия, придают материалу монолитность и передают внешние нагрузки на волокно [2].

В связи с этим, особое внимание при создании АрПКМ уделяется построению, анализу структуры и свойствам армирующего материала, которые изменяются в технологическом процессе формования изделия.

Связь параметров структуры и характеристик армирующего материала с физико-механическими свойствами АрПКМ достаточно сложна и зависит от множества различных факторов.

В работе [3] было показано, что исходные характеристики армирующих материалов (например, конструкционных стеклотканей), приведенные в нормативной документации согласно ГОСТ, не в полной мере содержат комплексные показатели физико-механических характеристик АрПКМ для проектирования изделий.

Сложная иерархическая организация структуры армирующих наполнителей, например стеклотканей, включает: *уровень 1* – элементарное волокно, *уровень 2* – нить из элементарных волокон, *уровень 3* – конструкционная ткань из нитей.

На первом иерархическом уровне организации структура ткани (*уровень 1* – элементарные волокна) определяется характеристиками собственно

армирующих стеклянных волокон. Так в первом приближении можно считать, что чем выше физико-механические показатели и меньше диаметр волокна, тем больше прочность АрПКМ [3].

Переход от *уровня 1* организации структуры конструкционных тканей к *уровню 2* – структура нити и собственно ткани (*уровень 3*), включающего в себя переплетение комплексных нитей, остается мало изученным фактором, в части нахождения количественных соотношений и их влияния на физико-механические характеристики АрПКМ.

Аналогичные тенденции наблюдаются для армирующих материалов на основе волокон другой природы (углеродные, кварцевые, базальтовые, органические и т. д.) [4].

Для определения влияния свойств армирующих наполнителей на физико-механические характеристики АрПКМ, испытания, как правило, проводят на модельных образцах, согласно соответствующим ГОСТ и так называемым «микропластикам». Однако полученные в этом случае результаты не в полной мере отражают реальные условия формирования структуры АрПКМ в технологических процессах.

Вносимые погрешности, связанные с нестабильностью технологических процессов, качеством пропитки, сжатием тканей под давлением (упрессовка), распределением армирующих элементов в объеме, а также точностью измерительных методик и приборов при определении физико-механических и других характеристик, вносят некоторую неопределенность в достоверность экспериментальных данных.

Актуальность данной задачи несомненна и физико-механические свойства АрПКМ всегда находятся в зоне повышенного внимания разработчиков изделий из конструкционных материалов [5, 6].

Известные аналитические подходы и методы для ее решения ограничиваются самыми простыми вариантами рассмотрения армированных в одном направлении пластиков или их простейшими

комбинациями, что ограничивает применимость получаемых результатов при разработке реальных АрПКМ и изделий.

Развитие современных средств 3D-проектирования и систем инжиниринговых расчетов позволяет моделировать достаточно сложные структуры АрПКМ, проводить исследования и расчеты комплекса технологических и физико-механических свойств по разрабатываемым моделям.

Главный вопрос заключается в степени адекватности предлагаемой модели АрПКМ и параметров по отношению к реальной структуре полимерного композита.

Таким образом, для построения алгоритма и решения задачи по определению связи комплекса физико-механических характеристик АрПКМ с параметрами структуры армирующего наполнителя, армированного материала и его состава, можно выделить три основных этапа:

Этап 1 – получение достоверных экспериментальных данных о параметрах структуры армирующего материала, непосредственно в реальном АрПКМ и изделии;

Этап 2 – построение обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки, которая полностью адекватна структуре АрПКМ без нарушения ее монолитности;

Этап 3 – проектирование и анализ сложнапряженного деформированного состояния элементарной структурной ячейки АрПКМ по 3D-модели и расчет физико-механических характеристик.

Каждый из указанных этапов связан с разными разделами науки и техники, материаловедения и требует знания уровня его современного развития.

Нами предлагается комплексный подход по решению важной материаловедческой задачи по проектированию и созданию АрПКМ и изделий с использованием модельных представлений, разработки

обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки, которая адекватна структуре реального АрПКМ, а также возможностям современной компьютерной техники и программного обеспечения.

Впервые в обобщенную 3D-модель элементарной структурной ячейки АрПКМ нами включено рассмотрение параметров и построение не только армирующей фазы наполнителя, а также и полимерной матрицы (связующего), которая обеспечивает монолитность материала.

Последовательное решение всех этапов работы позволяет исследователям (разработчикам) в условиях 3D-моделирования с использованием современных компьютерных программ проводить достаточно точный анализ построения и параметров 3D-проектируемых структур, а также определять физико-механические характеристики реальных АрПКМ и изделий.

Для выполнения этапа 1 в данной работе использовали неразрушающий метод рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) и современной техники, который позволил с достоверной точностью определить параметры структуры армирующих элементов (конструкционные стеклоткани разных марок) непосредственно в образцах АрПКМ (изделия) на основе эпоксидной матрицы, полученных по разработанной технологии. Принципиальным в данном подходе (этап 2) является анализ не только геометрических параметров армирующего материала, а также и полимерной матрицы, неотделимой составляющей АрПКМ.

По результатам исследования композиционных материалов методом РКТ и анализа построения армированной структуры нами с помощью системы автоматизированного проектирования (САД) была построена адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки АрПКМ (Рис. 1).

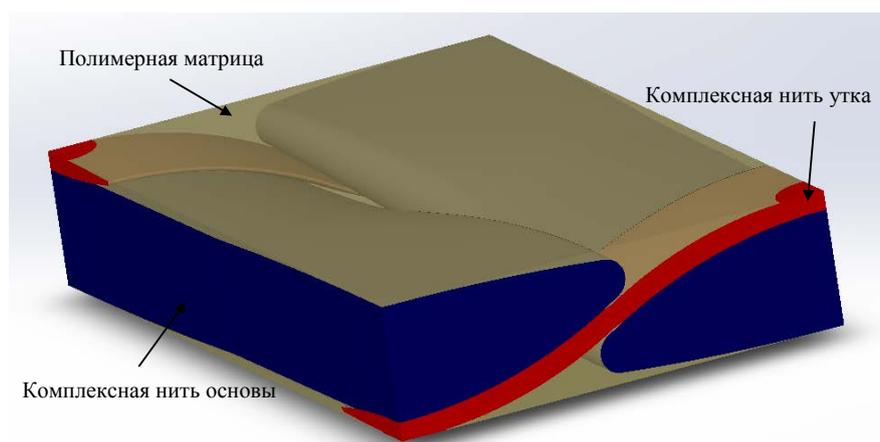


Рис. 1 – Обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП)

Приведенная на рис. 1 3D-модель показывает, что даже на столь малом уровне элементарной структурной ячейки модель уже является двухуровневой. Структура композиционного материала в пределах тела комплексной нити уже представлена как монолитный анизотропный материал с заданным направлением армирования.

Отличительными характеристиками данной обобщенной 3D-модели являются:

- высокая точность определения параметров 3D-модели (неразрушающий метод РКТ) и полное соответствие реальному положению армирующего материала в образце АрПКМ (изделия), полученного по заданной технологии;
- соответствие 3D-модели физической структуре монолитного композиционного материала.

Построение по полученным данным САД-модели всего АрПКМ, пригодной для дальнейших расчетов в САЕ-программных модулях, представляет собой сложную задачу, требующую понимания ограничений, накладываемых геометрическим ядром САД-систем и определения условий, необходимых для правильного представления структуры АрПКМ с точки зрения теории упругого тела [7].

Дальнейшие исследования и анализ сложноподпряженного деформированного состояния элементарной структурной ячейки АрПКМ (этап 3) осуществляли на разработанной обобщенной 3D-модели, а расчет физико-механических характеристик выполняли с использованием вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ), основанных на методе конечных элементов (МКЭ, FEM).

Решение задачи по определению комплекса физико-механических характеристик на основе обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ в первом приближении осуществляли в рамках классического закона Гука [6] (Рис.2).

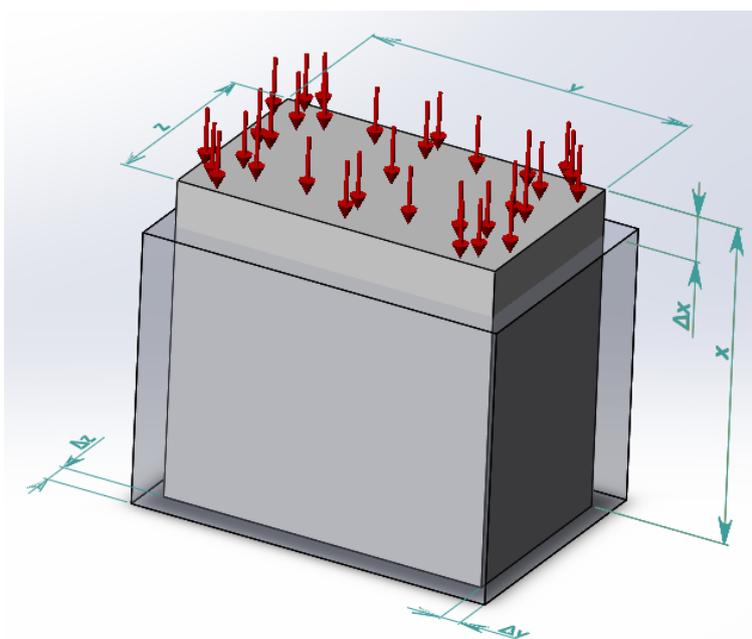


Рис. 2 – Схема одноосного сжатия элементарной ячейки исследуемого образца

Уравнения, связывающие основные физико-механические характеристики образца материала с изменениями его геометрических размеров при нагружении (деформация), можно представить, как:

$$\sigma = \frac{F}{y \cdot z} = E\varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{\Delta x}{x}, \quad \mu = \frac{x\Delta y}{y\Delta x} = \frac{x\Delta z}{z\Delta x} \quad (1)$$

где ε – относительная деформация образца; x – длина образца вдоль оси приложения нагрузки; y, z – длины образца поперек оси приложения нагрузки; Δx – деформация образца вдоль оси приложения нагрузки; $\Delta y, \Delta z$ – изменения длины образца по осям y и z поперек оси приложения нагрузки; σ – механическое напряжение в материале образца, при сжатии; F – сила сжатия; μ – коэффициент Пуассона материала образца.

Универсальность уравнений (1) позволяет с использованием 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ (рис. 2) провести расчеты по определению комплекса физико-механических характеристик анизотропных материалов в виртуальных условиях с использованием компьютерных программ, без проведения энерго- и ресурсно-затратного эксперимента.

Виртуально нагружая данную 3D-модель (рис. 1) в режиме одноосного сжатия (растяжение), например, вдоль оси x , в соответствии с уравнениями (1), относительные перемещения на гранях, перпендикулярных приложенной нагрузке, позволяет определить коэффициент Пуассона μ_{xy} , μ_{xz} в соответствующих направлениях, а также модуль упругости E_x в направлении приложения нагрузки.

Изменяя направление приложения деформации можно нагружать материал во всех задаваемых направлениях и определить модули упругости E_x, E_y, E_z и коэффициенты Пуассона $\mu_{xy}, \mu_{yz}, \mu_{xz}, \mu_{yx}, \mu_{zy}, \mu_{zx}$ по всем осям координат (x, y, z) .

Взаимно обратные пары коэффициентов Пуассона $\mu_{xy} - \mu_{yx}$, $\mu_{yz} - \mu_{zy}$ и $\mu_{xz} - \mu_{zx}$ можно рассчитать из условий нагружения вдоль различных осей, согласно условию монолитности материала, связанных между собой следующими известными соотношениями [5, 6].

$$E_y \mu_{xy} = E_x \mu_{yx}, \quad E_z \mu_{yz} = E_y \mu_{zy}, \quad E_x \mu_{xz} = E_z \mu_{zx}. \quad (2)$$

Такой подход позволяет не только проверить адекватность предложенной компьютерной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ и методики расчета комплекса физико-механических характеристик, а также оценить точность (достоверность) полученных результатов.

В таблице 1 приведены данные расчета физико-механических характеристик, полученных в ходе экспериментах для случаев виртуального одноосного нагружения по всем трем осям (x, y, z) по разработанной 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) и эпоксидной матрицы.

Таблица 1

Значения модуля упругости АрПКМ вдоль основы E_x , вдоль утка E_z и перпендикулярно основе и утку E_y

Характеристики	Модуль упругости, ГПа
E_x (вдоль основы)	46,91
E_y (перпендикулярно основе и утку)	10,25
E_z (вдоль утка)	13,06

О точности расчетных (уравнение 2) и экспериментальных данных по определению коэффициента Пуассона АрПКМ в режиме одноосного сжатия можно судить по соответствующим значениям, приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения коэффициента Пуассона АрПКМ

Коэффициент Пуассона	Значение коэффициента Пуассона	
	Эксперимент	Расчет по уравнению 2
μ_{xy}	0,320305	0,320268
μ_{xz}	0,243777	0,243818
μ_{yx}	0,069995	0,070003
μ_{yz}	0,274978	0,275033
μ_{zx}	0,067900	0,067889
μ_{zy}	0,350460	0,350390

Из данных приведенных в таблице 2 следует, что точность расчетов основных физико-механических характеристик АрПКМ, по разработанной методике, достаточно высока, а адекватность обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки полностью соответствует реальному армированному пластику, причем погрешность составляет не более ~ 0,01 %.

Полученные расчетные значения физико-механических характеристик АрПКМ с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки позволяют с достаточной точностью проводить расчеты при создании (проектирование) конструктивных изделий для эксплуатации в реальных условиях, согласно техническим требованиям.

Важным достоинством предлагаемого комплексного метода является тот факт, что помимо приведенных анизотропных характеристик АрПКМ, в результате расчетов можно получить полную картину сложнапряженного деформированного состояния твердого анизотропного тела для всех видов нагрузений и деформаций.

Аналитические возможности вычислительных комплексов САЕ позволяют проводить достаточно подробный анализ сложнапряженного деформированного состояния, определять геометрическое расположение областей с критическими напряжениями и условия начала процесса разрушения АрПКМ в разных точках нагружения изделия.

В качестве примера на рис. 3 приведены эпюры коэффициента запаса прочности (K) для элементарной структурной ячейки АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП), включающей нить основы, утка и полимерную матрицу:

$$K = \frac{[\sigma]}{\sigma}, \quad (3)$$

где: $[\sigma]$ – предельное напряжение для материала; σ – расчетное напряжение в заданной точке исследуемого АрПКМ

Значение K ассоциировано с цветом и чем ближе его значение приближается к единице, тем цвет становится более красным, указывая на опасность ситуации. При больших значениях K ($K > 1$) область приобретает зеленую окраску, обозначая слабо нагруженные места в АрПКМ.

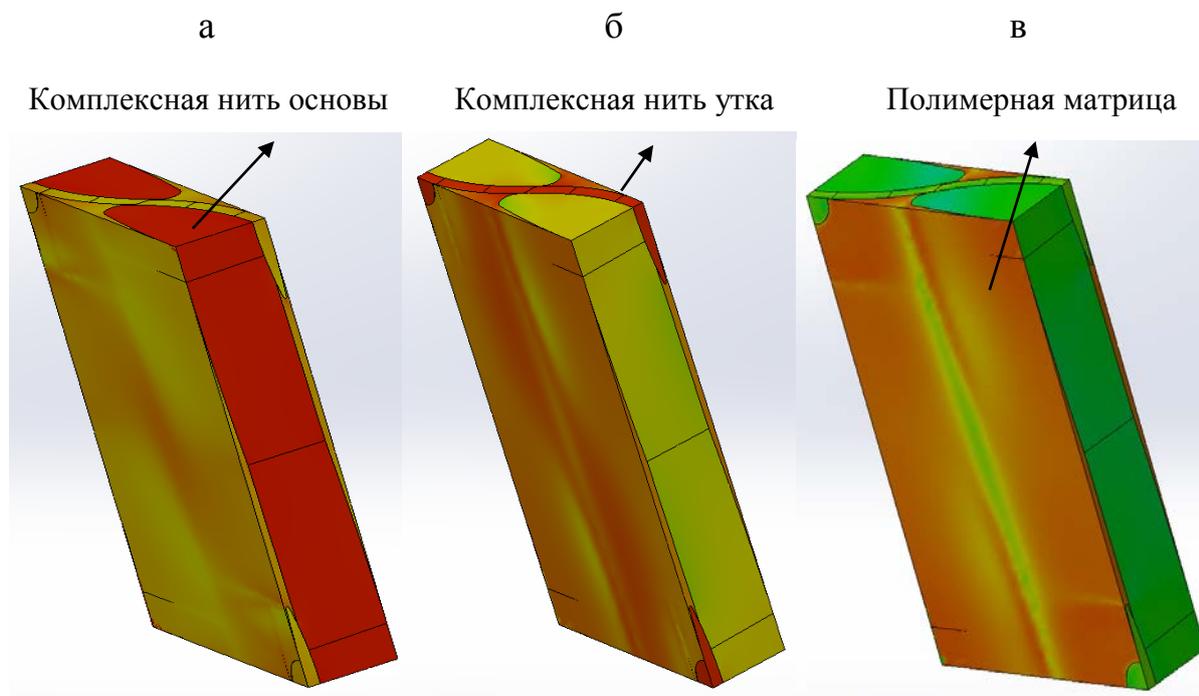


Рис. 3 – Эпюры для коэффициента запаса прочности АрПКМ на основе стеклоткани Т-25(ВМП) при одноосном нагружении: а – вдоль основы; б – вдоль утка и в – поперек основы и утка.

Приведенные данные указывают на то, что при одноосном сжатии (растяжении) вдоль нитей основы все нагрузки воспринимаются нитями основы, а остальные компоненты АрПКМ, такие как нити утка и полимерная матрица, нагружены в меньшей степени.

При воздействии одноосного сжатия (растяжения) вдоль нитей утка все напряжения в основном сосредоточены в уточной нити, однако часть напряжений передается на полимерную матрицу и в ней возникают напряжения близкие к предельным, причем нити основы в этом случае задействованы в существенно меньшей степени.

При воздействии одноосного сжатия перпендикулярно плоскости армирования ткани полимерная матрица является самым критически нагруженным элементом структуры АрПКМ, а нагружение нитей армирующей ткани практически не реализуется.

Полученные данные хорошо коррелируют с многочисленными выводами конструкторов-разработчиков АрПКМ, однако впервые появляется возможность, используя данный комплексный метод анализа сложнапряженного деформированного состояния и задавая различные виды и значения нагрузок (условия эксплуатации), установить достаточно точные количественные соотношения между параметрами структуры и свойствами композитов для конкретных технологических решений.

Сравнивая физико-механические характеристики для тканей с различной организацией иерархической структуры можно проводить оценку АрПКМ на количественном уровне для любых задач и целей, а также научно обосновать их выбор для создания АрПКМ с заданным уровнем свойств.

Предложенная адекватная обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки, неразрушающие методы оценки параметров структурной организации АрПКМ и расчетный комплекс представляет собой фундаментальную научно-техническую базу и достаточно точный инструмент для исследования и проектирования структур и свойств конструкционных материалов и изделий, который существенно сокращает расходы и время на разработку инновационной продукции с комплексом требуемых характеристик.

Литература

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. МИР, 2002.
2. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. Москва: «Наука», 1999.
3. Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Иерархические уровни организации структуры, параметры и комплекс физико-механических характеристик конструкционных стеклотканей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. №.5. С.24–31.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 5-е изд., испр. и доп. под общ. ред. Берлина А.А. С-Пб.: ЦОП «Профессия», 2019.
5. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. М.: «НАУКА», 1977.
6. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: «НАУКА», 1970.
7. Алямовский А.А. SolidWorks Simulation инженерный анализ для профессионалов: задачи, методы, рекомендации. М.: ДМК Пресс, 2015.

УДК 678.8

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ВИАМ

К.И. Донецкий¹, к.х.н.; Р.Ю. Караваев¹; Д.В. Быстрикова¹;
А.Д. Грачева¹; М.И. Мищун¹; А.М. Сафронов¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Реферат

Представлены материалы для вакуумного формования разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Описаны технологии изготовления препрегов и семипрегов, и полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе. Исследован процесс изготовления углепластиков методом вакуумного формования. Исследованы физико-механические свойства получаемых материалов (как элементарных образцов, так и конструктивно-подобного элемента изделия). Проведено сопоставление свойств углепластика, изготавливаемого как вакуумным, так и автоклавным формованием препрега. Представлены свойства углепластиков на основе семипрегов, изготовленных из углеродной однонаправленной ленты и равнопрочной ткани отечественного производства.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, безавтоклавное формование, вакуумные препреги, семипреги, физико-механические свойства

Abstract

The materials for vacuum forming developed by SIC "Kurchatov Institute" - VIAM are presented. The technologies of manufacturing prepregs and semipregs, and polymer composite materials (PCM) based on them are described, the process of manufacturing carbon fiber plastics by vacuum molding is investigated. The physicomechanical properties of the materials obtained (both elementary samples and a structurally similar element of the product) are investigated. A comparison of the properties of carbon fiber produced by both vacuum and autoclave prepreg molding has been carried out. The properties of carbon fiber plastics based on semipregs made of carbon unidirectional tape and equal-strength fabric of domestic production are presented.

Keywords:

polymer composite materials, non-autoclave molding, vacuum prepregs, semipregs, physical and mechanical properties

Введение

В авиационной промышленности полимерные композиционные материалы (ПКМ) ввиду их уникальных свойств (низкой плотности и значительных механических характеристик) применяют с самого начала их создания. Такие важные факторы переработки, как температура и давление, отвечают за свойства изготовленных изделий, причём первоначально при производстве использовали давление атмосферы и вакуумируемые пакеты [1]. Однако свойства изготавливаемых вакуумной

формовкой материалов были невысокими ввиду их значительной пористости. При увеличении масштаба использования и роста требований к свойствам готовых конструкций разработчики и изготовители перешли на автоклавный процесс изготовления, позволяющий гарантировать высокое давление и, соответственно, изготавливать более высококачественные материалы.

Позже этот метод стал главным для получения высоконагруженных изделий [2], поскольку он позволяет получать конструкции из низкопористого материала. Формованию подвергают заранее пропитанные связующим полуфабрикаты (препреги) – тканый наполнитель или однонаправленные жгуты с нанесённым связующим. Однако, существует потребность замены энергоёмкой технологии автоклавного формования на дешёвую и простую, с низкими капиталовложениями, позволяющую изготавливать конструкции без ограничений размеров изготавливаемых изделий, которые налагает использование автоклава.

Задача изготовления низкопористых конструкций формовкой под вакуумом привела к появлению как "классических" препрегов для этого метода формования, так и частично пропитанных препрегов – семипрегов. Закончены исследования по определению технологии производства, а также её воздействия на материалы и при формовании ПКМ [3–7]. Замена материалов для формовки в автоклаве на вакуумные возможна только тогда, когда характеристики изготавливаемых пластиков будут сопоставимы.

Основным отличием формования препрега под давлением вакуума от автоклавного является разница в давлении при сборке слоёв препрега при формовании. Если при автоклавном формовании давление, как правило, составляет от 5–7 атмосфер и выше, то при вакуумном – около 1 атмосферы. Как следствие при формовании в автоклаве высокое давление обеспечивает вывод ("задавливание") из пакета присутствующих там влаги

и воздуха, а также не дает возможности оставшейся влаге увеличиваться в объеме в процессе нагрева при проведении режима формования. В результате углепластик, полученный автоклавным формованием, оказывается плотно упакованным и низкопористым. При вакуумном формовании препрега создаваемое давление недостаточно как для полного вывода влаги и воздуха с поверхности препрега, так и для сдерживания разрастания пор при нагреве в процессе режима формования оставшейся в препреге влаги. В результате композиционный материал, полученный методом вакуумного формования, оказывается пористым, а объемная доля пор может достигать неприемлемых для использования пластика значений. Ввиду этого подготовка как самого вакуумного препрега, так и вакуумного пакета перед формованием является принципиальной задачей.

Несмотря на указанные сложности, метод вакуумного формования препрегов является весьма перспективным. Его применение позволит исключить дорогостоящие энергоемкие автоклавы, что примерно на четверть снизит стоимость изделий за счет удешевления оборудования и в несколько раз энергопотребление [8].

Отказавшись от высокого автоклавного давления формования, используя только давление атмосферы, необходимо было найти такие материалы и такие технологии их переработки, чтобы получать изделия из материалов с минимальной пористостью и свойствами на уровне автоклавного формования. Для достижения этой цели были предложены и разработаны соответствующие расплавные связующие и технологии их нанесения на армирующие наполнители для получения «семипрегов», состоящих из пленки связующего с одной стороны и сухого армирующего наполнителя с другой, имеющего каналы в волокнистой структуре непропитанной части наполнителя для удаления воздуха перед формованием.

Их укладывают на оснастку в заданном направлении для получения желаемых механических свойств также как и препреги для автоклавного формования, закрывают герметично пленкой, из под которой вакуумом удаляют воздух, находящийся в сухой части семипрегов, затем нагревают для расплавления связующего, которое под атмосферным давлением заполняет пустоты, в которых был удаленный воздух [9–11]. Давление и температура являются двумя важными параметрами переработки ПКМ, которые контролируют уплотнение, отверждение и конечное качество изделий.

Семипреги рассматриваются крупными разработчиками и потребителями полимерных композиционных материалов, участниками различных проектов при изготовлении перспективных (в том числе и силовых) элементов ракетной и авиационной техники.

Используемые материалы и методы исследования

С использованием изготовленной углеродной ткани ВТкУ-2.200 в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ изготовлена партия препрега марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200 на установка, предназначенной для изготовления препрега (Рисунок 1).



Рис. 1 – Установка, предназначенная для изготовления препрега

Производство препрега включает в себя следующие стадии:

– подготовка связующего к проведению пропитки, заключающаяся в разморозке связующего в течение 1 суток при температуре от 0 до 6 °С, дроблению на куски, с последующим разогревом в термошкафу до необходимой температуры;

– подготовка установки к пропитке, заключающаяся в заправке наполнителем. Установка антиадгезионной бумаги, полиэтиленовой пленки, картонных шпиль на соответствующие узлы установки. Протяжка наполнителя, бумаги и пленки через лентотракт установки;

– настройка технологических параметров пропитки, заключающаяся в выставлении температур валов, нагревательных плит, каландров и ламинаторов по соответствующим режимам, установление зазоров между валами и давления в пневмоцилиндрах каландров;

– отработка процесса получения пленки связующего на подложке с оптимальной поверхностной плотностью для последующего получения препрега с оптимальной поверхностной плотностью;

– пропитка наполнителя полимерным связующим по установленным режимам.

Для получения качественного пластика методом вакуумного формования со свойствами, приближенными к свойствам аналогичного автоклавного материала, была уточнена технология процесса вакуумного формования препрега.

В качестве базового варианта режима формования выбран режим, разработанный ранее для автоклавного формования препрега. Для сокращения общего времени изготовления углепластика подобрана схема сборки вакуумного пакета, позволяющая получить высококачественный низкопористый пластик.

Следующими объектами исследований являются семипреги. Семипреги имеют частично пропитанные микроструктуры, состоящие как из сухих, так и из заполненных связующим, областей. Сухие зоны

образуют взаимосвязанную и относительно проницаемую сеть, которая позволяет эвакуировать газы при вакуумировании (рисунок 2).

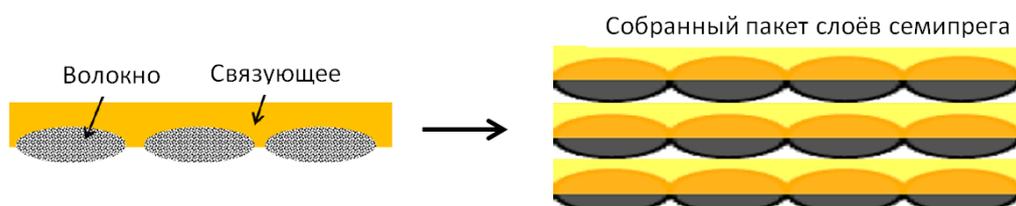


Рис. 2 – Схематическое изображение семипрега

По мере увеличения температуры, освобожденные от газов пространства между волокнами заполняются расплавом связующего. Динамика пропитки жгутов и нитей тканей зависит от свойств составляющих материалов и условий производства и, вероятно, влияет на качество деталей. Однако эти отношения свойств и качества в настоящее время четко не установлены. Каждый изготовитель семипрегов по-своему выбирает уровень пропитки по отношению к сухому участку, который считается оптимальным для эффективной эвакуации газа.

Семипреги, полученные на основе равнопрочной ткани – ВТкУ-2.200 и однонаправленная ткань ВТкУ-3 со связующим марки ВСЭ-68, производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В качестве основы для производства семипрегов используют тканые или жгутовые наполнители, которые дублируются с пленкой связующего. Углепластики на основе семипрегов из углеродных наполнителей российского производства (ВТкУ-3 и ВТкУ-2.200) и эпоксидного связующего ВСЭ-68 для слабо и средненагруженных конструкций ЛА, перерабатываемых вакуумным формованием.

Существует несколько технологий, смежных с препреговой. В случае производства семипрега, пленка связующего прикатывается горячими валками только с одной стороны (рис. 3 а, б) [7–9].

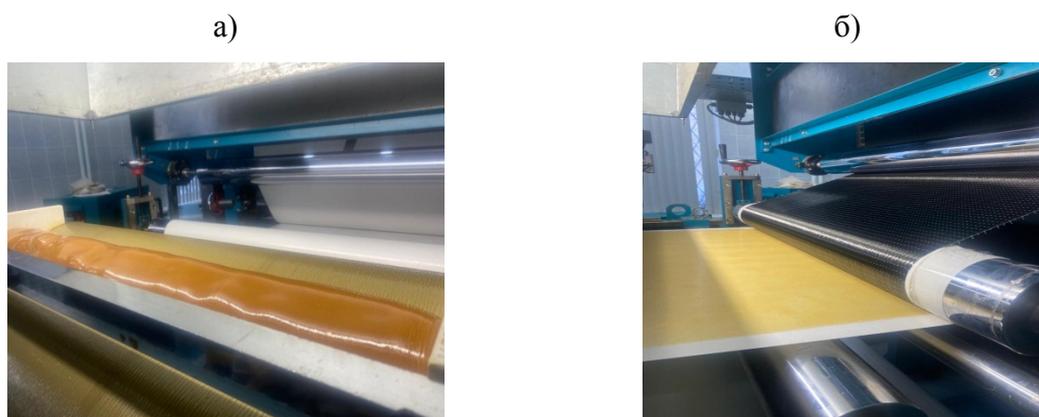


Рис. 3 – а) Прогрев связующего марки ВСЭ-68 между валами коутера перед пропиткой углеродного наполнителя, б) процесс совмещения углеродного наполнителя с изготовленной пленкой связующего марки ВСЭ-68

Таким образом, этапы изготовления семипрега:

- прогрев связующего;
- процесс одностороннего нанесения пленки связующего марки ВСЭ-68 на углеродный наполнитель;
- изготовленный семипрег углепластика.

Далее на рисунке 4 приведена схема сборки пакета для вакуумного формования семипрега.

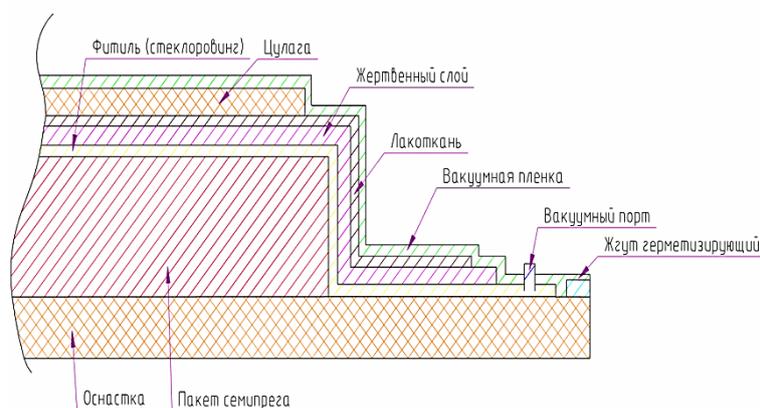


Рис. 4 – Схема сборки пакета для вакуумного формования семипрега

При формовании семипрегов, нагревание собранного пакета-заготовки вызывает изменение вязкости связующего, которые обычно не наблюдаются в процессах жидкостного формования, что делает цикл отверждения важным фактором.

Кроме того, вязкость связующего при изготовлении семипрегов и их вакуумировании значительно выше, чем в случае проведения жидкостного формования, а давления в обоих процессах не более одной атмосферы, поэтому скорость проникновения связующего в семипрегах значительно ниже, что, естественно, усложнит и удлинит процесс формования для получения беспористых изделий. Целью создания частично пропитанных препрегов состоит в том, чтобы изначально легко эвакуировать воздух, влагу и летучие вещества из набранного пакета до повышения температуры для размягчения связующего, уплотнения набранного пакета и отверждения. Воздух, захваченный связующим при его изготовлении удаляется, когда связующее будет иметь низкую вязкость при нагреве.

Важным аспектом процесса формования изделий из семипрегов является необходимость понимания характера течения связующего как между жгутами, так и внутри самих жгутов. Изначально связующее заполняет крупные поры между жгутами, т. е. движется по линии наименьшего сопротивления, а затем мелкие зазоры между моноволокнами. Все ткани демонстрируют такое поведение движения связующего, т. к. расстояние между волокнами составляет несколько микрон, а между жгутами может составлять до нескольких миллиметров [12]. В семипрегах удаление воздуха происходит как по сухой части наполнителя, так и через вязкое связующее. При подаче вакуума в систему происходит быстрое удаление воздуха из сухой части наполнителя, а затем при увеличении температуры – заполнение связующим его «сухой части». Если на пути движения воздуха будет область, заполненная вязким связующим, то удалить весь воздух из материала не удастся и образуются зоны повышенной пористости в пластике. Это может привести к получению брака на начальном этапе изучения этого процесса. Связывая процесс насыщения связующим с измерением проницаемости,

установлено, что время вакуумирования может быть надежно рассчитано для семипрега и заданной формы изделия [13].

Экспериментальная часть

По разработанной технологии методом вакуумного формования был изготовлен углепластик ВКУ-39/ВТкУ-2.200. Для предварительной проверки качества материала методом УЗК проведён неразрушающий контроль сплошности полученных образцов углепластиков, показавший отсутствие дефектных зон в материале. Из практики известно, что для углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного в автоклаве, плотность составляет до $1,60 \text{ г/см}^3$.

Измерение плотности методом гидростатического взвешивания аналогичного углепластика, изготовленного формованием под вакуумом, показала значение $1,57 \text{ г/см}^3$, что также косвенно свидетельствует о получении материала надлежащего качества.

Также принципиальным критерием качества, как было указано ранее, является объёмная доля пор материала. Определение объёмной доли пор в углепластике проводили как методом рентгеновской компьютерной томографии (рис. 5, а), так и количественным анализом пористости путем исследования микроструктуры образцов оптическим методом на металлографическом комплексе при увеличениях от $\times 12,5$ до $\times 50$. Съёмку изображений вели при помощи цифровой камеры с разрешением 3 мегапикселя. Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку выполняли при помощи компьютерной программы. Для определения объёмной доли пор общую площадь найденных на шлифе пор относили к общей площади, которая должна быть не менее 200 мм^2 . Для набора необходимой площади шлифа вырезали фрагменты из разных частей плиты углепластика (из центра и краев). В

результате проделанной работы выявлено, что в углепластике марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200 содержание пор не превышает 0,3 % (рис. 5, б).

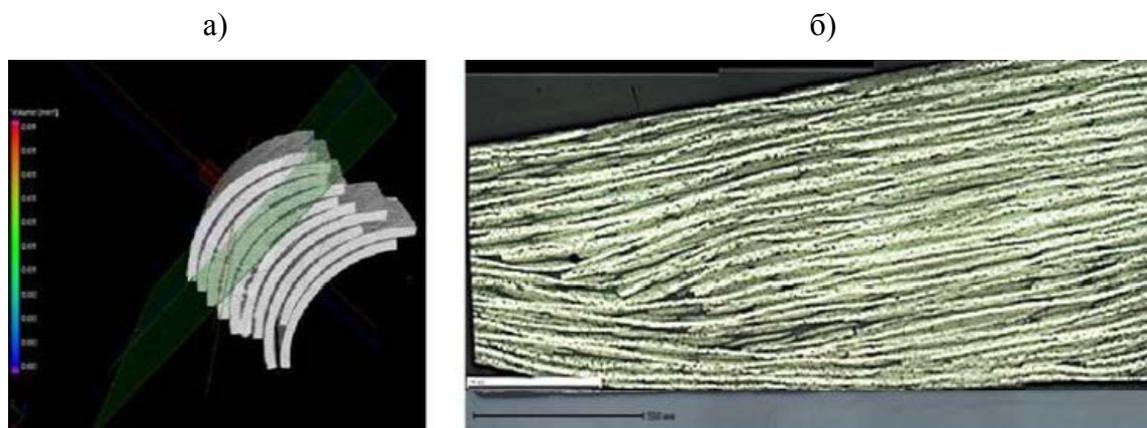


Рис. 5 – Микроструктура КПО из препрега углепластика марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200, полученная методом рентгеновской компьютерной томографии (а) и металлографией (б)

Для проведения корректного сравнения с аналогичным материалом, изготовленным автоклавным формованием препрега, определена степень полимеризации связующего в углепластике марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200, которая составляет 98,2 %, что свидетельствует о полноценности проведения режима отверждения и позволяет прогнозировать высокие физико-механические свойства ПКМ.

Далее было проведено сравнение свойств углепластика на основе препрега марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного вакуумным и автоклавным формованием (Таблица 1).

Таблица 1

 Свойства углепластика на основе препрега марки
 ВКУ-39/ВТкУ-2.200

Свойства	Углепластик на основе препрега марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200	
	вакуумное формование	автоклавное формование
Прочность при растяжении, МПа	900	920
Модуль упругости при растяжении, ГПа	64	67
Прочность при изгибе, МПа	950	970
Плотность, кг/м ³	1570	1580
Температура стеклования, °С	174	174
Температура стеклования после тепловлажностного старения, °С	154	151
Рабочая температура, °С	120	120
Свойства углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200 после эксплуатационных воздействий		
Изменение массы образцов в ходе экспозиции в топливе ТС-1, при температуре (23±2) °С, 90 суток, %	0,20	0,10
Изменение массы образцов в ходе экспозиции в масле ИПМ-10, при температуре (23±2) °С и γ=98 %, в течение 90 суток, %	0,20	0,15
Изменение массы образцов после водостойкости в течение 30 суток, %	0,32	0,30
Изменение массы образцов после влагостойкости в течение 30 суток, %	0,21	0,30
Изменение массы образцов в ходе экспозиции в этиловом спирте, при температуре (23 ± 2) °С и γ=98 %, в течение 90 суток, %	0,30	0,20

Как видно из таблицы, свойства углепластика, изготовленного автоклавным методом сопоставимы со свойствами углепластика, изготовленным вакуумным методом формования.

Основным результатом данной работы является то, что свойства углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200, изготовленного вакуумным и автоклавным формованием, находятся приблизительно на одном уровне, что доказывает возможность использования вакуумного формования при изготовлении высококачественных изделий сложной формы. Это позволит в ряде случаев исключить применение дорогостоящего и энергоёмкого автоклавного формования.

Использование углепластика, изготавливаемого безавтоклавным формованием препрегов, является эффективным способом изготовления как материала, так и элементов конструкций на его основе. Реализация всех достоинств этого метода напрямую связана с пониманием особенностей как процесса подготовки формовки препрега, так и формования изделия под его практическое использование.

Были определены следующие характеристики образцов углепластиков на основе равнопрочной и однонаправленной тканей. Результаты приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2

Свойства углепластика из семипрега на основе однонаправленной ткани

Свойства	Значения
Поверхностная плотность семипрега, г/м ²	313 ± 33
Содержание связующего в семипреге, масс. %	36 ± 4
Толщина монослоя, мм	0,20 ± 0,02
Прочность при растяжении, МПа	2120
Модуль упругости при растяжении, ГПа	130
Прочность при изгибе, МПа	1430
Плотность, кг/м	1555
Температура стеклования, °С	174
Пористость, %	0,35

Таблица 3

Свойства углепластика из семипрега на основе равнопрочной ткани

Свойства	Значения
Поверхностная плотность семипрега, г/м ²	313 ± 33
Содержание связующего в семипреге, масс. %	36 ± 4
Толщина монослоя, мм	0,20 ± 0,02
Прочность при растяжении, МПа	772
Модуль упругости при растяжении, ГПа	63
Прочность при изгибе, МПа	940
Плотность, кг/м	1536
Температура стеклования, °С	174
Пористость, %	0,05

Таким образом, можно сделать вывод, что семипреги, перерабатываемые безавтоклавным формованием имеют высокие физико-механические свойства, наряду с низкой пористостью. Это позволяет им конкурировать с препрегами, перерабатываемым автоклавным методом формования.

Представляется несомненно важным знание закономерностей процесса и технологии изготовления полимерных композиционных материалов на основе вакуумных технологий формования в целях получения материала со свойствами, которые от него ожидают.

Заключение

На основании рассмотренных источников можно констатировать, что вопросам разработки и исследования процессов безавтоклавного формования изделий из углепластиков на основе семипрегов с односторонним нанесением пленки связующего, за рубежом уделяется большое внимание. По количеству рассмотренных публикаций можно судить о значительном количестве проведенных исследований в этой области. Известные фирмы–производители препрегов для автоклавного формования уже выпускают семипреги с разным содержанием пленки связующего на тех же связующих, что и препреги для автоклава. В настоящее время появляется много информации об активном внедрении таких материалов в производство различной авиационной техники как военного, так и гражданского назначения. Так, за рубежом, с использованием изготовили семипрег для элемента перспективного фюзеляжа грузового транспортного самолёта (рисунок 6).

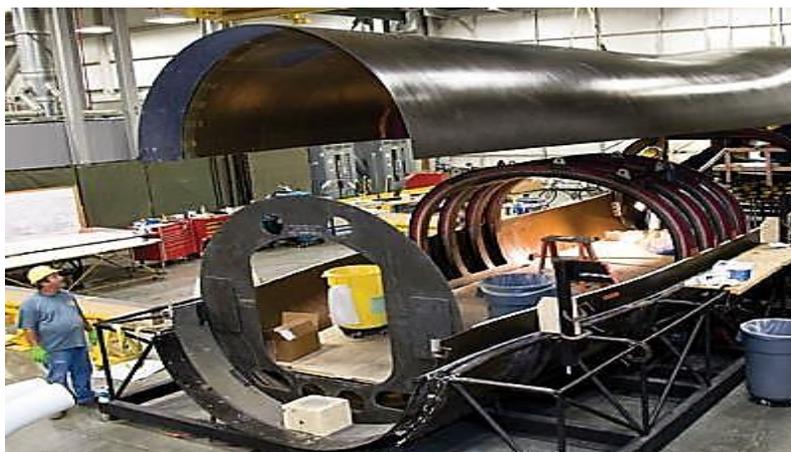


Рис. 6 – Изготовление с использованием семипрега для элемента фюзеляжа грузового транспортного самолёта

К сожалению, в нашей стране это направление не развито, основные исследования и разработки происходят лишь в области препреговых и жидкостных технологий.

Японские ученые, работающие в этой области, модифицировали связующее и ввели контроль направлением волокон при ткачестве, на основе которых методом пропитки под давлением получают углепластики со свойствами аналогичными автоклавному формованию. Выпускаются семипреги с поверхностной плотностью менее 300 г/м^2 для применения в авиационной технике [14].

В настоящее время разработан порядок процесса формования изделий, определены как времена вакуумирования собранного пакета, так и параметры его нагрева. В отличие от жидкостного метода формования изделий, которое может привести к образованию наплыва связующего или сухих непропитанных пятен, использование семипрегов обеспечивает равномерное его распределение и содержание пор менее одного процента.

Активное внедрение таких материалов в производство различной современной техники в настоящее время происходит всё чаще.

Таким образом, использование ПКМ на основе разработанных материалов позволит:

– снизить до 20 % себестоимость элементов панелей корпусных конструкций на основе полученных вакуумным способом формования относительно энергозатратного и дорогостоящего автоклавного формования;

– снизить до 40 % вес деталей при замене металлических сплавов на ПКМ;

– повысить технологичность сборки вакуумного пакета за счёт обеспечения необходимой липкости;

– снизить выброс в атмосферу вредных веществ (т. к. отсутствуют летучие соединения), за счет использования расплавленного эпоксидного связующего при изготовлении элементов методом вакуумного формования

– в случае с использованием семипрегов, сократить время вакуумирования заготовки.

Таким образом, развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс в изготовлении новых образцов техники различного применения.

Литература

1. Теревенин Б.П. Технологические особенности изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластика. Стеклотекстолиты и другие конструкционные пластики. М.: Оборонгиз, 1960. 168 с.

2. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Исследование технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Клеи, герметики, технологии. 2013. № 8. С. 12–15.

3. Ridgard C. Out of Autoclave Composite Technology for Aerospace, Defense and Space Structures // SAMPE International Symposium. 2009. P. 134–136.

4. Thomas S., Bongiovanni C., Nutt S. R. In Situ Estimation of through-Thickness Resin Flow using Ultrasound // Compo-sites Science and Technology. 2008. V. 68. № 15–16. P. 3093–3098.

5. Grunenfelder L.K., Nutt S.R. Void Formation in Composite Prepregs – effect of Dissolved Moisture // Compo-sites Science and Technology. 2010. V. 70. № 16. P. 2304–2309.

6. Донецкий К.И., Душин М.И., Мищун М.И., Севастьянов Д.В. Некоторые особенности применения семипрегов для вакуумного формования ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). С. 08. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8.

7. Out-of-autoclave prepregs: Hype or revolution? CompositesWorld [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.compositesworld.com/articles/out-of-autoclave-prepregs-hype-or-revolution> (дата обращения: 31.07.2018).

8. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением. Авиационные материалы и технологии 2012; № 1.

9. Hahn G.L., Bond G.G., Fogarty J.H. Non-autoclave (prepreg) manufacturing technology: part scale-up with CYCOM 5320-1 prepregs. SAMPE 2011. Long Beach, CA.: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering; 2011.

10. Fahrang L., Fernlund G. Void evolution and gas transport during cure in out-of-autoclave prepreg laminates. SAMPE 2011. Long Beach, CA.: Society for the Advancement of Materials and Process Engineering; 2011.

11. Костюков В.И. Стеклопластики на основе капиллярных волокон и микросфер. Научно-технический сборник. Авиационные материалы на рубеже XX-XXI века. М. 1994. ВИАМ, С. 197–203.

12. Душин М.И., Мухаметов Р.Р., Платонов А.А., Меркулова Ю.И. Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии 2013; № 2.

13. J. Sloan. Research sheds light on air and air-bubble behavior in OOA aerospace prepregs. Case Study Post: 6/1/2015.

14. Y. Umemoto, M. Gouke, Y. Mashima., Out of autoclave «semi-preg». Technical development of resin transfer molding // 18th International conference on composite materials. London, January 18–19, 2016.

621.398

МЕТОДЫ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЯ О СОСТОЯНИИ ОБЪЕКТОВ КОНТРОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЧЕТКОЙ МЕРЫ

А.Ю. Потюпкин¹, д.т.н.; Ю.А. Тимофеев¹, к.т.н.;

С.А. Волков¹, к.т.н.

METHODS OF MAKING A DECISION ON THE STATE OF CONTROL OBJECTS USING A FUZZY MEASURE

A.Yu. Potyupkin, Dr. Sci.; Yu.A. Timofeev, Cand. Sci.;

S.A. Volkov, Cand. Sci.

potyupkin_in@spacecorp.ru, timofeev_in@spacecorp.ru, volkov_in@spacecorp.ru

¹АО «Российские космические системы», г. Москва, Российская Федерация

¹Joint Stock Company “Russian Space Systems”, Moscow, Russian Federation

Аннотация

Рассматривается метод принятия решения о состоянии объектов контроля с использованием нечёткой меры. Метод основан на решении задачи многокритериального выбора с использованием нечёткой меры в виде функций принадлежности. Приведена формализация алгоритма в терминах теории нечётких множеств.

Ключевые слова:

принятие решения, объект контроля, состояние, нечёткая мера, функции принадлежности

Abstract

The method of making a decision on the state of control objects using fuzzy measure is considered. The method is based on solving the multi-criteria selection problem using a fuzzy measure in the form of membership functions. The formalization of the algorithm in terms of the fuzzy sets theory is given.

Keywords:

decision-making, object of control, state, fuzzy measure, membership functions

Реферат

Рассматривается задача контроля состояния объектов в условиях неопределённости. Недостатком существующих методов контроля является ориентация на вероятностные показатели достоверности и вследствие этого невозможность оперативной оценки достоверности ввиду отсутствия достаточной статистики. Предлагается вариант модификации методов допускового контроля и методов векторов и деревьев состояний с использованием нечеткой меры в виде функций принадлежности как степени истинности высказывания «параметр по результатам измерений в допуске» или «работоспособный образец признается работоспособным». Предложены рекомендации для понижения степени субъективизма при выборе вида функций принадлежности за счет учета априорной информации о решаемой задаче и состояния измерительного канала. Получены решения для задачи многопараметрического контроля. Для метода деревьев состояний предложен алгоритм решения, позволяющий получить количественную оценку достоверности решения о состоянии объекта, отражающую реальную степень близости оценки к истинному техническому состоянию. Приведены схемы алгоритмов и необходимые пояснения. Показано, что возможность оперативного получения оценок

достоверности по каждому из технических состояний позволяет решать задачи прогнозирования на заданном интервале времени.

В настоящее время представляется актуальной разработка новых методов принятия решения о состоянии объектов контроля, основанных на оперативной оценке достоверности результатов в условиях, связанных с учётом неопределённостей условий реализации процесса контроля. Такие ситуации возникают, например, в процессе неразрушающего контроля при реализации множества косвенных измерений. Как правило, для оценки достоверности рекомендуются методы, основанные на стохастическом описании неопределённостей, что не всегда справедливо, так как вероятностная модель объекта контроля не является адекватной вследствие недостатка информации. Определённым шагом в решении этого вопроса может стать введение дополнительного показателя достоверности – степени истинности высказывания «работоспособный образец признается работоспособным» или «параметр по результатам измерений в допуске». При этом степень истинности предлагается выражать не в вероятностной мере, а в нечеткой с помощью функций принадлежности $\mu(x)$. В этом случае при проведении измерений может быть получена оценка степени истинности высказывания «параметр по результатам измерений в допуске» путем преобразования результата измерения в соответствующее значение функции принадлежности $\mu(x) = \mu(X_n, X_v, X_{изм})$. По-видимому, при приближении значения измеряемого параметра к граничным значениям области определения степень истинности должна снижаться, а на самой границе о состоянии объекта нельзя сказать ничего определенного.

При использовании подобного подхода ключевым вопросом является выбор вида функции принадлежности. В настоящее время известно достаточно много рекомендаций, позволяющих осуществить выбор

приемлемого для практики варианта. Например, вид функции принадлежности выбирается по результатам обработки заключений экспертов – специалистов в данной области.

Пусть при проведении измерений в распоряжении исследователя имеется информация о контрольном поле допуска и области работоспособности контролируемого параметра. В этом случае функция принадлежности может быть построена на основании известного ряда путем задания значений $\mu(X_H)$, $\mu(X_B)$, а также $\mu(Y_H)$, $\mu(Y_B)$. Например, (Рис.1) для симметричной функции принадлежности $\mu(X_H)=\mu(X_B)$, $\mu(Y_H)=\mu(Y_B)=A$, где $A \in [0.5, 1]$, уровень доверия к результатам измерений на границе контрольного поля допуска.

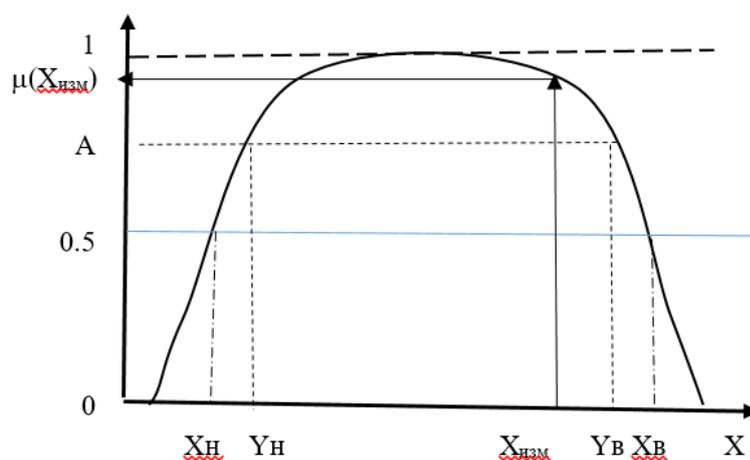


Рис. 1 – Пример функции принадлежности

Рассмотрим факторы, влияющие на задание значения параметра A . Анализ показывает, что при решении задач контроля ТС объектов наиболее существенными из них являются следующие: доверительная вероятность P_d , с которой определён среднестатистический (доверительный) интервал $[Y_H, Y_B]$ и погрешность измерений, которую принято характеризовать приведенной погрешностью

$$\gamma_{шк} = (\sigma_{\Sigma}/X_{шк}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где σ_{Σ} – СКО суммарной погрешности измерений, как правило, распределенной по нормальному закону; $X_{\text{шк}}$ – шкала измеряемого параметра, в общем случае $[X_{\text{н}}, X_{\text{в}}] \subset X_{\text{шк}}$.

При этом доверительная вероятность выступает показателем методической достоверности, а для оценки инструментальной составляющей возможно использование вероятности ложного отказа $P_{\text{ло}}$. В этом случае истинность высказывания «параметр по результатам измерений в допуске» будет уменьшаться с ростом ошибки первого рода, являющейся функцией $P_{\text{ло}}\{f(x), \gamma_{\text{шк}}, X_{\text{н}}, X_{\text{в}}, X_{\text{изм}}\}$. Прочие факторы учитываются коэффициентом влияния $k \leq 1$. Тогда на основании приведённых априорных данных параметр A может быть задан в следующем виде

$$A = k \cdot P_{\text{д}} (1 - P_{\text{ло}}) . \quad (2)$$

На рис. 1 приведен всего лишь один из возможных вариантов функций принадлежности для заданного параметра A . Следует учитывать, что функции принадлежности являются адаптивными и могут изменять свои параметры в зависимости от условий решения задачи контроля. Например, в процессе эксплуатации изделия может происходить уточнение или изменение параметров контрольного поля допуска и области работоспособности, погрешностей измерения, а также способов и критериев принятия решения о ТС. При этом расчёт значений $P_{\text{д}}$ и $P_{\text{ло}}$ проводится априорно с использованием существующих инженерных методов, а учет влияния прочих факторов должен проводиться оперативно в процессе получения измерительной информации. Например, при дистанционных измерениях для оценки параметра k можно предложить следующее соотношение

$$k = 1 - N_{\text{сб}} / N_{\text{сист.}}, \quad (3)$$

где $N_{\text{сист}}$ – общее число кадров, несущих информацию о контролируемой системе; $N_{\text{сб}}$ – число сбойных кадров. В настоящий момент на практике

используют показатель $N_{сб} / N_{общ}$, выраженный в процентах, где $N_{общ}$ – общее число полученных кадров.

Рассмотрим вариант реализации процесса допускового контроля с учетом того, что оценка достоверности выражена в нечеткой мере [1]. Как правило, при принятии решений учитываются и априорные сведения о состоянии контролируемого параметра. При этом априорная информация также должна быть выражена в нечеткой мере в виде соответствующих значений функций принадлежности.

Пусть, например, задано, что контролируемый параметр X может иметь два состояния: A_d – параметр в допуске, $A_{н/д}$ – параметр не в допуске. Априори (по результатам экспертного опроса, предыдущего сеанса измерений и т. д.) определены возможности этих событий в виде соответствующих значений функций принадлежности μ_d , $\mu_{н/д}$. Известны также и достоверность P_d определения контрольного поля допуска, априорные законы распределения плотности вероятности измеряемого параметра $f(x)$, погрешности средства измерений $\gamma_{шк}$, а также условия решения задачи контроля, заданные коэффициентом $k \leq 1$. На их основе по результатам экспертного опроса построена функция принадлежности вида, представленного на рис. 1. Требуется вынести заключение о состоянии контролируемого параметра и оценить его достоверность.

В качестве показателя эффективности решения задачи контроля выберем обобщенную функцию принадлежности состояния параметра $M_A = \{\mu_A, \mu_A^*\}$, полученную путем композиции априорной μ_A и апостериорной μ_A^* функций принадлежности каждого из состояний. Критерием эффективности выберем следующее правило: $M_A \rightarrow \max$.

Решение задачи будем искать в следующем виде

$$A^* = \arg \max_{\{A_d, A_{н/д}\}} M_A \quad (4)$$

Учитывая, что значения априорных функций принадлежности известны, для решения задачи следует определить значение апостериорной функции принадлежности и выбрать вариант композиции априорной и апостериорной информации.

Для определения значений апостериорных функций принадлежности воспользуемся рис. 1. Тогда, зная результат измерения $X_{\text{изм}}$ и вид функции принадлежности, получим значение $\mu(X_{\text{изм}})$. Так как функция принадлежности построена для события “параметр в допуске”, то $\mu_{\text{д}}^* = \mu(X_{\text{изм}})$. Тогда $\mu_{\text{н/д}}^*$ как функция принадлежности противоположного события равна

$$\mu_{\text{н/д}}^* = 1 - \mu(X_{\text{изм}}).$$

Для вычисления обобщенной функции принадлежности состояния параметра M_A известен ряд вариантов композиции, например, с позиций оптимиста $M_A = \max\{\mu_A, \mu_A^*\}$, пессимиста $M_A = \min\{\mu_A, \mu_A^*\}$ и объективиста $M_A = \mu_A \cdot \mu_A^*$. По-видимому, выбор варианта композиции должен осуществляться исходя из условий проведения процесса контроля.

Таким образом, в результате контроля будет получено два значения обобщенной функции принадлежности для состояний «параметр в допуске» $M_{\text{Ад}} = \{\mu_{\text{Ад}}, \mu(X_{\text{изм}})\}$ и «параметр не в допуске» $M_{\text{Ан/д}} = \{\mu_{\text{Ан/д}}, 1 - \mu(X_{\text{изм}})\}$.

Окончательное решение принимаем согласно (4)

$$A^* = \arg \max_{\{\text{Ад}, \text{Ан/д}\}} \{M_{\text{Ад}}, M_{\text{Ан/д}}\}$$

Результатом процесса контроля будет заключение о состоянии параметра A^* с соответствующей оценкой достоверности, выраженной в нечеткой мере M_{A^*} .

В случае многопараметрического контроля множества параметров $\{X_i\}$, $i=1, n$ достоверность контроля может быть оценена как степень

истинности пересечения событий $A_i = \text{“} i\text{-тый параметр в допуске ”}$, или на языке функций принадлежности $M\{A\} = \min M_i(A)$.

Если на основании измерения ряда параметров может быть получено обобщенное заключение о состоянии блока (системы) вида “система по результатам контроля функционирует правильно”, то, по-видимому, нет необходимости априорного учета состояния каждого из параметров. В этом случае априорно с соответствующими функциями принадлежности $\mu_{п.ф}$, $\mu_{н/п.ф}$ задаются ТС правильного $A_{п.ф}$ и неправильного функционирования $A_{н/п.ф}$ для всего блока (системы). Апостериорная же функция принадлежности будет определяться как пересечение n событий “ i -тый параметр по результатам измерений в допуске” или

$$\mu_{п.ф}^* = \min\{\mu(X_{i_{изм}})\}, \quad \mu_{н/п.ф}^* = 1 - \mu_{п.ф}^*. \quad (5)$$

Окончательное решение принимается также согласно (4).

Рассмотри более сложные варианты решения задач контроля ТС [2, 3]. Пусть на основе предварительного анализа задано множество классов ТС объекта контроля $F = \{F_r\}$, $r=1, n$ в виде нечеткого множества $F = \sum \mu_{r/F_r}^F$ с соответствующими функциями принадлежности μ_{r/F_r}^F . Оценивание ТС объекта контроля производится по реализациям определённых параметров состояния – признаков контроля, образующих в совокупности множество признаков контроля $X = \{X_i\}$, $i=1, m$. При этом информацию о состоянии изделий будем получать с помощью измерительной системы в виде совокупности измерений. Следовательно, оценка каждого из признаков X_i^* формируется на основе соответствующей обработки результатов измерений.

Множества F классов ТС и признаков контроля X находятся между собой в отношении $F \rightarrow X$, описываемом матрицей контроля с элементами $\{F_r, X_i\}$, т.е. каждое ТС отображается в соответствующие реализации признаков контроля.

Заданы показатели достоверности оценки признаков контроля X_i^* в виде соответствующих функций принадлежности $\mu_i(x) = \mu_i(X_n, X_b, X_i^*)$, где X_b , X_n – верхнее и нижнее предельно допустимые значения контролируемого признака, X_i^* – его оценка, полученная по результатам обработки измерений (см. рис. 1).

Известны критерий и показатель достоверности решения задачи контроля ТС в виде $M_r^F \rightarrow \max |_{t \leq t_{\text{треб.}}}$, где $M_r^F = \{\mu_r^F, \mu_r^{F*}\}$ – обобщенная функция принадлежности r -го ТС, полученная путем композиции априорной μ_r^F и апостериорной μ_r^{F*} функций принадлежности r -го ТС; t и $t_{\text{треб.}}$ – показатель и критерий оперативности контроля, выступающие в качестве ограничений.

Для решения поставленной задачи требуется разработать метод оценки апостериорной достоверности μ_r^{F*} результатов контроля ТС, выраженной в нечеткой мере. Тогда общее решение задачи контроля в соответствии с приведенной постановкой задачи может быть найдено в следующем виде:

$$F_r^* = \arg \max M_r^F.$$

При разработке метода решения задачи воспользуемся известными методами контроля – методом «дерева» поиска состояний и методом матриц состояний.

Алгоритм контроля работы изделий, использующий метод «деревьев» поиска состояний, основан на последовательном анализе достоверных и существенных значений контролируемых параметров систем $\{X_i\}$, $i=1, n$, и (или) результатов промежуточных вычислений, выполненных по фактическим значениям X_i^* . Анализ заключается в сравнении каждого значения с известными пороговыми значениями $X_{i \text{ пор.}}$, например, $X_{i.n} < X_i^* < X_{i.b}$ или $X_{i \text{ пор.}} < X_i^*$; $X_i^* > X_{i \text{ пор.}}$, и вынесением заключения «параметр X_i в норме (не в норме)». Поиск текущего состояния системы разветвляется в зависимости от пошаговых результатов

этого контроля и завершается определением F_r состояния изделия после ряда шагов такого последовательного анализа. Матрица контроля в методе поиска «дерева» состояний может, например, выглядеть следующим образом (Табл.1):

Таблица 1

F_r, X_i	X_1	X_2	X_3
F_1	1	-	-
F_2	0	1	-
F_3	0	0	1

При этом, «1» – обозначает, что «параметр X_i в норме»; «0» – соответственно, «параметр X_i не в норме»; «-» – данный параметр на этом шаге не контролируется.

Результат контроля ТС с использованием алгоритма "деревьев" поиска состояний можно интерпретировать как событие $\{F^*\}$ заключающееся в отождествлении текущего состояния изделия к конкретному виду ТС F_r . Событие $\{F_r\}$ происходит тогда и только тогда, когда происходят k событий являющихся результатами операций последовательного контроля по соответствующей "ветви" алгоритма, например,

$$\{F^*\} = [\{X_1 \leq |X_1|\} \cap \{X_2 \leq |X_2|\} \cap \dots \cap \{X_i > |X_i|\}], \quad (6)$$

где $\{X_i \leq |X_i|\}$ – событие, заключающееся в том, что значение параметра X_i в "норме"; $\{X_i > |X_i|\}$ – событие, заключающееся в том, что значение параметра X_i не в "норме". Достоверность такого события определяется логической конъюнкцией достоверностей отдельных событий и выражается либо «1» либо «0», что на практике является неоправданной идеализацией.

Использование нечеткой меры достоверности позволяет получить

количественную оценку достоверности, отражающую реальную степень близости оценки к истинному ТС. Пересечению событий в теории нечетких множеств соответствует операция \min , и, согласно (6), достоверность результатов контроля ТС в нечеткой мере, как степень истинности высказывания "по результатам проведенных измерений текущее ТС относится к F_r классу ТС" можно представить в следующем виде:

$$\mu_1^F * \{F_r\} = \min[\mu_1\{X_1 \leq |X_1|\}, \mu_2\{X_2 \leq |X_2|\}, \dots, \mu_k\{X_k \leq |X_k|\}, \mu_i'\{X_i > |X_i|\}], \quad (7)$$

где $\mu_k\{X_k \leq |X_k|\}$, $\mu_i'\{X_i > |X_i|\}$ – значения функций принадлежности, характеризующие степень истинности высказывания "параметр X_k в норме" или "параметр X_i выше (ниже) нормы" соответственно.

Выбор соответствующей "ветви" модифицированного алгоритма «дерева» поиска состояний осуществляется операцией сравнения μ_i и μ_i' . Выбирается "ветвь" соответствующая большему значению функции принадлежности $\max(\mu_i, \mu_i')$ и правило выбора с учетом выражения (7) может быть представлено в следующем виде:

$$\mu_1^F * \{F_r\} = \min[\max(\mu_1\{X_1 \leq |X_1|\}, \mu_1'\{X_1 > |X_1|\}), \max(\mu_2\{X_2 \leq |X_2|\}, \mu_2'\{X_2 > |X_2|\}), \dots, \max(\mu_i\{X_i \leq |X_i|\}, \mu_i'\{X_i > |X_i|\})]. \quad (8)$$

Модифицированный алгоритм контроля ТС изделий, использующий метод "деревьев" поиска состояний представлен на рис. 2.

В алгоритмах контроля работы изделий, основанных на матрицах состояний, используется тот факт, что состояние F_r системы можно определить по совокупности значений X_i контролируемых параметров. Из групп функционально и логически связанных между собой параметров, отражающих, в сочетании, возможные состояния некоторого устройства или системы, формируются векторы ТС (ВТС). Каждый из ВТС описывает одно из возможных F_r ТС изделия и образует строку матрицы состояний. При этом контролируемые параметры X_i подвергаются допусковому контролю и фактически параметрами ВТС являются события «параметр X_i

в норме (не в норме)» с достоверностью «1» или «0».

При использовании нечеткой меры достоверности каждому значению измеренного параметра X_i соответствует определенное значение функции принадлежности $\mu_i(X_i)$ характеризующее степень истинности высказывания "параметр X_i в норме", "параметр X_i выше (ниже) нормы". В этом случае матрица состояний может быть представлена в следующем виде (Табл.2)

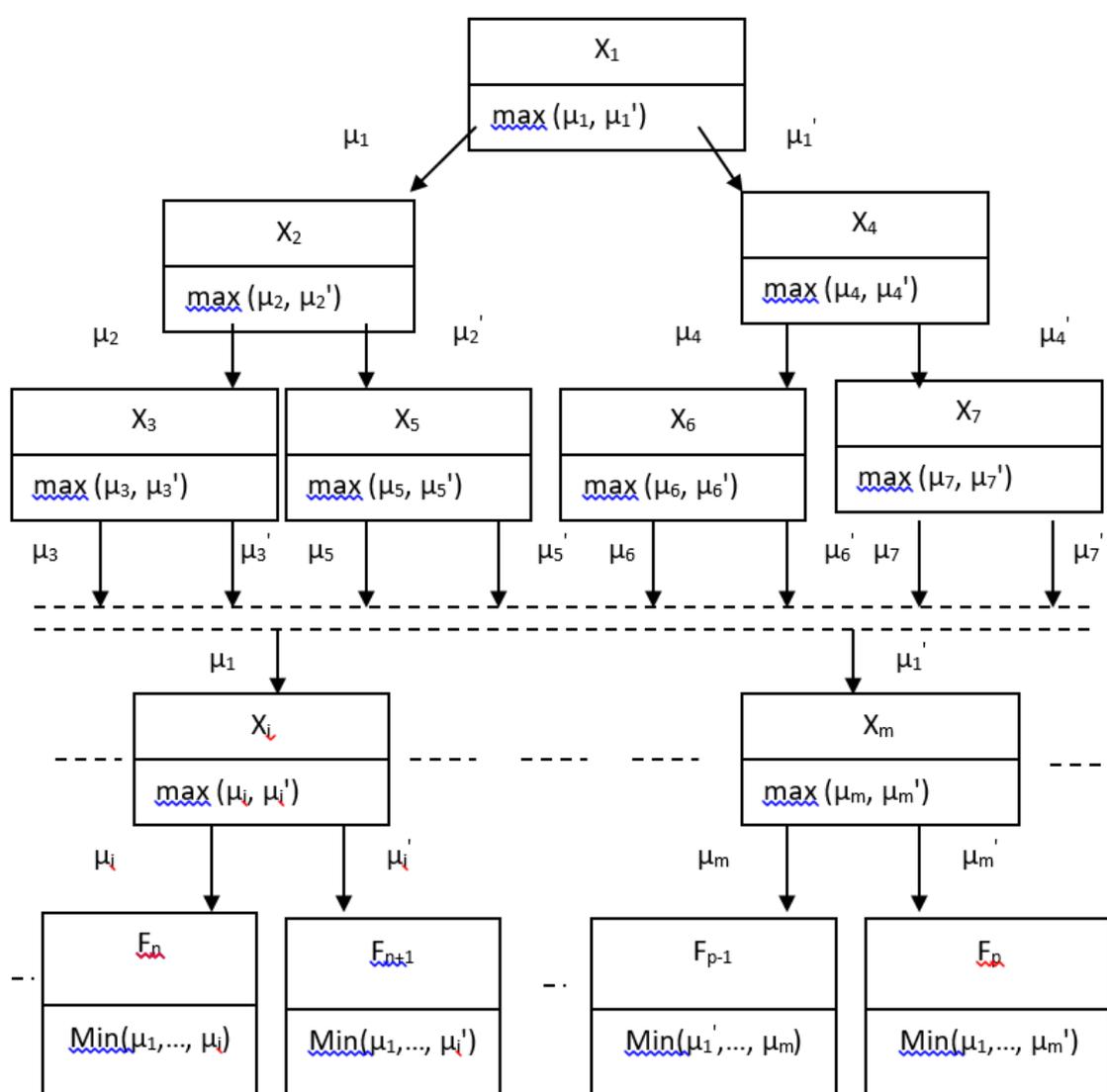


Рис. 2 – Модифицированный алгоритм контроля ТС изделий с использованием нечеткой меры

Таблица 2

Контролируемые параметры	BTC-1		BTC-2		BTC-n	
	X_1	$X_1 \leq X_1 $	μ_1	$X_1 \leq X_1 $	μ_1	$X_1 > X_1 $
X_2	$X_2 \leq X_2 $	μ_2	$X_2 > X_2 $	μ_2'	$X_2 \leq X_2 $	μ_2
X_k	$X_k > X_k $	μ_k'	$X_k > X_k $	μ_k'	$X_k \leq X_k $	μ_k
Классы ТС	F_1	$\mu^*(F_1)$	F_2	$\mu^*(F_2)$	F_n	$\mu^*(F_n)$

Достоверность результата контроля ТС по методу матриц состояний в нечеткой мере, как было рассмотрено выше, будет определяться выражением (2) как достоверность пересечения событий.

Таким образом, по результатам как в методе «дерева» поиска состояний так и в методе матриц состояний будет сформировано апостериорное множество классов ТС объекта контроля $F = \{F_r\}$, $r=1, n$ в виде нечеткого множества $F = \sum \mu_r^F / F_r$ с соответствующими апостериорными функциями принадлежности μ_r^F .

Окончательное решение будет приниматься в виде $F_r^* = \arg \max M_r^F$ путем вычисления обобщенной функции принадлежности r -го ТС одним из вариантов композиции априорной μ_r^F и апостериорной μ_r^{F*} функций принадлежности, например, с позиций

$$\text{оптимиста } M_r^F = \max\{\mu_r^F, \mu_r^{F*}\},$$

$$\text{пессимиста } M_r^F = \min\{\mu_r^F, \mu_r^{F*}\}$$

$$\text{или объективиста } M_r^F = \mu_r^F \bullet \mu_r^{F*}.$$

Отдельным вопросом является оценка самих полученных результатов. Возможным показателем качества оценивания может послужить расхождение между максимальным значением функции принадлежности μ^{\max} и предшествующим ему меньшим значением μ_{pre}^{\max} . Чем больше этот показатель, тем качественнее реализован процесс контроля.

$$\Delta\mu = \mu^{\max} - \mu_{\text{pre}}^{\max}.$$

Кроме того, возможность оперативного получения оценок достоверности по каждому из ТС позволяет решать задачи прогнозирования на заданном интервале времени (рис. 3).

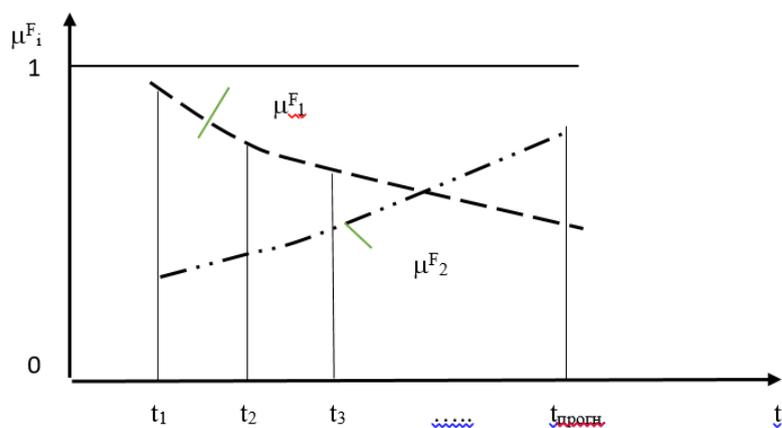


Рис. 3 – Прогнозирование ТС по изменению нечёткой меры

Рассмотренные выше модификации методов контроля ТС, позволяют оценить апостериорную достоверность μ_1^{F*} результатов контроля, выраженную в нечеткой мере, и могут послужить основой для синтеза модифицированных алгоритмов автоматизированного контроля ТС различных объектов. Достоинством методов является возможность получения количественной оценки достоверности каждого из заданных ТС.

Литература

1. Потюпкин А.Ю. Применение нечеткой меры в задачах контроля технического состояния летательных аппаратов // Москва, Измерительная техника. № 7, 2002.
2. Потюпкин А.Ю., Хиль С.Ш. Метод решения задачи контроля технического состояния летательных аппаратов с использованием нечеткой меры // Москва, Измерительная техника. № 12, 2002.
3. Потюпкин А.Ю. Научно-методические основы решения задач анализа состояния объектов ракетно-космической техники в условиях неопределенности. Монография. М.: ВА РВСН, 2003.

УДК 66.018.8

**ВЛИЯНИЕ НАТУРНЫХ И УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ НА ПРОЧНОСТЬ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО
УГЛЕПЛАСТИКА**

В.О. Старцев¹, д.т.н.; А.М. Коган¹; А.А. Нечаев¹

**THE INFLUENCE OF NATURAL AND ACCELERATED
WEATHERING ON THE NANOMODIFIED CFRP'S STRENGTH**

V.O. Startsev¹, Dr. Tech. Sc.; A.M. Kogan¹; A.A. Nechaev¹

val.startsev@gmail.com

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Исследовано влияние климатического старения на пределы прочности при сжатии и изгибе угленанокомпозита после натуральных и лабораторный климатических испытаний. Прочностные показатели за 24 месяца испытаний возрастают в течение 9–12 месяцев, после чего монотонно убывают вследствие преобладания доотверждения над деструкцией. Добавка астралена существенным образом влияет на

пластифицирующее воздействие влаги, стабилизирует механические свойства материала и замедляет развитие старения угленанокомпозита.

Ключевые слова:

угленанокомпозит, астрален, цианэфирная матрица, температура стеклования

Summary

The influence of natural weathering on the flexural and compression strength of nanomodified CFRP after field and laboratory climatic tests has been investigated. Strength indicators for 24 months of testing increase for 9-12 months, after which they monotonously decrease due to the predominance of pre-hardening over destruction. The addition of astralene significantly affects the plasticizing effect of moisture, stabilizes the mechanical properties of the material and impedes degradation of nanoscale modified CFRP.

Keywords:

nanoscale modified CFRP, astralene, cyanate ester resin, glass transition temperature

Введение

В последнее десятилетие создано большое разнообразие наномодифицированных углепластиков — угленанокомпозитов (УНК) [1–5]. Добавление малых количеств наноразмерных углеродных частиц (графена, фуллерена, нанотрубок) в состав полимерных матриц позволяет улучшить процесс отверждения и повысить адгезионное взаимодействие в межфазном слое [1, 2, 6], особенно, если углеродные наночастицы модифицируются активными функциональными группами (например, ОН– или СООН–) [6, 7]. Это значительно улучшает стойкость УНК к квазистатическим [2, 4, 8] и усталостным [3, 8] нагрузкам. В публикациях последних лет [9–15] представлены результаты воздействия влаги на

прочность УНК. В работе [9] исследовано термовлажностное старение УНК на основе растворного эпоксидного связующего *EPO-622* с добавками смеси графеновых нанопластинок (*GNP*) и наноуглеродного аэрогеля *NCA* в количестве до 1 мас. %. Фрактографическим анализом показано, что нанодобавки в термовлажностных условиях препятствуют росту трещин: нанопластинки *GNP* изгибают трещины, а частицы *NCA* их закрепляют [9].

В работе [10] изучено воздействие воды и 10 % водных растворов NaCl , H_2SO_4 , HCl на отвержденный эпоксидный полимер без добавок и с содержанием 1 мас. % многослойных углеродных нанотрубок (*MWCNT*).

По данным [11] добавки монослойных углеродных нанотрубок *CNH*, многослойных углеродных трубок *CNT* и графеновых нанопластинок *GNP* в количестве 0,5 мас.%. повысили стойкость к термовлажностному старению эпоксидного полимера *DGEBA* на основе эпоксидной матрицы *EP-415* и отвердителя *EH-400*. В аналогичном эпоксидном полимере *Araldite LY556* добавки *CNT* и *GNP* повышают температуру стеклования от 165 °С до 174 °С и снижают влагонасыщение при 40 °С на 9–13 % [12]. При содержании 5 мас. % графеновых нанопластинок *GNP* в эпоксидном полимере *FM 300K* влагонасыщение при 50 °С снизилось на 17 % [13].

Преимущества УНК по стойкости к термовлажностному старению были выявлены в работе [14] по прочности при растяжении кольцевых образцов (*ASTM D2290A*) и прочности при низкоскоростном ударе углепластика на основе *Araldite MY 740*. Повышение стойкости к термовлажностному старению при 80 °С и нанесению солевого раствора было определено также в УНК на основе бисмалеимидного связующего при использовании 1,5–2,5 мас. % нанотрубок *CNT*, содержащих аминогруппы [15].

Углепластики авиационного назначения обладают наиболее высокой климатической стойкостью [16], тем не менее, их механические свойства в

открытых климатических условиях неуклонно ухудшаются [17–19]. Поэтому экспериментальные исследования роли углеродных наночастиц при климатическом старении УНК представляет большой научный и практический интерес. Такое исследование является целью данной работы.

Методика испытаний

Для климатических испытаний был приготовлен УНК на основе цианэфирного связующего марки ВСЦ-14 [20] и углеродной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 [21]. Для модификации использованы многослойные углеродные тороидальные наночастицы фуллероидного типа — астралены. Было проведено формование и изготовление плит углепластиков толщиной 2 мм на основе препрега без углеродных наночастиц в своем составе (УНК-0) и препрегов УНК-0,5 и УНК-3, содержащих 0,5 и 3,0 мас. % астраленов соответственно.

Программа испытаний включала в себя определение пределов прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b :

- в исходном состоянии;
- после экспонирования на открытом стенде в условиях умеренного климата в течение 3–24 месяцев;
- после экспонирования на открытом стенде в условиях умеренного климата в течение 3–24 месяцев с сочетанием термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки самолета;
- после ускоренных испытаний, имитирующих 12- и 24-месячное пребывание плит в условиях умеренного климата.

Испытания УНК на открытом стенде проводили по ГОСТ 9.708–83. В параллельном эксперименте экспонированные образцы 5 раз в неделю подвергали термоциклу $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час) $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час), имитирующему минимальную и максимальную температуру при режимах режим взлета и посадки самолета. За 24 месяца испытаний было выполнено 480

термоциклов. Ускоренные климатические испытания образцов имитировали 12 месяцев пребывания на открытом воздухе и включали в себя следующие воздействия:

- выдержку при повышенной температуре и влажности воздуха в течение 7 суток согласно ГОСТ Р 51369–99, метод 207-2 (температура 55 °С и относительная влажность воздуха 93 %);
- воздействие отрицательной температуры –60 °С в течение 6 часов согласно ГОСТ 9.707–81, метод 2 (п. 2.5.3);
- воздействие перепадов температуры с переходом через 0 °С в количестве 56 циклов в течение 112 часов согласно ГОСТ 9.707–81, метод 2 (п. 2.5.4);
- воздействие солнечного излучения в непрерывном режиме по ГОСТ Р 51370–99 (метод 211-1). Выдержка производилась в течение 37 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м² и плотности потока излучения 65 Вт/м² в интервале длин волн 300–400 нм при температуре черного тела 70 °С.

Для нахождения показателей σ_c и σ_b использовали по 5 параллельных образцов УНК размерами 140×12×2 мм для сжатия, и 100×10×2 мм для изгиба, нагружение и разрушение которых производили на универсальной испытательной машине по ГОСТ 25.602–84 и ГОСТ 25.604–84.

При экспонировании плит в объем образцов проникает влага, которая оказывает пластифицирующее воздействие [17–19], поэтому для оценки обратимых изменений прочности образцы УНК после экспонирования нагружались в испытательной машине на изгиб и сжатие в трех состояниях: без кондиционирования (*I*), после дополнительного высушивания при 60 °С (*D*), после дополнительного влагонасыщения при 60 °С (*W*).

Для выявления механизмов старения УНК был использован метод динамического механического анализа (ДМА), хорошо

зарекомендовавшие себя при исследовании ранних стадий климатического старения ПКМ [17–19]. Метод ДМА позволяет контролировать температуру стеклования цианэфирной матрицы T_g по температуре максимума динамического модуля потерь E'' [22].

Влагосодержание определяли на образцах 2-х плит размером 100×100 мм. Первый образец сушили при 60±2 °С до стабилизации массы (в течение 14 суток), для расчета накопленной влаги. Второй образец выдерживали 4 недели при относительной влажности 98±2 % и температуре 60±2 °С, чтобы найти предельное влагонасыщение после очередного срока климатических испытаний. За двухлетний период испытаний проведено 444 измерений относительного изменения массы w плит, экспонированных в натуральных условиях по формуле:

$$w = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100\% = \frac{m_\tau - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_τ — масса плиты в момент времени экспонирования τ , m_0 — начальная масса плиты. Предполагается, что изменение массы плит обусловлено сорбцией влаги, поэтому показатель w характеризует влагосодержание в пластинах УНК аналогично [17–19].

Экспериментальная часть

Прочность УНК в исходном состоянии

Диаграммы деформирования при изгибе и сжатии УНК на основе цианэфирного связующего близки по внешнему виду к аналогичным диаграммам для углепластиков на основе эпоксидных матриц [9, 23]. Для оценки влияния массового содержания астралена v на пределы прочности исходных образцов УНК обратимся к вычисленным показателям σ_c и σ_b в трех состояниях (табл. 1).

Таблица 1

Влияние массового содержания астралена v на пределы прочности образцов УНК перед началом климатических испытаний

Состояние	Предел прочности при сжатии, МПа			Предел прочности при изгибе, МПа		
	$v = 0 \%$	$v = 0,5 \%$	$v = 3,0 \%$	$v = 0 \%$	$v = 0,5 \%$	$v = 3,0 \%$
I	592/0,19	609/0,22	639/0,22	1008/0,19	1021/0,22	1000/0,22
D	645/0	625/0	654/0	1068/0	1073/0	1032/0
W	314/1,24	286/1,26	252/1,22	593/1,24	778/1,26	850/1,22

Примечание: в знаменателе указано влагосодержание в мас. %.

Добавка 0,5 и 3,0 мас. % астралена не влияет на прочность высушенных исходных образцов, не подвергнутых климатическим воздействиям, но существенно сказывается на прочности увлажненных образцов в состоянии W. По данным табл. 1 при сорбции $w = 1,24 \pm 0,02$ мас. % воды в УНК-0 предел прочности при сжатии σ_{cW} снижается на 51 %, а предел прочности при изгибе σ_{bW} на 44 % по сравнению с соответствующими значениями сухих образцов σ_{cD} и σ_{bD} при сжатии сухого образца σ_{bD} . В УНК-0,5 соответствующие снижения составляют 54 и 27 %, а в УНК-3 – 61 и 18 %. Таким образом, влага существенно пластифицирует цианэфирную матрицу УНК, снижая их прочностные показатели, а астрален усиливает пластифицирующее воздействие влаги по показателю σ_c и ослабляет это воздействие по показателю σ_b .

Прочность УНК при климатическом старении

Необратимые изменения пределов прочности при сжатии и изгибе

В табл. 2 представлены значения коэффициентов сохранения пределов прочности при сжатии и изгибе УНК после высушивания (в состоянии D). При исключении пластифицирующего воздействия влаги на величину показателей σ_c и σ_b влияют необратимые физико-химические

превращения, главными из которых являются доотверждение и деструкция полимерной матрицы [18, 19, 28]. Доминанция процесса доотверждения полимерных матриц влечет за собой увеличение прочности ПКМ, а деструкция связующих снижает прочностные показатели. Рост значений σ_b и σ_c подтвержден в работах [18, 19] и объяснен эффектом доотверждения цианэфирной матрицы по увеличению ее температуры стеклования на 10 °С.

При экспонировании пластин на открытом атмосферном стенде показатели σ_c и σ_b изменяются экстремально: возрастают на 3÷17 % в течение первых 9–12 месяцев выдержки, после чего монотонно убывают. После 24 месяцев экспонирования показатель σ_c в УНК-0 уменьшается на 33 %. Добавка астралена в количестве $v = 3,0$ % показывает снижение σ_c только на 4 %. Подобный эффект показывает и σ_b (20 и 14 %). Таким образом, при $\tau > 12$ месяцев процессы деструкции наибольшим образом влияют на прочность УНК.

Таблица 2

Коэффициенты сохранения пределов прочности при сжатии и изгибе

Вид испытаний	τ , мес	Коэффициент сохранения предела прочности при сжатии $k_c^D = \frac{\sigma_c^D}{\sigma_c^{D0}}$ при содержании астралена v			Коэффициент сохранения предела прочности при изгибе $k_b^D = \frac{\sigma_b^D}{\sigma_b^{D0}}$ при содержании астралена v		
		$v = 0$ %	$v = 0,5$ %	$v = 3,0$ %	$v = 0$ %	$v = 0,5$ %	$v = 3,0$ %
		В исходном состоянии	0	1,0	1,0	1,0	1,0
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата	3	1,04	1,23	1,07	1,01	1,0	1,02
	6	1,09	1,17	1,09	1,03	1,07	1,09
	9	1,16	1,12	1,12	1,03	0,95	1,06
	12	1,09	1,14	1,02	0,98	1,06	1,0
	18	1,19	1,22	1,07	0,90	0,92	0,87
	24	0,67	0,68	0,96	0,80	0,81	0,86
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата с сочетанием термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки	3	1,20	1,20	1,15	1,02	0,93	0,96
	6	1,21	1,21	1,16	1,09	1,03	1,12
	9	1,18	1,15	1,19	1,05	1,01	1,09
	12	1,10	1,13	1,06	1,02	0,97	0,99
	18	0,81	0,85	1,04	0,79	0,84	0,87
	24	0,62	0,70	0,82	0,62	0,71	0,82
Лабораторные имитационные испытания	12	0,98	1,05	0,76	1,04	1,01	0,75
	24	0,93	1,07	0,74	0,85	0,86	0,72

Убедительным подтверждением преобладания доотверждения над деструкцией цианэфирной матрицы УНК на начальном этапе экспонирования является возрастание температуры стеклования T_g , определенной методом ДМА (табл. 3).

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что добавка 0,5 % астралена не вызвала изменения T_g цианэфирной матрицы в исходном состоянии. Однако увеличение концентрации астралена до 3,0 % повысило T_g на 5 °С (от 193 до 198 °С).

Таблица 3

 Температура стеклования, определенная по температуре E'' -максимума УНК

Продолжительность испытаний, мес	Температура стеклования, °С*		
	$v = 0 \%$	$v = 0,5 \%$	$v = 3,0 \%$
0	193	192	198
3	203/209	201/210	202/209
6	202/203	203/203	199/201
9	195/204	200/202	203/207
12	195/198	195/192	204/196
18	195/194	197/194	198/195
24	195/191	201/197	196/196
Имитация 12	207	207	206
Имитация 24	201	206	201

* Числитель – натурное экспонирование, знаменатель – натурное экспонирование + термоциклы

Выдержка в открытых климатических условиях сопровождается повышением T_g , что является признаком доотверждения полимерной матрицы под воздействием температуры и влажности [18, 19, 22, 24]. Через 6 месяцев экспонирования в УНК-0 и УНК-0,5 достигается максимальная $T_g = 202–203$ °С. После этого в данных композициях проявляются первые признаки деструкции (T_g снижается на 7 °С после 9-24 месяцев экспонирования). В УНК-3 T_g сохраняется или даже повышается, что указывает на повышение стабильности материала к воздействию факторов внешней среды в течение 12 месяцев экспонирования. После 24 месяцев экспонирования температура стеклования максимальна в УНК-0,5.

В режиме «натурное экспонирование-термоциклы» уже после 3 месяцев испытаний достигается максимальный уровень доотверждения, которому соответствует самое высокое значение температуры стеклования (210 °С). Увеличение продолжительности этого воздействия до 24 месяцев сопровождается деструкцией, которая значительнее в УНК-0 (T_g снижается до 191 °С). Добавка астралена в количестве 0,5 и 3,0 мас. % препятствует деструкции полимерной матрицы, что доказывается более высокими значениями температуры стеклования (196–197 °С). Таким образом, сочетание натурального экспонирования и термоциклирования усиливает старение УНК-0 как по показателю σ_c (k_c^D уменьшается от 0,67 до 0,62), так и по показателю σ_b (k_b^D уменьшается от 0,80 до 0,62). Добавки астралена и в этом режиме испытаний заметно повышают устойчивость УНК к старению, но не могут нейтрализовать суточного и сезонного воздействия влажности и увеличенных скачков температуры, которые повышают уровень внутренних напряжений и рост микрповреждений [25, 26].

Пластифицирующее воздействие влаги и обратимые изменения пределов прочности при сжатии и изгибе

Все исследованные варианты УНК проявляют отчетливо выраженный эффект пластификации влагой, то есть, в понижении значений механических показателей материалов, содержащих влагу. Прочностные показатели σ_c и σ_b , измеренные сразу после очередного съема без дополнительного кондиционирования (в состоянии I) повышаются после высушивания экспонированных образцов. Из табл. 4 следует, что показатели σ_c и σ_b возрастают в среднем более чем на 5–10 % после высушивания. В отдельных случаях это возрастание достигает 20–50 %. После 24 месяцев натурального экспонирования пластифицирующее воздействие влаги уменьшается, что подтверждается снижением k_c^I и k_b^I до 5 ± 4 % (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты изменения пределов прочности при сжатии и изгибе в состоянии I

Вид испытаний	τ, мес	Коэффициент изменения предела прочности при сжатии в состоянии I $(k_c^I = \frac{\sigma_c^D - \sigma_c^I}{\sigma_c^D})$			Коэффициент изменения предела прочности при изгибе в состоянии I $(k_b^I = \frac{\sigma_b^D - \sigma_b^I}{\sigma_b^D})$		
		при содержании астралена v			при содержании астралена v		
		v = 0 %	v = 0,5 %	v = 3,0 %	v = 0 %	v = 0,5 %	v = 3,0 %
В исходном состоянии	0	0,082	0,026	0,023	0,056	0,048	0,031
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата	3	0,104	0,108	0,139	0,157	0,048	0,049
	6	0,137	0,071	0,035	0,112	0,043	0,028
	9	0,124	0,077	0,044	0,073	0,031	0,035
	12	0,123	0,058	0,073	0,11	0,092	0,023
	18	0,033	0,088	0,053	0,153	0,182	0,019
	24	1,2	3,3	1,0	9,0	5,6	0,0
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата с сочетанием термоциклов	3	0,098	0,050	0,101	0,029	0,025	0,020
	6	0,105	0,127	0,127	0,061	0,026	0,069
	9	0,093	0,050	0,139	0,0	0,093	0,241
	12	0,098	0,149	0,063	0,075	0,361	0,0
	18	0,144	0,152	0,468	0,16	0,404	0,486
	24	0,023	0,154	0,11	0,027	0,043	0,026
Лабораторные имитационные испытания	12	0,063	0,027	0,014	0,041	0,067	0,022
	24	0,211	0,082	0,109	0,059	0,010	0,015

При увлажнении УНК оказалось, что после различных сроков натурального экспонирования максимальное количество сорбированной влаги w составляет $1,2 \pm 0,2$ %. И только после $\tau = 24$ мес. значение w уменьшается и достигает $0,77 \pm 0,04$ %. Для характеристики пластифицирующего воздействия влаги при предельном влагонасыщении (в состоянии W) в табл. 5 представлены аналогичные коэффициенты изменения пределов прочности в состоянии W при сжатии ($k_c^W = \frac{\sigma_c^D - \sigma_c^W}{\sigma_c^D}$) и изгибе ($k_b^W = \frac{\sigma_b^D - \sigma_b^W}{\sigma_b^D}$), где индексы D и W указывают сравниваемые состояния.

УНК, экспонированные в открытых климатических условиях при увлажнении снижают показатели σ_c и σ_b на 30-50%. Как следует из табл. 5, пластифицирующее воздействие влаги при сжатии усиливается по мере доотверждения цианэфирной матрицы и уменьшается при деструкции (при $\tau = 24$ мес.). Присутствие астралена не дает заметных различий на пластифицирующий эффект по показателю k_c^W . Показатель k_b^W проявляет

тенденцию к уменьшению при сочетании климатического воздействия и термоциклирования в УНК-0. В вариантах УНК-0,5 и УНК-3 астрален обеспечивает высокий уровень пластифицирующего воздействия по показателю k_b^W на всех этапах климатического старения.

Таблица 5

Коэффициенты изменения пределов прочности при сжатии и изгибе в состоянии W

Вид испытаний	τ, мес	Коэффициент изменения предела прочности при сжатии в состоянии W ($k_c^W = \frac{\sigma_c^D - \sigma_c^W}{\sigma_c^D}$) при содержании астралена v			Коэффициент изменения предела прочности при изгибе в состоянии W ($k_b^W = \frac{\sigma_b^D - \sigma_b^W}{\sigma_b^D}$) при содержании астралена v		
		v = 0%	v = 0,5%	v = 3,0%	v = 0%	v = 0,5%	v = 3,0%
В исходном состоянии	0	0,51	0,542	0,615	0,445	0,275	0,176
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренно холодного климата	3	0,545	0,621	0,593	0,491	0,238	0,218
	6	0,471	0,613	0,509	0,545	0,277	0,389
	9	0,535	0,657	0,443	0,549	0,234	0,337
	12	0,488	0,537	0,49	0,35	0,43	0,387
	18	0,405	0,531	0,494	0,372	0,425	0,453
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренно холодного климата с сочетанием термоциклов	24	0,249	0,367	0,266	0,46	0,471	0,229
	3	0,376	0,554	0,471	0,301	0,392	0,279
	6	0,456	0,560	0,472	0,290	0,301	0,317
	9	0,493	0,461	0,433	0,284	0,356	0,546
	12	0,497	0,502	0,458	0,318	0,449	0,448
Лабораторные имитационные испытания	18	0,346	0,466	0,579	0,269	0,533	0,513
	24	0,221	0,253	0,281	0,292	0,445	0,356
	12	0,556	0,447	0,542	0,437	0,385	0,403
	24	0,386	0,43	0,388	0,374	0,326	0,371

Табл. 2–5 показывают, что ускоренные климатические испытания также активируют протекание доотверждения и деструкции цианэфирной матрицы, однако не обеспечивают удовлетворительной эквивалентности результирующего воздействия по показателям σ_c , σ_b , T_g , w при имитации 12 и 24 месяцев климатического воздействия. Это заключение относится к УНК с различным изученным содержанием астралена. Поэтому требуется изменение режимов ускоренных испытаний, учитывающих перегревы поверхности УНК под воздействием солнечного излучения.

Выводы

1. Присутствие астралена не влияет на пределы прочности высушенных исходных образцов. Влага существенно пластифицирует цианэфирную матрицу УНК, а астрален усиливает пластифицирующее воздействие влаги по показателю σ_c и ослабляет это воздействие по показателю σ_b .

2. При экспонировании пластин на открытом атмосферном стенде показатели σ_c и σ_b высушенных образцов изменяются экстремально: возрастают на 3÷17 % в течение первых 9–12 месяцев выдержки из-за доотверждения полимерной матрицы, после чего монотонно убывают вследствие деструкции.

3. Экспонирование с сочетанием термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки самолета, усиливает климатическое старение УНК.

4. Добавка астралена замедляет эффекты климатического старения при экспонировании на открытом стенде в условиях умеренного климата по показателям k_c^D и k_b^D , в том числе, в сочетании с термоциклами. После 24 месяцев экспонирования УНК-0 $k_c^D = 0,67$, и $k_b^D = 0,80$, а для УНК-3 эти показатели составляют, соответственно, 0,96 и 0,86. В сочетании с термоциклами $k_c^D = 0,62$, и $k_b^D = 0,62$, а для УНК-3 эти показатели составляют, соответственно, 0,82 и 0,82.

5. Подтверждением преобладания доотверждения над деструкцией цианэфирной матрицы УНК на начальном этапе экспонирования является возрастание ее температуры стеклования.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Литература

1. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //

Российский химический журнал. — 2010. — № 10. — С. 5–11.

2. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняев Г.М. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 277–286.

3. Han W., Tang Y., Ye L. Carbon fibre-reinforced polymer laminates with nanofiller-enhanced multifunctionality // In Book «The Structural Integrity of Carbon Fiber Composites: Fifty Years of Progress and Achievement of the Science, Development, and Applications». Springer. — 2016. — С. 171–197.

4. Yao X., Gao X., Jiang J., Xu C., Deng C., Wang J. Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites // Composites Part B: Engineering. — 2018. — Vol. 132. — P. 170–177.

5. Shagor R.M.R., Abedin F., Asmatulu R. Mechanical and thermal properties of carbon fiber reinforced composite with silanized graphene as nano-inclusions // Journal of Composite Materials. — 2021. — Vol. 55, No 5. — P. 597–608.

6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. — 2012. — № 3–4. — С. 28–46.

7. Yang T., Lu S., Song D., Zhu X., Almira I., Liu J., Zhu Y. Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions // Materials. — 2021. — Vol. 14, No 24. — Paper 7810.

8. Jen Y.-M., Huang Y.-C. Improvement in Tensile Quasi-Static and Fatigue Properties of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Laminates with Matrices Modified by Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets Hybrid Nanofillers // Nanomaterials. — 2021. — Vol. 11, No 12. — Paper 3459.

9. Chiang C.-L., Chou H.-Y., Shen M.-Y. Effect of environmental aging

on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2020. — Vol. 130. — Paper 105718.

10. Aslan A., Salur E., Düzcükoğlu H., Sinan Şahin Ö., Ekrem M. The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins // *Construction and Building Materials*. — 2021. — Vol. 272. — Paper 121929.

11. Jojibabu P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging // *Polymer Degradation and Stability*. — 2017. — Vol. 140. — P. 84–94.

12. Arribas C., Prolongo M.G., Sánchez-Cabezudo M., Moriche R., Prolongo S.G. Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. — 2019. — Vol. 170. — Paper 109003.

13. Sánchez-Romate X.F., Terán P., G. Prolongo S., Sánchez M., Ureña A. Hydrothermal ageing on self-sensing bonded joints with novel carbon nanomaterial reinforced adhesive films // *Polymer Degradation and Stability*. — 2020. — Vol. 177. — Paper 109170.

14. Kara M., Ak S., Uyaner M., Gunoz A., Kepir Y. The Effect of Hydrothermal Aging on the Low-Velocity Impact Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Pipes // *Applied Composite Materials*. — 2021. — Vol. 28, No 5. — P. 1567–1587.

15. Wang J., Guan L., Ge J. Research on Aging Resistance of Three Phase Composites for Anti-collision Intelligent Control of Bridge Engineering // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Vol. 2095, No 1. — Paper 012041.

16. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по

данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. — 2018. — № 2. — С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

17. Startsev O. V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mechanics of Composite Materials*. — 1985. — Vol. 20, No 4. — P. 406–409.

18. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* — 2018. — № 9. — Ст. 8. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.

19. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* — 2021. — № 5. — Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

20. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. — 2016. — Т. 2, № 2. — С. 37–42.

21. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* — 2020. — № 12. — Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.

22. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by

Methods of Thermal Analysis // Mechanics of Composite Materials. — 2020. — Vol. 56, No 2. — P. 227–240.

23. Jumahat A., Soutis C., Jones F.R., Hodzic A. Improved compressive properties of a unidirectional CFRP laminate using nanosilica particles // Advanced Composites Letters. — 2010. — Vol. 19, No 6. — P. 204–207.

24. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. — 2018. — № 5. — Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.

25. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. — 2021. — № 8. — Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.

26. Startsev O., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic Ageing Of Organic Fiber Reinforced Plastics: Water Effect // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. — 1997. — Vol. 37, No 3–4. — P. 161–171.

УДК 678.021.31

**ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
НАПОЛНИТЕЛЯМИ УГЛЕРОДНОЙ
И МОНТМОРИЛЛОНИТНОЙ ПРИРОДЫ**

А.А. Пыхтин¹, к.т.н.

**EPOXY NANOCOMPOSITES MODIFIED WITH CARBON
AND MONTMORILLONITE FILLERS.**

A.A. Pykhtin¹, Ph.D.

nanocntpolimer@gmail.com

¹ «МИРЭА - Российский технологический университет», Россия, 119571,
Москва, Проспект Вернадского 86,

¹ "MIREA - Russian Technological University", Russia, 119571, Moscow,
Prospekt Vernadskogo 86,

Аннотация

В данном докладе установлены зависимости влияния формы и размера наночастиц наполнителей на оптимальный размер агломератов, при которых достигается максимальный уровень значения ударной вязкости нанокомпозиатов на эпоксидной матрице.

Ключевые слова:

эпоксидные олигомеры, эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиаты, структура, агломераты

Abstract

In this report, the dependences of the influence of the shape and size of filler nanoparticles on the optimal size of agglomerates are established, at which the maximum level of impact strength of nanocomposites on an epoxy matrix is achieved.

Keywords:

epoxy oligomers, epoxy nanodispersions and nanocomposites, structure, agglomerates.

Реферат

В научно-исследовательской работе показано, что размер агломератов наночастиц зависит не только от их размера, но и формы.

Показано, что морфология эпоксинанокомпозигов и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~100 нм), так и микроуровне (до ~390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого (дисперсии) в твердое состояние (матрица).

Впервые установлено, что для достижения оптимальных значений физико-механические характеристик эпоксинанокомпозигов необходимо обеспечить формирование в структуре нанодисперсий и нанокостигов агломератов из наночастиц размером 180–280 нм.

Для определения размера наночастиц и их агломератов в дисперсиях эпоксидных олигомеров был использован спектрофотометр КФК-2 и методика определения размера светорассеивающих частиц по спектрам мутности.

Для исследования структуры эпоксинанокомпозигов был использован метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе E301 Phillips.

Ударную вязкость образцов эпоксинанокмпозитов определяли в соответствии с ГОСТ 4647-80 (ударная вязкости по Шарпи без надреза, угол 94°).

Summary

The research work shows that the size of nanoparticle agglomerates depends not only on their size, but also on their shape.

It is shown that the morphology of epoxy nanocomposites and the size of agglomerates in the epoxy oligomer, both at the nano- (up to ~ 100 nm) and micro-levels (up to ~390 nm), practically do not change during the curing process when the binder passes from the liquid (dispersion) to the solid state (matrix).

It has been established for the first time that in order to achieve optimal values of the physico-mechanical characteristics of epoxy nanocomposites, it is necessary to ensure the formation of agglomerates from nanoparticles with a size of 180–280 nm in the structure of nanodispersions and nanocomposites.

To determine the size of nanoparticles and their agglomerates in dispersions of epoxy oligomers, a KFK-2 spectrophotometer and a method for determining the size of light-scattering particles from turbidity spectra were used.

To study the structure of epoxy nanocomposites, we used transmission electron microscopy on an E301 Phillips instrument.

The impact strength of samples of epoxy nanocomposites was determined in accordance with GOST 4647-80 (Charpy impact strength without notch, angle 94°).

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают уникальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств.

Благодаря этому они нашли широкое применение в различных отраслях современной промышленности в том числе в текстильной, авиационной, медицинской, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и т. д. Для данных материалов характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства и т. д. [1–5].

Для улучшения комплекса физико-механических характеристик в эпоксидные олигомеры [1–4] и термопластичные полимеры [2, 5] вводят наночастицы различной природы и начальных размеров. Наночастицы (НЧ) в полимерной матрице, благодаря наноразмерным свойствам и высокой удельной поверхности, оказывают влияние на формирование гетерогенной структуры и межфазных слоев, что не может не воздействовать на комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

В научно-технической и патентной литературе, посвященной полимерным нанокомпозитам приводятся многочисленные данные о влиянии концентрации нанонаполнителей на различные физико-механические характеристики [6–10]. Практически во всех работах показано, что на зависимостях свойств от концентрации наночастиц при их оптимальной концентрации наблюдаются экстремумы (максимумы или минимумы) [7–9]. Так прочностные характеристики возрастают в ~1.5 раза, модуль упругости ~1,5–4 раза, ударная вязкость – в ~2 раза и т. д. [6–12].

Также широко известно, что свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на эпоксидной матрице определяются параметрами структуры и уровнем ее гетерогенности, которая зависит от размера частиц дисперсной фазы [13].

Наиболее чувствительной характеристикой к размеру дисперсных частиц в ДНПКМ является ударная вязкость [15], что показано в работах по созданию ударопрочных пластиков [15, 17]. Такое поведение дисперсных систем связано с взаимодействием вершины растущей микро- и макротрещины с гетерогенными включениями разных размеров в структуре полимерного композита [15, 16].

На зависимости ударной вязкости ДНПКМ от размера частиц наблюдается максимум при оптимальном размере и концентрации дисперсных частиц. В работах [15, 16] показано, что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице до значений приближающегося к радиусу вершины растущей трещины, последняя при движении по гетерогенному материалу, практически не взаимодействует с дискретными включениями, а ударная вязкость композита снижается. Увеличение размера частиц приводит к снижению концентрации частиц в единице объема полимерной матрицы и уменьшению вероятности столкновения трещины с частицами, что также приводит также к снижению ударной вязкости. Так повышение ударной вязкости в ударопрочном полистироле (УПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирольном сополимере (АБС) наблюдается при оптимальном размере частиц каучука: в АБС пластике при ~ 250 нм, а для УПС – $\sim 1-2$ мкм [15, 17].

В данной работе приводятся данные по распределению и агломерации наночастиц углеродной и минеральной природы, разной формы, размера и содержания в эпоксидном олигомере при смешении, по формированию структуры нанодисперсий на различных уровнях гетерогенности и влияние ее параметров на ударную вязкость нанокомпозитов. Отдельно рассматривается вопрос о стабильности начальной структуры нанодисперсий в процессе смешения, отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры эпоксидной матрицы.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1.15–1.17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23.2–24.4 %, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~92 об. % и $M_{\text{ср}} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~ 5 об. %).

Эпоксидиановые системы отверждали триэтилентетрамином (ТЭТА) фирмы «Dow Chemicals» (вязкость 30 МПа·с, плотность – 0.995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп 24 г/экв.), характеризующимся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Дисперсно-наполненные системы отверждали при 20 °С в течение 24 часа и затем при 80 °С – 10 часов.

Для исследования были выбраны наполнители отечественного производства, различающиеся химической природой (углеродная и оксидная), начальными размерами частиц и их формой.

Основные характеристики нанонаполнителей: углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т ТУ 2166-001-13800624-2003, Астралены типа «В» марки УФН А2 01а ТУ 2166-001-13800624-2003) нанопористые углеродные микроволокна марки П.02 ТУ 2166-004-13800624-2004 (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», г. Санкт-Петербург), природный натриевый бентонит марки ПБА ГОСТ 7032-75 (ООО «Компания БЕНТОНИТ»), приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики наполнителей

Нанонаполнитель	F_q, k_e	$d_{нч}, \text{нм}$	$S_{уд.}, \text{м}^2/\text{г}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	$\varphi_m, \text{об. д.}$
				$\rho_{ист} / \rho_{нас}$	
Астралены типа «В» марки УФН А2 01а	Полиэдрическая 2,5	35	180	2,0 / 0,80	0,18
Углеродные нанотрубки марки УФН А1 01г (УНТ)	Цилиндрическая 5,9	20	400	1,6 / 0,7	0,25
Нанопористые углеродные микроволокна марки П.02 (НУМ)	Призматическая 6,0	50	350	1,7/0,8	0,25
Природный натриевый бентонит марки ПБА	Пластинчатая 5,0	135	75	2,6/1,78	0,38

Где F_q – форма частиц наполнителей, k_e – коэффициент формы частиц нанонаполнителей, $d_{нч}$ – диаметр частиц наполнителя, $S_{уд.}$ – геометрическая удельная поверхность $\rho_{ист}$ – истинная плотность, $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, φ_m , – максимальная доля наполнителя.

Для распределения наночастиц в эпоксидном олигомере нами была разработана технология дробного (ступенчатого) введения и распределения нанонаполнителей в ЭО на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) для получения нанодисперсий и эпоксинанокмпозитов с заданной структурой и комплексом свойств, заключающаяся в многократном последовательном разбавлении высококонцентрированной дисперсии наночастиц в ЭО, с последующим механическим смешением при разных температурных режимах [13]. Отвердитель вводили в систему после распределения наночастиц в объеме эпоксидного связующего. Исследованные системы (с разным уровнем гетерогенности) остаются стабильными в течение 1 месяца.

Процессы структурообразования и размер агломератов из наночастиц (уровень гетерогенности) регулировали путем изменения концентраций нанонаполнителей в жидком эпоксидном олигомере без изменения параметров технологии процесса смешения.

Распределение наночастиц и их размеры в жидком эпоксидном олигомере оценивали оптическим методом по спектрам мутности (закон Бугера – Ламберта – Бера) с использованием колориметра КФК-2 и кривой Геллера, как принято в коллоидной химии для исследования ультрадисперсных частиц [18].

Результаты исследований и обсуждения

С увеличением содержания наночастиц в ЭО размер светорассеивающих частиц увеличивается и происходит их агломерация. В качестве примера на *рис. 1* и *рис. 2* приведены зависимости размера светорассеивающих частиц от концентрации нанотрубок марки УФН А1 01т (МУНТ), Астраленов типа «В» марки УФН А2 01а, П.02 (НУМ), ПБА в DER-330.

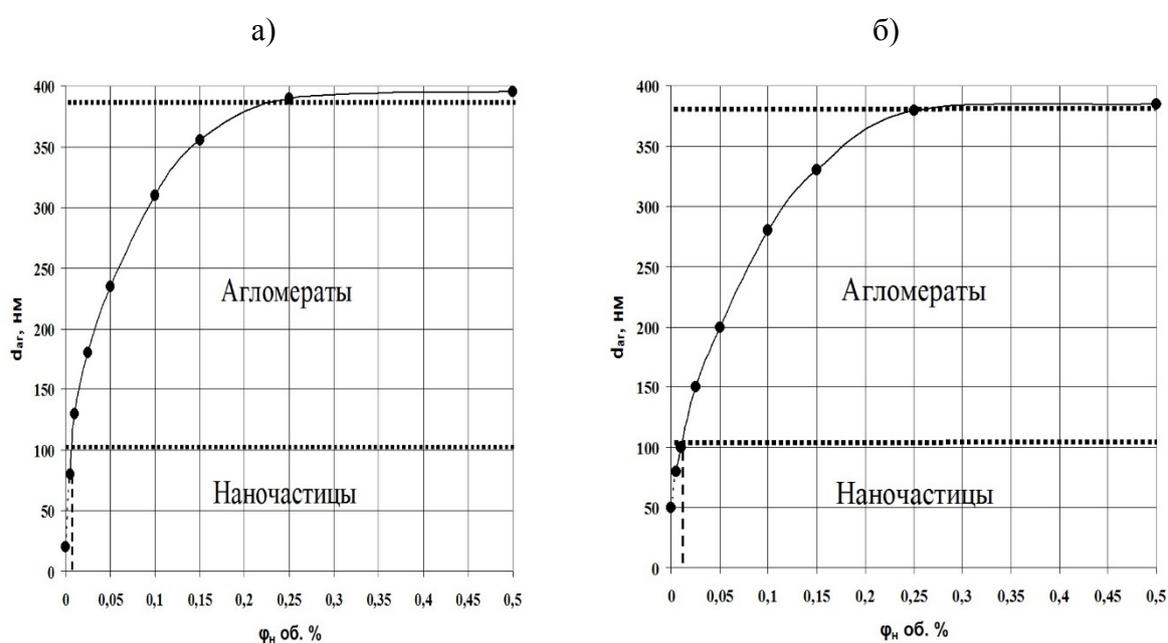


Рис. 1 – Зависимость размера агломератов наночастиц (d_{ag}) МУНТ (а), Астрален «Б» (б) и БС-50 (в), БС-100 (г), БС-120 (д) в DER-330 от содержания нанонаполнителя

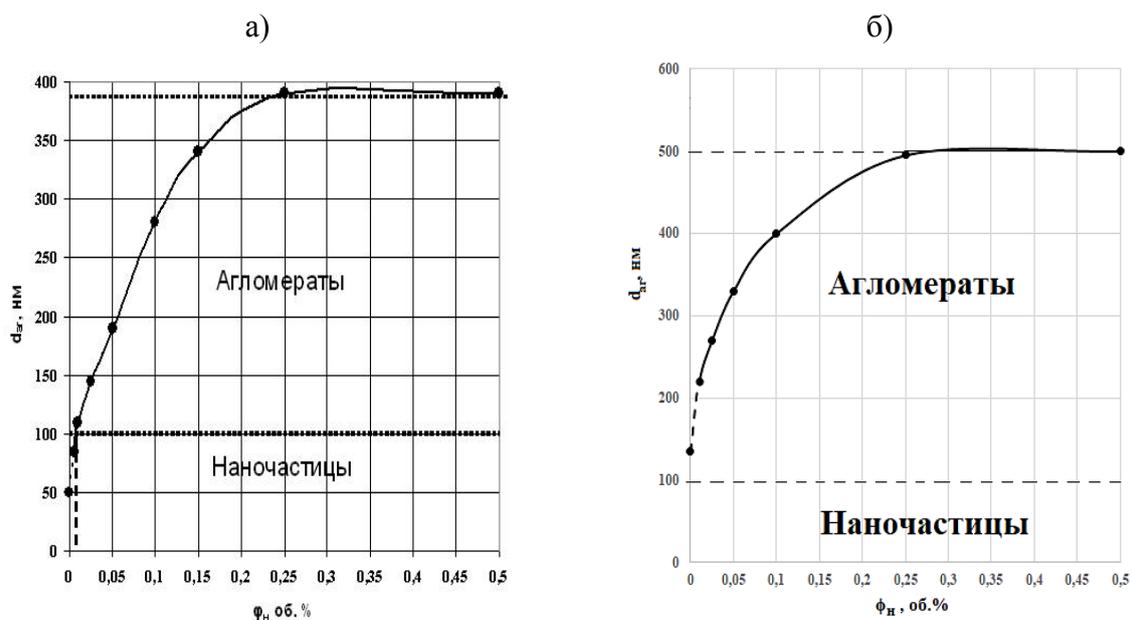


Рис. 2 – Зависимость размера агломератов наночастиц (d_{ag}) НУМ (а), Бентонит ПБА (б) в DER-330 от содержания нанонаполнителя

Установлено, что с помощью предложенной методики введения нанонаполнителей углеродной и оксидной природы для получения жидких нанодисперсий в эпоксидиановых олигомерах, на зависимостях диаметра агломератов из наночастиц от их концентрации (рис. 1 и рис. 2) можно выделить три основных области гетерогенности: область 1 – при концентрациях до $\sim 0,01$ об.% удается распределить частицы МУНТ и НУМ на наноуровне ~ 80 нм и Астралены типа «В» – ~ 90 нм, область 2 – при увеличении концентрации от $0,01$ об.% до $\sim 0,25$ об.% происходит снижение скорости агломерации наночастиц и формирование крупных агломератов на микроуровне до ~ 380 нм, область 3 – при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается стабилизация процесса агломерации и формирование агломератов из наночастиц размером ~ 380 – 400 нм.

Размеры пластинок Бентонита ПБА изначально превышают 100 нм, однако при исследовании процессов агломерации частиц данного

наполнителя также прослеживается аналогичная зависимость с двумя характерными зонами образования агломератов и стабилизации их роста.

Закономерности формирования структуры агломератов и дисперсий ЭО были получены для жидких систем на основе DER-330.

При отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксинанокмполитов может происходить дальнейшая агломерация наночастиц с увеличением размера агломератов и изменением параметров структуры. В связи с этим исследовали морфологию жидких нанодисперсий и эпоксинанокмполитов после отверждения.

Для исследования структуры отвержденных эпоксидных нанокомполитов с разным начальным уровнем гетерогенности был использован метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе E301 Phillips [19].

В ходе экспериментов было показано, что при переходе эпоксидных нанодисперсий из жидкого состояния в твердое (отверждение) размер агломератов наночастиц практически не изменяется при выбранных режимах отверждения (24 часа при 20 °С, с последующей термообработкой при 80 °С).

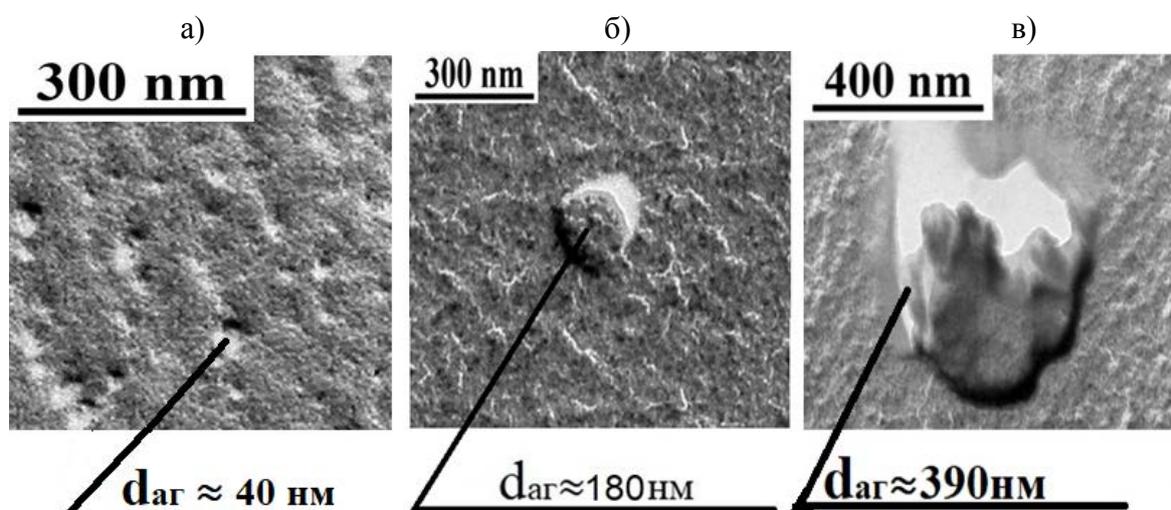


Рис. 3 – Микрофотография структуры эпоксинанокмполитов DER-330 + наночастицы + ТЭТА МУНТ при разных концентрациях углеродных нанотрубок (а) 0,005 об.%, (б) 0,025 об.%, (в) 0,25 об.%

В качестве примера на рис. 3 приведены микрофотографии структур эпоксинанокмозитов на основе ЭО марки DER-330, отвержденные ТЭТА и наномодифицированные МУНТ. Показано, что агломераты наночастиц сохраняют свои размеры в ходе реакции отверждения и составляют: для МУНТ ~ 40 нм при 0.005 об.%, ~ 180 нм при 0.025 об.%, ~ 390 нм при 0.25 об.%. Для всех остальных исследуемых композиций были выявлены аналогичные зависимости.

Ударную вязкость отвержденных эпоксинанокмозитов определяли по ГОСТ 4647-80 (ударная вязкости по Шарпи без надреза, угол 94°).

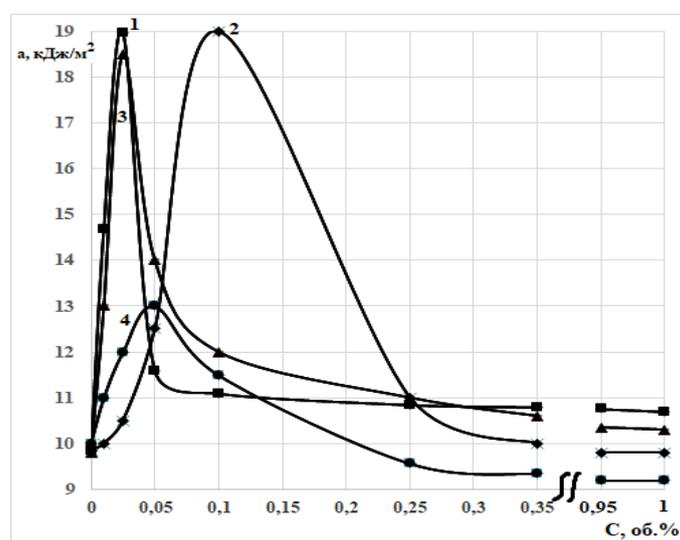


Рис. 4 – Зависимость ударной вязкости нанокомпозиата на основе эпоксидианового олигомера марки DER-330 от концентрации нанонаполнителей на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), Астрален типа «Б» (2), МУНТ (3), ПБА (4)

Для всех исследованных нанокомпозиатов (рис. 4) на зависимостях свойство – состав в области содержания от 0,001 до 0,1 об.% нанонаполнителей наблюдается повышение прочностных характеристик. Максимум ударной вязкости достигается при введении углеродных нанотрубок и нанопористых микроволокон уже при концентрации 0,025 об.%, для достижения максимальных показателей в нанокомпозиате наполненном Астраленами типа В – 0,1 об.%, а Бентонитом ПБА –

0,05 об.%. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителей приводит к снижению физико-механических характеристик. В значительной степени при введении нанонаполнителей возрастает ударная вязкость наносистем [20, 21].

Повышение ударной вязкости связано с изменением структуры ДНПКМ и образованием в ней агломератов наночастиц оптимальных размеров $\sim 180\text{--}300$ нм, что хорошо коррелирует с теоретическими положениями и данными по ударопрочным пластикам (например, АБС). Следует отметить, что максимум ударной вязкости у эпоксикомпозитов достигается при формировании агломератов диаметром ~ 180 нм для МУНТ и НУМ, ~ 200 нм для Бентонита ПБА и ~ 280 нм – Астрелны типа «В» (рис. 5). Дальнейшее увеличение размеров агломератов сопровождается уменьшением значения ударной вязкости эпоксисистем.

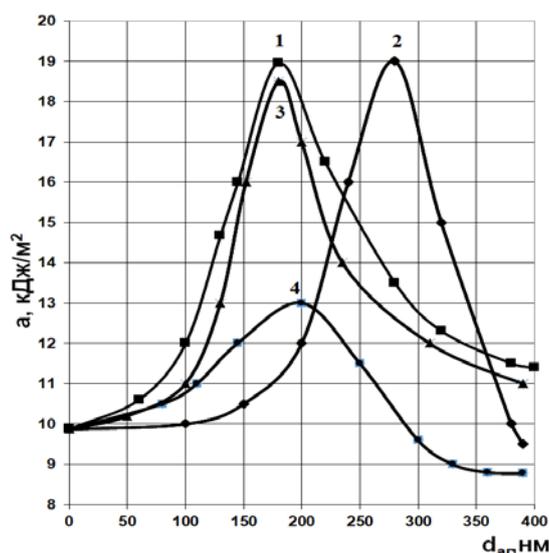


Рис. 5 – Зависимость ударной вязкости систем DER-330 + ТЭТА + нанонаполнитель от диаметра агломератов из наночастиц на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), Астрален типа «Б» (2), МУНТ (3), ПБА (4)

В работах по полимерному материаловедению [6–12] зависимости физико-механических характеристик обычно представляют в координатах

от концентрации наночастиц. Зависимости ударной вязкости эпоксинанокмпозитов на основе DER-330 и нанонаполнителей от диаметров агломератов наночастиц имеют экстремальный характер.

Таким образом, с целью повышения ударной вязкости нанокомпозитов практически не целесообразно диспергировать наночастицы в эпоксидном олигомере и матрице до их начального размера (на наноуровне, менее 100 нм), так как повышение стойкости к ударным нагрузкам наблюдается только при образовании агломератов размером 180-300нм.

В работе [22, 23] показано, что для существенного повышения ударной вязкости (~ в 1,5–1,9 раз) полимерных наномодифицированных композитов необходимо обеспечение формирования рыхлых агломератов из наночастиц и доказана их высокая эффективность в сравнении с ультрадисперсными частицами аналогичного размера (150 нм). В данном исследовании было показано, что не только размер частиц, из которых состоят данные агломераты, но и их форма играют большую роль при формировании оптимальной структуры эпоксинанокмпозитов с повышенной ударной вязкостью. Было установлено, что наноразмерные наполнители имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ) формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (Астралены типа «В») только при 0,1 об.%. Микропластинки Бентонита ПБА также склонны к агломерации и повышению ударной вязкости эпоксидной матрицы ~ в 1,3 раза при диаметре агломератов ~ 200 нм. Эффективность модификации полимерной матрицы агломератами из ультрадисперсных частиц пластинчатой формы (Бентонит ПБА), существенно ниже, чем при введении наноразмерных частиц МУНТ, НУМ и Астраленов типа «В». Вероятнее всего это связано с

внутренней структурой и рыхлостью агломератов. Данный вопрос является объектом дальнейших научных исследований.

Заключение

Показано, что процесс агломерации нано- и ультрадисперсных частиц имеет аналогичный характер. Структура и размер агломератов из нано- и ультрадисперсных частиц в эпоксидиановом олигомере, как на нано- (до ~100 нм), так и микроуровне (до ~390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние

Установлено, что ударная вязкость эпоксиананокомпозиатов зависит от размера агломератов из наночастиц и концентрации наполнителей.

Показано, что распределение наночастиц и их агломератов в ЭО на наноуровне (до 100 нм) практически не приводит к повышению ударной вязкости.

Установлено, что только при формировании в структуре эпоксидного олигомера и полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимальных размеров ~ 180–280 нм происходит повышение ударной вязкости ~ в 1,8–1,9 раз, а пластинчатые ультрадисперсные частицы Бентонита ПБА только в ~1,3 раза при размере агломератов ~200 нм.

Проведен анализ и оценка влияния формы частиц на формирование оптимальной структуры ДНПКМ. Показано, что наноразмерные наполнители имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ) формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (Астралены типа «В») только при 0,1 об.%. При модификации эпоксидиановой матрицы микропластинками Бентонита ПБА максимум ударной вязкости достигается при образовании агломератов размером ~200 нм.

Литература

1. Каблов Е.Н. //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М. и др. // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
5. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. // Труды ВИАМ. 2017. № 9. Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
6. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 49–57.
7. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием. Успехи химии. 79 (11). 2010. С. 1027–1064.
8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии, 2013. Т. 8. № 3. С. 28–46.
9. Новиковский, Е.А. Кандидатская диссертация. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза. Барнаул. АГТУ им. А.И. Ползунова. 2017. 178 с.

10. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокompозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. № 3-4. С. 9–12.

11. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. Т. 11, № 4. 2016. С. 63–67.

12. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокompозитов/ // Все материалы. Энциклопедический справочник. № 2. 2017. С. 2–7.

13. Пыхтин А.А. Кандидатская диссертация. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств. М. Московский технологический университет. 2017. 125 с.

14. Ajayan, P.M. Nanocomposite Science and Technology Wiley / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun -VCH, 2003. 236 p.

15. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.

16. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. – М. Наука, 2014. 422 с.

17. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 с.

18. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского университета. 1977. 177 с.

19. Лукьянович В.М. «Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях» / В.М. Лукьянович - издательство Академии Наук СССР, М.:1960. С. 90–116

20. Кн. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты. /Под ред. Винг Май Ю., Жонг-Жен Ю. – М: Техносфера. 2011. 688 с.

21. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев - СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 с.

22. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // Труды ВИАМ. №6 (78), 2019. С.3–12. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12

23. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Наноэффект в эпоксинанокомпозитах// Пластические массы. №11–12, 2019. С.3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-3-6.

УДК 66.018.8

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ**

В.О. Старцев¹, д.т.н.; А.М. Варданын¹

**INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES
ON THE COEFFICIENT LINEAR THERMAL EXPANSION
OF CARBON FIBER PLASTICS**

V.O. Startsev¹, Dr. Tech. Sc.; A.M. Vardanyan¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

В статье представлены результаты исследований коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего ВСЦ-14, экспонированного 24 месяца в условиях умеренно холодного климата и лабораторных имитационных условиях. Изучены два варианта натуральных климатических испытаний: стандартное экспонирование на открытом атмосферном стенде и экспонирование с сочетанием термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки самолета. Для выяснения причин изменения КЛТР анализируются

результаты измерений пределов прочности при сжатии и растяжении, а также температуры стеклования связующего ВСЦ-14.

Ключевые слова:

углеродное волокно, цианэфирное связующее, углепластик, коэффициент линейного термического расширения, прочность, климатическое старение, термоциклы, доотверждение, деструкция, микротрещины

Summary

The article presents the results of studies of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of carbon fiber reinforced plastic based on the cyanoether binder VSC-14, exposed for 24 months in a moderately cold climate and laboratory simulation conditions. Two variants of full-scale climatic tests were studied: standard exposure on an open atmospheric stand and exposure with a combination of thermal cycles simulating the mode of takeoff and landing of an aircraft. To find out the reasons for the change in the CLTE, the results of measurements of the compressive and tensile strengths, as well as the glass transition temperature of the binder VSC-14, are analyzed.

Keywords:

carbon fiber, cyanoether binder, carbon plastic, coefficient of linear thermal expansion, strength, climatic aging, thermal cycles, post-curing, destruction, microcracks

Введение

Самым распространенным и сложным по разнообразию внешних воздействий на материалы является сочетание суточных и сезонных температурно-влажностных циклов, ультрафиолетовой (УФ) радиации Солнца, осадков в открытых климатических условиях. Пребывание полимерных композиционных материалов (ПКМ) на земной поверхности

вызывает их старение, которое характеризуется изменениями их механических показателей R : пределов прочности и модулей упругости при растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (τ, G) [1].

Среди разнообразных ПКМ особое внимание уделяется изучению свойств углепластиков авиационного и космического назначения [2]. В научной литературе представлена обширная информация об изменении показателей R углепластиков при влагонасыщении [3, 4], термоциклировании [5–7], действии ультрафиолетовой радиации [8], экспонировании в условиях открытого космоса [9, 10], экспонировании в природных климатических условиях [11–13], комплексном воздействии внешней среды и механических нагрузок [14–16]. Анализ кинетических зависимостей R является надежной основой для выявления значимости воздействия агрессивных факторов и прогнозирования безопасной эксплуатации ПКМ [17]. При выборе R следует отдавать предпочтение показателям, измеряемым с наименьшими коэффициентами вариации, как это было использовано при исследовании твердости [18].

В настоящее время создано большое количество полимерных связующих, используемых для получения углепластиков [19]. Среди них большой интерес вызывают связующие на основе циановых эфиров ВСТ-1208, ВСЦ-14, ВСТ-1210 и др. [20, 21, 2]. Цианэфирные углепластики обладают преимуществами перед другими ПКМ по высокой теплостойкости, низкому влагопоглощению, возможности получения конструкционных материалов при использовании однонаправленных углеродных лент, двунаправленных и мультиаксиальных тканей с хорошим комплексом показателей R для размеростабильных конструктивных элементов, пригодных для работы в широком интервале температур.

Показатели свойств ПКМ на цианэфирных связующих определяют методами динамического механического анализа (ДМА) и термомеханического анализа (ТМА) на образцах, вырезанных из пластин после съема с испытаний без дополнительной обработки (в «мгновенном» состоянии) и после высушивания при 60 °С до стабилизации массы [23, 24]. Для определения необратимых изменений механических свойств углепластиков на различных этапах климатического старения прочностные показатели σ_c и σ_b необходимо использовать полностью высушенные образцы.

Целью данной статьи является получение обоснованных заключений о влиянии климатического старения на коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего марки ВСЦ-14 [20] и углеродной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 [22].

Материалы и методы

Одной из причин выбора для исследований углепластика на основе цианэфирного связующего марки ВСЦ-14 и углеродной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 [22] являлась высокая температура отверждения 230 °С [20, 22]. В полученных плитах углепластика даже при комнатной температуре сохранялся высокий уровень внутренних напряжений, которые могут оказаться важной причиной необратимых изменений механических показателей R и КЛТР композитного материала в климатических условиях [28].

В полученном углепластике уровень растягивающих внутренних напряжений полимерной матрицы в направлении армирования σ_{mL} можно оценить по упрощенному соотношению [28]

$$\sigma_{mL} = - E_m \alpha_m (T - T_0) , \quad (1)$$

где E_m — модуль упругости связующего, α_m — КЛТР связующего, T — температура измерений, T_0 — температура отверждения. Для исследуемого углепластика $E_m = 3,5$ МПа, $\alpha_m = 65 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, $T_0 = 230$ °С. Следовательно, даже при комнатной температуре σ_{mL} достигает 27 МПа, что составляет около 40 % от величины τ для углепластика системы ВТкУ-2.200–цианэфирное связующее [29].

Климатическое старение углепластика осуществлялось тремя вариантами. Во-первых, плиты материала экспонировались на открытом стенде в условиях умеренно холодного климата в течение 24 месяцев. Среднегодовые показатели условий экспонирования представлены в [23]. Во-вторых, экспонирование на стендах сопровождалось дополнительным термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета: 5 раз в неделю плиты снимались с атмосферного стенда и выдерживались 1 час в камере холода при -60 °С, а затем переносились на 1 час в камеру тепла, нагретую до 65 °С, аналогично [30]. В-третьих, материал подвергался лабораторным имитационным испытаниям. Для имитации 12 месяцев пребывания в условиях умеренно холодного климата углепластик последовательно подвергался выдержке при температуре $+55$ °С и относительной влажности воздуха 93 % в течение 7 суток (ГОСТ Р 51369–99); выдержке при температуре -60 °С в течение 6 ч (ГОСТ 9.707–81); перепадам температуры с переходом через 0 °С (ГОСТ 9.707–81) в количестве 56 циклов (в течение 112 ч); УФ-облучению (ГОСТ Р 51370–99) в течение 37 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м² и плотности потока излучения 65 Вт/м² в интервале длин волн 300–400 нм при температуре черного тела 70 °С.

Второй вариант испытаний представлял особый интерес для выявления возможных изменений КЛТР при старении углепластика, так как при минимальной температуре термоцикла скачки внутренних напряжений, рассчитанные по формуле (1), достигают 67 МПа и

увеличивают вероятность накопления микротрещин. По данным [31] при термоциклировании увлажненного углепластика Т300/5209 от $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+70$ и $+93\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение показателя τ уменьшилось на 39 % из-за набухания и образования поперечных микротрещины. Представляло интерес проследить, насколько при этом изменится КЛТР аналогичного материала. За 24 месяца испытаний было проведено 480 термоциклов, что в 5 раз превосходит аналогичное число в работах [31, 32] и совпадает с числом термоциклов в работах [33, 34].

Измерения КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования α_3 проводили на термомеханическом анализаторе в интервале температур от 20 до 220 $^{\circ}\text{C}$. Для повышения достоверности результатов все измерения выполняли на 5 параллельных образцах углепластика каждой модификации в исходном состоянии и после каждого срока выдержки в климатических условиях. Методика измерений рассмотрена в [26]. Теоретическое значение показателя α_3 было рассчитано по формуле [35]

$$\alpha_3 = \alpha_{fH}\sqrt{V_f} + \alpha_m(1 - \sqrt{V_f})\left(1 + V_f\nu_m\frac{E_{fH}}{E_1}\right), \quad (2)$$

где E — модуль упругости, V — относительное объемное содержание, индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице, индекс H показывает трансверсальное направление, ν — коэффициент Пуассона. Используя значения модуля упругости углепластика в направлении армирования $E_1=70$ ГПа [26], $E_{fH} = 26 \cdot 10^{-6} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}$ [36] при $\alpha_m = 60 \cdot 10^{-6} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}$ [37], $V_f = 0,5$ и $\nu_m = 0,33$, из соотношения (2) получаем $\alpha_3 = 36 \cdot 10^{-6} (\text{ }^{\circ}\text{C})^{-1}$. Это с точностью до 5 % совпадает со значением КЛТР, экспериментально измеренным в работе [26].

Измерение пределов прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b выполнено по ГОСТ 25.602–84 и ГОСТ 25.604–84. Для исключения обратимого воздействия влаги образцы углепластика перед измерениями прочностных показателей сушили до стабилизации массы при 60 $^{\circ}\text{C}$. Температуру

стеклования T_g связующего ВСЦ-14 в составе углепластика определяли методом ДМА по температуре максимума динамического модуля потерь E'' аналогично работе [38].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображена температурная зависимость динамического модуля потерь E'' углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 в исходном состоянии.

Эта зависимость позволяет определить температуру стеклования T_g связующего ВСЦ-14 в составе углепластика по положению максимума E'' при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние [38].

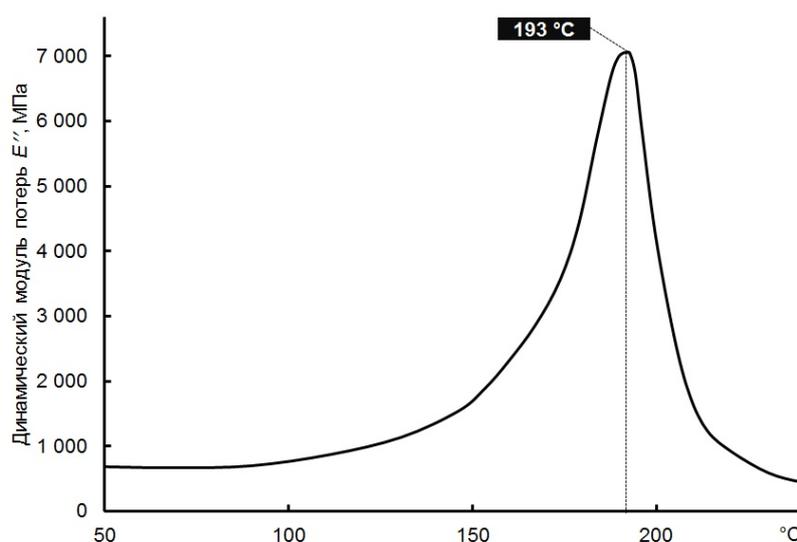


Рис. 1 – Температурная зависимость динамического модуля потерь при переходе цианэфирной матрицы углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 из стеклообразного в высокоэластическое состояние

Для большей достоверности ДМА-измерения были выполнены на 5 параллельных образцах как в исходном состоянии, так и после 3, 6, 9, 12, 18, 24 месяцев натуральных испытаний, а также после имитации 12 и 24 месяцев старения в лабораторных условиях. Значения хорошо T_g воспроизводятся. В исходном состоянии $T_g = 192,8 \pm 1,2$ °C.

На рис. 2 показаны температурные зависимости относительного термического расширения dH/H_0 5 исходных образцов углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования. Здесь H_0 — толщина образца при комнатной температуре, H — толщина образца при произвольной температуре T в интервале от -20°C до 220°C , dH — изменение толщины образца при изменении T на 1°C . Линии данных зависимостей почти совпадают в интервале температур от -20°C до 100°C , но увеличивают разброс при 220°C до $\pm 3 \cdot 10^{-3}$.

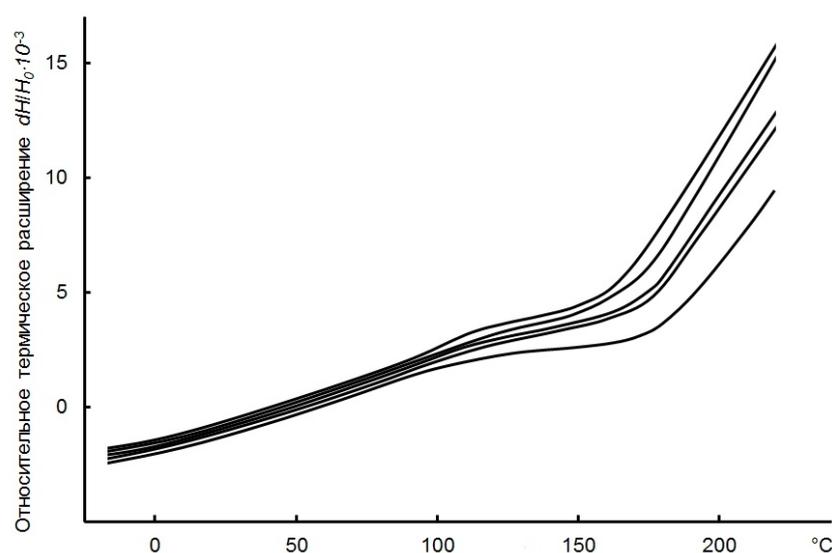


Рис. 2 – Температурные зависимости относительного термического расширения 5 параллельных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14

Средние значения КЛТР 5 параллельных исходных образцов, вычисленные при постоянном давлении p как

$$\alpha_3 = \frac{1}{H} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad (3)$$

сопоставлены в табл. 1. Стандартные отклонения не превышают 10 % от вычисленных показателей α_3 .

Таблица 1

Значения среднего КЛТР исходных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14

Температура T_i , °С	КЛТР в интервале температур от -20°C до T_i , $\alpha_3 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ для образцов					Среднее арифметическое значение $\alpha_3 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$	Стандартное отклонение, $S \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$
	1	2	3	4	5		
-20	28,3	25,2	29,0	32,2	25,6	28,1	2,8
0	30,7	32,3	33,0	33,8	27,2	31,4	2,6
50	32,7	35,3	37,0	35,3	32,1	34,5	2,0
100	36,1	40,0	41,4	40,0	36,5	37,8	3,2

Усредненные значения α_3 для всей совокупности экспонированных образцов углепластика представлены в табл. 2. В этой же таблице помещены усредненные значения T_g с отклонениями до $1,5^{\circ}\text{C}$, а также пределы прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b , высушенных образцов.

Таблица 2

Влияние условий и продолжительности климатических испытаний на КЛТР, прочность и температуру стеклования углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14

Продолжитель- ность испытаний, мес	Коэффициент линейного термического расширения $\alpha_3 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$		Пределы прочности образцов, высушенных после экспонирования, МПа		Температура стеклования T_g , °С*
	в интервале температур $-20 \div 100$ °С*	в интервале температур $170 \div 220$ °С*	При сжатии σ_c *	При изгибе σ_b *	
0	38	140	645	1068	193
3	38/40	120/85	674/774	1080/1074	203/209
6	37 /42	170 /150	700/787	1100/1148	202/203
9	41/45	220/220	750/763	1100/1114	195/204
12	42/45	240/225	768/712	1050/1081	195/198
18	46/39	250/270	765/520	956/837	195/194
24	47/33	270/330	433/399	857/655	195/191
Имитация 12	38	170	631	1097	207
Имитация 24	46	230	598	898	201

* Числитель — натурное экспонирование, знаменатель — натурное экспонирование + термоциклы

Результаты, суммированные в табл. 2, позволяют получить заключения об особенностях и причинах изменения КЛТР углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 при всех изученных вариантах климатического воздействия.

Экспонирование в условиях умеренно холодного климата

Проанализируем основные эффекты изменения КЛТР углепластика в стеклообразном состоянии связующего ВСЦ-14 (в интервале температур $-20 \div 100$ °С) и при переходе в высокоэластическое состояние (в интервале температур $170 \div 220$ °С) при экспонировании в климатических условиях (табл. 2). В течение 6 месяцев натурального экспонирования показатель α_3 при $T < T_g$ сохраняет исходное значение $38 \cdot 10^{-6}$ (°С)⁻¹, после чего монотонно возрастает до $47 \cdot 10^{-6}$ (°С)⁻¹ при достижении 24 месяцев испытаний. Отмеченное возрастание составляет 24 % и намного превосходит возможную погрешность определения α_3 . Подобное, но более существенное возрастание α_3 обнаружено при $T > T_g$, (в 1,9 раза). После 3-месячного экспонирования происходит падение КЛТР от $140 \cdot 10^{-6}$ (°С)⁻¹ до $120 \cdot 10^{-6}$ (°С)⁻¹ (на 9 %).

Экспериментально установлено, что в условиях умеренно холодного климата в течение первых 3–12 месяцев экспонирования прочностные показатели возрастают (σ_b — незначительно, а σ_c — на 20 %), после чего необратимо уменьшаются (на 20 % и 33 %, соответственно, после 24 месяцев экспозиции). Подобное экстремальное изменение показателей R углепластиков отмечалось в работах [22–24, 39]. Можно полагать, что в открытых климатических условиях в первые месяцы воздействия преобладают эффекты доотверждения связующего, а в течение 12–24 месяцев доминируют деструктивные процессы. Это заключение подтверждается экстремальным изменением температуры стеклования связующего: увеличение на 9–10 °С из-за доотверждения и последующее снижение на 7°С вследствие деструкции.

Вероятными причинами уменьшения КЛТР в стеклообразном состоянии связующего и при $T > T_g$ в первые месяцы экспонирования являются структурная релаксация [40] и доотверждение, сопровождающееся возрастанием T_g и плотности сшивки ν [41–43].

Возрастание КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающая над сшивкой, которая снижает температуру стеклования, густоту пространственной сетки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это показано в [44].

Экспонирование в условиях умеренно холодного климата с наложением термоциклов

Сочетание натурального экспонирования и термоциклов, имитирующих взлет и посадку самолета, существенно изменило старение углепластика. В стеклообразном состоянии связующего КЛТР возрастал до 12 месяцев выдержки, после чего стал уменьшаться и оказался на 13 % ниже своего исходного значения (табл. 2). При $T > T_g$ также было выявлено падение α_3 от $140 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ до $85 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ (на 39 %) с последующим увеличением в 2,4 раза после 24 месяцев испытаний.

Прочностные показатели изменялись экстремально, увеличиваясь до 9–12 месяцев старения. После 24 месяцев выдержки показатели R уменьшились значительно: σ_b — на 39 %, а σ_c — на 38 %).

За первые 3 месяца совместного воздействия климата и термоциклов было достигнуто самое высокое значение $T_g = 209 \text{ °C}$. После этого температура стеклования стала снижаться, и оказалась на 2 °C меньше своего исходного состояния.

Указанные изменения перечисленных показателей отражают более существенный уровень старения углепластика. В дополнение к причинам, вызывающим рассмотренное выше изменение КЛТР при простом экспонировании, необходимо отметить действие скачков внутренних напряжений, вызванных термоциклами [28]. Многократно повторяющиеся скачки внутренних напряжений вызывают образование микротрещин и снижение КЛТР в стеклообразном состоянии терморезистивных связующих

[45–47]. Этому способствует солнечное УФ-облучение, которое активизирует возникновение микротрещин и снижение механических показателей R [48, 49].

Лабораторные имитационные климатические испытания

После имитационных испытаний, моделирующих 12 месяцев пребывания углепластика в умеренно холодном климате КЛТР ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 в стеклообразном состоянии остался на уровне исходного значения. Имитация 24 месяцев натурального климатического воздействия повысила КЛТР до $47 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, что соответствует величине этого показателя после 24 месяцев натуральных испытаний. При $T > T_g$ также сохранилась тенденция возрастания показателя α_3 .

В результате имитационных испытаний выявилась тенденция к уменьшению показателей R (табл. 2). Это доказывает доминирование процессов деструкции, характерных для углепластика при натурном экспонировании. Однако показатель σ_c после имитации 24 месяцев старения уменьшился только на 8 %, тогда как после реального натурального экспонирования на 33 %. После имитационных испытаний показатель σ_b также уменьшается, но в меньшей пропорции, чем при реальном климатическом воздействии.

Вероятной причиной снижения эффекта старения углепластика при имитационных испытаниях является достижение более высокой степени отверждения цианэфирного связующего. Это предположение подтверждается более высоким значением $T_g = 207 \text{ °C}$ после имитации 12 месяцев старения.

Можно утверждать, что имитационные испытания хорошо воспроизводят физико-химические превращения в полимерной матрице углепластика, выявленные при натуральных испытаниях, с тем отличием, что

доотверждение в более высокой степени компенсирует деструктивные процессы.

Таким образом, при натуральных и имитационных испытаниях эффекты изменения КЛТР углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 практически одинаковы из-за воспроизведения механизма климатического старения. Деструкция, преобладающая над сшивкой при имитации 24 месяцев натурального климатического воздействия, снижает густоту сшивки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это было показано для углепластика в процессе экспонирования в условиях умеренно холодного климата.

Заключение

1. На основании измерений температуры стеклования и пределов прочности при сжатии и изгибе углепластика на основе цианэфирного связующего ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 получены доказательства доотверждения связующего при 3–12 месяцах экспонирования материала в условиях умеренно холодного климата. При продолжении экспонирования до 24 месяцев преобладающим эффектом является деструкция связующего.

2. Сочетание натурального экспонирования и термоциклов, имитирующих взлет и посадку самолета, существенно усиливает старение углепластика из-за скачков внутренних напряжений и образования микротрещин.

3. Климатические имитационные лабораторные испытания хорошо воспроизводят физико-химические превращения в полимерной матрице углепластика, выявленные при натуральных испытаниях, и обеспечивают более глубокое доотверждение связующего.

4. КЛТР исследованного углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, чувствителен к физико-

химическим и структурным превращениям, возникающим при климатических воздействиях на этот материал.

5. Причинами уменьшения КЛТР в стеклообразном состоянии связующего и при $T > T_g$ в первые месяцы экспонирования являются структурная релаксация и доотверждение связующего, сопровождающиеся возрастанием температуры стеклования и плотности сшивки.

6. Возрастание КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающая над сшивкой, которая снижает температуру стеклования, плотность пространственной сетки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

7. Снижение КЛТР в стеклообразном состоянии связующего при сочетании климатического экспонирования и термоциклов обусловлено образованием микротрещин под воздействием многократных скачков внутренних напряжений.

8. Анализ изменения КЛТР дает дополнительную информацию для выявления механизмов климатического старения углепластиков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Литература

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

2. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry // Polymer Composites in the Aerospace Industry. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019. 688 p.
3. P.J. Charitidis. Criteria for the selection of carbon fiber composite materials for fighter aircraft // Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ). 2018. Vol. 5. No 2/3/4. P. 1–13.
4. Shetty K., Bojja R., Srihari S. Effect of hygrothermal aging on the mechanical properties of IMA/M21E aircraft-grade CFRP composite // Advanced Composites Letters. 2020. Vol. 29. P. 1-9.
5. Iijima N., Katogi H., Takemura K. Effect of Thermal Cycling after Water Absorption on Flexural Property of CFRP // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1110. P. 19–22.
6. Cinquin J., Medda B. Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilisation at intermediate temperature (100–150°C) // Composites Science and Technology. 2009. Vol. 69, No 9. P. 1432–1436.
7. Jedidi J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated hydrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates // Composites. Part A. 2006. Vol. 37. P. 636–645.
8. Kumar B.G., Singh R.P., Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation // Journal of Composite Materials. 2002. Vol. 36, No 24. P. 2713–2733.
9. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 10. С. 2–9.
10. Старцев О.В., Никишин Е.Ф. Старение полимерных композитных материалов в условиях открытого космоса // Механика композитных материалов. 1993. № 4. С. 457–467.
11. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service

evaluation of composite materials. NASA Technical Report TM-89067, 1987. P. 188.

12. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mechanics of Composite Materials*. 1985. Vol. 20, No 4. P. 406–409.

13. Tian W., Hodgkin J. Long-term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 115, No 5. P. 2981–2985.

14. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К. Влияние климатических факторов и механического нагружения на свойства углепластика на эпоксидном связующем // *Пластические массы*. 2012. № 2. С. 3–7.

15. Kafodya I., Xian G., Li H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties // *Composites Part B: Engineering*. 2015. Vol. 70. P. 138–148.

16. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии (окончание) // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 11. С. 2–12.

17. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. No 4. P. 323–329.

18. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 16–19.

19. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов. М.: ВИАМ, 2021. 528 с.

20. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина

Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 37–42.

21. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2018. № 3. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.

22. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // Материаловедение. 2017. № 2. С. 3–9.

23. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2018. № 9. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.

24. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2021. № 5. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-1266.

25. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler // Mechanics of Composite Materials. 1984. Vol. 20, No 3. P. 271–274.

26. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ:

электрон.-науч.-технич. журн. 2021. № 8. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.

27. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // Вопросы материаловедения. 2013. № 4(76). С. 77–85.

28. Лебедев М.П., Старцев О.В., Петров М.Г., Копырин М.М. Образование микротрещин при климатическом старении полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 4. С. 2–11.

29. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2020. № 12. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.

30. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.

31. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites. // NASA Contractor Reports. 1979. № 3189.

32. Asai S., Goto K., Yoneyama S., Arikawa S., Kobayashi S. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP // ICCM International Conferences on Composite Materials. 2015. Vol. 2015-July. Article 43-16-2.

33. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in

composites subjected to cyclic thermal loading // *Engineering Fracture Mechanics*. 1986. Vol. 25, No 5–6. P. 779–791.

34. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64, No 10–11. P. 1725–1735.

35. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites // *Journal of Composite Materials*. 1989. Vol. 23, No 4. P. 370–388.

36. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N., Yates B., Chandra M., Parker S.F.H. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics // *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16, No 10. P. 2803–2818.

37. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2016. № 5. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.

38. Startsev O. V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56, No 2. P. 227–240.

39. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2021. № 3. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.

40. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites //

Epoxy Resins and Composites. Berlin, 1986. P. 125–171.

41. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A., Gromala P., Han B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 188. Article 109572.

42. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol–formaldehyde novolac cured epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1993. Vol. 48, No 4. P. 583–601.

43. Хамидулин О.Л., Мадиярова Г.И., Резвых А.В., Андрианова К.А., Амирова Л.М. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксисоволачных смол в широком диапазоне температур // *Вестник технологического университета*. 2021. Т. 24. С. 40–44.

44. Startsev O. V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63, No 3. P. 353–358.

45. Мараховский П.С., Мальцева Е.Ю., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Смирнов М.В. Опыт измерения температурного коэффициента линейного расширения комбинированных шнуров из органических и стеклянных нитей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1. С. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.

46. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.

47. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57, No 5. P. 565–576.

48. Shi Z., Zou C., Zhou F., Zhao J. Analysis of the Mechanical Properties and Damage Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites under UV Aging //

Materials. 2022. Vol. 15, No 8. P. 2919.

49. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Б. Лаптев¹, д.т.н.; н.с., Г.А. Сарваева¹;

М.Р. Павлов, к.х.н.; Е.В. Николаев¹, к.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

В докладе определены термодинамические характеристики при старении изделий из полимерных композиционных материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов. Рассмотрены теоретические подходы и функциональные зависимости хода физико-химических процессов в полимерной матрице от изменяющихся физических параметров материала и внешней среды. Проведен анализ функциональных зависимостей свойств полимерного материала от адсорбционных взаимодействий матрицы и растворителя, действия поверхностно-активных веществ, климатических факторов и механических нагрузок в конструкционных элементах из полимерных материалов, а также от теплопроводности материала и его температурного коэффициента линейного расширения. Показано, что изменение свойств при старении полимеров может быть рассчитано по изменению энтропии поверхности полимера, как суммы изменений энтропий под действием каждого фактора.

Ключевые слова:

адсорбция низкомолекулярных веществ, климатические факторы, матрица, наполнитель, полимер, старение полимеров, термодинамические характеристики, энтропия

Введение

Полимерные материалы в природных средах подвержены воздействию климатических факторов, химических сред и физико-механическим воздействиям различного характера. Для оценки работоспособности полимерных материалов в течение жизненного цикла изделия исторически проводятся климатические испытания на специализированных климатических площадках. В последние годы, натурные испытания не устраивали исследователей и конструкторов техники, поэтому придумано большое количество методов ускорения климатических испытаний – это натурно-ускоренные испытания (с увеличением значения одного или нескольких факторов), ускоренные испытания (с моделированием наиболее жестких климатических факторов и прогнозированием срока службы материала). Все эти виды испытаний достаточно условно могут дать прогноз устойчивости полимерных материалов к старению в течение длительной эксплуатации в составе изделия, при изменении региона пребывания изделия, при смене сезонов, дня и ночи [1–3]. Для повышения точности оценки сроков сохраняемости свойств полимерных материалов в условиях климатического старения в [4–6] апробированы подходы к созданию энергетической модели старения полимеров. Подходы основаны на том, что температура воздуха, влажность, скорость ветра, осадки, солнечный свет и другие климатические факторы, вибрация, растягивающие, сжимающие, изгибающие напряжения, воздействия химических и биологических веществ и сред вызывают, прежде всего, изменение энергии поверхности

материала. В [7] показано, что сохраняемость свойств материала зависит от действующих факторов. В [8] показано, что успешное апробирование известных энтропийных методов послужило обоснованием разработки метода оценки изменения термодинамических параметров при воздействия совокупности климатических факторов на полимерные материалы.. Диаграмма рангов Коха скорректирована по данным ГОСТ 16350 и представлена на рис. 1.

- t^- - средняя суточная температура воздуха за декаду самого холодного периода;
- t^+ - средняя суточная температура воздуха за декаду самого жаркого периода;
- U – относительная влажность воздуха;
- \ddot{A}° - прямая энергетическая освещенность солнечным излучением;
- At – амплитуда (суточного периода) температуры воздуха;
- $V_{ср}$ – средняя скорость ветра;
- $Пб$ – пыльная буря (поземок);
- \ddot{A}_p – рассеянная энергетическая освещенность солнечным излучением;
- $t_{жп}$ – продолжительность жаркого периода;
- X - продолжительность туманов;
- V_{max} – максимальная скорость ветра;
- $\cdot\cdot$ - количество и продолжительность жидких и смешанных выпадающих осадков;

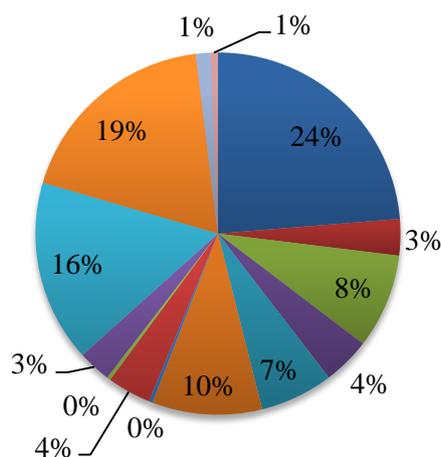


Рис. 1 – Диаграмма рангов жесткости климатических факторов

На основании физических законов в [32] были выведены выражения для расчета абсолютных значений термодинамических эффектов от внешних климатических факторов.

Для фактора температуры окружающей среды было получено выражение:

$$\Delta S_T = C_P (T_{И} - T_{С})^2 / (T_{И} T_{С} \Delta \tau)$$

где C_P – теплоемкость 1 моля воздуха = 30,04 Дж/(К моль); $\Delta \tau$ – интервал временного отрезка = 1 сек; $T_{И}$ и $T_{С}$ – температуры истока и стока: в качестве $T_{И}$ выбирается большая по абсолютной величине температура атмосферного воздуха, К.

Аналогичные зависимости получены для всех типов климатических воздействий, с использованием которых можно получить дискретное значение изменения энтропии за счет действия климатических факторов и интегральное значение изменения энтропии $\Delta S_{кф}$ в течении времени t .

Старение полимерных материалов при действии климатических факторов и механических нагрузок может быть охарактеризовано изменением термодинамических характеристик происходящих процессов адсорбции, сорбции низкомолекулярных веществ, деформации материала и действия климатических факторов, то есть

$$\Delta S = \sum \Delta S_i$$

где ΔS_i – изменение энтальпии при воздействии на материал.

В случае воздействия на неметаллические материалы данное воздействие выражается в старении, деструкции и разрушении полимерных материалов. При этом наибольшее влияние климат оказывает на эластомерные соединения, имеющие наибольшую подвижность

полимерных цепей в теле полимера, минимальное количество сшивающих отдельные полимерные молекулы друг с другом, что обеспечивает подвижность молекул в составе полимерного материала и эластичность. Такие эластомерные материалы, как резины и герметики в зависимости от химического состава значительно различаются по степени изменения свойств в климатических условиях. Эластомерные материалы по степени деструкции под воздействием климатических факторов можно разложить в ряд натуральные каучуки – искусственные каучуки – кремнийорганические эластомеры – фторорганические эластомеры. То есть наибольшую склонность к климатическому старению проявляют наиболее реакционноспособные гидрофильные полимеры, наименьшую склонность – менее реакционно-способные [8–10].

Широкий спектр свойств, характеристик и назначения полимерных композиционных материалов требует деления на категории склонности к старению и химизма данного процесса по следующим принципам: перестроения химических связей между молекулами полимера, степени деформации полимера под действием приложенных нагрузок, образованию дополнительных химических связей и внутренних напряжений, снижению адсорбции армирующих волокон, наполнителей и связующего полимера; деструкции поверхностного слоя и уносу полимера, наполнителей, оголению армирующих волокон и постепенному снижению толщины материала и ухудшению физико-механических характеристик. При анализе способности полимера к деструкции под действием климатических и эксплуатационных факторов необходимо учитывать:

Конфигурацию молекул (или наличие двойных связей в молекуле, вокруг которых затруднено вращение под действием тепла и деформации);

Способность к кристаллизации (стереорегулярный, изотактический полимер);

Молекулярная масса определяет не только уровень механических свойств, но также, в значительной мере принадлежность к определенной группе полимеров:

Реактопласты)	10^3-10^4
Псевдокристаллические термопластичные полимеры	$10^4-5 \cdot 10^4$
Аморфные термопластичные полимеры	$5 \cdot 10^4-2 \cdot 10^5$
Эластомеры	10^5-10^6

Чем меньше молекулярная масса, тем ниже значение динамической вязкости расплавов, тем легче они формуется. Механические свойства изделий определяются в большей мере степенью отверждения (реактопласты) или степенью кристалличности (полиамиды, полиэферы и т. п.), а также переходом в стеклообразное состояние. Большая молекулярная масса характерна для каучуков, которые очень трудно формуется, но зато изделия из них обладают высокой деформируемостью.

– Полидисперсность. При указанном выше диапазоне молекулярных масс очевидна невозможность получения полимера, где степени полимеризации всех молекул были бы строго одинаковы.

– Разветвленность макромолекул делает их структуру менее регулярной, а значит затрудняет кристаллизацию полимера, даже если сама цепная молекула стереорегулярна. Наиболее ярко это видно на примере полиэтилена, разные типы которого получают в промышленности различными методами синтеза.

– Сополимеры. Их макромолекулы состоят из двух или более разных мономеров. Сополимеры могут быть статистическими (с неупорядоченным чередованием мономеров «X» и «Y») и регулярными (с правильным чередованием «X» и «Y»). Один из мономеров обычно является основным и преобладает в составе макромолекулы.

Подвижность полимерных молекул обусловлена перегруппировкой узлов и клубков молекул под действием теплового движения и

приложенной нагрузки – полимеры подвержены упруго-пластической деформации. Для ПКМ и большинства полимерных материалов, имеющих низкую теплопроводность при действии солнечной радиации и температуры возникает градиент подвижности макромолекул с максимальным значением на поверхности.

Таким образом, для оценки старения полимерных систем необходимо учитывать следующие термодинамические процессы:

– формирование поверхности и образование поверхностного слоя, имеющего, в зависимости от химического строения собственные величины поверхностного натяжения, адсорбционной способности, химический потенциал и энергию активации – энергию, при которой начинаются химические превращения в структуре полимера;

– адсорбция на поверхности полимера влаги, газов за счет сил физической и/или химической адсорбции и изменение термодинамических характеристик поверхности, величина которых зависит, прежде всего, от теплоты реакции – экзо- или эндотермического характера реакций [11];

– диффузия низкомолекулярных веществ в объем полимера и изменение его термодинамических характеристик, таких как способность к реакционной и адсорбционной способности поверхностного слоя, изменение энергетических параметров внутреннего объема полимера;

– воздействие напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя на термодинамические характеристики и способность поверхности адсорбировать и вступать в химическое взаимодействие с жидкостями и газами атмосферы [12];

– воздействие комплекса климатических факторов: температуры – она увеличивает общую энергию полимера и в нем увеличивается подвижность звеньев макромолекул, рвутся низкоэнергетические связи (водородные и Ван-дер-Ваальсовы), образуются новые, пространственные связи, которые разрушают выстроенный первоначально силами взаимного

отталкивания (поверхностным натяжением) наружный слой полимера, увеличивает площадь поверхности, количество адсорбированных веществ и возможность прохождения химических реакций, приводящих к деструкции полимера [13–15].

Влажность – действие этого фактора приводит к адсорбции и диффузии влаги в полимер, что снижает термодинамические характеристики и в плане механических свойств полимера, пластифицирует и снижает прочность. Однако сорбированная влага снижает температуру поверхности и скорость химических превращений в полимере. Солнечная радиация имеет сложный спектральный состав и так называемая красная часть спектра приводит к увеличению температуры поверхности, синяя часть спектра приводит к радикалообразованию и интенсивному формированию новых химических связей в и структур пространственной полимерной молекуле и между молекулами [16].

Исследования изменения свойств материалов в течение продолжительного времени с изменением сезонности показали, что учет сочетания климатических факторов, как при расчетах так и при проведении экспозиции должен проводиться с минимальной дискретностью. На рис. 2 приведены расчетные зависимости влагонасыщения при учете средних значений факторов за год, месяц и за каждые 20 минут.

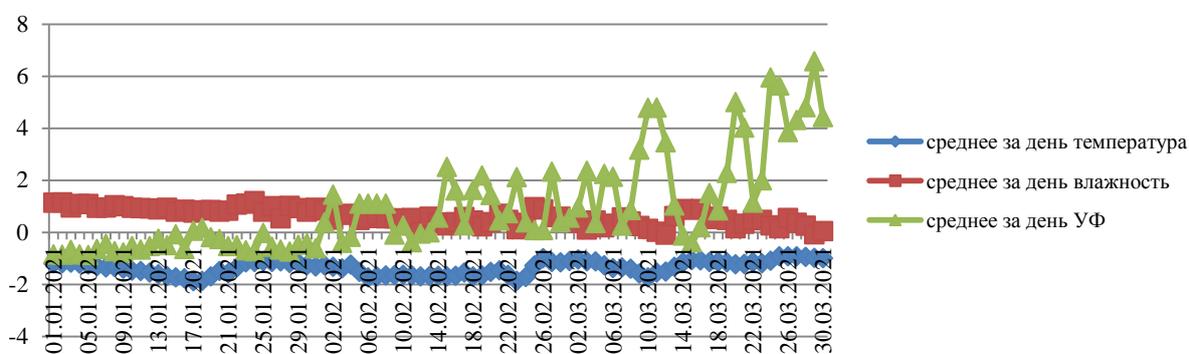


Рис. 2 – Расчетные значения влагонасыщения образца при различных дискретностях величин климатических факторов

Из рис. 2 видно, что кривая при 20-ти минутной дискретности сильно отличается от других значений, что связано с очень сильным взаимным влиянием трех факторов при реальных мгновенных значениях. При средних значениях факторов за месяц и, особенно, за год все мгновенные процессы нивелируются и расчеты приводят к значительным погрешностям.

При воздействии климатических факторов, согласно [9] происходит изменение энергии поверхности и некоторое изменение объемной энергии материала.

Наиболее важными законами термодинамики, в том числе, полимерных систем являются [17, 18] – Первое начало – это закон сохранения энергии в общем виде: теплота Q , извне воздействующая на систему, расходуется на увеличение ее внутренней энергии U и на работу A , совершаемую против внешнего воздействия. Закон сохранения энергии (в дифференциальной форме) описывается выражением

$$dU=dQ - dA \quad (1)$$

То есть внутренняя энергия является функцией состояния системы и не зависит от типа воздействия – механических нагрузок, температуры, влажности и пр. [19].

По второму закону термодинамики – изменение энтропия dS определяет количество теплоты, получаемого (или отдаваемого) системой при значении абсолютной температуры T :

$$dQ=TdS \quad (2)$$

в общем случае A совершается против внешних сил различной природы – механических, электрических, гравитационных, химических и др. и описывается уравнением:

$$\delta A=\sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (3)$$

где X_i – каждое воздействующее усилие i из числа воздействующих усилий n ; x_i – координаты точки приложения усилий X_i .

В качестве обобщенных сил могут выступать: давление p_i , составляющие механические напряжения σ_i , приложенные напряжения σ_i , климатические факторы: влажность H_i , температура T_i , солнечная радиация R_i и т. д.; в качестве обобщенных координат – объем V_i , радиус r_i и т. д.

$$dU=TdS-\sigma dV \quad (4)$$

Равновесные процессы, проходящие в полимерной системе, зависят от параметров, определяющих состояние системы (энтропия или температура, давление или объем) [20].

Необходимо отметить, что материал во внешней среде работает, как правило одной стороной, если он работает двумя сторонами, то эти две стороны испытывают различное воздействие климатических факторов. Солнце и осадки имеют всегда векторное направление и оказывают большее воздействие на сторону, обращенную (перпендикулярную вектору) к солнцу или вверх при действии осадков. Такое же неравномерное воздействие происходит на материал при действии механических нагрузок. Распространение нагрузок происходит либо линейно, либо на плоскости. При объемном напряжении материала, а это происходит только за счет внутренней энергии всего тела материала, например при повышении температуры полимера или наводороживания металла, наблюдается градиент воздействия с максимумом напряжений на поверхности и минимумом внутри. Действительно, при учете мгновенных изменений действующих факторов воздействие происходит на поверхность в течение короткого времени, и постепенно воздействие проникает вглубь. Для температуры это воздействие измеряется теплопроводностью материала, для влагонасыщения – коэффициентом диффузии, для солнечного излучения – двумя составляющими: теплопроводностью для ИК диапазона спектра и прозрачностью (светопроницаемостью) для УФ-спектра.

Внутри материала теплоперенос осуществляется с помощью теплопроводности, объемное содержание пор мало для внесения значительного вклада в теплоперенос излучением и конвекцией. Поверхности образца в общем случае могут взаимодействовать с окружающей средой с помощью радиационного, конвективного и падающего тепловых потоков, либо быть теплоизолированными. Теплоперенос описывается нелинейным обобщенным уравнением теплопроводности (1) с начальными и граничными условиями [22-24].

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda_{\Sigma} \cdot \operatorname{grad} T) - c_{p,g} \dot{m} \cdot \operatorname{grad} T + Q_p \quad (5)$$

где: T – температура, К; t – время, с; ρ_p – плотность пористого каркаса, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость пористого каркаса, Дж/(кг·К); λ_{Σ} – теплопроводность пористого каркаса и газообразных продуктов, Вт/(м·К); $c_{p,g}$ – удельная теплоемкость газообразных продуктов физико-химических превращений, Дж/(кг·К); \dot{m} – удельный массовый расход образующихся газообразных продуктов, кг/с; Q_p – тепловой эффект деструкции, Дж/кг.

Начальные условия имеют вид (2).

$$\begin{aligned} T(0) &= T_0; \\ \varphi(0) &= \varphi_0; \end{aligned} \quad (6)$$

где: φ – доля образовавшихся продуктов реакции в общей массе образца (степень превращения); T_0 и φ_0 – температура и степень превращения в начальный момент времени.

Граничные условия описываются выражениями вида (7).

$$\begin{aligned} \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} &= q \\ \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} &= \alpha_c \cdot (T_R - T) \\ \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} &= \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_F^4 - T^4) \\ \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} &= 0 \end{aligned} \quad ; \quad (7)$$

где: n – вектор внешней нормали к поверхности образца; α_c – конвективный коэффициент теплообмена, Вт/(м²·К); T_R – температура восстановления, К; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²·К⁴); ε – степень черноты поверхности; T_F – температура окружающей среды, К.

Для описания деструкции материала будем использовать уравнение Аррениуса (4), при этом оно записывается для каждой стадии многостадийного процесса.

$$-\frac{dh}{d\tau} = B \cdot (\Gamma - h)^\psi \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (8)$$

где: Γ – максимальное возможное содержание образовавшихся продуктов реакции в общей массе прореагировавшего вещества; h – доля образовавшихся продуктов реакции (степень превращения); ψ – порядок реакции; B – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Наряду с системой уравнений, описывающей процессы в материале, для корректного описания температурных полей и деструкции необходим набор исходных данных, который включает в себя теплофизические характеристики материала (теплопроводность, теплоемкость, плотность), оптические характеристики поверхности (интегральная степень черноты), кинетические параметры деструкции (количество стадий,

предэкспоненциальные множители, энергии активации, показатели степени).

Для деструктурирующих материалов одним из главных параметров является температура начала разрушения, которая характеризуется началом уноса материала.

Поглощение низкомолекулярных химических соединений в виде пара или газа полимерами включает в себя их адсорбцию на поверхности и объемное поглощение (сорбцию, или растворение) [25–27]. Первый процесс является преобладающим при развернутой поверхности полимеров и их малом термодинамическом сродстве с низкомолекулярными соединениями. Во всех других случаях преобладает растворимость, или сорбция. При этом поглощаемое вещество называется сорбатом, а поглощающее – сорбентом.

В соответствии с теорией Флори-Хаггинса-Скотта, для растворов линейных полимеров в низкомолекулярных веществах, изменение химического потенциала низкомолекулярного компонента (газа, пара или жидкости), растворенного в полимере, по сравнению с химическим потенциалом в свободном состоянии $\Delta\mu_1$ описывается уравнением:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln \varphi_1 + (1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2})\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_2^2], \quad (9)$$

где два первых члена в скобках соответствуют энтропийному, а третий член – энергетическому вкладу межмолекулярного взаимодействия при перемешивании химических соединений соответственно. В этом уравнении φ_1 и φ_2 – объемные доли низко- и высокомолекулярного вещества, в смеси \tilde{V}_1 , \tilde{V}_2 – парциальные молярные объемы низкомолекулярного вещества и полимера соответственно (отношение $\tilde{V}_2 / \tilde{V}_1$ примерно равно степени полимеризации полимера x_2 , и, следовательно, для высокомолекулярных полимеров и низкомолекулярных веществ обратное отношение $\tilde{V}_1 / \tilde{V}_2 \ll 1$) и χ_{12} – параметр взаимодействия

полимер – низкомолекулярное вещество (параметр Флори-Хаггинса), характеризующий различие в энергии межмолекулярного взаимодействия компонентов в свободном конденсированном состоянии и в растворе. Параметры растворимости могут быть также рассчитаны непосредственно аналогичными методами [23].

Вывод

Использование представленного подхода, включающего не только изменение энергетического состояния полимера под действием климата и механических нагрузок, но и распределение воздействия тепла, влаги, солнечного излучения и других факторов по объему полимера, позволит создавать энергетические модели (цифровые двойники) старения полимера и более точно прогнозировать изменения свойств материалов при эксплуатации в различных климатических условиях.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии, 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Reynolds T.J., McManus H.L. Accelerated tests of environmental degradation in composite materials // Composite structures: theory and practice. ASTM STP 1383, 2000. p. 513–525.
3. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения. Авиакосмическое приборостроение. 2016. № 11. С. 20-29
4. Нестеров А.С., Валева Е.О., Сарваева Г.А., Лаптев А.Б. Исследование процессов старения полиэтилентерефталата// В сборнике:

Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. М.: 2020. С. 53-60.

5. Weitsman Y. Moisture in composites: sorption and damage // *Fatigue Composite Materials*. Vol.4. 1990. P. 385–429.

6. Springer G.S., Shen C.H. Moisture absorption and desorption of composite materials. *Environmental Effects on Composites Materials*. 1981; P. 15–33.

7. Didierjean S., Michel L., Barrau J.J., Paroissien E. Predicting the behaviour of graphite/epoxy laminates under hydrothermal loads // *Proceedings of Euromech 453 Conference Internal Stresses in Polymer Composite Processing and Service Life (Saint-Etienne, December 1–3, 2003)*. <http://www.bris.ac.uk/composites/media/comptest2004/proceedings/abstracts.pdf>.

8. Кожевников Б.Л. Методология расчета комплексных оценок агрессивности погодно-климатических условий для технических целей. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Санкт-Петербург. 2010.

9. Jacquemin F., Vautrin A. Modelling of the moisture concentration field due to cyclical hygrothermal conditions in thick laminated pipes // *European Journal of Mechanics, Series A, Solids*. 2002;21: P. 845–55.

10. Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Варданян А.М., Николаев Е.В. Разработка механизма старения ПЭТФ в условиях воздействия тепла, влаги и ультрафиолетового излучения. *Вопросы материаловедения*. 2021. № 2 (106). С. 146–160.

11. Jacquemin F, Vautrin A. A closed-form solution for the internal stresses in thick composite cylinders induced by cyclical environmental conditions. *Compos Struct* 2002;58: P. 1–9.

12. Панин В.Е., Каблов Е.Н., Почивалов Ю.И., Панин С.В., Колобнев Н.И. Влияние наноструктурирования поверхностного слоя алюминий-литиевого сплава 1424 на механизмы деформации, технологические характеристики и усталостную долговечность. Повышение пластичности и технологических характеристик. // Физическая мезомеханика, 2012. Т. 15. № 6. С. 107–111.

13. ГОСТ 4401-81 Атмосфера стандартная. Параметры. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 165 с.

14. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А., Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988, 312 с.

15. Большаков В.А., Алексахин В.М. Повышение остаточной прочности при сжатии после низкоскоростного удара углепластиков, изготавливаемых инфузионным методом формования // Авиационные материалы и технологии. 2013 № 4. С. 47–51.

16. Ерасов В.С., Гриневич А.В., Сеник В.Я., Коновалов В.В., Трунин Ю.П., Нестеренко Г.И. Расчетные значения характеристик прочности авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 14–16.

17. Kaw A.K. Mechanics of Composite Materials. 2nd. New York: Taylor & Francis Group, 2006. 457 p.

18. Гриневич А.В., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Скрипачев С.Ю.. Проблемные задачи определения расчетных характеристик авиационных конструкционных материалов. В сб. IX Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат», 20 апреля 2017 г., Москва / ФГУП «ВИАМ»; ГНЦ РФ. М., 2017. С. 16.

19. Бабич В.Ф., Брык М.Т., Веселовский Р.А., Липатов Ю.С., Липатова Т.Э., Привалко В.П., Семенович Г.М., Тодосийчук Т.Т. Физикохимия

многокомпонентных полимерных систем: в 2-х т./под общ. Ред. Липатова Ю.С. – Киев: Наук. Думка, 1986. Т. 2. Полимерные смеси и сплавы. 376 с.

20. Лебедев Е.В., Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Сергеева Л.М., Цукрук В.В., Шилов В.В., Шифрин В.В., Шумский В.Ф. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: в 2-х т./под общ. Ред. Липатова Ю.С. – Киев: Наук. Думка, 1986. Т. 1. Наполненные полимеры. 384 с.

21. Бертенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Под ред. Д-ра физ.-мат. наук А.М. Ельяшевича. Л.: Химия. 1990. 432 с.

22. Хасков М.А., Сафронов Е.В. Моделирование процессов отверждения терморезактивных матриц на примере сложнопрофильного образца // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54.

23. Heinze S., Echtermeyer A. A Practical Approach for Data Gathering for Polymer Cure Simulations // Applied Sciences. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 2227. Behzad T., Sain M. Cure Simulation of Hemp Fiber Acrylic Based Composites during Sheet Molding Process // Polymers and Polymer Composites. 2005. Vol. 13. No. 3. P. 235–244. Behzad T., Sain M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. No. 7–8. P. 1666–1673.

24. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение терморезактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2021. № 1. Ст. 03.

25. Мараховский П.С. Моделирование теплопереноса в многослойных эпоксидных стеклопластиках и определение температурно-временного режима их формования прямым прессованием: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. 124 с.

26. Хасков М.А., Сафронов Е.В. Моделирование процессов отверждения терморезактивных матриц на примере сложнопрофильного образца // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54.

27. Найденов Д.Д., Хасков М.А., Петрова А.П. Построение диаграммы изотермических превращений терморезактивных полимеров на примере клеевой матрицы. Труды ВИАМ. 2020. № 1. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.09.2022) DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-47-57.

621.742.487

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ СТЕКЛОВОЛОКНА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ НА ТЕНЗИОМЕТРЕ К-100

Р.К. Салахова¹, к.т.н.; В.И. Постнов¹, д.т.н.;

С.М. Качура¹; Е.А. Вешкин¹, к.т.н.

R.K. Salakhova, Ph.D.; V.I. Postnov, D.Sc.;

S.M. Kachura; E.A. Veshkin, Ph.D.

untcviam@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) (УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»)

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)

Аннотация

В докладе рассматривается процедура пробоподготовки как важнейший этап испытания материалов, описаны проблемы и эффективные способы организации пробоподготовки применительно к волокнистым полимерным материалам. Представлены последовательные шаги поиска оптимального решения пробоподготовки стекловолокна из тканей Т-10-14 и Т-10-80 для проведения исследований поверхностных характеристик стеклонитей. Дано краткое описание используемых при измерениях на тензиометре К-100 методик исследований.

Опробованы варианты пробоподготовки методом одиночного волокна и способ подготовки проб при выполнении измерений с помощью адсорбционного метода Вашбурна (метод поднятия по капилляру), при котором тефлоновая трубка, заполненная стеклонитями, рассматривается как капилляр, состоящий из микроскопических капилляров-филаментов. Приведена последовательность выполнения необходимых операций пробоподготовки для измерений методом Вашбурна и методика измерений константы капиллярности стекловолокна и краевого угла смачивания в тестовых жидкостях и растворах связующего УП-2227Н. Максимальная погрешность измерений составила не более 10 %, воспроизводимость результатов высокая, что позволяет для исследований поверхностных и энергетических свойств стекловолокна рекомендовать пробоподготовку по методу Вашбурна.

Ключевые слова:

тензиометр К-100, стеклоткань, стекловолокно, метод Вашбурна, краевого угол смачивания, свободная энергия поверхности, адгезия

Annotation

The report considers the sample preparation procedure as the most important stage in testing materials, describes the problems and effective ways of organizing sample preparation in relation to fibrous polymeric materials. Sequential steps are presented to find the optimal solution for sample preparation of glass fibers from T-10-14 and T-10-80 fabrics to study the surface characteristics of glass fibers. A brief description of the tensiometer used in measurements is given K-100 research methods.

Variants of sample preparation by the single fiber method and a method of sample preparation when performing measurements using the adsorption Washburn method (lifting along the capillary) were tested, in which a Teflon tube filled with glass fibers is considered as a capillary consisting of

microscopic capillaries-filaments. The sequence of performing the necessary operations of sample preparation for measurements by the Washburn method and the procedure for measuring the capillarity constant of glass fiber and the wetting angle in test liquids and solutions of the binder UP-2227N are given. The maximum measurement error was no more than 10 %, the reproducibility of the results is high, which makes it possible to recommend sample preparation according to the Washburn method for studying the surface and energy properties of fiberglass.

Keywords:

tensiometer K-100, glass cloth, glass fiber, Washburn method, wetting angle, surface free energy, adhesion

Введение

Разработка нового поколения полимерных композиционных материалов (ПКМ) невозможна без проведения фундаментальных и прикладных поисковых исследований, включающих создание специализированных лабораторий и освоение современных приборов и методов оценки комплекса физико-химических свойств ПКМ [1–3]. Формирование научно-технического задела, соответствующего мировым тенденциям развития науки и техники, является одной из главных задач по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки [4–6].

Для повышения качества диагностики и прогнозирования эксплуатационных свойств композиционных материалов сегодня в научных лабораториях применяется современное прецизионное оборудование, полную отдачу от которого можно получить лишь при правильной организации подготовительной части исследований, так называемой пробоподготовки. Пробоподготовка – это комплекс действий над объектом анализа для его подготовки к последующему испытанию. Но

если этапы исследования физико-химических, механических и теплофизических свойств материалов в целом стандартизированы, то об этапе пробоподготовки этого сказать нельзя. Именно на его долю приходится основная часть ошибок, так или иначе влияющих на правильную интерпретацию и достоверность результатов, в большинстве случаев именно пробоподготовка является наиболее слабым звеном в общей схеме контроля и часто лимитирует качество получаемых результатов. [7]. Отсутствие четких нормативов «преаналитической» (как часто называют пробоподготовку) части исследований не исключает влияние человеческого фактора. Поэтому для минимизации ошибок на всех этапах лабораторных исследований важно использовать современное оборудование, позволяющее автоматизировать ключевые шаги в подготовке проб. Что касается проведения подготовительной части анализа физико-химических свойств композиционных материалов, то особые затруднения вызывает организация пробоподготовки волокнистых компонентов полимерных материалов ввиду их малого диаметра, сложной формы поперечного сечения и хрупкости [8].

Одна из основных задач при создании композитных материалов с использованием волокон – управление их поверхностными свойствами, поскольку именно состояние поверхности в значительной степени определяет силу адгезионного сцепления волокна с матрицей. Новые знания о поверхностных свойствах волокон позволят представить механизм взаимодействия между наполнителем и матрицей и изучить межфазные явления в полимерных волокнистых композитах на границе раздела волокно-смола [9–11].

В настоящее время методами оптической и электронной сканирующей микроскопии детально изучена структура и топологические особенности стекло – и углеволокон [12–14] и методами микрорентгеноспектрального и хроматографического анализа

безошибочно и оперативно определяется химический состав ПКМ и его компонентов [15]. Данных о адсорбционно-физических свойствах стекло- и углеволокна, критериями которых являются смачиваемость и энергия поверхности, в литературе совсем немного, а представленные экспериментальные результаты зачастую противоречивые и несопоставимые, так как авторами были использованы разные методики расчета. На сегодняшний день поверхностные характеристики волокна исследуются в основном традиционным статическим методом лежащей капли. В работе [16] краевой угол смачивания (КУС) углеволокна определяли по форме и степени растекания капли с помощью оптического микроскопа и цифровой камеры. Авторы статей [10, 17] для определения поверхностных свойств углеволокна в процессе взаимодействия с полимерными связующими проводили изучение профиля капли и радиуса пятна контакта. Нестандартная методика измерений углов смачивания в программе «онлайн-транспортир» использована в научной работе [18].

Применение процессорного тензиометра К-100 позволяет исследовать поверхностные свойства материалов динамическими методами, отличающимися от статических тем, что граница раздела фаз движется. При статическом методе, как известно, капля жидкости находится в неподвижном состоянии на твердой поверхности.

Цель данной работы – отработка способов пробоподготовки стекловолокна (стеклонитей), позволяющих получать воспроизводимые результаты измерения поверхностных характеристик (КУС, свободная энергия поверхности, адгезия), с помощью тензиометра К-100.

Материалы и методы

Объект исследования – стекловолокна, полученные из утка конструкционных тканей сатинового переплетения Т-10 на прямом замасливателе № 14 и № 80 (ГОСТ 19170–2001). Диаметр моноволокна

оценивали методом оптической микроскопии и металлографическим способом на поперечных шлифах стеклопластика с наполнителем из вышеперечисленных тканей с помощью микроскопа OLYMPUS GX-41.

Исследования поверхностных и адсорбционных свойств стекловолокон проводились с помощью тензиометра K-100 KRUSS (Германия) в программе Advance. Смачиваемость пучков стекловолокна в тестовых жидкостях и в растворах связующего УП-2227Н оценивали методом одиночного волокна (частный случай метода пластины Вильгельми) и способом поднятия по капилляру (метод Вашбурна).

Поверхностное натяжение связующего УП-2227Н определяли методом пластины Вильгельми с использованием программного обеспечения LabDesk 3.2. Стандартная пластина Вильгельми представляет собой платинированный образец известного размера, полностью смачиваемый жидкостью за счет высокой поверхностной энергии платины (краевой угол смачивания равен 0° , $\cos 0^\circ = 1$). При погружении пластины в жидкость расчет её поверхностного натяжения осуществляется по максимальной нагрузке на весовую систему прибора с измерением длины смачиваемой поверхности. Полярная (кислотно-основная) и дисперсионная составляющая поверхностного натяжения связующего была определена с помощью программы Advance (метод Liquid polarity). Расчёт основан на модели, согласно которой контактный угол смачивания является результатом взаимодействия полярной и дисперсной компоненты жидкости и твёрдого тела соответственно. Вводятся данные о контактном угле жидкости с чисто дисперсным твёрдым телом с известной свободной поверхностной энергией (СЭП), и данные о поверхностном натяжении жидкости. В качестве дисперсного твердого материала был использован тефлоновый провод диаметром 0,54 мм. СЭП чистого тефлона (PTFE) составляет 18.0 мДж/м^2 , значение взято из базы данных программы Advance KRUSS.

Адсорбционный метод Вашбурна основан на измерении прироста массы образца во времени (m^2/t). Трубка с исследуемым материалом погружается в жидкость с известным поверхностным натяжением так, что уровень жидкости внутри трубки повышается благодаря капиллярной силе. Для измерения краевого угла смачивания заполнившего трубку материала должна быть известна и сначала измерена константа капиллярности на полностью смачивающей жидкости (например, на гексане), для которой $\cos 0^\circ = 1$. Авторами статьи в качестве капилляра была использована тефлоновая трубка с внутренним диаметром 2 мм, заполненная пучком стекловолокон из стеклотканей Т-10-14 и Т-10-80, для каждой из которых в зависимости от плотности упаковки была определена константа капиллярности. Постоянная капилляра (С) зависит от радиуса микроскопических капилляров (волокон) и от их числа.

Свободную поверхностную энергию стекловолокна измеряли методом SFE по модели Оунса, Вендта, Рабея и Кьельбле (OWRK). Согласно методу OWRK энергия поверхностного слоя твердого тела включает две составляющие: дисперсионную и полярную. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая – сильные взаимодействия и водородные связи [19]. СЭП стекловолокна рассчитывается на основе краевого угла смачивания поверхности в двух тестовых жидкостях: полярной (дистиллированная вода) и неполярной (н-гексан). Кроме поверхностного натяжения жидкостей должны быть известны их полярные и дисперсионные составляющие.

Работу адгезии (W_A) стекловолокна к связующему УП-2227Н рассчитывали в программе Advance (анализ сцепления) на базе СЭП стекловолокна и характеристик жидкостей (поверхностное натяжение, полярность).

Результаты и обсуждение

За критерий оценки качественной пробоподготовки авторы принимали сходимости результатов определения КУС при максимальной погрешности измерений – до 10 %.

На начальном этапе измерений методом одиночного волокна была проведена оценка диаметра стекловолокна, полученного из утка ткани Т-10. Размер моноволокна определяли методом оптической микроскопии и металлографическим методом на поперечных шлифах стеклопластика с наполнителем из данной ткани. Диаметр стекловолокна ткани Т-10 составил 3,0–6 мкм (рисунок 1). Уже название этого метода предполагает работать с моноволокном, но на практике это реализовать практически невозможно. При попытке работать с одиночным волокном стеклотканей различных марок столкнулись с проблемой пробоподготовки:

- моноволокно практически невидимо невооружённым глазом;
- использование лупы существенных улучшений не даёт;
- использование оптического микроскопа также затруднено ввиду малого расстояния между объективом и рабочим столом;
- весовая система тензиометра модели К-100 нечувствительна к массе моноволокна данного размера, т. е поверхность стекловолокна на границе раздела «твёрдое тело – раствор» не определяется. Возможно, эту проблему можно решить при использовании сверхчувствительного тензиометра модели К100SF, разработанного специально для исследования супертонких и легких объектов.

Исходя из вышеизложенного нами был опробован упрощенный вариант пробоподготовки: измерение краевого угла смачивания в тестовых жидкостях (дистиллированная вода и н-гексан) стеклонити из утка стеклоткани. Для этого пробу (пучок стекловолокон диаметром ~ 200–250 мкм) закрепляли в «крокодил» и погружали в тестовые жидкости. Режимы работы тензиометра: глубина погружения – 2 мм, скорость

погружения – 20 мм/мин. При этом получена неудовлетворительная воспроизводимость измерений КУС как в воде, так и в гексане, что свидетельствует о неконтролируемом процессе смачивания пучка волокон в результате его расслоения (рисунок 2).

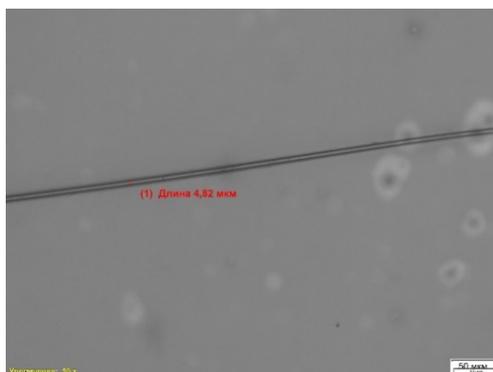


Рис. 1 – Диаметр моноволокна из стеклоткани Т-10-14, $\times 100$

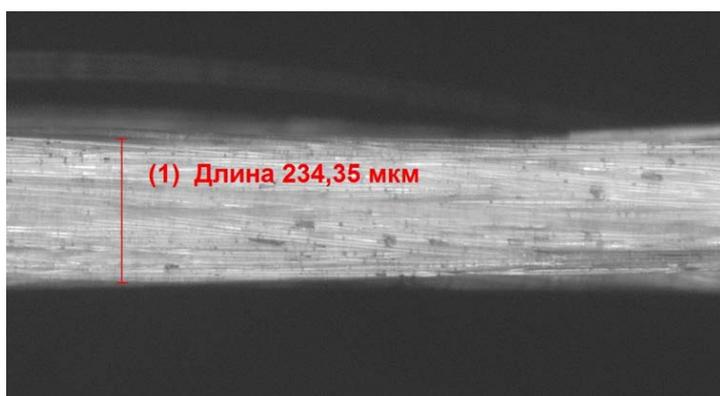


Рис. 2 – Стеклонить после измерения КУС в воде, $\times 50$

На следующем этапе оптимизации процедуры пробоподготовки в качестве объекта исследования использовали пучок стекловолокна, соизмеримый по диаметру с толщиной человеческого волоса ($\sim 30\text{--}65$ мкм). Каждую пробу (не менее 10 шт.) контролировали под микроскопом на однородность толщины и производили замер диаметра волокна (рисунок 3). Выбраковывалось порядка 30–40 % проб, примеры дефектных проб представлены на рисунке 4.

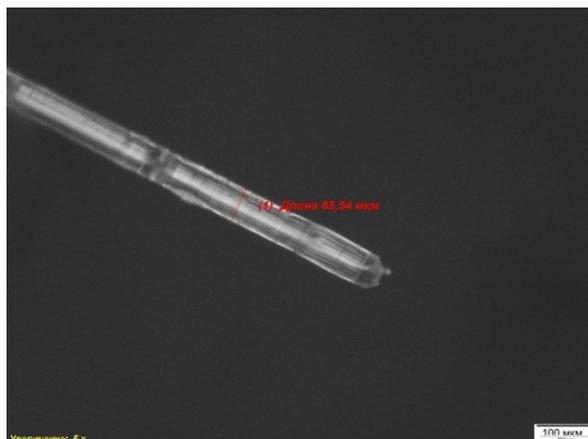


Рис. 3 – Проба стекловолокна диаметром ~ 65 мкм, ×50

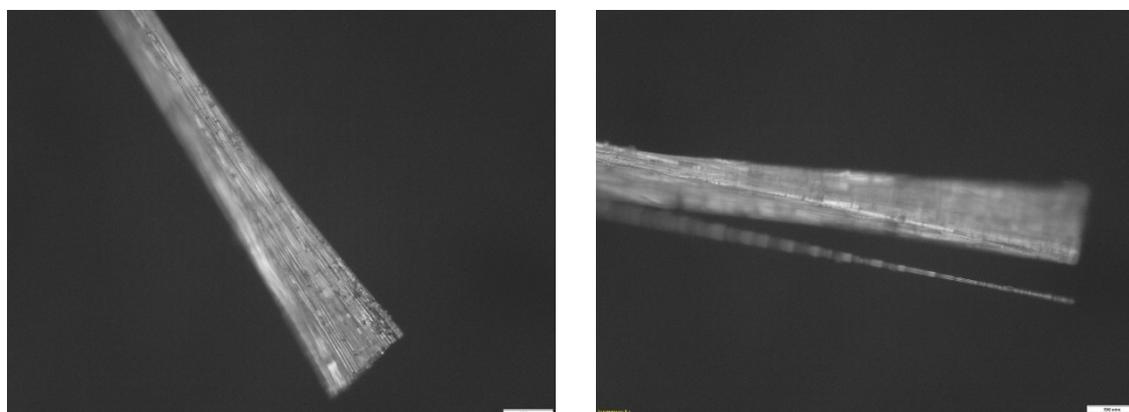


Рис. 4 – Примеры неудовлетворительных проб (брак)

Положительную пробу стекловолокна под лупой приклеивали на специальный фиксатор с помощью светоотверждаемого клеевого карандаша BIUFIXX PW (рисунок 5).



Рис. 5 – Внешний вид пробы, приклеенной к фиксатору

Результаты измерения КУС пучка стекловолокна диаметром 35–60 мкм в тестовых жидкостях представлены в таблице 1. Как видно из данных таблицы, сходимость результатов измерений КУС стеклонитей в дистиллированной воде удовлетворительная, отклонение значений не превышает 10 %, в н-гексане – воспроизводимость результатов низкая, отклонение значений более 40 %. Достоверных результатов измерения краевого угла смачивания в связующем УП-2227Н получить не удалось (разброс полученных величин не позволяет рассчитать среднее значение), что свидетельствует о неконтролируемом процессе смачивания в растворе связующего пучка волокон в результате его расслоения и распушения кончика. Как утверждают авторы работы [20], чем меньше волокон (филаментов) содержится в пучке, тем легче происходит его расплющивание, главным образом, из-за трения между волокнами.

Таблица 1

Краевой угол смачивания пучка стекловолокна диаметром 35-60 мкм

Наименование стекловолокна	Краевой угол смачивания (КУС), θ	
	в дистиллированной воде	в н-гексане
Т-10-14	77-83	30-43
Т-10-80	73-78	20-30

Неоднозначные результаты, полученные нами по методу одиночного волокна, привели к необходимости поиска новых способов пробоподготовки и методики исследования поверхностных свойств стекловолокна. Анализ литературных источников по данной тематике [21, 22], позволил выбрать в качестве альтернативы вышеописанному методу одиночного волокна – адсорбционный метод Вашбурна (метод поднятия по капилляру).

Метод Вашбурна был разработан для характеристики смачиваемости порошков и пучков волокон по степени проникновения жидкости

(адсорбции). В нашем случае тефлоновая трубка с заполненным волокнистым материалом рассматривается как капилляр, состоящий из микроскопических капилляров-филаментов. При подготовке проб к измерениям данным методом не следует исключать влияние человеческого фактора, так как достоверность результатов во многом будет определяться подготовкой капилляра и точностью определения её константы. На рисунке 6 представлен внешний вид тефлоновой трубки, заполненной стекловолокном путем протягивания стеклонитей утка с помощью тонкой проволоки. Оптимизацию упаковки (количество стеклонитей в трубке) проводили экспериментальным путем до получения на кривых поглощения гексана прямого участка линейной регрессии с коэффициентом корреляции не менее 0,95. Стандартный вид кривой, позволяющий провести касательную к линейному участку, удалось получить при пропускании через трубку 64-х уточных нитей диаметром 200–250 мкм, плотность упаковки тефлоновой трубки при этом составила 63 %. После обрезки концов тефлоновой трубки скальпелем строго под прямым углом, её закрепили в держатель и подсоединили к датчику силы тензиометра для проведения измерений (рис. 7).

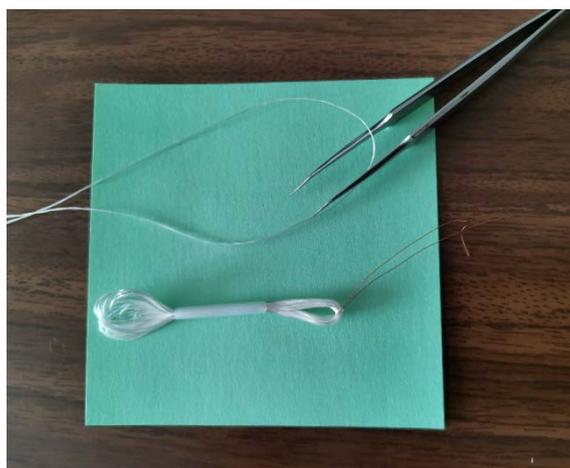


Рис. 6 – Заполнение тефлоновой трубки стекловолокном

Таким образом, измерение КУС методом Вашбурна осуществлялся в два этапа:

- измерение постоянной капилляра (С) заполненной тефлоновой трубки с использованием полностью смачивающей жидкости (гексана, $\text{КУС} = 0^\circ$);
- измерение КУС в другой жидкости тефлоновой трубки с той же плотностью упаковки стеклонитей, при этом используя измеренную константу капиллярности в качестве входного параметра.



Рис. 7 – Измерения методом Вашбурна на тензиометре К-100

Следует понимать, что для каждой пробы (трубки), отличающейся видом заполненного материала и плотностью его упаковки, необходимо определять свою константу капиллярности.

В стандартной программе автоматизации Advance для сорбционного метода в качестве критерия остановки испытания используется стандартное отклонение, так что измерение автоматически останавливается, когда измеряемая масса больше не изменяется. Константа капиллярности и КУС являются результатом наклона прямой линии. Длина участка линейной регрессии с коэффициентом детерминации

(корреляции) R^2 не менее 0,95 определяется в ручном режиме изменением начальных и конечных точек автоматически определенной линии. На рисунке 8 представлены типичные кривые определения константы капиллярности и измерения краевого угла смачивания волокнистого материала гексаном.

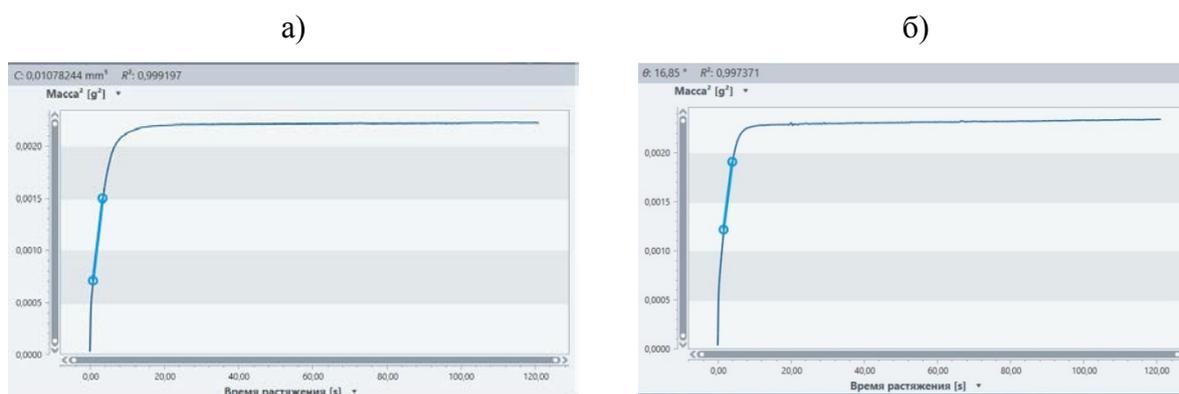


Рис. 8 – Кривые адсорбции гексана стекловолокном ткани Т-10-14:

а – определение константы капиллярности заполненной стекловолокном (64 нити) тefлоновой трубки, б – измерение КУС стекловолокна

Для измерения КУС стекловолокна в гексане и дистиллированной воде значения физико-химических показателей жидкостей были взяты нами из базы данных тензиометра, а для измерений смачиваемости стекловолокна в связующем УП-2227Н было предварительно проведено исследование его поверхностных свойств с определением поверхностного натяжения и её полярной и дисперсионной составляющих. Физико-химические характеристики эпоксидного связующего УП-2227Н представлены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические характеристики связующего УП-2227Н

Наименование раствора	Плотность, г/см ³	Динамическая вязкость, МПа·с	Поверхностное натяжение, составляющие (mN/m)	
Связующее УП-2227Н	0,97	48	24,3	
			дисперсионная	полярная
			24,3	0

В таблицу 3 сведены результаты измерений как поверхностных (КУС), так и энергетических (СЭП, адгезия) характеристик пучков стекловолокон тканей Т-10-14 и Т-10-80 адсорбционным методом Вашбурна.

Таблица 3

Результаты измерений КУС, СЭП и адгезии стекловолокна методом Вашбурна

Наименование стекловолокна	КУС, θ			СЭП, mN/m		Адгезия к УП-2227Н, mN/m
	в воде	в гексане	в УП- 2227Н	дисперсн.	полярн.	
Т-10-14	79,58±2,14	16,59±0,32	0	29,33±1,22		42,41
				18,50±0,03	10,83±1,19	
Т-10-80	75,34±1,68	12,62±2,53	0	31,54±1,21		41,78
				17,96±0,18	13,58±1,03	

Как видно из данных таблицы, измеряемые параметры не зависят от вида аппрета, используемого для ткани Т-10 (№ 14 или № 80), числовые значения КУС, СЭП и адгезии отличаются незначительно. Обращает на себя внимание полное смачивание стекловолокна раствором эпоксидного связующего УП-2227Н (КУС = 0 град.). Этот факт, возможно, связан с активацией поверхности стекловолокна при его обработке прямыми замасливателями, повышающей смачиваемость наполнителя полимерными растворами [10, 23]. А величина адгезии стекловолокна к связующему УП-2227Н, как к дисперсионной жидкости, определяется в основном значением дисперсной части СЭП волокна. Согласно двухкомпонентной модели, смачивание и адгезия максимальны, если согласуются не только СЭП твердого тела и поверхностное натяжение жидкости, но и соответствующие полярные и дисперсные доли веществ [24].

Выводы

1. Для исследования поверхностных характеристик стекловолокна с помощью тензиометра К-100 рассмотрены способы пробоподготовки при

проведении измерений методом одиночного волокна и адсорбционным методом Вашбурна.

2. На основании полученных результатов исследования поверхностных свойств стекловолокна на тензиометре К-100 рекомендуются проводить адсорбционным методом Вашбурна, при котором используется технически несложный способ пробоподготовки, позволяющий получать хорошо воспроизводимые результаты измерения КУС не только в тестовых жидкостях, но и в растворах органических веществ (связующих).

Литература

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.

2. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМА // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 79–82.

3. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б., Кирилин С.Г. Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28. № 3. С. 13–21.

4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 344–348.

5. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.

6. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б., Кирилин С.Г. Никелирование угле- и стеклопластика с целью повышения эрозионной стойкости конструкций из ПКМ // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17. № 5 (197). С. 221–227.

7. Валуева М.И., Ильичев А.В., Гуляев А.И., Гуляев И.Н. Углеродные волокна конструкционного назначения. Пробоподготовка и исследование упруго-прочностных свойств // Все материалы. 2019. № 4. С. 8–16.

8. Струневич С.К. Васильева И.Е., Пройдакова О.А., Шабанова Е.В. и др. Некоторые особенности пробоподготовки трихлорсилана и четыреххлористого кремния атомно-эмиссионному определению примесей // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 4–13.

9. Абдуллин И.Ш., Илюшина С.В. Влияние характеристик синтетических волокон на гидрофильные свойства // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 565–566.

10. Воронина С. Ю., Власов А. Ю., Ворончихин В. Д., Белов О. А., Иванов А. В. Определение поверхностных свойств углеволокна в процессе контактного взаимодействия с полимерными связующими // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 8. С. 1148–1153.

11. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе // Труды ВИАМ. 2020. № 10. Ст. 5 URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50. (дата обращения 11.07.2022).

12. Антипов Ю. В., Кульков А. А., Пименов Н. В. Полимерные композиционные материалы. Технологии и применение // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2016. Том 58. № 1. С. 29–41.

13. Гуляев А.И., Исходжанова И.В., Журавлева П.Л. Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ // «Труды ВИАМ». 2014. №7. С. 08. Ст. 7 URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80. (дата обращения 18.03.2022).

14. Салахова Р.К., Кирилин С.Г., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б. Скретч-тестирование электролитических никелевых покрытий на углепластиковой подложке // Вестник самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2021. Т. 20. № 4. С. 100–114.

15. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волоконно–матрица» с применением наноиндентирования (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). С. 08. Ст. 7 URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80 (дата обращения 18.03.2022).

16. Достанко А.П., Коробко А.О., Завадский С.М., Крехотень Н.А. Свойства углеродных волокон, модифицированных ионно-лучевой обработкой // Вестник Полоцкого государственного университета. 2009. Серия В. № 8. С. 2–6.

17. Пономарева М.А., Якутенок В.А. Способ определения коэффициента поверхностного натяжения и угла смачивания по изображению капли // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4 (3). С. 1048–1049.

18. Гусев К.В., Ильина И.И., Панькова С.В., Соловьев В.Г. Влияние углеродных нанотрубок на смачиваемость полимерных композитов // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. 2021. № 17. С.90–97.

19. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса-Вендта-Рабеля-Кьельбле // Строительные материалы. 2019. № 11. С. 66.

20. Джефф Слоан. Аппретирование волокна, плющение жгута и улучшение инкапсуляции // Мир гальваники. 2019. № 3 (45). С. 42.

21. S. Abbou, K. Tajiri, K. T. Alofari, E. F. Medici, A. T. Haug and J. S. // AllenCapillary Penetration Method for Measuring Wetting Properties of Carbon

Ionomer Films for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Applications. Journal of The Electrochemical Society. 2019.166 (7) F.3227–F.3233.

22. Сокуров А.А. Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения и краевого угла смачивания на величину капиллярного подъема // Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. 2018. Т. 24 № 1. С. 47–50.

23. Курносков А. О., Вавилова М. И, Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 64–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.

24. Зинина И.Н., Пиманов М.В. Влияние поверхностной энергии металлических образцов на прочность клеевых соединений // Известия МГТУ «МАМИ» № 2(12), 2011. С.127–130.

УДК 691.175

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Б. Люхтер¹, к.т.н.; В.А. Ильин¹; Д.А. Разин¹; К.А. Фролов¹

EXPERIENCE IN TESTING POLYMER COMPOSITE MATERIALS

A.B. Lyuchter¹; V.A. Ilin¹; D.A. Razin¹; K.A. Frolov¹

3699137@mail.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ФГБОУ ВО «ВлГУ»)*

Аннотация

В настоящее время большое внимание уделяется полимерным композиционным материалам, их уникальным свойствам и перспективности применения в различных областях техники. В статье рассмотрены основные преимущества полимерных композиционных материалов, сферы их применения, а также проведен анализ существующих государственных стандартов, регламентирующие проведение механических испытаний композитных материалов. Подробно рассмотрены стандарты испытаний на растяжение, сжатие, сдвиг и изгиб. Представлен опыт проведения механических испытаний полимерных композиционных материалов и предложены альтернативные подходы к проведению данных испытаний.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, механические испытания, стандарты, растяжения, сжатие, изгиб, сдвиг

Abstracts

At present, much attention is paid to polymer composite materials, their unique properties and prospects for application in various fields of technology. The article discusses the main advantages of polymer composite materials, their scope, as well as an analysis of existing state standards governing the conduct of mechanical tests of composite materials. The test standards for tension, compression, shear and bending are considered in detail. The experience of mechanical testing of polymer composite materials is presented and alternative approaches to these tests are proposed.

Keywords:

polymer composite materials, mechanical tests, standards, tension, compression, bending, shear

Введение

Современная наука о композиционных материалах обязана своему динамичному развитию в течение последних десятилетий, главным образом, применению композитов в ракетной технике и самолетостроении.

Такой интерес обусловлен, тем, что композиционные материалы относятся к классу материалов, удовлетворяющих жестким, часто противоречивым друг другу требованиям, таким как обеспечение минимальной массы конструкций, максимальной прочности, жесткости, надежности, долговечности при работе в тяжелых условиях нагружения, при высоких температурах и в агрессивных средах. Данные преимущества сделали современные композиционные материалы одним из перспективнейших материалов прошлого столетия.

В общем случае под термином «композиционный материал» понимается материал, состоящий из каких-либо различных частей. Достаточно известно определение, согласно которому: композиты – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов [1]. При этом предполагается, что компоненты, входящие в состав композита, должны быть хорошо совместимыми и не растворяться или иным способом поглощать друг друга.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) относятся к композитам, поскольку кроме основного компонента (полимера) в них присутствуют различные наполнители, красители и др. Такие ПКМ нашли широкое применение в разных областях техники, так как открывается возможность снижения металлоемкости изделий и повышении прочностных характеристик конструкций. Применение современных технологий и гибкость процесса позволили изготавливать ПКМ с заранее известными характеристиками и свойствами, которые устанавливаются на этапе написания технического задания и адаптируются под условия и среду их применения.

Нормативная база по механическим испытаниям полимерных композиционных материалов

Современная тенденция к поиску новых и инновационных коррозионностойких материалов способных заменить традиционные материалы и увеличить ресурс работы строительных конструкций или деталей машин, самолетов и прочего транспорта, привело к появлению множества вариантов. Одним из таких вариантов является ПКМ, отличающиеся прочностью, малым весом, технологичностью,

невосприимчивостью к агрессивным эксплуатационным средам и долговечностью.

Уникальные свойства сделали ПКМ одним из перспективных материалов для внедрения в разные отрасли, однако для внедрения необходимо наличие достаточной нормативной базы и утвержденных методик проведения испытаний достаточных для подтверждения характеристик материала в области надежности и долговечности. Например, при внедрении материалов в авиастроение, необходима паспортизация, включающая в себя перечень стандартных испытаний на эксплуатационные воздействия и дополнительные испытания, которым будут подвергаться исключительно те конструкции и тех самолетов, для которых разрабатывается материал.

Одним из наиболее эффективных средств подтверждения высокого качества материала и его конкурентоспособности является сертификация продукции, т. е. проверка ее на соответствие стандарту, техническим условиям, иной нормативно-технической документации (НТД).

В настоящий момент регламентировать проверку и подтверждение характеристик ПКМ призваны методики испытаний и оценки, представленные в стандартах (ГОСТ, ОСТ, ASTM, ISO и других). Для оценки состояния в котором находится данная нормативная база стандартов, рассмотрим существующие отечественные и зарубежные стандарты, их полноту и отличие друг от друга.

Анализ отечественной нормативной базы, представленной государственными стандартами (ГОСТ) и отраслевыми документами (ОСТ), показал, что большинство из них являются модифицированными в отношении зарубежных стандартов ASTM (American Society for Testing and Materials), стандартов международной организации по стандартизации ISO, стандартов европейского союза EN, а также немецких промышленных стандартов DIN, подробнее описано в работе [2]. Модифицирование

отечественных стандартов заключается в различие геометрических размеров, подготавливаемых для исследования и испытания образцов, а также более широким диапазоном условий проведения исследований и испытаний.

На сегодняшний момент для регламентирования перечня показателей состава и свойств ПКМ используется ГОСТ 32588-2013 [3], разработанный объединением юридических лиц «Союз производителей композитов» совместно с Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), который устанавливает номенклатуру показателей. Также существует ГОСТ Р 54072-2010 [4] регламентирующий номенклатуру показателей на изделия космической техники.

Согласно ГОСТ 32588-2013 номенклатура показателей ПКМ включает 28 механических показателей, 16 физико-химических показателей, 3 показателя стойкости к внешним воздействиям, 2 показателя надежности и 2 показателя дизайна. ГОСТ Р 54072-2010 включает 23 механических показателей, 17 физико-химических показателей, 1 показатель надежности, 2 показателя дизайна и 1 технологический показатель.

По степени обязательности показателя по ГОСТ 32588-2013 выделяется 11 механических показателей и 4 физико-химических показателя. По ГОСТ Р 54072-2010 степень обязательности показателя подразумевает 12 механических показателей и 2 физико-химических показателя. Поскольку ГОСТ Р 54072-2010 распространяется на узкую сферу применения ПКМ, далее ограничимся рассмотрением ГОСТ 32588-2013.

В таблице 1 представлены 11 механических показателей с наивысшей степенью обязательности по ГОСТ 32588-2013. Данные

показатели необходимы для проектирования деталей и конструкций, работающих при статических силовых нагрузках.

Таблица 1

Номенклатура механических показателей ПКМ с наивысшей степенью обязательности согласно ГОСТ 32588-2013 [3]

Наименование показателя	Стандарт на испытание
1.1 Предел прочности (разрушающее напряжение) при растяжении в направлении оси армирования (ось 1)	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.603
1.2 Предел прочности (разрушающее напряжение) в направлении, перпендикулярном к оси армирования (ось 2)	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.603
1.3 Предел прочности (разрушающее напряжение) при сжатии в направлении оси армирования	ГОСТ 4651 ГОСТ 25.602
1.4 Предел прочности (разрушающее напряжение) при сжатии в направлении, перпендикулярном к оси армирования	ГОСТ 4651 ГОСТ 25.602
1.7 Относительное удлинение при разрушении в направлении оси армирования	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.602
1.8 Относительное удлинение при разрушении в направлении, перпендикулярном к армированию	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.602
1.9 Модуль упругости при растяжении в направлении оси армирования	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.603
1.10 Модуль упругости при растяжении в направлении, перпендикулярном к армированию	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.603
1.13 Коэффициент Пуассона в плоскости 12 при растяжении в направлении оси армирования	ГОСТ 32656 ГОСТ 25.601 ГОСТ 25.602
1.15 Предел прочности при сдвиге в плоскости 12	ГОСТ 32658
1.16 Модуль сдвига в плоскости 12	ГОСТ 32658

Из таблицы 1 видно, что наиболее актуальными и применяемыми на практике являются испытания ПКМ на растяжение, сжатие, сдвиг и изгиб.

Далее рассмотрим более подробно данные испытания, а также имеющийся опыт их проведения.

Опыт проведения механических испытаний полимерных композиционных материалов

Как уже выше было отмечено наиболее актуальными и применяемыми на практике являются испытания ПКМ на растяжение, сжатие, сдвиг и изгиб.

Испытания на растяжение

Метод испытания ПКМ на растяжение регламентируется отечественными стандартами, такими как: ГОСТ 25.601-80 [5], ГОСТ 25.603-82 [6], а также ГОСТ 32656-2017 [7] – включает в себя модифицированные основные нормативные положения международного стандарта ISO 527-4:1997.

Данные стандарты предполагают проведение испытаний на растяжение плоских образцов прямоугольной формы (за исключением ГОСТ 25.603-82) со слоями армирования, ориентированными параллельно направлению растяжения, а также образцов в виде лопаток.

При практическом использовании данных ГОСТ выявлен существенный недостаток заключающийся в строгом регламентировании размеров испытываемых образцов. Ограничению размеров способствует ряд проблем, так, например испытание образцов ПКМ с толщиной выше 10 мм, вырезаемых из изделий, по данным ГОСТам невозможно. Также невозможно уменьшить толщину образца, поскольку при фрезеровки будет нарушена целостность слоя армирования и как следствие получаемые при испытании значения будут отличаться от действительных.

Также на практике выявлена зависимость получаемых при испытании значений от толщины испытываемых образцов. Выявлено, что при увеличении толщины испытываемого образца увеличиваются значение

определяемого параметра. Так, например при определении предела прочности при растяжении (по ГОСТ 32656-2017, ссылает на ГОСТ 11262-2017 [8]) образцов ПКМ увеличение ширины образца приводит к увеличению значения на 20–30 %, что парадоксально, поскольку, предел прочности определяется как отношение максимальной растягивающей нагрузки к площади сечения образца в рабочей области. Зависимость выявлена при объеме выборки равной пяти.

Объяснением получаемой зависимости может служить наличие макро- и микродефектов внутри испытываемых образцов. Данные дефекты могут образовываться при производстве изделий (прессовании, литье под давлением, экструзии, пултрузии).

На рисунке 1 представлены фотографии образцов ПКМ с разной шириной и толщиной 16 мм, армирующие волокна ориентированы в одном направлении, образца вырезаны из одного изделия. Форма и размеры образцов регламентированы нормативной документацией на материал.

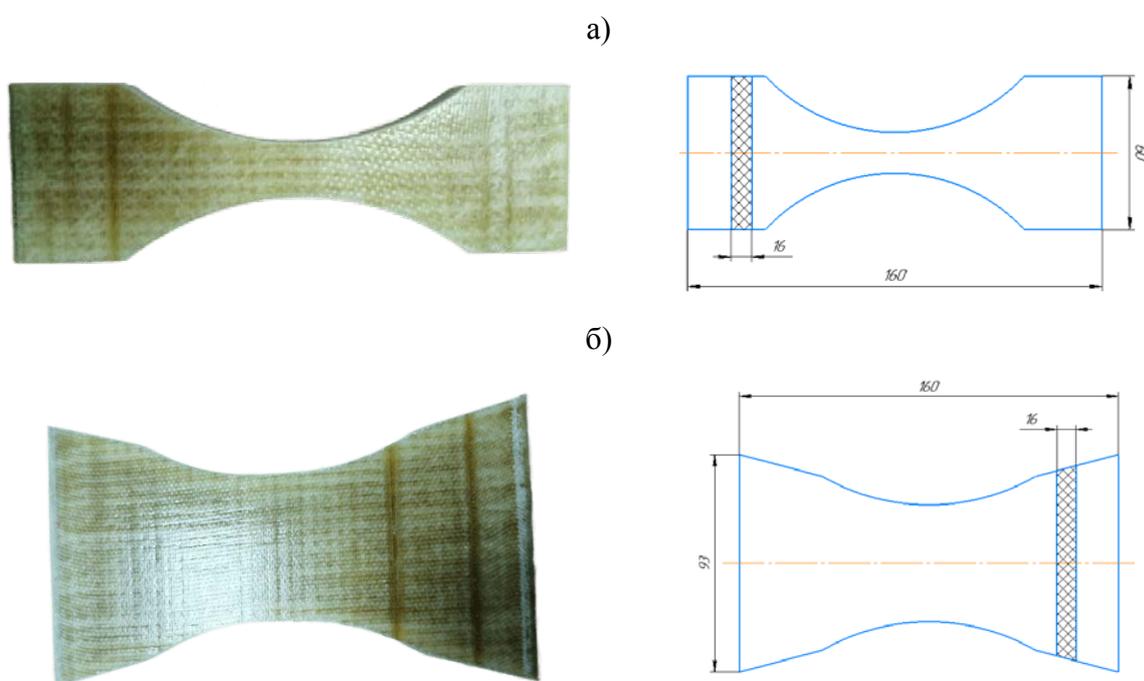


Рис. 1 – Испытуемые образцы: а) тип 1; б) тип 2

Испытания на сжатие

Метод испытания ПКМ на сжатие регламентируется отечественными стандартами, такими как: ГОСТ 4651-2014 [9] и ГОСТ 25.602-80 [10]. Поскольку ГОСТ 4651-2014 распространяется на пластмассы, далее его не рассматриваем, ограничимся ГОСТ 25.602-80.

ГОСТ 25.602-80 распространяется на полимерные композиционные материалы, армированные непрерывными высокомодульными углеродными, борными, органическими и другими волокнами, структура которых симметрична относительно их срединной плоскости, и устанавливает метод испытания этих материалов на сжатие при нормальной (20 °С), повышенной (до 180 °С) и пониженной (-60 °С) температурах [10].

Согласно данному стандарту, испытание для однонаправленных композиционных материалов проводится на образцах прямоугольной формы с закрепленными по концам накладками. Как показывает практика проведения такого рода испытаний, основной проблемой является обеспечение прочности скрепления накладок с образцами. Особенно данная проблема актуальна при использовании универсальной оснастки, установленной на усыпительной машине. Также не маловажным фактором является испытываемый материал, например, при испытании углепластиков происходит разрушение образцов в захватах, поскольку данного рода материал достаточно хрупок.

Наиболее предпочтительным способом испытаний будет передача сжимающей нагрузки непосредственно на торцевую поверхность образца. Однако, предъявляются особые условия к подготовке образцов – торцы должны иметь взаимную параллельность и перпендикулярность к вектору нагружающей силы.

На рисунке 2 представлена фотография образца ПКМ, установленного в специализированную оснастку, обеспечивающую

равномерность приложения нагрузки на образец. Данная оснастка обладает простотой конструкции и не требует дополнительного оснащения испытательной машины. Оснастка предполагает проведение испытаний по определению предела прочности при сжатии, модуля упругости при сжатии и коэффициента Пуассона.

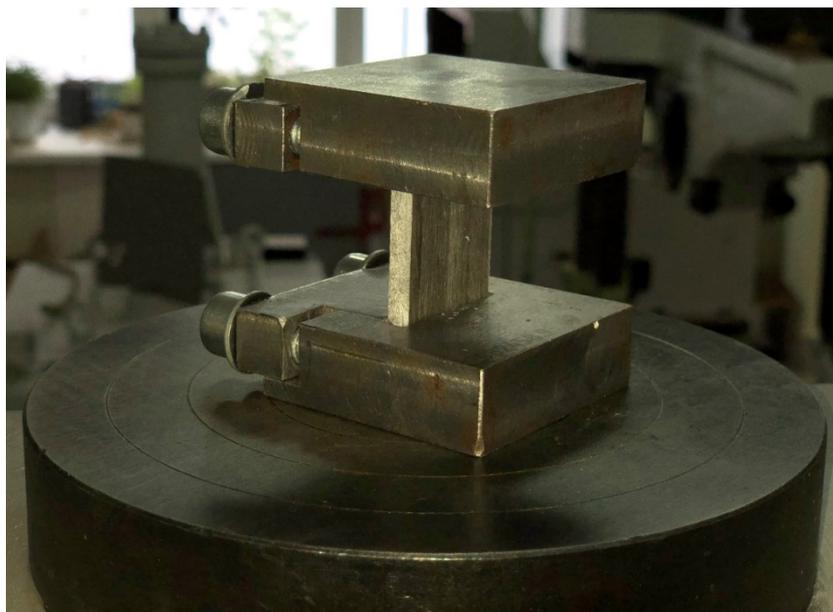


Рис. 2 – Образец ПКМ установленный в специализированную оснастку

Испытания на сдвиг

Метод испытания ПКМ на сдвиг регламентируется отечественным стандартом ГОСТ 32658-2014 [11]. Данный стандарт распространяется на многослойные полимерные композиты с термопластичной или термореактивной матрицей и с ориентацией армированного слоя под углом $\pm 45^\circ$ относительно оси образца, и устанавливает метод определения механических характеристик при сдвиге.

Метод предполагает испытание образцов ПКМ, вырезанных по осям координат под углом в 45° к направлению волокон. Применение данного типа образцов зачастую затруднено, поскольку конфигурация испытуемого готового изделия не позволяет вырезать образцы требуемой формы и

размера. Также данный метод не позволяет получить чистый сдвиг, особенно при испытании углепластиков с высокой жёсткостью.

Существуют другие методы проведения испытаний на сдвиг, например при трехточечном изгибе, при котором происходит межслойное разрушение при сдвиге. Испытание по своему характеру похоже на метод трехточечного нагружения, применяемый для определения свойств ПКМ при изгибе. Однако, для увеличения уровня напряжения при сдвиге по отношению к напряжению при изгибе в испытуемом образце установлено меньшее расстояние между опорами. Данный метод также обладает рядом недостатков, как и метод по ГОСТ 32658-2014.

Исходя из опыта проведения такого рода испытаний в будущих работах будет предложен новый подход проведения испытаний на сдвиг, обеспечивающий проведение испытаний при чистом сдвиге.

Испытания на изгиб

Метод испытания ПКМ на изгиб регламентируется отечественными стандартами, такими как: ГОСТ 4648-2014 [12] и ГОСТ 25.604-82 [13]. Поскольку ГОСТ 4648-2014 распространяется на пластмассы, далее его не рассматриваем, и ограничимся описанием области применения ГОСТ 25.604-82.

Рассматриваемый стандарт распространяется на полимерные композиционные материалы, армированные непрерывными высокомодульными углеродными, борными, органическими и другими волокнами, структура которых симметрична относительно их срединной плоскости, и устанавливает метод испытания этих материалов на изгиб при нормальной (20 °С), повышенной (до 180 °С) и пониженной (до минус 60 °С) температурах [13].

Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что современные полимерные композиционные материалы нашли широко применение в строительстве, ракетостроении, самолетостроении, кораблестроении и других отраслях. Существующая отечественная нормативная база стандартов охватывает достаточно большой спектр механических испытаний, однако не в полной мере соответствует современным армированным ПКМ и нуждается в переработки.

Основным отличием отечественных стандартов от зарубежных является различие геометрических размеров, подготавливаемых для исследования и испытания образцов, а также более широкого диапазона условий проведения испытаний. Большинство отечественных стандартов являются модифицированными по отношению зарубежных стандартов.

Представленный опыт проведения механических испытаний, может быть учтен в новых редакциях имеющихся стандартов или при разработке новых стандартов регламентирующих методы проведения механических испытаний ПКМ.

Литература

1. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие //Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2013. С. 118.
2. Адамов А.А., Лаптев М.Ю., Горшкова Е.Г. Анализ отечественной и зарубежной нормативной базы по механическим испытаниям полимерных композиционных материалов //Конструкции из композиционных материалов. 2012. № 3. С. 72–77.
3. ГОСТ 32588-2013. Композиты полимерные. Номенклатура показателей // М.: Стандартиформ. 2019. С. 8.

4. ГОСТ Р 54072-2010. Изделия космической техники. Материалы композиционные полимерные. Номенклатура показателей // М.: Стандартиформ. 2011. С. 8.

5. ГОСТ 25.601-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах (утвержден постановлением Госстандарта СССР от 27.08.1980 N 4448).

6. ГОСТ 25.603-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на растяжение кольцевых образцов при нормальной, повышенной и пониженной температурах (утвержден постановлением Госстандарта СССР от 25.10.1982 N 4061).

7. ГОСТ 32656-2017. Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение // М.: Стандартиформ. 2017. С. 33.

8. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение // М.: Стандартиформ. 2018. С. 20.

9. ГОСТ 4651-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие // М.: Стандартиформ. 2014. С. 16.

10. ГОСТ 25.602-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах (утвержден постановлением Госстандарта СССР от 27.08.1980 N 4449).

11. ГОСТ 32658-2014. Композиты полимерные. Определение механических характеристик при сдвиге в плоскости армирования методом испытания на растяжение под углом 45 град // М.: Стандартиформ. 2014. С. 12.

12. ГОСТ 4648-2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб // М.: Стандартиформ. – 2016. С. 20.

13. ГОСТ 25.604-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах (утвержден постановлением Госстандарта СССР от 22.10.1982 N 4035).

УДК 539.42

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЛОЕНИЯ ПКМ ПРИ ОТРЫВЕ

Д.В. Гриневич¹, к.т.н.; Н.О. Яковлев¹, к.т.н.;

О.А. Лашов¹, Е.А. Попкова¹

COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE CARBON FIBER REINFORCED POLYMER'S DELAMINATION BY OPENING

D.V. Grinevich¹, N.O. Yakovlev¹, O.A. Lashov¹, E.A. Popkova¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Представлено расчётно-экспериментальное исследование расслоения полимерного композиционного материала ВКУ-25/SYT-49S. Рассмотрено применение метода зоны когезии для моделирования отрыва слоев в двухконсольной балке. Представлено решение вопроса определения параметров модели: интерфейсной прочности, интерфейсной жесткости и размера зоны когезии. Полученная модель эффективно описывает процесс роста трещины в полимерных композиционных материалах при отрыве, результаты моделирования хорошо коррелируют с результатами проведенных экспериментов.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, метод конечных элементов, расслоение, отрыв

Annotation

A computational and experimental study of the delamination of the polymer composite material VKU-25/SYT-49S is presented. The application of the cohesion zone method for modeling the separation of layers in a two-cantilever beam is considered. A solution to the problem of determining the parameters of the model is presented: interface strength, interface stiffness, and the size of the cohesion zone. The resulting model effectively describes the process of crack growth in carbon fiber reinforced polymers during separation, the simulation results correlate well with the experimental results.

Keywords:

polymer matrix composite, finite element method, delamination, opening

Введение

Расслоение является одним из наиболее распространенных типов повреждений полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных волокнам, в силу их относительно слабой межслойной прочности. Причем расслоение может возникать в конструкции при изготовлении, транспортировке, монтаже или эксплуатации [1–3].

При оценке прочности слоистого ПКМ используют расчет напряжений в отдельных слоях [4], с последующим анализом напряженно-деформационного состояния слоя по выбранным критериям разрушения ПКМ [5]. Однако при этом не анализируется прогрессирующее межслойное повреждение конструкции из ПКМ, развитие трещин между слоями. На микроскопическом уровне росту межслойной трещины предшествует образование зоны повреждения перед вершиной трещины

[6]. Характер разрушения будет зависеть от реализуемой моды расслоения (рисунок 1) – наиболее опасная на отрыв (мода I), поперечный сдвиг (мода II), продольный сдвиг (мода III). При сложном нагружении тела реализуются не чистые моды, а смешанные. В расчетных комплексах данные моды представляются только как моды на отрыв и сдвиг [7].

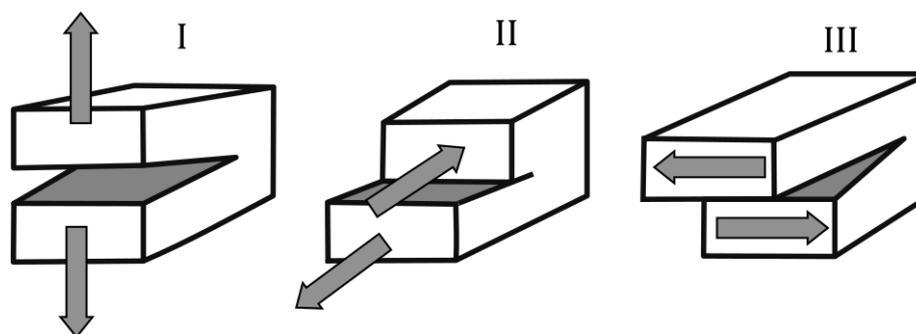


Рис. 1 – Моды разрушения слоистого материала:
I – отрыв, II – поперечный сдвиг, III – продольный сдвиг

Для исследования расслоения композитов и клеевых соединений можно использовать модель Леонова-Дагдейла, предложенную в 60-х годах XX века для описания трещин в телах [8–9]. Она была введена для моделирования различных нелинейных процессов без сингулярности напряжений на фронте существующей трещины и основывается на предположении, что между областью нарушенных связей (трещина) и ненарушенных (основной материал) имеется область ослабленных связей, также называемой зоной когезии (Cohesive Zone Model - CZM). Позже эта концепция была расширена: трещина может развиваться, несмотря на отсутствие существующего дефекта, для этого было введено правило возникновения трещины [10]. Модель эффективна, когда предполагаемый путь трещины известен заранее, по этой причине она хорошо подходит для моделирования межслойного разрушения ПКМ. При использовании модели зоны когезии нет необходимости принимать допущение о наличии малой предполагаемой трещины, модель может предсказать начало

расслоения и описать его развитие. Её можно применять в анализе больших сборок, состоящих из множества деталей, работающих в условиях сложного нагружения. В данной работе приведены результаты расчётно-экспериментального исследования расслоения материала углепластика на основе среднепрочного углеродного жгута SYT49S и эпоксидной матрицы ВСЭ-1212 в условиях отрыва.

Модель зоны когезии

Приведем основные положения модели зоны когезии. На рисунке 2, а представлено схематичное изображение зоны когезии (размером l_{cz}) между разрушенным и неразрушенным материалом при отрыве. На края тела действует нагрузка P . Зона когезии располагается в плоскости трещины за её вершиной. Напряжения σ в зоне меняются в зависимости от величины раскрытия δ . На берегах трещины напряжение равно нулю.

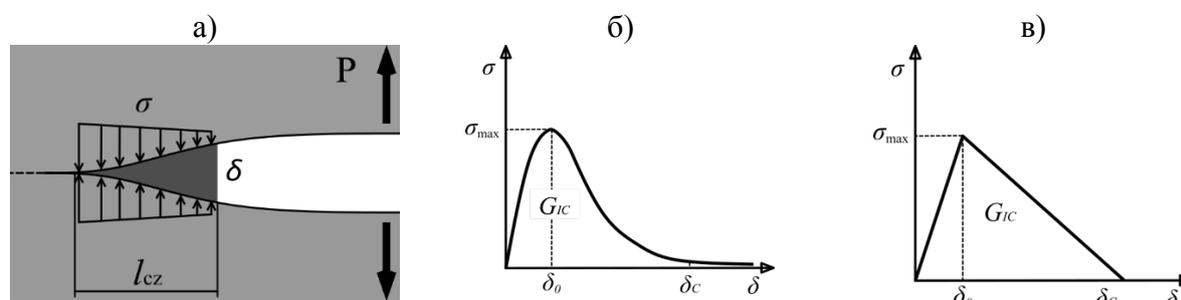


Рис. 2 – Зона ослабленных связей (когезии): а) схема, б) экспоненциальный закон деформирования когезионных связей, в) линейный

Существуют разные варианты описания изменения напряжения $\sigma(\delta)$. В современных программных комплексах реализованы два варианта с экспоненциальной и линейной функцией деформирования когезионного слоя [7].

Экспоненциальный закон был предложен в [11] на основании предположения о поверхностном потенциале, производная которого является функцией деформирования когезионного слоя (рисунок 2, б).

Линейный закон представляется в более простом виде, он состоит из двух участков – упругого и участка разупрочнения (рисунок 2, в). Если в физической модели предполагается начало расслоения при определённом уровне напряжения в слое, то в расчетной модели для получения численного решения слой предполагают упругим до достижения определённого критического расстояния δ_0 . Для этого задаются величиной интерфейсной жесткости K (interface stiffness [7]), определяющей наклон на линейном участке, для получения сходящегося решения. После превышения критической величины напряжения σ_{\max} , обозначаемой как «интерфейсная» прочность (interface strength [7]), ей соответствует раскрытие δ_0 , в когезионном слое накапливаются повреждаемость и напряжение уменьшается с последующим ростом деформации. При затрачивании критической величины энергии G_{IC} , связь между слоями разрывается. Работа разрушения равна интегралу напряжений, что соответствует площади под графиком кривой $\sigma(\delta)$:

$$G_{IC} = \int_0^{\delta_{\max}} \sigma(\delta) d\delta. \quad (1)$$

В случае если произойдет разгрузка до того момента, когда связь слоя полностью разорвётся, то слой всё равно останется повреждённым, его жёсткость уменьшится.

Предельным значением раскрытия обозначают δ_C , после этого значения межслоевые связи в модели будут разрушены полностью.

При использовании экспоненциальной функции работа разрушения на отрыв равна:

$$G_{IC} = e \cdot \sigma_{\max} \cdot \delta_C, \quad (2)$$

где константа $e = 2,71828$.

В случае линейной функции получим:

$$G_{IC} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{\max} \cdot \delta_c . \quad (3)$$

Величину интерфейсной жесткости K предлагается брать много больше величины жесткости тела в этом же направлении. В [12] выведена рекомендация по определению K следующим образом:

$$K = \frac{\alpha E_3}{h} , \quad (4)$$

где α – параметр много больше 1 ($\alpha \gg 1$), h – половина толщины образца.

Обычно жесткость полагают равной $K=10^6$ Н/мм³.

В случае линейного закона расслоения для предельной упругой деформации когезионного слоя будет справедливо выражение:

$$\delta_0 = \frac{\sigma_{\max}}{K} . \quad (5)$$

Так в программных комплексах закон расслоения задается через значения σ_{\max} , δ_c (обозначают $\sigma_{\max I}$ – для моды I, $\sigma_{\max II}$ – для моды II), δ_0 , δ_c (обозначают δ_{IC} – для моды I, δ_{IIC} – для моды II) [7].

Когезионный слой в программных комплексах может быть задан через специальный набор интерфейсных элементов или через контактное взаимодействие. Они задаются на границе предполагаемого разделения тел (между слоями композиционного материала, в месте клеевого соединения).

Возможны следующие способы:

1) контактное взаимодействие:

- через энергию (линейный закон) – $\sigma_{\max I}$, G_{IC} , $\sigma_{\max II}$, G_{IIC} (критическая энергия разрушения по II моде),

- через предельные перемещения (линейный закон) – $\sigma_{\max I}, \delta_{IC}, \sigma_{\max II}, \delta_{IIC},$

2) интерфейсные элементы,

- экспоненциальный закон – $\sigma_{\max}, \delta_{IC}, \delta_{IIC},$
- линейный – $\sigma_{\max I}, \delta_{IC}, \sigma_{\max II}, \delta_{IIC}, \alpha = \frac{\delta_0}{\delta_{IC}}, \beta,$

где β – весовой коэффициент вклада II моды в общий закон описания смешанной моды.

Контактное задание когезионной зоны является более простым. Оно применимо к автоматически создаваемым ПК контактными парам. При задании контактного взаимодействия допускается использование только связанного контакта (bonded). Алгоритм контактного взаимодействия должен быть только штрафным: либо метод штрафных функций, либо расширенный метод Лагранжа.

Создание интерфейсных элементов требует ручного задания между телами и конформной сетки на границе. Решение задачи с интерфейсными элементами демонстрирует лучшую сходимость задачи. Использование контакта значительно облегчено автоматическим поиском возможных пар взаимодействующих тел и отсутствием требований к качеству сетки на их границах. Однако при этом метод имеет худшую сходимость.

Экспериментальное исследование расслоения при отрыве

Как следует из описания модели зоны когезии основной величиной, характеризующей процесс расслоения, будет удельная энергия расслоения G_{IC} , определяемой экспериментально. Для этого существуют различные методы исследования, при отрыве чаще всего проводят испытания двухконсольной балки, согласно стандарту ASTM D5528 [13–16]. Схема испытания приведена на рисунке 3, а. Образец для испытаний

представляет собой расщепленную на конце на две части балку с начальной трещиной по центру длиной a_0 . Края балки через закреплённые петли (или приклеенные блоки) растягиваются. В процессе нагружения происходит постепенный отрыв одной части от другой, при этом с помощью датчика силы фиксируется прикладываемая нагрузка. В это же время происходит запись длины трещины, ее продвижение фиксируется камерой. Движение трещины неплавное, происходит рывками в зависимости от структуры образца. С этой точки зрения модель зоны когезии не учитывает динамические эффекты, оно дает плавное расслоение.

Образцы изготавливались со следующими параметрами: длина – 225 мм, ширина – 25 мм, толщина общая – 5 мм, толщина каждой части балки 2,5 мм. На рисунке 3, б приведена фотография образца во время испытаний с изогнутыми краями. Предел отношения накапливаемой упругой энергии изогнутых балок к малому приращению площади трещины и будет определять удельную энергию расслоения.

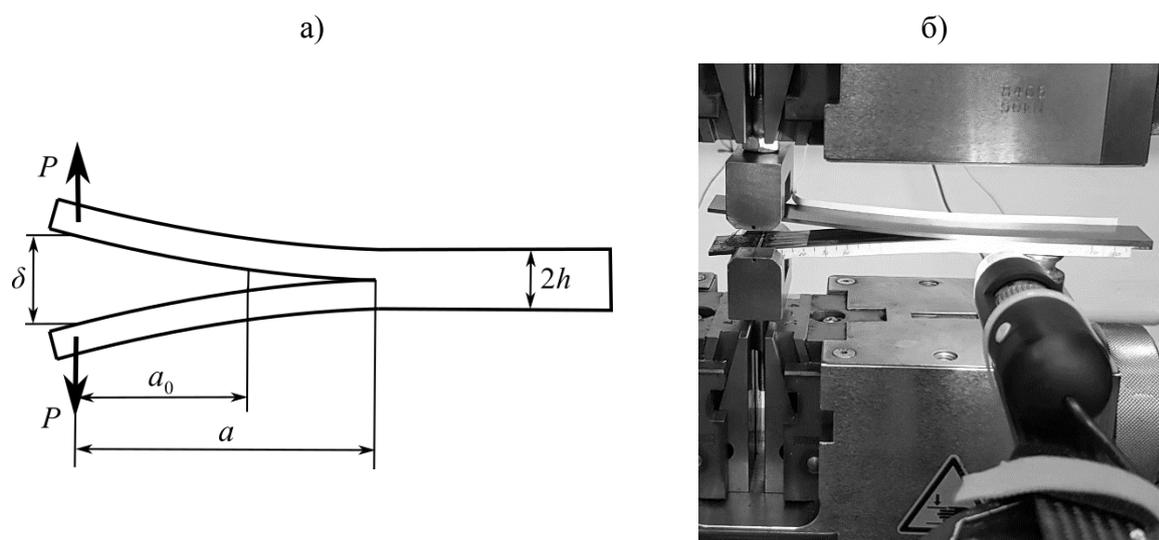


Рис. 3 – Испытание двухконсольной балки: а) схема нагружения образца, б) образец в испытательной машине

Существуют различные методы определения удельной энергии расслоения G_{IC} из экспериментальных данных:

а) по модифицированной балочной теории

$$G_{IC} = \frac{3P_c \delta}{2b(a + |\Delta|)}, \quad (6)$$

P_c – критическая нагрузка, δ – раскрытие трещины, b – ширина образца, a – длина трещины расслоения, $(a + |\Delta|)$ – скорректированная длина трещины ($|\Delta|$ – поправка к длине трещины [14]),

б) с поправкой податливости:

$$G_{IC} = \frac{nP_c \delta}{2ba}, \quad (7)$$

n – тангенс угла наклона линейной зависимости в логарифмических координатах $\log(C)$ – $\log(a)$, $C = \delta / P$ – податливость.

в) с модифицированной поправкой податливости:

$$G_{IC} = \frac{3P_c^2 C^{2/3}}{2A_1 b h}, \quad (8)$$

где A_1 – тангенс угла наклона линейной зависимости экспериментальных данных, приведенных в координатах (a/h) – $(C^{1/3})$.

В таблице 1 приведены значения удельной энергии расслоения G_{IC} , полученные разными методами для образцов из ПКМ на основе среднепрочного углеродного жгута SYT49S и эпоксидной матрицы ВСЭ-1212. Как видно из полученных данных метод (б) дает завышенное значение. Результаты для методов (а) и (в) близки.

Таблица 1

Экспериментальные данные ПКМ с SYT49S/ВСЭ-1212

	Метод		
	а	б	в
Удельная энергия расслоения G_{IC} , Дж/м ²	506	531	499

Моделирование расслоения на отрыв

Моделирование разрушения ПКМ на отрыв проводилось методом конечных элементов. Была построена модель балки, состоящая из двух частей (слоев). Размеры тел соответствуют средним размерам испытанных образцов. Материал слоев ортотропный, со следующими механическими свойствами: $E_1 = 141$ ГПа, $E_2 = E_3 = 8,6$ ГПа, $G_{12} = G_{13} = 3,5$ ГПа, $G_{23} = 5,1$ ГПа, $\nu_{12} = \nu_{23} = \nu_{13} = 0,3$. Главная ось наибольшей жесткости – X.

На рисунке 4, а приведена визуализация модели с граничными условиями в момент нагружения. Нижний край образца закреплен по поступательным направлениям. Верхний край закреплен по поступательным горизонтальным направлениям, вертикальное перемещение (по Y) задается константой. Между телами задана область начальной трещины (см. рисунок 4, б), где они не взаимодействуют друг с другом. Средняя длина начальной трещины по всем образцам составила $a_0 = 56,6$ мм. Далее от нее задается область когезии – или через интерфейсные элементы, или через контактное взаимодействие. Процесс решения нелинейный, итерационный, с учетом больших перемещений. Для сравнения с экспериментом записывались деформационные кривые. Для этого на каждой итерации решения фиксировалось значение приращения вертикального перемещения и соответствующее ей значение вертикальной проекции (по Y) реакции в нижнем закреплении. Важным условием получения адекватного и сходящегося решения является достаточное количество элементов, обеспечивающее гладкое распределение напряжений и деформаций у фронта расслоения в зоне когезии. На рисунке 4, б приведен пример распределения нормальных напряжений в слое элементов соседних с интерфейсными. У фронта расслоения наблюдается перепад напряжений.

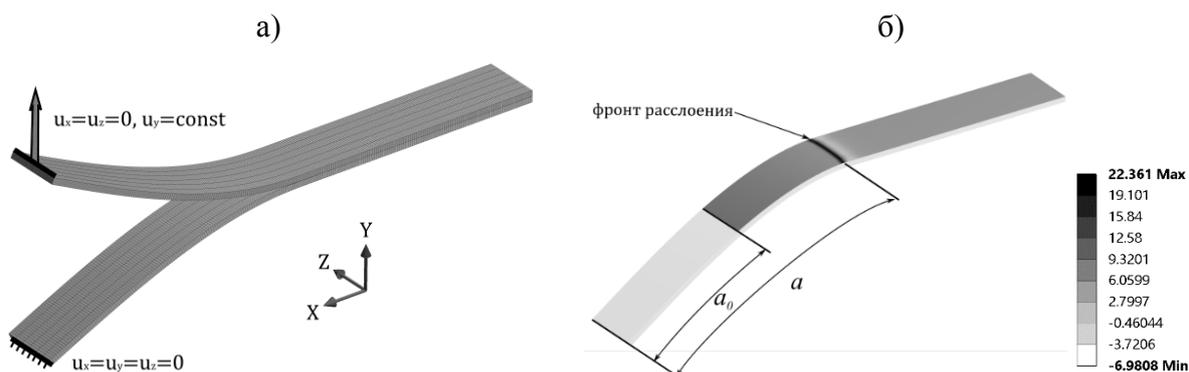


Рис. 4 – КЭ модель двухконсольной балки: а) визуализация с граничными условиями, б) нормальные напряжения в слое элементов соседних с интерфейсными (МПа)

На рисунке 5 приведены результаты моделирования расслоения при отрыве и сравнение с экспериментом. Экспериментальные данные даны для всех образцов и изображены маркерами (разного типа для каждого образца на рисунке 5, а и однотипные для всех образцов на рисунке 5, б). На рисунке 5, а даны расчетные деформационные кривые для линейных законов деформирования когезионных связей (при одинаковой величине G_{IC} , но с разными комбинациями значений $\sigma_{max I}$ и δ_{IC}). Как видно полученные расчетные деформационные кривые лежат по нижним экспериментальным значениям. По величине пиковой нагрузки расчетное значение (для интерфейсной прочности 60 МПа) отличается от средней экспериментальной 2,8 %. Далее разница становится больше и составляет примерно 14 % на протяжении всего процесса расслоения. Также при вычислительном эксперименте расслоение идет плавно, тогда как в реальности наблюдаются скачкообразное продвижение трещины, что является ограничением феноменологической модели, не учитывающей структуру материала, усредняющего его.

На рисунке 5, б приведен график роста трещины (расчетные кривые для разных $\sigma_{max I}$ и δ_{IC} накладываются друг на друга). В случае длины трещины – расчетные кривые лежат выше экспериментальных данных на

9 %. Расчетная скорость роста трещины получается больше определенной экспериментально средней скорости на 3 %.

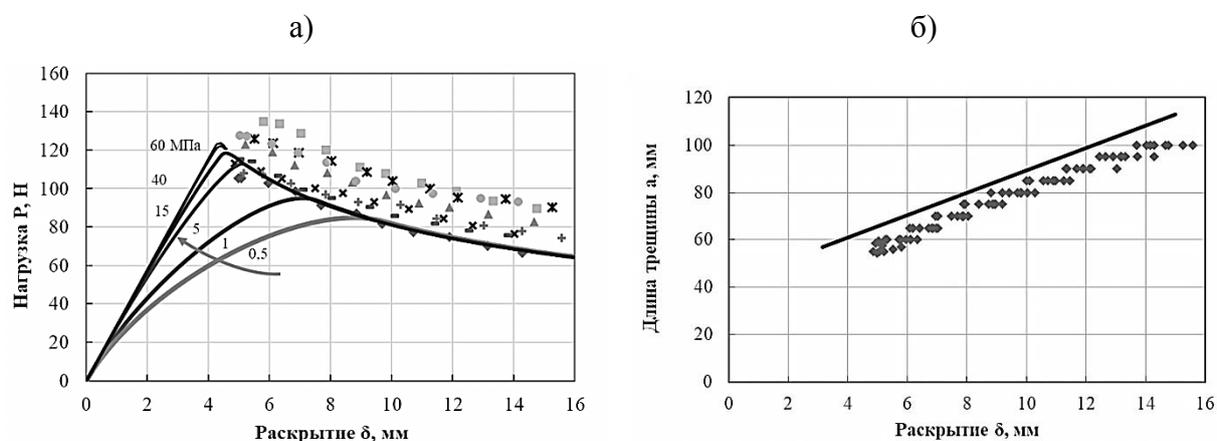


Рис. 5 – Данные эксперимента и расчёта: а) деформационные кривые, б) рост трещины

Стрелкой на рисунке 5, а показано изменение деформационных кривых при росте значения интерфейсной прочности в зоне когезии. В таблице 2 собраны соответствующие значения максимальной нагрузки

Таблица 2

Максимальная нагрузка для расчетов с разной интерфейсной прочностью в модели

Интерфейсная прочность σ_{max} , МПа	Максимальная нагрузка P , Н
0,5	84,8
1	94,9
5	112,9
7	114,2
15	118,4
40	122,2
60	123,7

Разница между значениями P , соответствующих интерфейсным прочностям 40 и 60 МПа, составляет около 1,2 %, то есть наблюдается сходимость к определенному значению. Разница нагрузок, соответствующих интерфейсной прочности 60 МПа и 15 МПа, составляет 4,4 % (то есть входит в 5 % отклонение), что будем считать границей сходимости решения.

Во время расслоения происходит распространение зоны когезии, в которой происходит рассеяние энергии. Для численных расчетов необходима высокая дискретизация по длине зоны когезии для точного определения нелинейного распределения напряжений. Для построения сетки и выбора характерного размера элемента важно заранее знать длину зоны когезии.

В литературных источниках предлагаются различные модели для оценки длины зоны когезии. В общем виде их можно записать формулой:

$$l_{cz} = M \cdot E \frac{G_c}{(\sigma_{\max})^2}. \quad (9)$$

В таблице 3 собраны варианты определения параметра М для случая плоского напряженного состояния. Значения представленные в порядке возрастания.

Таблица 3

Формулы оценки величины зоны когезии

Критерий	Параметр М	
	Формула	Значение
Хуэй	$\frac{2}{3\pi}$	0,212
Ирвин	$\frac{1}{\pi}$	0,318
Дагдейл, Баренблатт	$\frac{\pi}{8}$	0,393
Райс, Фальк	$\frac{9\pi}{32}$	0,884
Хиллерборг	1	1

Ирвин [17] оценил размер пластической зоны перед трещиной в вязком твердом теле, рассматривая зону в вершине трещины, в которой эквивалентное напряжение по Мизесу превышает предел текучести при растяжении. Дагдейл [9] оценил размер зоны текучести перед трещиной моды I в тонкой пластине из упруго-идеально пластичного материала, и

нагруженной растяжением, идеализировав пластическую область как узкую полосу, идущую перед вершиной трещины. Баренблатт [18] представил аналог оценки Дагдейла для идеально хрупких материалов. В работах Райса [19] и Фалька [20] дана оценка длины когезионной зоны из анализа скорости роста трещины. Хуэй [21] представил свою оценку длины когезионной зоны для мягких упругих тел. На рисунке 6 приведены в логарифмических координатах рассчитанные значения величины зоны когезии по разным критериям в зависимости от величины интерфейсной прочности для нашей задачи.

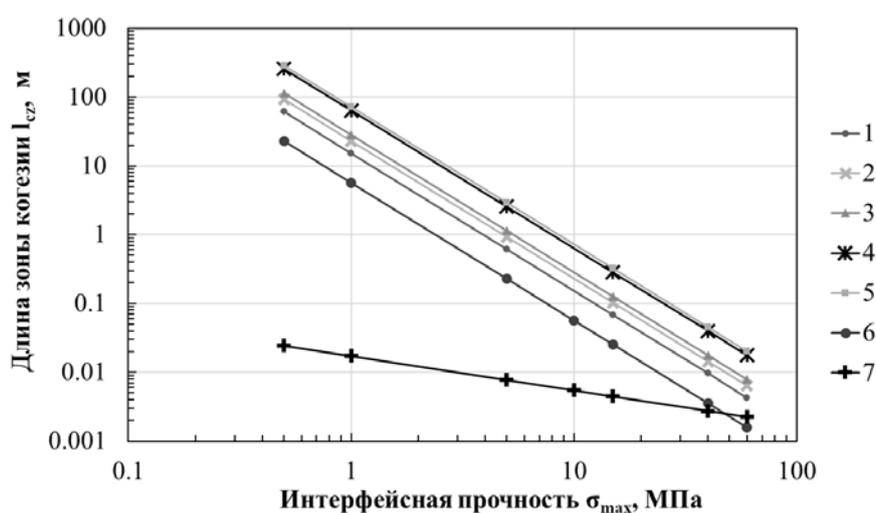


Рис. 6 – Длина зоны когезии по разным оценкам, 1 – Хуэй, 2 – Ирвин, 3 – Дагдейл, Баренбратт; 4 – Райс, Фальк; 5 – Хиллерборг; 6 – Кокс, Янг (ортотропный материал); 7 – Кокс, Янг (ортотропный, тонкие слои)

Для анализа роста трещин в ортотропных материалах были разработана модифицированная версия уравнения (9) [22, 23]:

$$l_{cz,ortho} = E_{equ} \frac{G_{IC}}{(\sigma_{max})^2}, \quad (10)$$

где E_{equ} – эквивалентный модуль для ортотропного материала, который определяется по уравнению:

$$\frac{1}{E_{equ}} = \sqrt{\frac{b_{11}b_{33}}{2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{b_{33}}{b_{11}}\right)^{1/2} + \frac{2b_{31} + b_{55}}{2b_{11}}}, \quad (11)$$

где b_{ij} – упругие константы Фойгта. Приведем полный их список: $b_{11} = 1/E_1$, $b_{12} = -\nu_{12}/E_1$, $b_{66} = 1/G_{12}$, $b_{22} = 1/E_2$, $b_{23} = -\nu_{12}/E_2$, $b_{55} = 1/G_{31}$, $b_{33} = 1/E_3$, $b_{31} = -\nu_{31}/E_3$, $b_{44} = 1/G_{23}$.

Как видно из графиков оценки № 1–№ 5 на рисунке 6 дают огромный размер зоны когезии для малых значений интерфейсной прочности (много больше геометрических размеров образца). В целом варьирование этих критериев незначительно. Оценка с корректировкой на учет ортотропии упругих свойств (№ 6) дает более низкие значения для длины зоны когезии. Оценки № 1–№ 5 разрабатывались в виде аналитических решений для полубесконечных тел [24], однако при расслоении ПКМ следует учитывать и малость толщины отдельных слоев. В [23] предложено аналитическое решение для длины зоны когезии для тонких слоистых материалов:

$$l_{cz,slender} = \left(E_{equ} \frac{G_{IC}}{(\sigma_{max})^2} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot h^{\frac{3}{4}}. \quad (12)$$

Линия для данной оценки обозначена № 7 на рисунке 6, б. Как видно она значительно отличается от прошлых оценок. Разница составляет несколько порядков.

Низкие значения для интерфейсной прочности приводят к большим значениям оценки зоны когезии (иногда значительно больше всей зоны расслоения исследуемого образца). Это приводит к отсутствию упругого участка работы зоны когезии, в ней сразу накапливается повреждения, что в итоге дает большую погрешность в оценке пиковой нагрузки образца, однако дает хорошую сходимость решения.

Количество элементов N_e , входящих в зону когезии, можно определить по отношению общей длины зоны когезии l_{cz} к характерному размеру одного элемента l_e в соответствующем направлении:

$$N_e = \frac{l_{cz}}{l_e}. \quad (10)$$

Общее количество элементов в модели влияет на размерность задачи и, соответственно, на требуемые для ее решения вычислительные ресурсы. При слишком малом количестве элементов, будет грубо описываться распределение напряжений и деформаций между интерфейсными элементами, разрушение будет реализовано неточно, модель не сможет отразить реальные свойства материала. Для получения адекватных численных результатов в зоне когезии необходимо некое минимальное количество элементов. В работах [25, 26] предполагаемый минимум определён в 10 элементов, в работе [20] применяли от 2 до 5 элементов, в [27] успешно применялось 3 элемента.

Проведем оценку количества элементов в зоне когезии в зависимости от параметров модели и характерного размера элемента вдоль направления расслоения. На рисунке 7 приведены графики в логарифмических координатах. Размер зоны когезии анализирует по оценке Кокса, Янга для ортотропных тонких оболочек.

Отметим на графике границы критериев параметров модели: пунктирная горизонтальная – граница в 3 элемента, сплошная горизонтальная – граница в 10 элементов, пунктирная вертикальная – интерфейсная прочность 15 МПа (давшая нам меньше 5 % разницы с конечном решением по максимальной нагрузке), сплошная вертикальная – интерфейсная прочность 40 МПа (показавшая нам примерно 1 % разницы с конечном решением по максимальной нагрузке). Как видно из графиков, на данном поле можно выделить участки соответствия модели для нашей задачи критериям – необходимое количество элементов в зоне когезии и

сходимость по максимальной нагрузке: темно-серое поле – удовлетворяет, светло-серое поле – удовлетворяет с определенными условиями, пустое – не удовлетворяет в полной мере. Варьируя размер элемента, можно оценить удовлетворение разным условиям и добиться оптимального соотношения параметров модели.

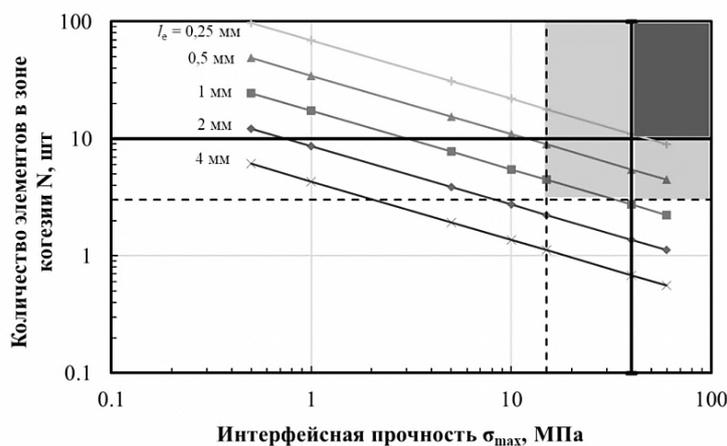


Рис. 7 – Количество элементов в зависимости от их размера входящих в зону когезии по оценке Кокса-Янга

Приведем результаты расчета напряженно-деформированного состояния образца, полученному в процессе расслоения при отрыве в момент раскрытия 7,5 мм. На рисунке 8 представлен график нормальных напряжений на элементах соседних с интерфейсными для модели с характерным размером элемента 1 мм. Представлены результаты для разной величины интерфейсной прочности. В углу графика показана фотография расщепления образца. У фронта трещины наблюдается перепад нормальных напряжений.

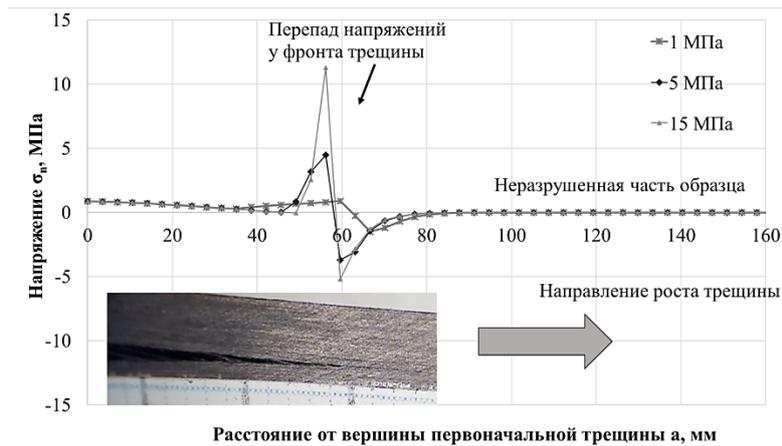


Рис. 8 – График нормальных напряжений в элементах соседних с интерфейсными (верхняя часть образца)

На рисунке 9, а изображены расчетные профили образца в разные моменты раскрытия трещины, демонстрирующие процесс отрыва.

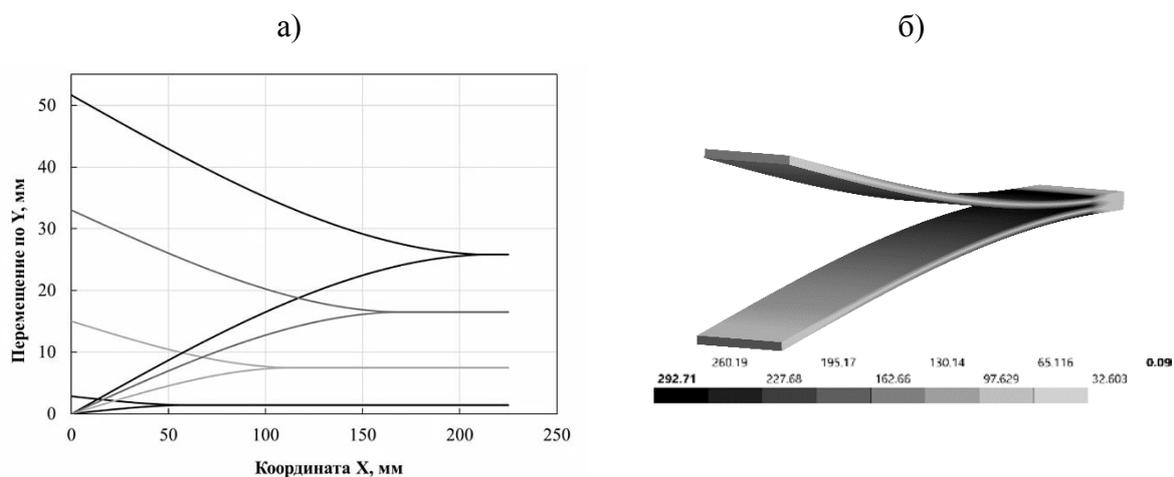


Рис. 9 – Результаты моделирования: а) расчетные профили образца во время раскрытия трещины, б) эквивалентные напряжения по Мизесу (МПа)

Во время раскрытия в частях образца возникает напряжения. Максимальные значения эквивалентных напряжений по Мизесу составляют 270 МПа в начальный момент трогания трещины, и достигают 293 МПа в процессе раскрытия на $\delta = 50$ мм (рисунок 9, б). Максимальные напряжения возникают во внешних слоях частей образца. Максимальные

эквивалентные деформации возникают у вершины трещины и составляют порядка 0,5 %.

Процесс расслоения моделируется плавным, не учитываются структурные эффекты, создающие скачкообразное развитие трещины.

Выводы

В работе представлено расчётно-экспериментальное исследование расслоения материала углепластика на основе среднепрочного углеродного жгута SYT49S и эпоксидной матрицы ВСЭ-1212 в условиях отрыва двухконсольной балки [28–32]. Расчетное исследование проводилось с помощью метода конечных элементов и с применением модели зоны когезии.

Можно сделать вывод, что модель зоны когезии позволяет эффективно описать разрушение слоистого материала при отрыве. В нашем исследовании разница между расчетной скоростью роста трещины и средней экспериментальной скоростью составила 3 %. По величине пиковой нагрузки расчетное значение (для интерфейсной прочности 60 МПа) разница составила 2,8 % со средней экспериментальной, но с увеличением разницы примерно до 14 % на протяжении дальнейшего процесса расслоения. При этом получено плавное расслоение, хотя в реальности наблюдаются скачкообразное продвижение трещины, что связано с ограничением феноменологической модели, не учитывающей структуру материала, усредняющего его.

При решении требуется настройка решателя и подбор параметров модели для получения адекватного, сходящегося решения. Основной характеристикой слоя когезии является величина удельной энергии расслоения, определяемая экспериментально. В расчетной модели необходимо задаться интерфейсной прочностью, интерфейсной жесткостью и предельной величиной раскрытия. Эти значения вместе

соответствуют удельной энергии расслоения, но возможны различные комбинации. Важно равновесие между получением сходящегося решения, количеством задействованных вычислительных ресурсов и точности решения. Это вопрос размерности задачи, который напрямую следует из условия достаточного количества элементов в зоне когезии. Для определения её размера существуют различные оценки. В случае слоистых ПКМ следует отметить оценку Кокса-Янга, так как она учитывает ортотропию материала и малость толщины деформированных слоев. От величины же интерфейсной прочности зависит характер работы слоя когезии. При малом её значении упругая часть работы слоя когезии будет или незначительной, или отсутствовать полностью. Её увеличение дает повышение значения критической величины нагрузки, значение которых имеют тенденцию сходиться к некоему значению. Задавшись критерием сходимости по критической нагрузке (например, границы сходимости в $\sim 5\%$ и в $\sim 1\%$) и количеству элементов в зоне когезии (например, от 3 до 10 элементов), можно получить критерии для определения характерного размера элемента, что позволит получить адекватное, сходящееся решение. Характеристики интерфейсной прочности, интерфейсной жесткости и предельной величиной раскрытия являются расчетными характеристиками, однако возможно следует связать их с физическими свойствами.

Литература

1. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334. DOI: 10.31857/S0869587320040052.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные

материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.

4. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Лашов О.А., Подживотов Н.Ю., Качан Д.В. Расчет напряжений в слоистом материале // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). С. 93–106. URL: <http://www.viam-works.ru>.

5. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 92–111. URL: <http://www.viam-works.ru>.

6. Работнов Ю.Н. Введение в механику разрушения. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 80 с.

7. ANSYS Inc., Theory Reference for the Mechanical APDL and Mechanical Applications. Ansys®, Inc.: Houston, TX, USA, 2021. 1226 p.

8. Леонов М.Я. Элементы теории хрупкого разрушения. Прикладная механика и техническая физика. 1961. № 3. С. 85–92.

9. Dugdale D. Yielding of steel sheets containing slits // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1960. No. 391, pp.100–104.

10. Hillerborg, A., Modeer, M., Petersson, P.E., Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements // Cement and Concrete Research. 1976. No. 6, pp. 773–782.

11. Xu X-P, Needleman A. Numerical simulations of fast crack growth in brittle solids // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1994, Vol. 42, pp. 1397–1434.

12. Turon A., Dávila C.G., Camanho P.P., Costa J. An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models // Engineering Fracture Mechanics. 2007. No. 74, pp. 1665–1682.

13. Яковлев Н.О., Луценко А.Н., Артемьева И.В. Методы определения межслоевой трещиностойкости слоистых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 10. С. 57–64.

14. Крылов В.Д., Яковлев Н.О., Курганова Ю.А., Лашов О.А. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1(40). С. 79–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-79-85

15. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Лашов О.А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.

16. Шершак П.В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 2. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-77-88.

17. Irwin G.R. Plastic zone near a crack and fracture toughness // In Proceedings of the Seventh Sagamore Ordnance Materials Conference. New York: Syracuse University. 1960. Vol. IV, pp. 63–78.

18. Barenblatt G. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture // Advances in Applied Mechanics. 1962. No. 7, pp. 55–129.

19. Rice J.R. The mechanics of earthquake rupture // Physics of the Earth's Interior. 1980. Vol.78. pp. 555–649.

20. Falk M.L., Needleman A., Rice J.R. A critical evaluation of cohesive zone models of dynamic fracture // Journal de Physique. 2001. No. IV, pp. 543–550.

21. Hui C.Y., Jagota A., Bennison S.J., Londono J.D. Crack blunting and the strength of soft elastic solids // Proceedings of the Royal Society of London. 2003. Vol. 459, pp. 1489–1516.

22. Yang Q.D., Cox B.N., Nalla R.K., Ritchie R.O. Fracture length scales in human cortical bone: The necessity of nonlinear fracture models // *Biomaterials*. 2006. No. 27, pp. 2095–2113.

23. Cox B, Yang Q. Cohesive Models for damage evolution in laminated composites // *International Journal of Fracture*. 2005. No. 133, pp. 107–137.

24. Harper P. W., Sun L., Hallett S. R. A study on the influence of cohesive zone interface element strength parameters on mixed mode behaviour // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012. 43. № 4. С. 722–734.

25. Moes N., Belytschko T., Extended finite element method for cohesive crack growth // *Engineering Fracture Mechanics*. 2002. No. 69, pp. 813–833.

26. Carpinteri A., Cornetti P., Barpi F., Valente S. Cohesive crack model description of ductile to brittle size-scale transition: dimensional analysis vs. renormalization group theory // *Engineering Fracture Mechanics*. 2003. No. 70, pp. 1809–1939.

27. Davila C.G., Camanho P.P., de Moura M.F.S.F. Mixed-Mode decohesion elements for analyses of progressive delamination // *Proceedings of the 19th Applied Aerodynamics Conference, Seattle, Wasington*. 2001. Vol. 1, pp.1486–1490.

28. Лавров А.В., Ерасов В.С., Подживотов Н.Ю., Автаев В.В. Оптимизация структуры гибридных композиционных материалов авиационного назначения // *Труды ВИАМ*. 2016. № 11 (47). С. 7. DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-11-7-7

29. Яковлев, Н.О. Критерии повреждаемости для прогнозирования остаточной усталостной долговечности ПКМ / Н. О. Яковлев, А. Н. Давыденко, А. Д. Монахов // *Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов : Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат", Москва, 25 марта 2022*

года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 2022.

30. Патент № 2470047 С2 Российская Федерация, МПК С08L 63/00, С08К 13/00, С08L 67/02. Связующее для препрегов и способ его получения: № 2011109868/05: заявл. 04.05.2011 : опубл. 20.12.2012 / Г.И. Шокин, Р.Р. Ямаев, П.В. Шершак [и др.]; заявитель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России).

31. Метод оценки и факторы, влияющие на качество склеивания обшивки с сотовым наполнителем в конструкциях пола и интерьера воздушных судов / Шершак П.В., Яковлев Н.О., Шокин Г.И. [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2(59). С. 81–88. DOI 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88

32. Шершак П.В., Левин В.М., Косарев В.А. Исследование процесса разрушения образцов углепластика с диагностированием микроструктурных повреждений средствами акустической микроскопии / [и др.] // Физика и механика материалов. 2021. Т. 47. № 3. С. 514–526. DOI 10.18149/MPM.4732021_12.

УДК 691.175

РАЗРАБОТКА ОГНЕЙСТОЙКОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Л.Н. Шафигуллин¹, к.т.н.; Н.В. Романова¹, к.т.н.; М.М. Ганиев¹, д.т.н.;

А.Т. Габдрахманов², к.т.н.; Г.Р. Шафигуллина¹

Shafigullin Lenar Nurgaleevich, Romanova Natalia Vladimirovna,
Ganiev Mahmut Maskhutovich, Gabdrakhmanov Azat Talgatovich,
Shafigullina Gulnaz Robertovna

misharin_82@mail.ru, romnata@yandex.ru, ganiew2@rambler.ru,
veyron000@mail.ru, krit8181@mail.ru,

¹ФГАОУ ВО Набережночелнинский институт КФУ

²ООО «АЛИПЛАЗ»

Аннотация

В настоящей работе разработаны огнестойкие полиэтиленовые композиционные материалы на основе линейного полиэтилена низкой плотности и эффективной антипиреновой смеси, включающей полифосфат аммония, меламин, борат цинка с добавкой фторполимера. Данные полиэтиленовые материалы рекомендованы в качестве перспективных огнестойких полимерных материалов для ротоформования.

Ключевые слова:

огнестойкая полиэтиленовая композиция, антипирены, синергизм

Annotation

In this work, composites based on small-sized linear polyethylene and a mixture of ammonium polyphosphate, melamine, zinc borate with the addition

of a fluoropolymer, which have estimated flammability and are recommended as promising fire-resistant polymer materials for rotational molding, are fabricated.

Keywords:

flame retardant polyethylene composition, flame retardants, synergism

Реферат

Разработаны полиэтиленовые композиционные системы на основе линейного полиэтилена низкой плотности путем подбора компонентов вспучивающейся системы и проявления ими синергетического эффекта при контакте композиции с фронтом пламени. Основной огнезащитный эффект достигается в результате превращения антипирена в высокопористый теплоизолирующий слой. Методом ТГА установлено, что процесс сопровождается интенсивным газовыделением негорючих низкомолекулярных соединений, усиливающих вспенивание и тем самым вызывающих снижение коэффициента теплопередачи. Изготовлена опытно-промышленная партия однослойных полимерных колодцев для телекоммуникаций из огнестойкой полиэтиленовой композиции, проходящая испытания в реальных условиях эксплуатации.

Вводная часть

В настоящее время требования к материалам, применяемым в конструкциях транспортных средств, а также в промышленном и гражданском строительстве существенно ужесточаются. В частности, эти требования отражены в правилах европейской экономической комиссии ООН № 118 («Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения и/или бензо- или маслоотталкивающих свойств материалов, используемых в конструкции механических транспортных средств определенных категорий»). Строительные материалы должны соответствовать Федеральному закону «Технический регламент о

требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 N 123-ФЗ (Статья 134. Требования пожарной безопасности к применению строительных материалов в зданиях и сооружениях). Полиэтилен (ПЭ) относится к группе горючих (сгораемых) материалов ГОСТ 12.1.004. с температурой воспламенения не менее 280 °С. С 1 января 2018 года вступил в силу Указ Президента Российской Федерации № 2 от 01.01.2018 года «Об утверждении Основ государственной политики Российской Федерации в области пожарной безопасности на период до 2030 года». В данном документе определены приоритетные направления государственной политики Российской Федерации в области пожарной безопасности на ближайшее десятилетие и механизмы ее реализации, среди которых отдельным пунктом обозначено осуществление научных исследований и разработок, направленных на достижение целей и задач [1–4].

В связи с ростом потребления изделий из полиолефинов в мире актуальной задачей является разработка технологических решений по созданию огнестойких композиций на основе линейного полиэтилена низкой плотности путем введения ангипиренов с заданным комплексом структурных, морфологических и физико-химических характеристик.

В настоящее время эффективным методом снижения горючести полимерных материалов является применение огнегасящих добавок – антипиренов. Однако большинство из них в процессе горения образуют токсические вещества, наносящие вред человеку и окружающей среде. В связи с этим актуальной является проблема понижения горючести высокомолекулярных соединений эффективными и экологически чистыми системами - антипиренами. При этом важным является отказ от широко применяемых, но токсически небезопасных галогенсодержащих соединений, окислов сурьмы и т. д [1].

Основным способом производства полимерных емкостей из линейного полиэтилена является ротационное формование. Ротационное

формование занимает важное место среди основных методов переработки полимерных материалов. Причем в последнее десятилетие получен ряд значительных технологических преимуществ данного метода формования. Бурно развивается промышленность ротационного формования, появляется высокопроизводительное оборудование, новые коммерческие марки и композиции полимерных материалов для ротационного формования, открываются новые важные сферы рынка. При ротационном формовании чаще всего применяются порошкообразные полимерные материалы. Возможно применение гранул или жидких веществ [5].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследования влияния антипиренов на физико-механические и термические свойства линейного полиэтилена, применяемых для изготовления изделий ротационным формованием для автомобилестроения и строительства.

Материалы и методы исследований

В качестве компонентов полимерного состава использовали: полиэтилен низкого давления марки LLDPE UR-644 для ротационного формования от корейского производителя Lotte [6]; технический углерод П-803 (поставщик ООО ПКФ «ЭКОПОЛЬЗА», РФ) [7].

Для решения задач по повышению огнестойкости полимерных изделий провели патентный поиск и анализ доступных литературных источников. В качестве антипиренов для полимерного состава использовали: меламин (производства КНР, поставщик ООО «ПС Аквилон», РФ); полифосфат аммония AQL APP201 YQ (поставщик ООО «ПС Аквилон», РФ); хлорпарафин ХП-66 Т (поставщик ООО «ПС Аквилон», РФ); борат цинка AQL-ZB (поставщик ООО «ПС Аквилон», РФ); политетрафторпропилен (поставщик ООО «Эй Пи Си Групп», РФ) [8].

Изготовление полимерных огнестойких составов из линейного полиэтилена производилось на технологическом оборудовании ООО «Пласт Инжиниринг» [9]: дробильный аппарат (мельница) модель NF – 620; миксер SHR – 300; ротоформовочная машина CS – 3500; электронные платформенные весы Штрих МП 150-20.50АГ1.

Подготовку полимерных композиций выполняли в следующей последовательности: 1. Взвешивание компонентов на промышленных весах электронных платформенных Штрих МП 150-20.50АГ1; 2. Измельчение исходных компонентов полимерной смеси на мельнице NF – 620. Размер фракции от 0,1 до 0,5 мм. 3. Смешивание компонентов полимерной композиции в миксере SHR – 300. 4. Изготовление изделий методом ротационного формования на ротоформовочной машине CS – 3500.

Экспериментальным путем подобраны оптимальные режимы переработки: 1-ая начальная скорость вращения в печи – 3,7 об/мин; первичная вторичная скорость вращения в печи – 3,0 об/мин; конечная первичная скорость вращения в печи – 3,7 об/мин; конечная вторичная скорость вращения в печи – 3,7 об/мин; время вращения по часовой стрелке – 3 мин; время вращения против по часовой стрелке – 3 мин; время формования – 43 мин; температура формования – 260 °С.

Проводили оценку испытуемых образцов по следующим показателям: стойкость к горению по ГОСТ 28157-89 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» по методу Б [10]; оценка термических показателей по ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011) и ГОСТ 29127-91 [11-13]; спектральный анализ по ГОСТ Р 57941-2017 [14]; определение огнеопасности (скорость горения) по ГОСТ 25076-81 [15].

Термограммы плавления фиксировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) теплового потока «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Термический анализ фиксировали с

помощью термоанализатора синхронного TG 209 F1 [16]. Термическое разложение проводили при нагревании от 30 °С до 550 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона по ГОСТ 29127 [11]. Определение огнеопасности (скорости горения) проводили по ГОСТ 25076-81 с помощью камеры для определения стойкости к горению модель UL94 [15].

Экспериментальная часть

Полиэтилен является одним из наиболее перспективных материалов с добавленной стоимостью при правильной модификации композиций на его основе. В связи с этим одной из важных задач является анализ марки полиэтилена, поскольку огнестойкость коррелирует с химической структурой, то есть типом и степенью разветвления и кристалличности, а также составом применяемой модифицирующей добавки.

Исследование процесса плавления образцов проводили с помощью метода ДСК. Исследуемый полиэтилен идентифицирован как линейный полиэтилен низкой плотностью с температурой плавления 126 ± 2 °С с характером плавления, отображенного на термограмме (рисунок 1) в виде несимметричного эндоэффекта с затягом в низкотемпературную область. Такой характер плавления могут иметь полиэтилены с линейным строением макромолекулы и длинноцепочечными ответвлениями, которые содержат альфаолефины, такие как гексен и выше.

Наиболее эффективными, с точки зрения обеспечения огнезащиты в твердой фазе и при тлении, являются азот-фосфорсодержащие антипирены, способные при нагревании разлагаться с образованием фосфорной кислоты. В результате этого понижается температура начала деструкции, увеличивается скорость образования легколетучих компонентов. Антипирены на основе фосфора являются наиболее распространенным, не содержащим галогенов, используемым для повышения огнестойкости полиэтилена.

В таблице 1 показаны результаты испытаний полиэтиленовых композиций на стойкость к горению. Образец ПЭ с добавкой 30 % полифосфата аммония (ПФА) в воздухе имеет свечеобразный характер горения, пламя распространяется сверху вниз. Пламя с добавкой ПФА более желтое и коптящее, видны сажистые языки в пламени. На основании визуальных наблюдений можно сказать, что добавка ПФА приводит к сильному образованию сажи в пламени. Увеличение светимости пламени образцов с ПФА обусловлено образованием сажи в пламени. Вероятнее всего происходит ингибирование процесса термического разложения ПЭ добавкой ПФА в конденсированной фазе, что и приводит к образованию более тяжелых соединений, которые хуже разлагаются вблизи поверхности образцов и легко образуют сажистые соединения в зоне конечных продуктов.

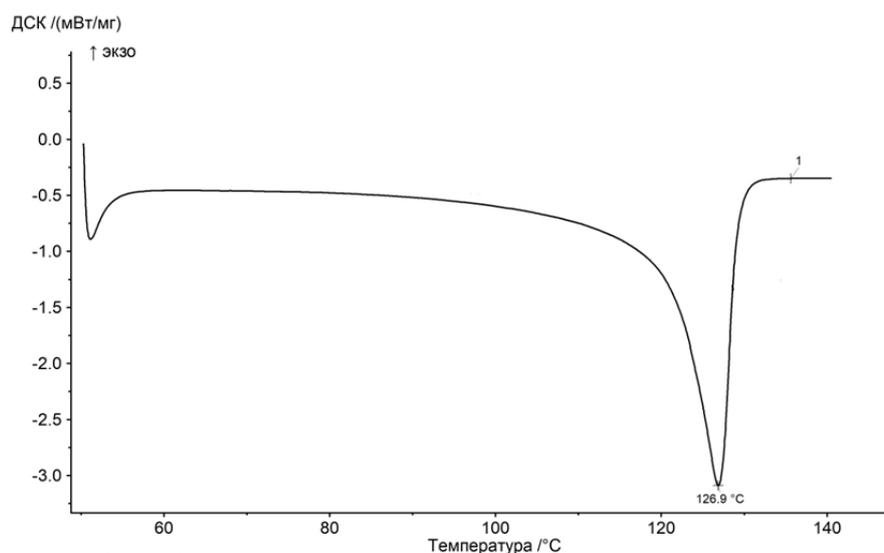


Рис. 1 – ДСК-кривая исследуемого ЛНЭП для ротоформования

Таблица 1

Результаты испытаний полиэтиленовых композиций на стойкость к горению

Состав	Фотографии горения	Характер горения
ПЭ – 100 масс.ч.		Интенсивное плавление и каплепадение, полное сгорание с большим количеством белого дыма
ПЭ (100 масс.ч.)+ПФА (30 масс.ч.)		Интенсивное плавление и каплепадение, полное сгорание с большим количеством желтого и коптящего дыма, с зоной карбонизации, слегка вспучивается
ПЭ (100 масс.ч.) +ПФА 30 (масс.ч.)+ХП (1 масс.ч)		Интенсивное плавление и интенсивное течение материала, полное сгорание с большим количеством желтого и коптящего дыма
ПЭ (100 масс.ч.) +ПФА (20 масс.ч.)+М (7 масс.ч.)+БЦ (3,5 масс.ч)		Малое желтое пламя, образец плавится постепенно. Каплепадение. Дым отсутствует.
ПЭ (100 масс.ч.) +ПФА (20 масс.ч.)+М (7 масс.ч.)+БЦ (3,5 масс.ч) с ПТФП		Пламя затухает через 3–5 секунд, а затем снова загорается и затухает, маленькое желтое пламя, не плавится и нет каплепадения

При рецептуростроении композитов использован системный подход, в соответствии с которым в состав антипирена включены компоненты, отвечающие за разные конкретные свойства [19–20]. Меламин (М) – уникальный материал, содержащий 67 мас. % азота и обладающий превосходной термостойкостью, который комбинировали с соединениями фосфора таким как ПФА. Исследования показали, что время горения композита полиэтилена с полифосфатом аммония и меламином (ПЭ+ПФА+М) медленнее, чем у чистого ПЭ, то есть скорость горения снижается и происходит в течение более длительного времени (таблица 1). При добавлении к этой системе бората цинка (БЦ) в количестве не менее 3,5 масс. ч. снижается дымообразование.

Воспламенение полимера связано с его термическим разложением, в процессе которого происходит образование газообразных горючих продуктов. Для детального исследования влияния содержания антипиреновой композиции на процесс термического разложения полиэтилена использован метод ТГА. Скорость нагрева образцов составила 10 К/мин (рисунок 2).

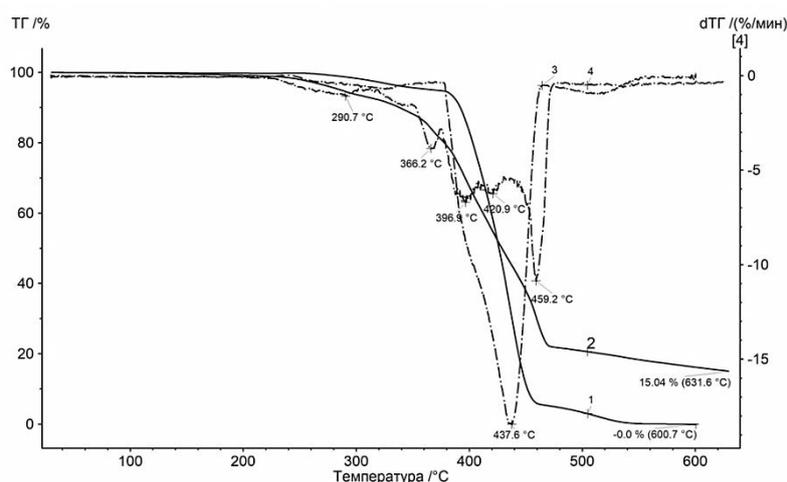


Рис. 2 – ТГА-кривые ПЭ (1) и композиции ПЭ-образец ПФА+М+БЦ (2)

Разложение ПЭ начинается при температуре ~ 380 °С (рисунок 2). При этой температуре процесс термического разложения ПЭ и, соответственно, образование газообразных горючих соединений не происходит.

Методом ТГА было исследовано термическое разложение ротоформованного образца ПЭ с ПФА (20 масс.ч.) + М (7 масс.ч.) + БЦ 3,5 (масс.ч) при нагреве ~ 10 К/мин в режиме постоянной продувки воздухом. На рисунке 2 видно, что при нагреве композиции (кривая 2) убыль массы начинается при температуре $T \approx 220$ °С и три температуры T_{\max} разложения 366 °С, 396 °С, 420 °С. Эти значения температур соответствуют температурам разложения трехсложной системы ПФА (20 масс.ч.) + М (7 масс.ч.) + БЦ 3,5 (масс.ч). При этом температура максимума разложения T_{\max} разложения ПЭ смещается на 22 °С в область больших температур по сравнению с ПЭ без добавок. Так, T_{\max} разложения ПЭ композиции ПЭ с ПФА (20 масс.ч.) + М (7 масс.ч.) + БЦ 3,5 (масс.ч) составляет 459 °С, а чистого ПЭ – 437 °С.

В таблице 1 представлены визуальные наблюдения процесса горения ПЭ с ПФА (20 масс.ч.) + М (7 масс.ч.) + БЦ 3,5 (масс.ч). Наблюдается интенсивное каплепадение. С целью предотвращения данного процесса разработана композиция ПЭ с ПФА (20 масс.ч.) + М (7 масс.ч.) + БЦ 3,5 (масс.ч) и 0,5 % масс.ч. политетрафторпропилена (ПТФП). Добавка от 0,5–1 % масс политетрафторпропилена показала положительный эффект и отсутствие интенсивного каплепадения (таблица 1).

Для достижения ПВ-0 разработанной композиции необходимо предварительное приготовление композиции антипиренов в экструдере с последующим измельчением и ротоформованием по принципиальной схеме производства (рисунок 3).

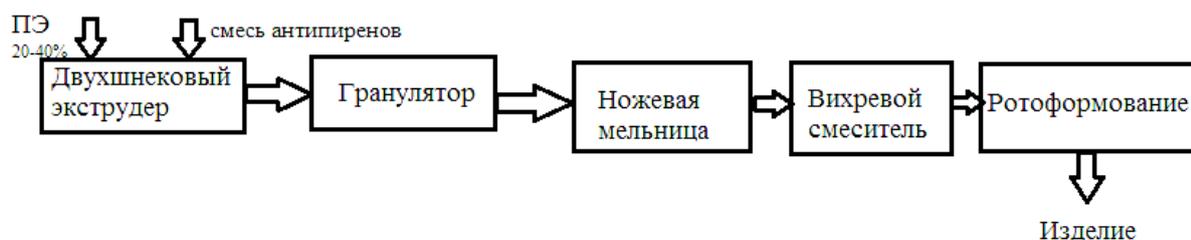


Рис. 3 – Блок-схема процесса производства огнестойкого изделия на основе ПЭ

Смешения ПЭ и ПФА20+М7+БЦ3,5 с ПТФП можно осуществить с помощью двухшнекового экструдера с системой гранулирования (например, типа LZ-80, Labtech Engineering Co., Ltd, Таиланд []). Температура зон экструдера составляет 160, 170, 180, 190 °С (от загрузочного бункера). Рекомендованные технологические параметры: скорость вращения шнека составляет от 28 до 37 рад/мин; давление в матрице - от 38 до 65 бар; скорость вытяжки – от 2,8 до 5,5 м/мин.

Поскольку порошки полифосфата аммония и меламин имеют низкую совместимость с полиэтиленом, поэтому повышается крутящий момент и давление, что приводит к разрыву стренги, поэтому необходимо повторное экструдирование полученной композиции, которое протекает намного легче. Это связано с тем, что после первого гранулирования порошкообразный наполнитель в определенной степени смешивается с полиэтиленом, что упрощает процесс экструзии.

На основе проведенных комплексных исследований установлена возможность изготовления кабельных колодцев из огнестойких полиэтиленовых композиций. Специалистами ООО «Пласт Инжиниринг» и Казанского федерального университета изготовлена опытно-промышленная партия однослойных полимерных колодцев для телекоммуникаций из огнестойкой полиэтиленовой композиции, обладающих высокими потребительскими свойствами, низкими энергетическими и сырьевыми затратами (рисунок 4). В настоящее время

полимерные колодцы для телекоммуникаций проходят испытания в реальных условиях эксплуатации (г. Москва).

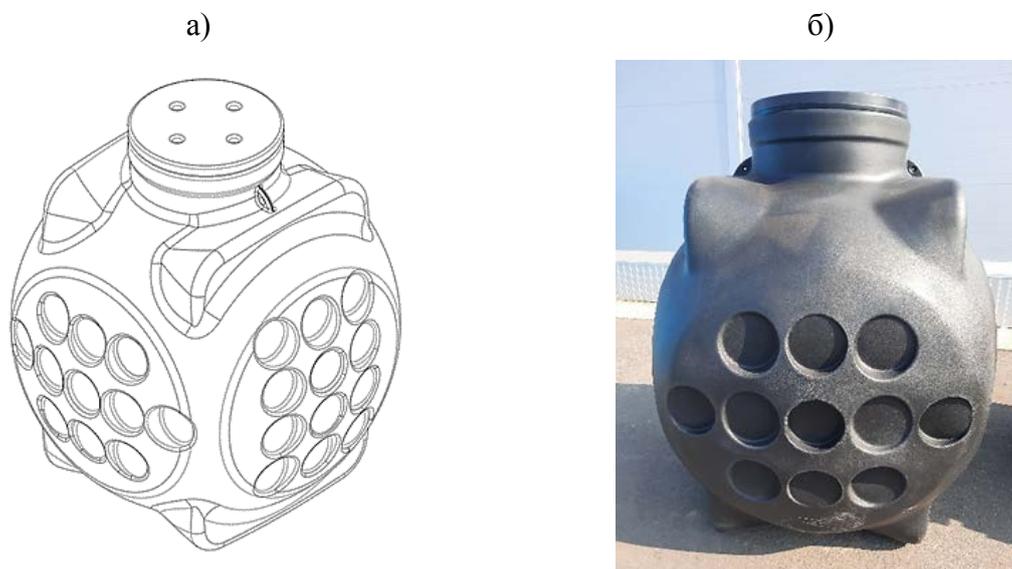


Рис. 4 – Полимерный колодец для телекоммуникаций:
а) трехмерная проекция; б) внешний вид

Выводы и рекомендации

Разработаны и исследованы новые композитные системы с улучшенным комплексом свойств путем подбора компонентов вспучивающейся системы и проявления ими синергетического эффекта при контакте композиции с фронтом пламени.

Основной огнезащитный эффект достигается в результате превращения антипирена в высокопористый слой теплоизолирующий слой. Методом ТГА установлено, что процесс сопровождается интенсивным газовыделением негорючих низкомолекулярных соединений, усиливающих вспенивание и тем самым вызывающих снижение коэффициента теплопередачи.

Разработаны композиты на основе линейного полиэтилена низкой плотности и смеси полифосфата аммония, меламина, бората цинка с добавкой фторполимера, обладающие пониженной горючестью, и

рекомендованных в качестве перспективных огнестойких полимерных материалов для ротоформования.

Изготовлена опытно-промышленная партия однослойных полимерных колодцев для телекоммуникаций из огнестойкой полиэтиленовой композиции, проходящая испытания в реальных условиях эксплуатации.

Литература

1. Захарченко А.А., Ваниев М.А., Кочнов А.Б., Шокова Д.В, Емельяненко К.А., Новаков И.А. Современное состояние исследований в области создания пенополиуретанов пониженной горючести //Известия волгоградского государственного технического университета. – 2019. - № 228. - С. 7–18.

2. Правила ЕЭК ООН № 118 Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения материалов, используемых в конструкции внутренних элементов механических транспортных средств определенных категорий: Правила ЕЭК ООН от 06.04.2004 № 118. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200106694> (дата обращения 14.06.2021).

3. Erofeev V.T., Shafigullin L.N., Bobrishev A.A. Investigation of Noise - Vibration-Absorbing Polymer Composites Used in Construction // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2018. - Volume 463. Issue 4. 31 Article number 042034 DOI: 10.1088/1757-899X/463/4/042033.

4. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123–ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (с изменениями и дополнениями). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/12161584/> (дата обращения 14.06.2021).

5. Shafigullin L.N., Muhametzjanova G.F., Muhamatdinova A. A., Sotnikov A.M., Shafugullina G.R. Usage of polymeric fuel tanks in the

automotive industry// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 412, Issue 1, 2018, Article number 012071, DOI: 10.1088/1757-899X/412/1/012071.

6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://polietileny.ru/polietilen-ur644/> (дата обращения 05.11.2022)

7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://тех-углерод.рф/%D1%82%D0%B5%D1%85%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9-%D1%83%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B4-%D0%BF-803/> (дата обращения 05.11.2022).

8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastimet.ru/> (дата обращения 05.11.2022).

9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.baki16.ru/> (дата обращения 05.11.2022).

10. ГОСТ 28157-89 Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. - Введен с 16.06.1989. - М.: Изд-во стандартов, 1989. – 10 с.

11. ГОСТ Р 29127-91 (ИСО 7111-87). Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. – Введен 01.01.1993. – М: Стандартиформ, 1991.– 5 с.

12. ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. – Введен 01.01.2017. – М: Стандартиформ, 2016.– 7 с.

13. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров// Москва: Химия, 1976. – 216 с.

14. ГОСТ Р 57941-2017 Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ. – Введен 10.11.2017. – М: Стандартиформ, 2019.– 27 с.

15. ГОСТ 25076-81. Материалы неметаллические для отделки интерьера автотранспортных средств. Метод определения огнеопасности. - Введен с 01.01.1983. - М.: Изд-во стандартов, 1982. – 7 с.

16. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/termogravimetriceskii-analiz/tg-209-f1-libra/> (дата обращения 14.06.2021).

17. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов // Москва: Химия, 1976. – 160 с.

18. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов // Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩЕГО
ОЛИГОМЕРА В СОСТАВЕ КЛЕЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО
НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРЕПРЕГОВ**

Н.В. Антюфеева¹, к.т.н.; А.И. Старков¹

**INFLUENCE OF HALOGEN-CONTAINING OLIGOMER
CONTENT IN ADHESIVE BINDER ON CURING
KINETICS OF PREPREGS**

N.V. Antyufeeva¹, Candidate of Technical Sciences; A.I. Starkov¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

Аннотация

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние галогенсодержащего олигомера в составе клеювого связующего ВСК-14-6 на кинетику процесса отверждения препрегов на разных наполнителях и представлен сравнительный анализ кинетики отверждения препрегов на основе клеювого связующего ВСК-14-1 не содержащего в составе брома.

Приведены рассчитанные кинетические параметры процесса отверждения связующих в препрегах. Показано влияние содержания брома в составе связующего на процесс отверждения препрегов.

Ключевые слова:

клеевое связующее, препрег, отверждение, термический анализ, кинетические параметры, кинетика отверждения

Annotation

The influence of a halogen-containing binder ВСК -14-6 on the kinetics of the curing process of prepregs on various fillers was studied by differential scanning calorimetry (DSC), and a comparative analysis of the kinetics of curing of prepregs based on an adhesive binder ВСК -14-1 not containing bromine was presented.

Keywords:

adhesive binder, prepreg, curing, thermal analysis, kinetic parameters, kinetics of curing

Введение

Современная тенденция по увеличению в авиационной технике объёмной доли использования композиционных материалов тесно связана с повышением требований к механическим характеристикам конструкционных материалов, а также экономической и весовой эффективности конечного изделия. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются широко используемым классом конструкционных материалов в самолётах нового поколения. Сегодня ПКМ, получаемые с использованием современных технологий переработки, способны обеспечивать все возрастающие требования к упруго-прочностным характеристикам материалов и их эксплуатационной стабильности, необходимые для обеспечения работоспособности конструкций.

Основными классами ПКМ, удовлетворяющими комплексу требований, предъявляемых к материалам авиационного назначения, на сегодняшний день являются угле- и стеклопластики. Среди широкого ассортимента угле- и стеклопластиков отдельно можно выделить полимерные композиционные материалы, получаемые по препреговой технологии с применением в качестве матрицы (связующего) полимерных клеев.

Высокопрочные пленочные клеи на основе эпоксидных олигомеров впервые были разработаны в лаборатории ВИАМ, который на основе исследований как прочностных, так и вязкоупругих свойств полимерных композиций разработал фундаментальные основы для создания клеящих материалов конструкционного назначения.

Высокопрочные полимерных пленочные клеи конструкционного назначения таких марок как ВК-36, ВК-51 и их модификаций по своим прочностным, деформационным и технологическим свойствам не имеют аналогов в Российской Федерации. По уровню технологических характеристик высокопрочные пленочные клеи соответствуют лучшим мировым образцам и отвечают требованиям, предъявляемым к материалам, применяемым для изготовления изделий авиационной техники.

Полимерной основой высокоэластичных и высокопрочных пленочных эпоксидных клеев конструкционного назначения являются синтетические продукты, получаемые на основе эпоксидного олигомера и различных отвердителей.

В качестве их основы наиболее частое применение нашли эпоксидиановые олигомеры, представляющие собой продукт конденсации 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропан (дифенилпропан) с эпихлоргидрином в щелочной среде.

Одной из первых разработок ПКМ на основе высокопрочных

пленочных эпоксидных клеев конструкционного назначения была осуществлена на базе клеевых препрегов марок типа КМКУ-1.80/КМКС-1.80 на основе терморезактивного связующего клеевого марки ВСК-14-1 с рабочей температурой эксплуатации 80 °С. Дальнейшие работы по разработке КМК были направлены на увеличение прочности и теплостойкости, вплоть до 175 °С, однако композиционные материалы разработанные на основе клеевых терморезактивных связующих марок ВСК-14 являются горючими и поэтому не могут быть рассмотрены при применении в интерьерах воздушных судов, а также и в других транспортных средствах [6].

Трудности при создании пожаробезопасных ПКМ заключаются не только в различных требованиях к материалу в зависимости от области применения, но и в наличии разнообразных показателей огнестойкости и пожаробезопасности, таких как кислородный индекс, скорость распространения пламени, тепловыделение при горении, коэффициент дымообразования, плотность дыма, токсичность продуктов горения. Всё это приводит к необходимости точного подбора компонентов, включая антипирены, и их оптимальных соотношений в связующем с учётом не только данных испытаний на огнестойкость, но и требований технологии переработки и условий эксплуатации для каждого конкретного изделия.

В качестве антипиренов может быть использован достаточно широкий круг химических веществ. Антипирены можно разделить на группы: хлор- и бром-содержащие органические вещества, соединения сурьмы, органические соединения, бораты цинка, карбонаты и другие. Наиболее часто используют соединения, молекулы которых содержат атомы галогена. Эти соединения воздействуют на образующиеся при горении свободные радикалы, обрывая разветвляющуюся цепь их образования, таким образом блокируя их. Содержащие бром вещества являются более эффективными антипиренами, чем содержащие хлор.

При синтезе галогенсодержащих эпоксидных олигомеров используют мономеры, содержащие химически связанные огнегасящие элементы, ингибирующий эффект которых, обычно больше, чем для инертных продуктов, которые не вступают в химическое взаимодействие при отверждении клеевого связующего.

Так, специалистами ВИАМ было разработано принципиально новое эпоксидное связующее марки ВСК-14-6, которое в отвержденном виде является самозатухающим и применяется в клеевых препрегах при получения ПКМ с низкой горючестью с эксплуатационной температурой 80 °С применительно для деталей интерьера воздушных судов.

В текущий момент ПКМ разработки ВИАМ нашли свое применение во многих изделиях современной летной техники.

В результате ускоренной эволюции экспериментальной и вычислительной техники одним из наиболее эффективных средств, позволяющих исследовать свойства композиционных полимерных материалов а также процессов, протекающих в них при изменении температурной среды, являются методы термического анализа [7–10]. Терморективное связующее является основным активным компонентом, содержащимся в составе применяемого в производстве полуфабриката (препрега), и определяет как технологические свойства исследуемого полуфабриката, так и уровень эксплуатационных характеристик полимерной матрицы отвержденного материала в составе изделия, поэтому процесс его отверждения в условиях формования изделия заслуживает особого внимания.

Современные термоаналитические комплексы позволяют исследовать материал и определить большой спектр его свойств, практически одновременно. Это позволяет проводить анализ полимерных композиционных материалов и с высокой степенью прогнозировать температурные режимы их формования [11–13].

Одним из наиболее распространённых методов для расчёта кинетики отверждения связующего и связующего являются термокинетические расчёты с использованием метода ДСК.

При использовании термокинетических расчётов образцы отверждают в ячейке ДСК в изотермических условиях или при постоянном нагревании с постоянными скоростями, при этом, основным приближением данного подхода является пропорциональность скорости химической реакции отверждения и теплового потока при отверждении. Полученные результаты могут быть использованы как для расчётов параметров кинетических уравнений реакции (энергия активации, порядок реакции, предэкспоненциальный множитель), так и для построения и решения сложного кинетического уравнения, включающего в себя различные параллельные и последовательные химические процессы [14–16].

На основании вышеизложенного представляет интерес рассмотреть влияние галогенсодержащего олигомера в составе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 на кинетику механизма отверждения композиционного материала на разных наполнителях и провести сравнительный анализ механизма отверждения ПКМ на основе клеевого эпоксидного связующего марки ВСК-14-1 методом ДСК.

Объекты и методы исследования

Были проведены экспериментальные исследования образцов препрегов углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S), стеклопластиков: КМКС-6.80.T-60(ВМП), КМКС-1.80.T-60(ВМП), клеевых связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1. Препреги сделаны на основе клеевого связующего ВСК-14-6 и углеродной ткани SYT49(S) и стеклянной ткани Т-60(ВМП). Исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 5; 10; 20 °С/мин в интервале температур от

25 до 280 °С. Исследования проводили в воздушной среде, в перфорированных алюминиевых тиглях 40 мкл. Результаты обрабатывались в соответствии с ГОСТ Р 56755-2015.

Основным методом, используемым в работе для получения экспериментальных данных для кинетических расчётов, стал метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод с наибольшей степенью надежности может быть использован для решения поставленной задачи при исследовании процессов отверждения терморезактивных клеевых связующих на основе эпоксидных смол, сопровождающихся четким и хорошо воспроизводимым (как в рассматриваемом случае) экзотермическим тепловым эффектом.

Экспериментальные данные для расчетов и построения кинетической модели реакции отверждения получены в единой серии экспериментов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и их обсуждение

При использовании термокинетических расчётов образец отверждали в ячейке ДСК в при постоянном нагревании с постоянными скоростями, при этом, основным приближением данного подхода является пропорциональность скорости химической реакции отверждения и теплового потока при отверждении. Полученные результаты были использованы как для расчётов параметров кинетических уравнений реакции (энергия активации, порядок реакции, предэкспоненциальный множитель), так и для построения и решения сложного кинетического уравнения, включающего в себя различные параллельные и последовательные химические процессы.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

были исследованы процессы отверждения клеевых связующих ВСК-14-6 (содержащий в своём составе бромосодержащий олигомер) и ВСК-14-1 (не содержащее в своём составе бром). Исследования влияния брома на процесс отверждения связующего проводили методом ДСК при динамическом нагреве 10 °С/мин в воздушной среде. Результаты исследований реакционной способности приведены на рис. 1 и таблице 1.

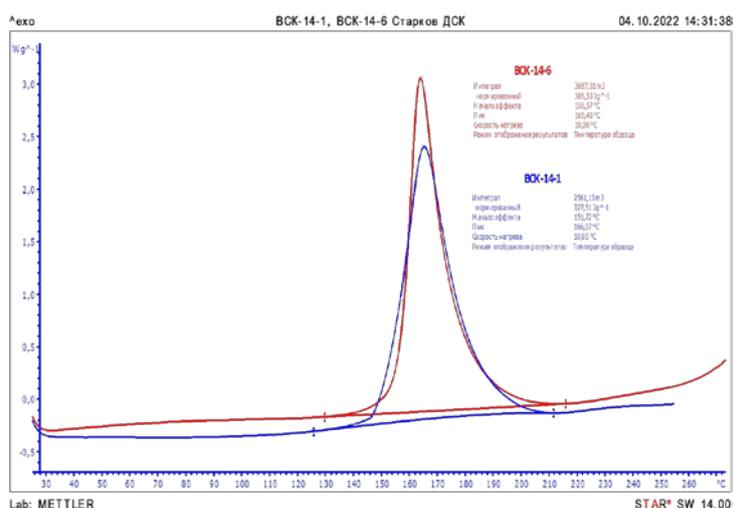


Рис. 1 – Влияние содержания галогенсодержащего олигомера на процесс отверждения связующего ВСК-14-6

Таблица 1

Определение характеристических температур и теплового эффекта процесса отверждения связующих

Наименование показателей	Клеевое связующее ВСК-14-1	Клеевое связующее ВСК-14-6
Температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге (скорость нагрева 10 °С/мин), °С	151,7	156,6
Температура максимума пика отверждения связующего в препреге, °С	166,07	165,4
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	327,5	306,51

На рисунке 1 представлены термограммы кривых ДСК клеевых связующих марок ВСК-14-1 и ВСК-14-6, полученные при скорости нагрева

10 °/мин. Механизм реакции отверждения клеевого эпоксидного связующего марки ВСК-14-1 при нагревании со скоростью 10 °/мин осуществляется в диапазоне от 126 до 212 °С и сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, равным 327,5 Дж/г с пиком при температуре 166,07 °С. Использование в составе связующего ВСК-14-6 бромосодержащего олигомера приводит к сдвигу диапазона реакции отверждения протекающего от 130 до 216 °С. При этом температура максимума пика отверждения связующего находится на уровне ВСК-14-1 и составляет 165,4 °С, а тепловой эффект снижается до 306,51 Дж/г. Это свидетельствует о увеличении активности клеевого эпоксидного связующего при использовании бромосодержащего олигомера. Однако, снижение теплового эффекта реакции даёт основание предположить, что глубина отверждения эпоксидной матрицы клеевого связующего в заданных условиях нагрева (10 град/ мин) также понижается. Таким образом можно сделать вывод, что содержание в составе клеевого связующего ВСК-14-6 бромосодержащего олигомера незначительно влияет на реакционную способность связующего в целом.

С целью определения влияния галогенсодержащего олигомера в составе терморезистивных эпоксидных связующих ВСК-14-1 и ВСК-14-6 были построены экспериментальные кривые ДСК реакций отверждения образцов угле-стеклопрепрегов на разных наполнителях и рассчитаны кинетические параметры процессов отверждения (рис. 2–4).

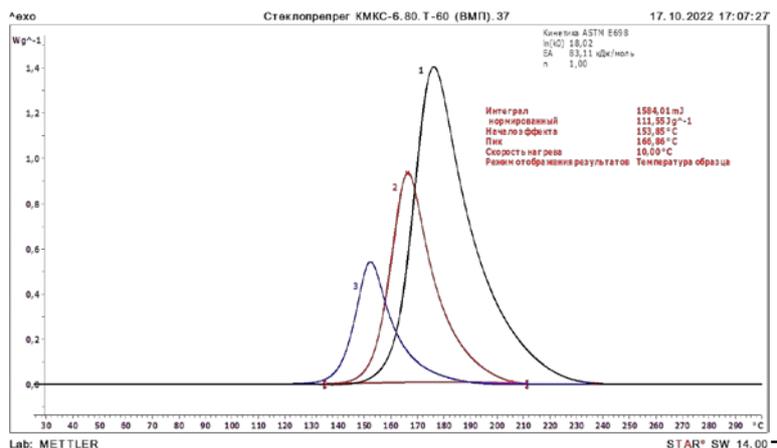


Рис. 2 – Экспериментальные кривые ДСК реакции отверждения образцов стеклопрепрегов КМКС-6.80.Т-60 (ВМП).37

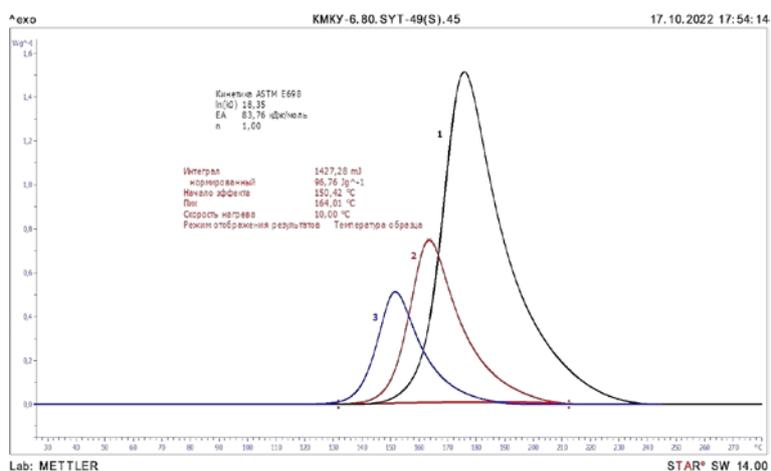


Рис. 3 – Экспериментальные кривые ДСК реакции отверждения образцов препрегов углепластика КМКУ-6.80.СУТ49(С)

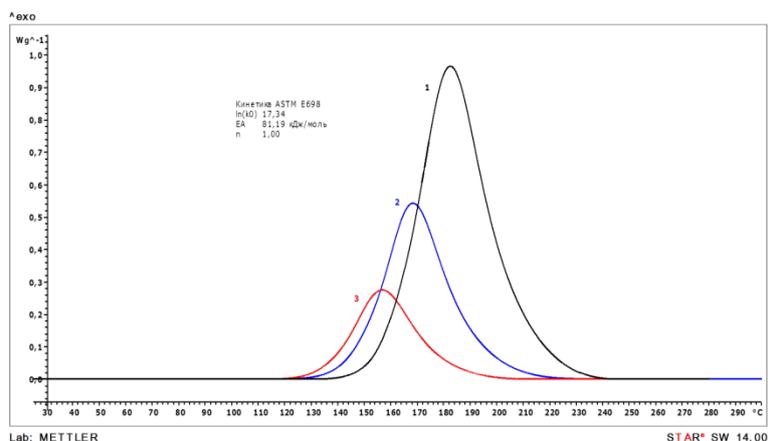


Рис. 4 – Экспериментальные кривые ДСК реакции отверждения образцов препрегов КМКС-1.80.Т-60(ВМП)

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего в образцах угле- и стеклопрепегов методом (ДСК) были выбраны схемы реакций отверждения, определены количество и типы реакций элементарных стадий. Были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показателей автоускорения. Результаты математического моделирования и расчётов приведены на рисунках 5, 6 и таблице 2.

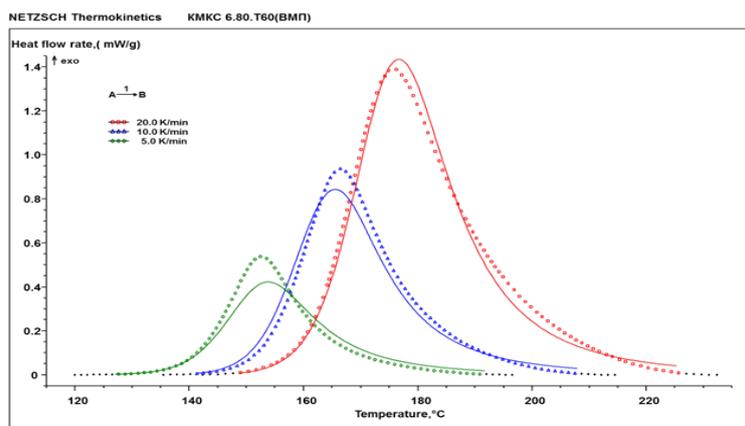


Рис. 5 – Кривые ДСК реакции отверждения образцов препегов углепластика КМКС-6.80.Т-60 эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия)

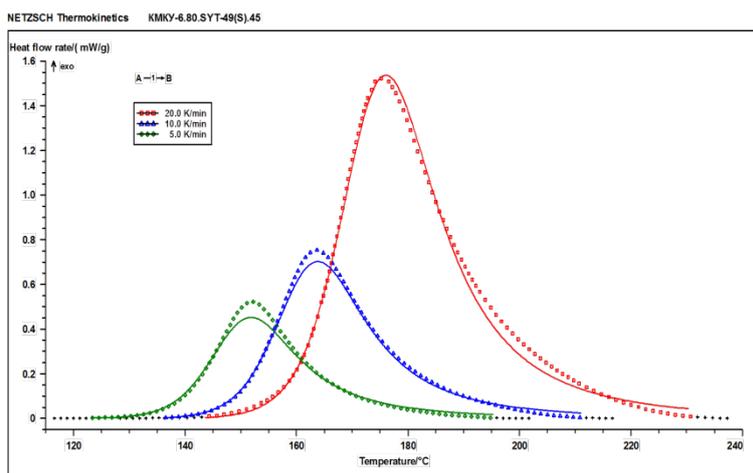


Рис. 6 – Кривые ДСК реакции отверждения образцов препегов углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S): эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия)

Сходимость экспериментальных кривых с расчётными кривыми (рис. 4, 5), говорит об адекватности выбранной модели отверждения экспериментальной композиции связующего в препреге.

В таблице 2 приведены кинетические параметры отверждения препрегов углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) и стеклопластиков КМКС-6.80.T-60 в сравнении с разработанным ранее клеевым препрегом марки КМКС-1.80.T-60.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции отверждения образцов препрега углепластика

Показатели, размерность	Значения		
	Клеевой препрег КМКУ-6.80.SYT49(S)	Клеевой препрег КМКС-6.80.T-60	Клеевой препрег КМКС-1.80.T-60
Предэкспоненциальный множитель $A_1, c^{-1} \log(A_1, c^{-1})$	18,02	18,35	17,34
Энергия активации $E_1, кДж/моль$	83,11	83,76	81,19
Порядок реакции n_1	1	1	1

Как видно из таблицы 2 энергия активации реакции отверждения препрегов на основе клеевого связующего ВСК-14-6 и препрега на основе ВСК-14-1 находится на одном уровне, на основании.

На основании рассчитанных математических моделей процесса отверждения образцов препрега были смоделированы температурно-временные режимы отверждения препрегов углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) и стеклопластика КМКС-6.80.T-60.

Методом ДСК было так же исследовано влияние содержания брома в составе связующего на процесс отверждения угле- и стеклопрепрегов. Исследования проводили методом ДСК при динамическом нагреве 10 °С/мин в воздушной среде. Результаты исследований приведены на рис.7 и таблице 3.

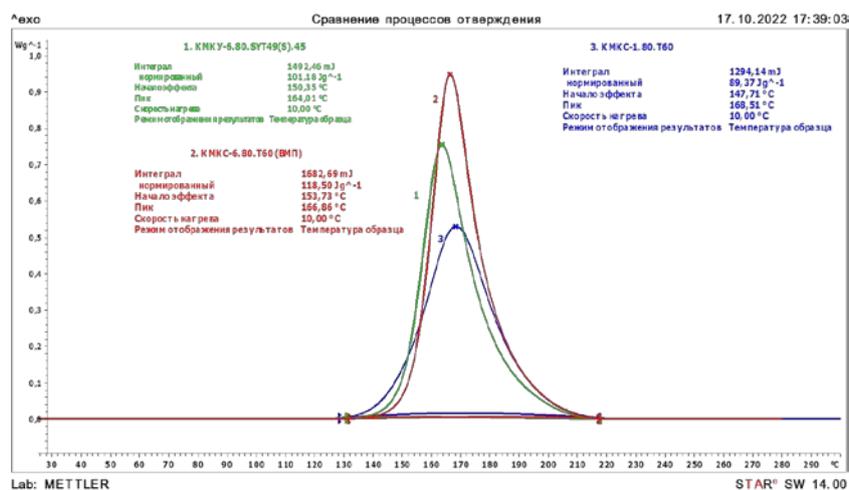


Рис. 7 – Влияние содержания брома в составе связующего ВСК-14-6 на процесс отверждения угле- и стеклопрепрегов

Таблица 3

Характеристические температуры и тепловой эффект реакции отверждения препрегов

Наименование показателей	Клеевое связующее ВСК-14-6	Клеевой препрег КМКУ-6.80.SYT49(S)	Клеевой препрег КМКС-6.80.T-60(ВМП)	Клеевой препрег КМКС-1.80.T-60(ВМП)
Температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге (скорость нагрева 10 °С/мин), °С	156,6	150,3	153,7	147,7
Температура максимума пика отверждения связующего в препреге, °С	165,4	164,01	166,8	168,5
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	306,51	101,2	118,5	89,3

Как видно из приведённых данных, содержание в составе галогенсодержащего олигомера в препреге приводит к увеличению теплового эффекта, но температура пика незначительно смещается в сторону более низких температур (для КМКУ-6.80.SYT49(S) на 4 °С, а для КМКС-6.80.T-60(ВМП) на 2 °С).

Сравнение результатов кривых ДСК отверждения ненаполненной эпоксидной матрицы связующего марки ВСК-14-6 и эпоксидного связующего в составе угле-стеклопрепрега, имеющего углеродный и

стеклянный наполнитель (рисунки 6, 7) при скорости нагрева 10 °/мин, демонстрирует неизменность температуры экзотермического пика в наличие наполнителя

На основании изложенного, можно констатировать, что на поведение механизма отверждения эпоксидного клеевого связующего марки ВСК-14-6 углеродный и стеклянный наполнитель не оказывает.

С целью исследования влияние галогенсодержащего олигомера в составе препрега на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) по горючести, была исследована кинетика процесса отверждения препрега пригодного для изготовления монолитных конструкций.

С учетом накопленного опыта специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ при отверждении монолитных конструкций на основе эпоксидных матриц, был исключен одноступенчатый режим формования конструкций с толщиной менее 1 мм, ввиду высокой вероятности перегрев внутренних слоёв формирующегося материала. Использование двух или многоступенчатого режима нагрева при отверждении терморезактивной матрицы позволяет заметно снизить интенсивность саморазогрева и обеспечить равномерность отверждения материала по всей толщине. Так, с целью снижения интенсивности саморазогрева и обеспечения равномерности отверждения материала по всей толщине, а также с учетом температуры переработки клеевого связующего марки ВСК-14-6, был смоделирован многоступенчатый температурно-временной режим отверждения препрегов угле-стеклопластика. Режим отверждения показан на рисунках 8, 9.

На основании рассчитанных математических моделей процесса отверждения образцов препрега был смоделирован температурно-временной режим отверждения клеевого препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S). Режим отверждения показан на рисунках 8 и 9.

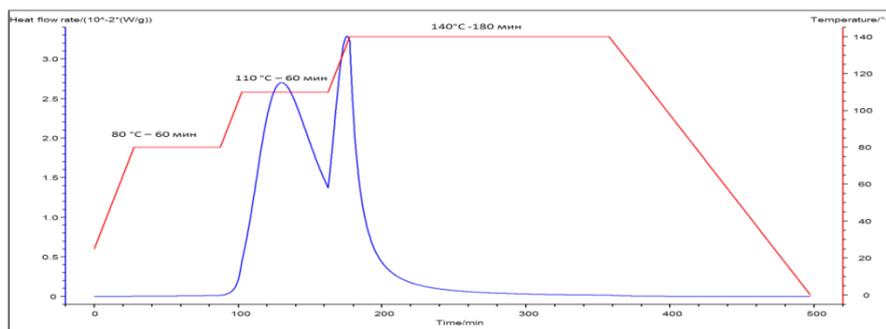


Рис. 8 – Процесс тепловыделения ΔH реакции отверждения клеющего связующего ВСК-14-6 в препреге углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S)

Как видно из рисунка 8, процесс отверждения эпоксидной матрицы в составе клеющего препрега углепластика марки КМКУ-6.80.SYT49(S) проходит в две стадии и заканчивается после выдержки препрега при температуре 140 °C в течение 180 минут. Полученные расчётные данные доказывают правильность выбора режима отверждения клеющего препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S).

Ввиду того, что активного химического влияния на протекание процесса отверждения клеющего связующего ВСК-14-6 углеродный и стеклянный наполнитель не оказывает, подобранный режим отверждения полимерной эпоксидной матрицы может быть применен при отверждении препрегов на основе стеклянных наполнителей.

Интенсивность саморазогрева и как следствие деструкция полимерной основы препрегов угле-стеклопластика при отверждении материала по многоступенчатому температурно-временной режим снижена, при этом обеспечивается равномерное отверждения материала по всей толщине.

По разработанному режиму отверждения автоклавным методом формования были изготовлены образцы углепластика ВКУ-59 на основе клеющего препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S), а также образцы стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеющего препрега марки КМКС-6.80.T-60(ВМП) и клеющего связующего с пониженной горючестью и

дымообразующей способностью марки ВСК-14-6 и проведено исследование их свойств на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) по горючести (Таблица 5).

Таблица 5

Испытания углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на основе клеевого связующего на горючесть.

Марки материала	№ образца	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с	Классификация
ВКУ-59	1	1,11	60	0	63	нет	Трудно-сгорающий
	2			0	48		
	3			0	58		
	4	2,10	60	0	52	нет	Самозатухающий
	5			5	64		
	6			2	61		
	7	3,99	60	0	43	нет	Самозатухающий
	8			3	32		
	9			0	42		
ВПС-68	1	1,23	60	0	77	нет	Трудно-сгорающий
	2			0	68		
	3			0	71		
	4	2,28	60	5	57	нет	Самозатухающий
	5			0	51		
	6			0	52		
	7	4,18	60	0	50	нет	Самозатухающий
	8			0	46		
	9			2	43		
Допустимые значения:				Не более: 15	Не более: 152	Не более: 3	

Как видно из таблицы 5, углепластик марки ВКУ-59 и стеклопластик марки ВПС-68 на клеевого связующего с пониженной горючестью и дымообразующей способностью марки ВСК-14-6 в составе которого применен бромосодержащий олигомер по классификации АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) по горючести с толщиной пластика до 2 мм относятся к трудносгорающим материалам, с толщиной более 2 мм классифицируются как самозатухающие.

Таким образом, на основе термоаналитических исследований и кинетических расчётов показано, что введение галогенсодержащего олигомера незначительно влияет на процесс отверждения связующего ВСК-14-6 в угле- и стекло препрегах, по сравнению с ВСК-14-1, но значительно снижает горючесть полученных материалов. Материалы КМКУ-6.80.SYT49(S) и КМКС-6.80.T-60(ВМП) соответствуют требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) по горючести и могут быть найдены свое применение при изготовлении деталей конструкционного назначения, в том числе сотовых конструкций и в частности конструкций панелей пола, работающих в интервале температур от – 60 до + 80 °С.

Литература

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины, 2016. № 5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2018. № 2. С. 47–58. DOI:10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии, 2017. № 2. С. 56–68. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги /под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
5. Старков А.И., Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Клеевые препреги пониженной горючести, предназначенные для

изготовления интегральных и трехслойных сотовых конструкций авиационной техники// Труды ВИАМ. 2022. № 5. Ст.04. URL: <http://www.viam-works.ru> (15.09.2022). DOI: 10.185777/2307-6046-2022-0-5-41-52.

6. Старков А.И., Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю. Разработка композиционного материала клеевого на основе альтернативного углеродного жгутового наполнителя марки UMT49S-12K-EP и клеевого связующего марки ВСК-14-3 Труды ВИАМ. 2020. № 6-7. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (11.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-62-71.

7. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М., Столянков Ю.В. Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов // Композиты и наноструктуры, 2014. Т. 6. № 3. С. 176–184.

8. Куцевич К.Е., Алексагин В.М., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. Исследование кинетики реакций отверждения клеевых связующих // Клеи. Герметики. Технологии, 2014. № 11. С. 27–31.

9. Постнов В.И., Качура С.М., Вешкин Е.А. Моделирование процесса отверждения полимерного связующего и изменения микротвердости в его объеме // Труды ВИАМ: 2021. № 4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 19.06.2022). DOI:10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99.

10. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 10. С. 24–32.

11. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура-время-превращение» с учётом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // Журнал прикладной химии. 2016. № 4. С. 510–518.

12. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов // Труды ВИАМ. 2018. № 2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (18.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.

13. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ. 2013. № 4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 14.07.2022).

14. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 368–378. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.

15. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Каримбаев Т.Д., Чернышев А.А. Арамидные органопластики для корпусов вентиляторов авиационных двигателей // Вопросы материаловедения, 2017. № 32 (90). С. 153–165.

16. Grenier-Loustalot M.F., Bente M.P., Grenier Ph. Reactivite du dicyandiamide vis a vis des groupements et N-epoxide-1. Mechanism reactionnel // European Polymer Journal, 1991. Vol. 27. No. 11. P. 1201–1216.

УДК 621.78

**ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ
НА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЫ И ДРУГИЕ
ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ
В АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКЕ**

Д.А. Иванов¹; к.т.н.; Т.В. Петрова¹; к.т.н.

Ivanov Denis Anatolevich, Petrova Tatyana Vladimirovna

ivanov.denis.71@mail.ru, ptata@ya.ru

¹*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации имени Главного маршала авиации А.А. Новикова*

Аннотация

В данной статье представлены результаты исследования изменения механических свойств **полиметилметакрилатов и других термопластических полимерных** материалов конструктивных элементов авиационной техники при воздействии нестационарных воздушных потоков и разработки технологий повышения конструктивной прочности с использованием обработки пульсирующими дозвуковыми газовыми потоками.

Ключевые слова:

авиационная техника, **полиметилметакрилаты**, нестационарные воздушные потоки

Annotation

This article presents the results of a study of changes in the mechanical properties of **polymethylmethacrylates and other thermoplastic polymer**

materials of structural elements of aviation equipment under the influence of unsteady air flows and the development of technologies to increase structural strength using treatment with pulsating subsonic gas flows.

Keywords:

aviation equipment, polymethylmethacrylates, non-stationary air flows

Реферат

Представлены результаты разработки методики использования бездеформационных упрочняющих технологий на основе пульсирующих дозвуковых воздушных потоков (газоимпульсная обработка) применительно к конструктивным элементам воздушных судов из полиметилметакрилатов и других термопластических полимерных материалов а также оптимизации прогнозирования технического состояния авиационной техники с учётом влияния сред, в том числе нестационарных воздушных потоков на свойства материала элементов конструкции. Установлено, что изменения структуры и свойств термопластических материалов при обдуве дозвуковыми нестационарными воздушными потоками могут оказывать, в зависимости от продолжительности, направления, скорости и амплитудно-частотных характеристик как положительное, так и отрицательное влияние на конструктивную прочность, поэтому элементы конструкции воздушных судов из подобных материалов, подвергающиеся в процессе эксплуатации воздействию нестационарных воздушных потоков, нуждаются в контроле на предмет образования областей с изменёнными свойствами.

Введение

На основе проведённых ранее исследований воздействия обработки пульсирующими дозвуковыми газовыми потоками (газоимпульсией обработки) на металлические авиационные материалы [1–3] была

разработана методика использования бездеформационных упрочняющих технологий на основе пульсирующих дозвуковых воздушных потоков применительно к конструктивным элементам воздушных судов из полиметилметакрилатов и других термопластических полимерных материалов, а также оптимизации прогнозирования технического состояния авиационной техники с учётом влияния сред, в том числе нестационарных воздушных потоков на свойства материала элементов конструкции.

В процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов они могут подвергаться воздействию нестационарных воздушных и других газовых течений.

Исследовалось влияние пульсирующих дозвуковых воздушных потоков на механические и эксплуатационные свойства некоторых полимерных материалов. Обдув осуществлялся в течение 15 минут без использования нагрева при частоте пульсаций воздушного потока порядка 1130 Гц и звуковом давлении до 120 дБ. Все образцы располагались поперёк газового потока, за исключением располагавшихся как в поперечном, так и в продольном направлении образцов из полиметилметакрилата, и во всех случаях кроме последнего, направление удара маятника копра при испытаниях на динамический изгиб совпадало с направлением обдува. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

В случае полиметилметакрилата значение предела прочности у образцов, обработанных пульсирующим газовым потоком в течение 15 минут в среднем 107 МПа при расположении вдоль газового потока и 105 МПа при поперечном расположении, что соответственно на 42,7 и 37 % больше, чем у необдутых (75 МПа). При этом значение относительного удлинения как при продольном, так и при поперечном направлениях обдува снижается с 3 % практически до 0.

Таблица 1

Воздействие пульсирующего газового потока на свойства полимерных материалов

Материал	Положение относительно газового потока	σ_B , МПа	δ , %	КС, кДж/м ²
Полиметилметакрилат	поперёк	105	0	17,4
	вдоль	107	0	15,6
	без обдува	75	3	15,6
Полистирол	поперёк	22,2	5	15,9
	без обдува	20,9	3	11,6
Полиэтилен низкого давления	поперёк	15	360	-
	без обдува	19	340	-
Полиэтилен высокого давления	поперёк	3,6	62	-
	без обдува	7	54	-
Фторопласт 4	поперёк	9,5	51	-
	без обдува	18,5	48	-
Акрилонитрилбутадиенстирол (абс)	поперёк	27,6	2	50
	вдоль	28	2	48
	без обдува	23	2	40
Стиролакрилонитрил (сан)	поперёк	37	0	28
	вдоль	37	0	20
	без обдува	31	0	20
Поливинилхлорид	поперёк	14	260	-
	вдоль	19	210	-
	без обдува	16	240	-

В ходе испытаний на динамический изгиб выявлено повышение ударной вязкости полиметилметакрилата в результате 10-минутной обработки пульсирующим воздушным потоком при совпадении направления удара маятника копра с направлением обдува с 15,6 кДж/м² до 17,4 кДж/м², или на 11,5 %. Изломы представлены на рис. 1. При этом прочность практически не изменяется.

При увеличении продолжительности обдува до 15 минут наблюдалось значительное снижение работы, затраченной на разрушение полиметилметакрилата при совпадении направления удара маятника копра с направлением обдува (до 2,5 раз). Снижение ударной вязкости полиметилметакрилата не наблюдается при 15-минутном обдуве в направлении, перпендикулярном направлению удара маятника.

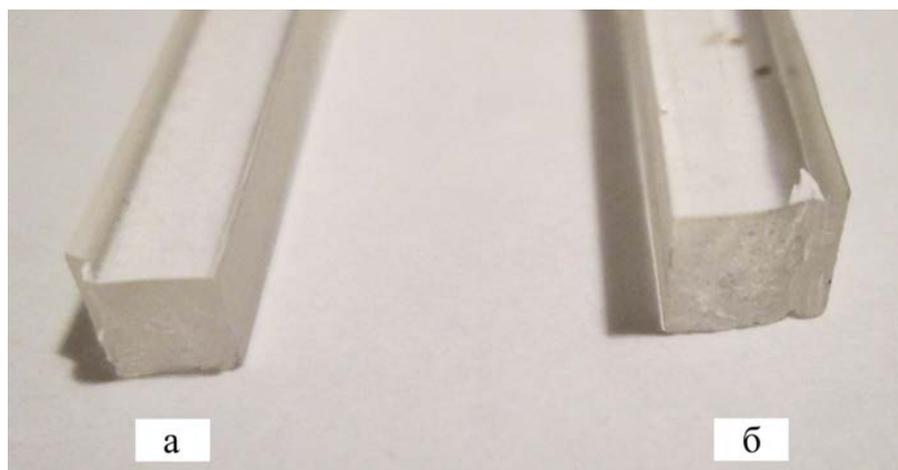


Рис. 1 – Изломы необработанного образца (а) и образца, обработанного пульсирующим газовым потоком в течение 10 минут при совпадении направления удара маятника копра с направлением обдува (б)

В случае полистирола, после аналогичных обработки и испытаний, у необдутых образцов ударная вязкость составила $11,6 \text{ кДж/м}^2$, у обдутых образцов ударная вязкость составила $15,9 \text{ кДж/м}^2$, что на 37 % больше.

Кроме того, у необдутых образцов трещина распространяется прямолинейно, а в случае обдутых она имеет криволинейную форму.

Образцы в виде пластин из полистирола, в том числе обдутые в поперечном направлении, испытывались на перегиб. В среднем число гибов до разрушения $N_b = 3$ у необдутых образцов и 4 у обдутых, что на треть больше. Толщина пластины составляла 1,8 мм, ширина 8 мм (Рис. 2). Также, значение предела прочности полистирола увеличилось с 20,9 до 22,2 МПа или на 6,2 % при одновременном увеличении относительного удлинения, которое составило 5 % против 3 % у необдутых, или на 67 % больше (Рис. 3).

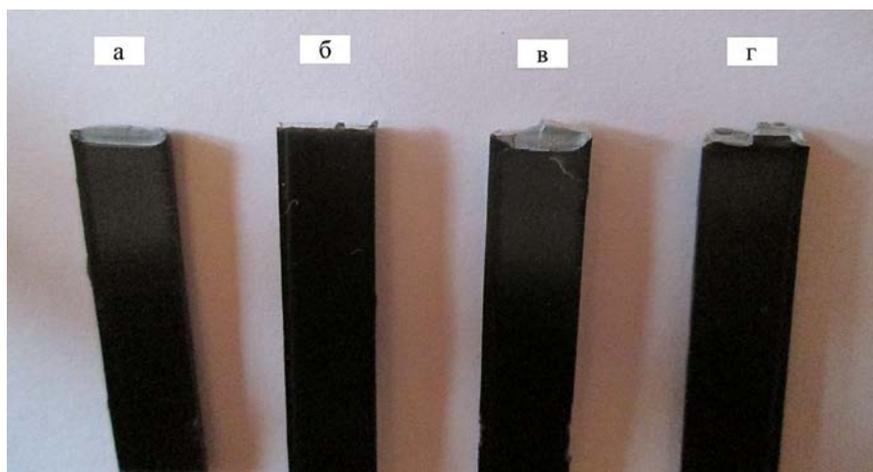


Рис. 2 – Пластины из полистирола после испытаний на перегиб: а, б – необдутые. в, г – подвергавшиеся воздействию пульсирующего воздушного потока

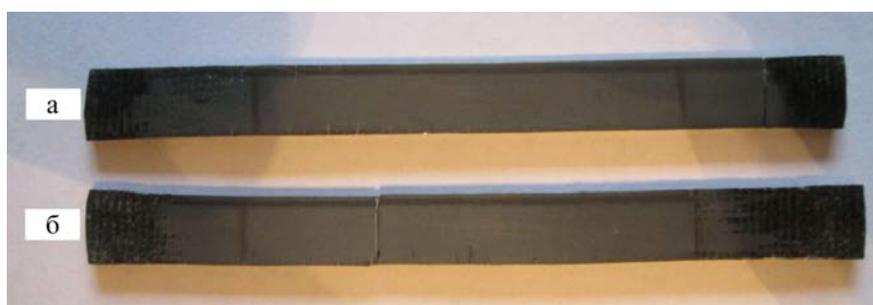


Рис. 3 – Пластины из полистирола после испытаний на растяжение: а, – необдутая, б – подвергавшаяся воздействию пульсирующего воздушного потока

В случае акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) при поперечном направлении обдува предел прочности обдудого образца составил 27,6 МПа, что на 20 % больше, чем у необдудтых, (23 МПа). В случае обдува с расположением образцов вдоль потока наблюдается рост значения предела прочности до 28 МПа, или на 22 %. При этом относительное удлинение у всех образцов в среднем составило 2 %. При поперечном направлении обдува ударная вязкость обдудтых образцов составила, в среднем, 50 кДж/м², что на 25 % больше, чем у необдудтых (40 кДж/м²). При продольном направлении обдува ударная вязкость обдудтых образцов составила, в среднем, 48 кДж/м², что на 20 % больше, чем у необдудтых.

В случае стиролакрилонитрила (САН) при поперечном направлении обдува ударная вязкость возрастает с, в среднем, 20 кДж/м² до 28 кДж/м², или на 40 %, в то время, как обдув в продольном направлении практически не оказал влияния на ударную вязкость. Изломы образцов из стиролакрилонитрила после испытаний на динамический изгиб без обработки и с газоимпульсной обработкой поперёк потока представлены на рис. 4. При этом значение предела прочности, как при продольном, так и поперечном их расположении при обдуве возрастает с 31 МПа для необдутых образцов до 37 МПа, или на 19 %.

В случае поливинилхлорида при поперечном направлении обдува предел прочности обдутаго образца составил 14 МПа, что на 12,5 % меньше, чем у необдутых (16 МПа). При этом относительное удлинение у обдутых образцов составило 260 %, что на 8 % больше, чем у необдутых (240 %).

В случае обдува с расположением образцов вдоль потока наблюдается рост значения предела прочности до 19 МПа, или на 18,8%. При этом относительное удлинение у обдутых образцов составило 210%, что на 12,5 % ниже, чем у необдутых.

В случае полиэтилена низкого давления при обдуве поперёк потока наблюдается снижение предела прочности с 19 до 15 МПа или на 21,1 %. При этом относительное удлинение у обдутых образцов в среднем составило 360 %, что на 5,9 % больше, чем у необдутых (340 %).

В случае полиэтилена высокого давления при обдуве поперёк потока наблюдается снижение предела прочности с 7 до 3,6 МПа или на 48,6 %. При этом относительное удлинение у обдутых образцов составило 62 %, что на 14,8 % больше, чем у необдутых (54 %).

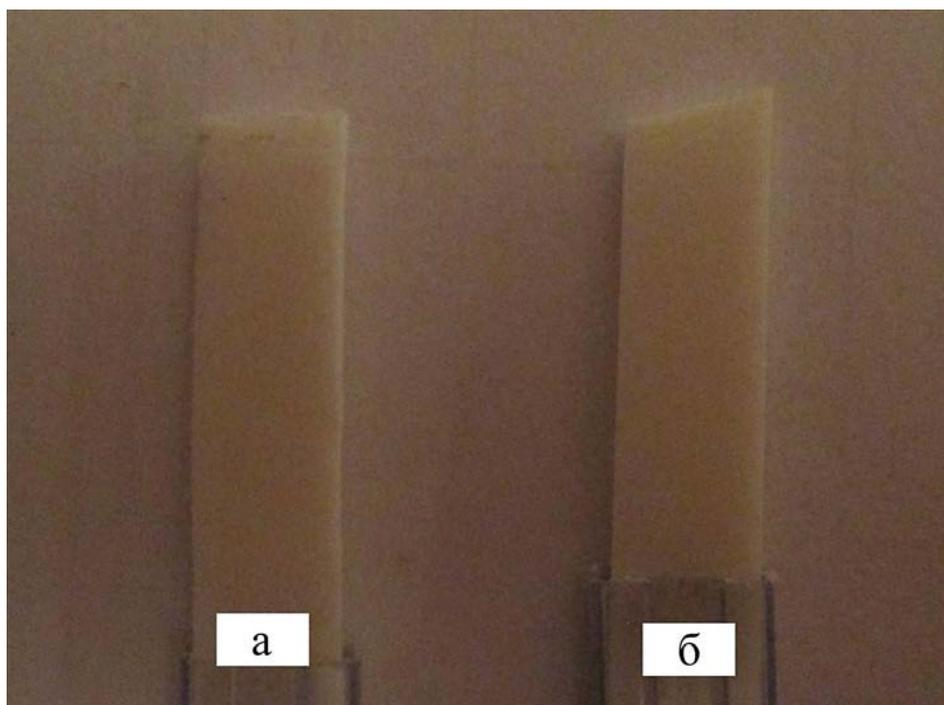


Рис. 4 – Стиролакрилонитрил (САН). Изломы после испытаний на динамический изгиб:
а – без обдува, б – обдув поперёк потока.

Направление удара при испытаниях – со стороны ребра

Эти и ранее полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на комплекс механических свойств полимерных материалов при условии её продолжительности, не превышающей определённое время, зависящее от размера обрабатываемого изделия и амплитудно-частотных характеристик газового потока (отношение частоты колебаний газового потока к частоте собственных колебаний изделия).

В случае фторопласта 4 при поперечном направлении обдува предел прочности обдуютого образца составил 9,5 МПа, что на 48,7 % ниже, чем у необдуютого (18,5 МПа). При этом относительное удлинение у обдуютых образцов в среднем составило 51 %, что на 6,3 % больше, чем у необдуютого (48 %).

Также при обдуве полимерных авиационных материалов использовался малошумный (не более 40 дБ) генератор пульсирующих газовых потоков на основе вентилятора осевого типа. В результате обдува дозвуковым потоком с частотой колебаний 500 Гц образцов из органического стекла, ударная вязкость КС, составлявшая без обдува $14,3 \text{ кДж/м}^2$, после обдува в течение 15 минут составила $11,1 \text{ кДж/м}^2$, (на 22,5 % меньше). При аналогичном обдуве образцов другой марки полиметилметакрилата ударная вязкость снижается с $8,6 \text{ кДж/м}^2$ до $5,7 \text{ кДж/м}^2$, (33,7 %). Направление обдува во всех случаях совпадало с направлением динамической нагрузки. Результаты исследования показывают, что продолжительное воздействие нестационарных газовых потоков, даже при условии низкого звукового давления может приводить к охрупчиванию элементов конструкции воздушных судов из органического стекла.

Результаты показывают ведущую роль пульсаций давления газового потока в сравнении с звуковым давлением в газоимпульсной обработке как комбинированной обработке для полимерных материалов так же, как и в случае металлических.

Полимерные материалы в большей степени поглощают энергию механических колебаний по сравнению с металлическими.

Внешнее воздействие может оказывать влияние на структуру полимеров, так, для полимера с линейной макромолекулярной структурой в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга.

Известно, что прочность торцового контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта и макромолекулы могут ориентироваться параллельно направлению приложения нагрузки. При этом механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются до 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются

до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцового и бокового контактов макромолекул полимера.

Кроме того, влияние на свойства полимеров могут оказывать процессы старения, интенсифицирующиеся под действием механических напряжений.

Заключение

Результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что, воздействие пульсирующих газовых потоков на термопластические полимерные материалы, включая полиметилметакрилаты, может вызывать существенные, в том числе положительные изменения их механических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Иванов Д.А. Воздействие нестационарных газовых потоков на структуру и свойства материалов, используемых в авиационной промышленности. Монография. – СПб.: СПбГУГА, 2017. – 328 с.

2 . Патент 2612245 С2 Российская Федерация, (51) МПК С21D 7/04. Способ обработки изделий из конструкционных металлических материалов / Иванов Д.А., С.А. Засухин О.Н. заявл. 01.12.2014, опубл. 03.03.2017. Бюл. № 7. – 4 с.

3. Патента 2702885 С2 Российская Федерация, (51) МПК С21D 7/00. Способ обработки металлических элементов конструкции воздушных судов / Иванов Д.А. заявл. 29.12.2017, опубл. 11.10.2019 Бюл. № 29. – 4 с.

© Д.А. Иванов., Т.В. Петрова, 2022

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 5 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru