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



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**VIII Всероссийская научно-техническая конференция
«Полимерные композиционные материалы и
производственные технологии нового поколения»,
посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося
химика, академика АН СССР
Анрианова Кузьмы Анриановича**

Материалы конференции

15 ноября 2024 г.

Электронное издание

Москва

2024

УДК 678.8

ББК 30.3

П50

Редакционная коллегия:

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

П50 Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения :

материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 15 ноября 2024 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2024. – 173 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-97-5. – 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:

- разработка и исследование ПКМ авиационного и ракетно-космического назначения;
- новые полимерные термореактивные и термопластичные связующие, ПКМ (стекло-, угле- и органопластики) на их основе;
- технологии переработки ПКМ;
- конструктивно-технологические решения, основанные на использовании ПКМ;
- неавиационные области применения ПКМ.

УДК 678.8

ББК 30.3

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Председатель:

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

Заместитель председателя:

А.О. Курносов – заместитель начальника НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»

Члены организационного комитета:

В.М. Кучерак – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

Е.А. Вешкин – к.т.н., начальник УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»;

А.И. Сидорина – к.т.н., начальник лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органитов»;

А.Г. Гуняева – к.т.н., заместитель начальника лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органитов»;

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

А.А. Баранников – начальник лаборатории УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»;

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»;

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

СОДЕРЖАНИЕ

Пожаробезопасность ПКМ на основе клеевых препрегов6

Старков А.И., к.т.н. Куцевич К.Е.

Технология изготовления корпусов глубоководных аппаратов из нового углепластика23

к.х.н. Юдович В.М., к.т.н. Шукина Е.В., к.х.н. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Власова А.С., Новикова Н.С.

Влагоперенос и прочностные показатели стеклопластика ВПС53/Т-25 на начальной стадии климатического старения36

Нечаев А.А., д.т.н. Старцев В.О., к.х.н. Павлов М.Р.

Перспективный материал для создания гибких элементов СКВ52

Баранников А.А., к.т.н. Вешкин Е.А., Макрушин К.В., Ищенко И.А.

Повышение качества отверстий при сверлении слоистых композитов и пакетов на основе конечно-элементного моделирования65

к.т.н. Илюшкин М.В., д.т.н. Киселев Е.С., Савельев К.С.

Разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области полимерных синтактных заполнителей-сферопластиков и газонаполненных полимеров – пенопластов81

Капустянская М.А., Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Студенов И.Г.

Изучение подходов к достижению негорючести эпоксидных клеевых композиций и исследование их характеристик96

Шеломенцев И.В., к.х.н. Гребенева Т.А., к.х.н. Шпорта Е.Ю.

Микро- и мезоструктурные закономерности формирования эффектов взаимной стабилизации и упрочнения в процессе FDM печати органическими композиционными филаментами на основе полиэфирэфиркетона и жидкокристаллических полимеров109

Гуров Д.А.

Исследование влияния структурных и эксплуатационных факторов на адгезионную прочность волокно-матрица в ПКМ 128

к.т.н. Гуляев А.И., к.т.н. Сбитнева С.В., к.т.н. Валуева М.И., Зайцев Д.В.

Внедрение термопластичных ПКМ в конструкцию авиационных двигательных установок.....141

Зимнюков И.А., Гринев М.А., Бояршинов М.В., Лошкарева Е.М.,

Тарасова Л.Н., Крупенников В.А., Кулаков Н.В.

Реологический подход при разработке полимерных связующих для ПКМ149

Гусева М.А.

Разработка технологий синтеза цианатэфирных связующих159

Кордюкова А.П., Шмойлов Е.Е.

УДК 678.067.5

Пожаробезопасность ПКМ на основе клеевых препрегов

А.И. Старков¹, К.Е. Куцевич¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

***Аннотация.** Проведено исследование реологических свойств связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1. Определен температурно-временной режим отверждения полимерной матрицы в составе препрега. Микроструктурными исследованиями подтверждена высокая проникающая способность связующего ВСК-14-6 в межволоконное пространство углеродного и стеклянного наполнителя. Проведена комплексная оценка пожаробезопасности стеклопластика ВПС-68 и углепластика ВКУ-59 по показателям горючести, дымовыделения и токсичности продуктов горения.*

***Ключевые слова:** углепластик, стеклопластик, клеевой препрег, реология, микроструктура, горючесть, дымообразование, токсичность, АП-25*

Fire safety of PCM based on adhesive prepregs

A.I. Starkov¹, K.E. Kutsevich¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

***Abstract.** The study of rheological properties of the binders VSK-14-6 and VSK-14-1. The temperature and time mode of curing of polymer matrix in prepreg has been determined. The high penetration ability of VSK-14-6 binder into the interfiber space of carbon and glass filler was confirmed by microstructural studies. A comprehensive assessment of fire safety of fiberglass plastic VPS-68 and carbon plastic VKU-59 in terms of combustibility, smoke emission and toxicity of combustion products has been carried out.*

***Keywords:** carbon fiber-reinforced plastic, glass fiber-reinforced plastic, adhesive prepreg, rheology, microstructure, combustibility, smoke formation, toxicity, AP-25*

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется замене металлических материалов на полимерные композиционные материалы (ПКМ) в конструкции авиационной техники. Тенденция повышения доли ПКМ в конструкции современной авиационной техники, включая их совместное использование с различными наполнителями, связана с ростом требований к упругим и прочным характеристикам

конструкционных материалов, а также к экономической, энергетической и весовой эффективности готового изделия. [1–2] С точки зрения эффективности по весу наиболее целесообразно сосредотачиваться на уменьшении массы компонентов конструкции, которые составляют существенную часть воздушного судна, таких как интерьер. К примеру, площадь использования панелей в интерьере и на полу пассажирских магистральных самолетов составляет несколько сотен квадратных метров, и масса одного квадратного метра варьируется в пределах от 1,5 до 4 кг в зависимости от функционального назначения панели. Широкое применение трехслойных сотовых панелей из ПКМ, состоящих из двух обшивок, сотового наполнителя и скрепленных между собой с использованием высокопрочного пленочного клея, способствовало значительному увеличению весовой эффективности конструкций самолетов.

За последние годы получило также широкое применение перспективная технология изготовления клееных конструкций из ПКМ, в том числе сотовых, с использованием клеевых препрегов марок КМКУ и КМКС. Клеевые препреги на основе клеевых связующих обладают реологическими параметрами, сопоставимыми с традиционными связующими, но отличаются тем, что обладают клеевыми свойствами. Благодаря этой комбинации, клеевые препреги обеспечивают высокоэффективный процесс сборки клееных конструкций из неметаллических материалов, включая сотовые конструкции простой и сложной формы, где формирование обшивки и ее склеивание с сотовым наполнителем происходит одновременно в рамках одной технологической операции. Однако, клеевые связующие, которые нашли широкое применение при изготовлении деталей из ПКМ относятся к категории горючих материалов и не могут быть применены в внутреннем контуре воздушных судов в качестве отделки в виду наличия требования к материалам, а именно строгое соответствие нормам авиационных правил АП-25 по пожаробезопасности [3–6].

Для создания более пожаробезопасных материалов могут применяться различные химические вещества в качестве антипиренов, такие как органические соединения с содержанием хлора и брома, цинковые бораты, карбонаты и другие. Наиболее часто используются соединения с атомами галогена, которые блокируют свободные радикалы, образующиеся при горении, и тормозят ход горения. Эффективность антипиренов на основе брома превышает эффективность хлорсодержащих соединений.

В процессе нагревания и разложения полимера атомы галогенов переходят в газовую фазу, изменяя процессы реакции горения горючих элементов с кислородом. Это приводит к снижению температуры пламени, повышению полноты сгорания и сокращению образования не полностью сгоревших продуктов [7–11].

Среди разработанных связующих ВСК-14 клеевое связующее марки ВСК-14-6 имеет существенное преимущество, так как оно является единственным клеевым связующим, которое в своём составе содержит бром- и хлорсодержащие эпоксидные смолы. Теплостойкость связующего марки ВСК-14-6 составляет 80 °С, что по теплостойкости соответствует связующему марки ВСК-14-1 которое в своём составе не содержит бромированных смол, ПКМ на основе которого нашли широкое применение в изделиях авиационной отрасли [12].

В связи с этим актуальна разработка составов и технологий изготовления ПКМ пониженной горючести с теплостойкостью не ниже 80 °С из клеевых препрегов на основе связующего ВСК-14-6 соответствующих требованиям АП-25 Приложение F часть I, для изготовления клееных и сотовых конструкций применительно для внутреннего контура воздушных судов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [13] в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объектом исследования является стеклопластик ВПС-68 и углепластик ВКУ-59, разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Клеевой препрег стеклопластика представляет собой стеклоткань на основе высокомодульных волокон, пропитанную эпоксидным клеевым связующим пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С [14].

Клеевой препрег углепластика представляет углеродный жгутовый наполнитель, пропитанный эпоксидным клеевым связующим пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С [15].

Исследование реологии связующих включало использование метода динамической реологии для определения их динамических характеристик при динамической нагрузке. Термический анализ был применен для изучения процесса

отверждения связующего, точки стеклования и энергии активации механического разрушения. Эти исследования проводились с применением методов ДМА и ДСК.

Исследования по изучению реологических характеристик проводились в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 57950-2017. Эксперименты проводились в режиме управляемого напряжения 2 Па при постоянной частоте 1,6 Гц с помощью рабочего инструмента состоящего из двух плит диаметром 50 мм и зазором 0,6 мм. Пример клеевой композиции нагревали со скоростью не превышающей 4 К/мин до необходимой температуры и выдерживали 10 минут для установления термического равновесия.

Исследование полимеризации клеевых составов проводилось при различных скоростях нагрева (5, 10 и 20 С/мин) в пределах от 25 до 280 °С с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод, является самым точным, пригоден для изучения полимеризации термореактивных клеевых материалов, включающих эпоксидные смолы. Эксперименты проводились в атмосфере воздуха в алюминиевых тиглях с отверстиями объемом 40 мкм. Полученные данные анализировались в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 56755-2015.

Свойства стеклопластика марки ВПС-68 и углепластика марки ВКУ-59 исследовали на образцах, изготовленных методом автоклавного формования.

Горючесть углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на соответствие требованиям АП-25 (Приложение F часть I) определяли по ГОСТ Р 57924-2017. Основная идея второго метода состоит в том, что источник возгорания воздействует на нижнюю часть вертикального образца в течение определенного времени, после чего оценивается способность образца к самостоятельному тушению пламени. Эта способность определяется длиной прогорания, временем горения после исключения источника возгорания и количеством капель, выпавших из образца. Второй метод включает два варианта испытаний, отличающихся продолжительностью воздействия источника на образец (60 или 12 секунд).

Дымообразование углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на соответствие требованиям АП-25 (Приложение F часть V) определяли в соответствии с ГОСТ 24632-81. Основная идея данного способа — исследование интенсивности света, который проходит сквозь задымленное помещение во время термического разложения образца. Затем производится расчет концентрации дыма в

зависимости от времени испытания, скорости выделения дыма, степени непрозрачности и массовой концентрации дыма.

Исследование наличия и токсичности газов в процессе термического разложения полимерного композиционного материала проводилось в герметичной камере, как при горении, так и при пиролизе, с применением газоанализаторных трубок.

Результаты и обсуждение

Для того чтобы определить оптимальную технологию переработки связующего в процессе производства клеевого препрега, необходимо иметь информацию о таких характеристиках связующего, как:

- минимальную температуру вязкости;
- время образования геля при заданной температуре обработки;
- температуру начала отверждения.

Были исследованы процессы отверждения клеевого связующего марки ВСК-14-6 пониженной горючести в сравнении с клеевым связующим марки ВСК-14-1 с теплостойкостью 80 С, не содержащим соединений, снижающих горючесть, с целью исследования влияния бромосодержащих смол на процесс отверждения связующего. Исследование было выполнено с использованием метода динамической сканирующей калориметрии (ДСК) при динамическом повышении температуры 10 °С/мин в окружающей атмосфере воздуха. Результаты исследований реакционной способности клеевого связующего марки ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температурные параметры процесса отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1

Наименование показателей	Значение показателей для клеевых связующих марок	
	ВСК-14-6	ВСК-14-1
Температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге (скорость нагрева 10 °С/мин), °С	156,6	151,7
Температура максимума пика отверждения связующего в препреге, °С	165,4	166,07
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	306,51	327,5

Как видно из таблицы 1 использование в составе клеевого связующего ВСК-14-6 бромосодержащих смол приводит в сравнении со связующим ВСК-14-1 к

незначительному сдвигу температурного диапазона реакции отверждения, протекающего от 130 до 216 °С. При этом температура максимума пика отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 находится на уровне ВСК-14-1 и составляет 165,4 °С, а тепловой эффект снижается до 306,51 Дж/г (с 327,5 Дж/г для ВСК-14-1) [16].

Пониженный тепловой эффект реакции отверждения клеевого бромсодержащего клеевого связующего марки ВСК-14-6 свидетельствует о его меньшей химической активности в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1. Это свойство является наиболее предпочтительным, поскольку позволяет расширить временной диапазон переработки связующего в клеевой препрег.

Этот вывод был подтвержден в процессе исследования реологических характеристик (динамической вязкости) клеевого связующего марки ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим марки ВСК-14-1.

С применением реометра в режиме контролируемого напряжения, равного 2 Па, при постоянной частоте 1,6 Гц были исследованы реологические свойства клеевого связующего ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

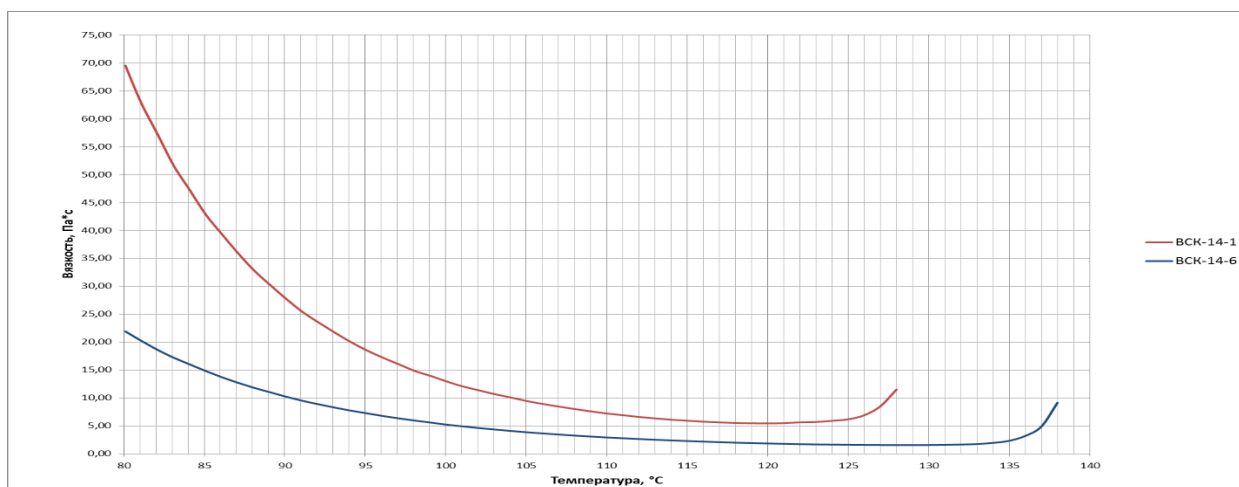


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости клеевых связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 от температуры

Динамическая вязкость связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 в промежутке от 80 до 138 °С, представленная на рисунке 1, показывает, что клеевое связующее ВСК-14-6 обладает пониженными вязкостными характеристиками в сравнении со связующим ВСК-14-1. Динамическая вязкость при 80 °С для связующего ВСК-14-6 составляет 22 Па*с, для связующего ВСК-14-1 70 Па*с, при этом температура гелеобразования связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 составляет 130 °С и 118 °С соответственно. Следует

отметить, что температура, при которой достигается наименьшее значение динамической вязкости для каждого связующего, не является оптимальной для переработки связующего в препрег, так как при последующем нагреве наблюдается скачкообразное повышение динамической вязкости, что характеризует начало реакции гелеобразования [17].

Отверждение полимерных композиционных материалов методом автоклавного формования можно представить следующим образом: тепловой поток, создаваемый на поверхности технологического пакета, проникает вглубь материала, увеличивая его внутреннюю энергию, при достижении определенной температуры в материале начинаются процессы полимеризации, сопровождающиеся выделением значительного количества энергии в единицу времени.

На основании математических моделей и кинетических кривых реакций отверждения клеевого связующего марки ВСК-14-6 разработан режим отверждения, который представляет собой трехступенчатый процесс отверждения, который представлен на рисунке 2.

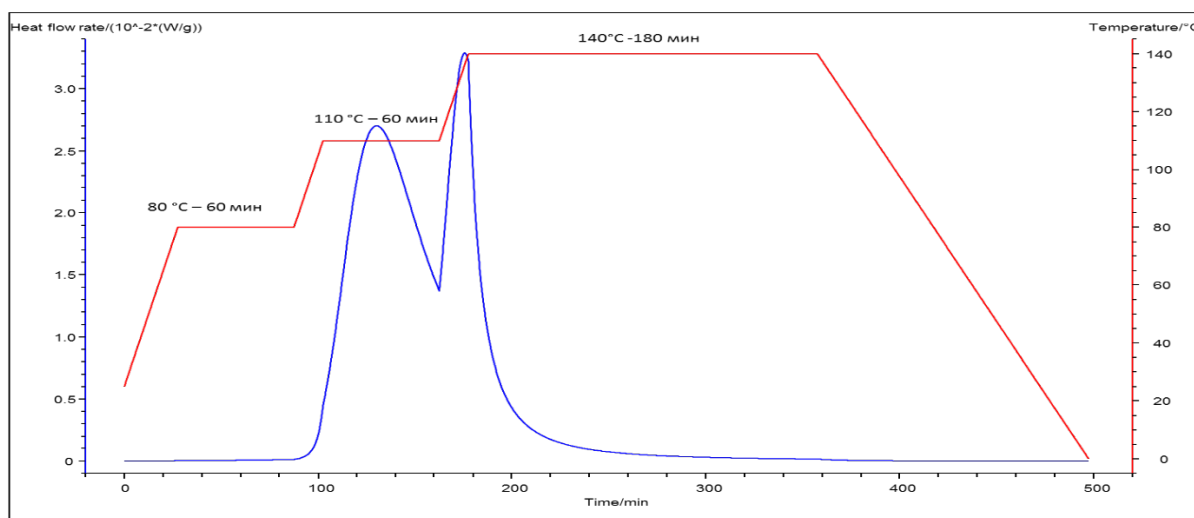


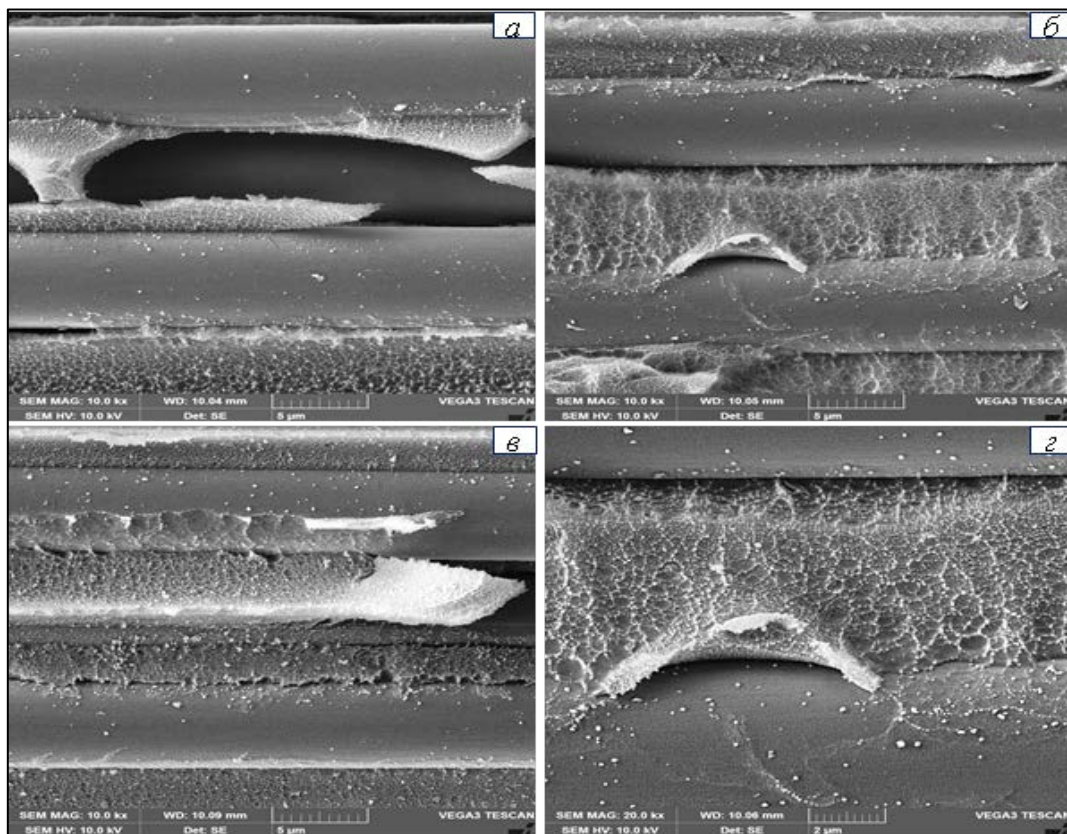
Рисунок 2 – Процесс тепловыделения ΔH реакции отверждения клеевого связующего марки ВСК-14-6 в препреге углепластика

На первом этапе происходит перераспределение клеевого связующего по объему полимерного композитного материала вследствие снижения вязкости связующего. Второй этап препятствует активному химическому процессу отверждения связующего, что и позволяет не допустить его саморазогрева. Окончательное отверждения композиционного материала происходит во время выдержки при высокой температуре (140 °C).

По результатам термогравиметрического анализа установлено, что степень отверждения клеевого связующего марки ВСК-14-6 в составе клеевого препрега составила 99,7%, что подтверждает правильность режима отверждения [18].

На основании проведенных исследований разработаны полимерные композиционные материалы: углепластик марки ВКУ-59 и стеклопластик марки ВПС-68.

С целью определения правильности разработанного режима отверждения было проведено исследование торцевой и поперечной микроструктуры углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68. Методом растровой электронной микроскопии проведена оценка заполнения межволоконного пространства клеевым связующим марки ВСК-14-6.



**Рисунок 3 – Микроструктура поверхности углепластика марки ВКУ-59:
а,б) $\times 10000$; в) $\times 10000$; г) $\times 20000$**

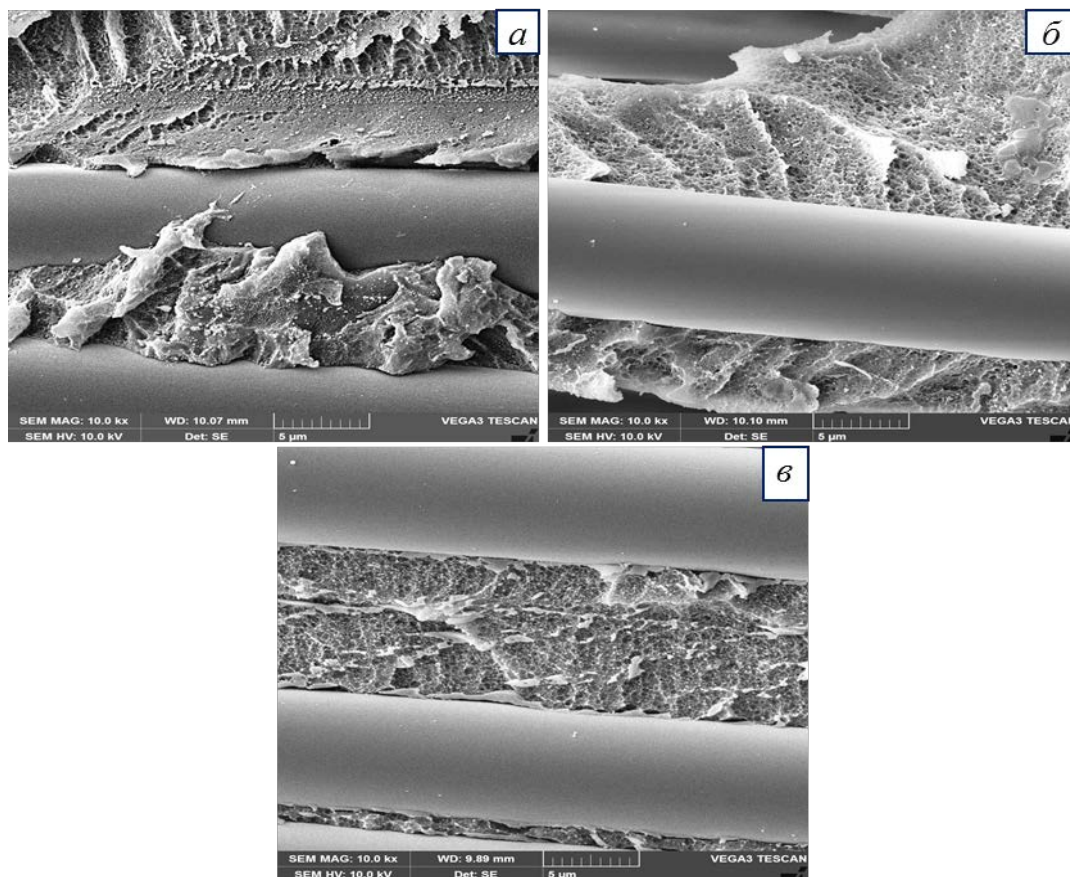


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности стеклопластика ВПС-68, x10000

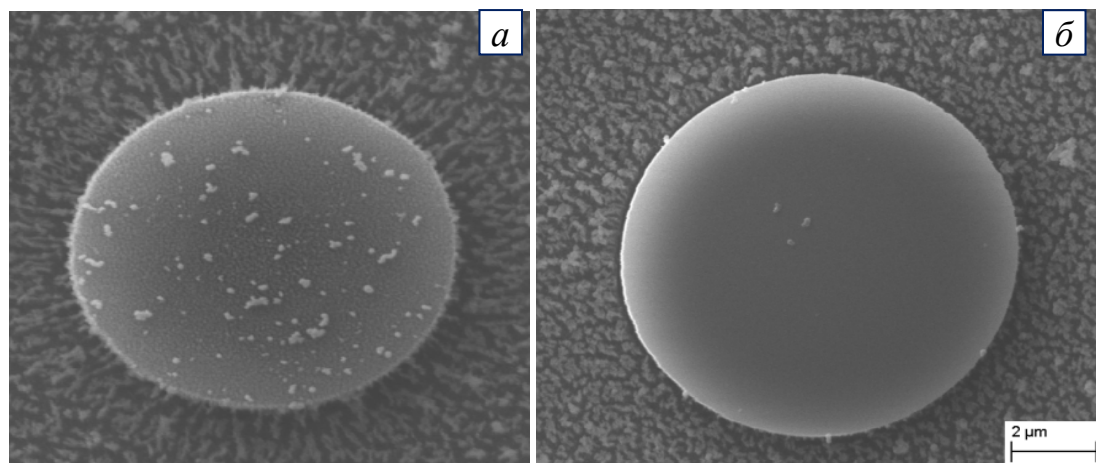


Рисунок 5 – Микроструктура строения граничного слоя волокно-матрица, увеличение $\times 15000$: а) углепластик ВКУ-59; б) стеклопластик ВПС-68

Между моноволокном и связующим имеется четкая граница раздела, при этом структура приграничного слоя (~ 1 мкм) отличается от структуры связующего в массе. Значимым различием строения граничного слоя волокно-матрица в углепластике и стеклопластике является наличие выраженных радиально ориентированных образований микродисперсной фазы в граничном слое в углепластике [19].

За счет оптимальных реологических характеристик клеевого связующего ВСК-14-6 и разработанного многоступенчатого режима формования полимерного композиционного материала достигается заполнение межволоконного пространства размером меньше 1 мкм. Исследования микроструктуры углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 показали, что полностью отсутствуют микродефекты в виде пор.

Одним из важнейших вопросов обеспечения пожаробезопасности является надёжность экранирования зон с высокой вероятностью возникновения пожара (пожароопасных зон) от других элементов планера - пассажирских и багажно-грузовых отсеков.

В соответствии с требованиями АП-25 Приложение F часть I п. 853 (a)(i) панели облицовки потолка и стен, перегородки, конструкция буфета, стенки больших шкафов, настилы конструкций, а также материалы, используемые для размещения, должны быть самозатухающими при испытаниях в вертикальном положении [20].

В таблице 2 представлены результаты испытаний на горючесть образцов углепластика марки ВКУ-59, стеклопластика марки ВПС-68 полученных по вышеуказанному режиму отверждения.

Таблица 2

Результаты испытаний углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на горючесть в вертикальном положении

Марки материала	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с
ВКУ-59	1,11	60	0	56,3	нет
	2,10		2,3	59,0	нет
	3,99		1,0	39,0	нет
ВПС-68	1,23	60	0	72,0	нет
	2,28		1,6	53,3	нет
	4,18		0,6	46,3	нет
АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i), не более			15	152	3

Как видно из таблицы 2, углепластик марки ВКУ-59 и стеклопластик марки ВПС-68 на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 соответствует требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 25.853 (a) по горючести и классифицируются как самозатухающие.

Для изготовления трехслойных сотовых конструкций, когда формирование обшивки из клеевых препрегов и приклеивание ее к сотовому заполнителю происходит за одну технологическую операцию применяется клеевой препрег с увеличенным содержанием связующего. Необходимость применения клеевого препрега с увеличенным содержанием клеевого связующего в процессе изготовления сотовой конструкции вызвана тем, что избыток связующего требуется для образования галтелей на торцах сот, за счет чего увеличивается площадь склеивания обшивки с сотовым заполнителем и повышается прочность клеевого соединения.

При использовании клеевых препрегов с увеличенным содержанием клеевого связующего ВСК-14-6 следует учитывать повышенную текучесть связующего, проявляющуюся в процессе его отверждения. При формировании сотовой конструкции по трехступенчатому режиму, наличие второй технологической ступени при температуре $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение (60 ± 5) минут приводит к стеканию связующего марки ВСК-14-6 по стенкам сотового заполнителя. За счет этого происходит уменьшение площади склеивания и снижение прочности клеевого соединения. Таким образом, в процессе формирования образцов сотовой конструкции необходимо исключение второй технологической ступени при температуре $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение (60 ± 5) минут. Процесс формирования сотовых конструкций следует проводить в две стадии, в ходе которого на первой стадии при температуре $(80 \pm 5) ^\circ\text{C}$ за счет термоусадки связующего происходит его натек на торцах сот с образованием качественных галтелей, а на второй стадии формирования сотовой конструкции при температуре $140 ^\circ\text{C}$ достигается полное отверждение связующего.

Прессовым методом формования были изготовлены образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 и проведено исследование их свойств на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (a)(i) по горючести (таблица 3).

Таблица 3

Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на горючесть

Материал	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	10,28	60	0	9	0
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,06	60	0	84	0
АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i), не более			15	152	3
FAR/CS-25.853 Part I (a)(i), max			15	152	3
ABD 0031 (Airbus)			15	203	5

Существенным недостатком полимерных композиционных материалов является их повышенная пожарная опасность, ведущая к выделению большого количества дыма при пиролизе и горении. Исследование данного показателя является неотъемлемой частью при проектировании конструкций (деталей), изготавливаемых из ПКМ, которые планируются к применению во внутренней части самолета [21].

ПКМ планируемые к применению в самолете в качестве отделки, должны соответствовать требованиям АП-25 Приложение F часть V. Так, удельная оптическая плотность дыма после 4 минут не должна превышать 200.

Проведены испытания образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть V по дымообразующей способности, с целью определения возможности применения данных материалов во внутренней части самолета (таблица 4).

Таблица 4

Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на дымообразующую способность

Наименование материала	Толщина, мм	Режим испытания	Показатель удельной оптической плотности дыма		
			D_2	D_4	D_{max}
1	2	3	4	5	6
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из	10,36	Горение	159	199	205
	10,38	Пиролиз	137	160	171

углепластика ВКУ-59					
1	2	3	4	5	6
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,49	Горение	201	233	236
	10,54	Пиролиз	129	156	177
АП-25 Приложение F часть V, не более		Горение	-	200	-
FAR/CS-25.853 Part V, max		Горение	-	200	-
ABD 0031 (Airbus)		Горение	-	250	-

Из данных, представленных в таблице 4, следует, что образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть V, а также требованиям, предъявляемым к импортным трехслойным сотовым конструкциям. Трехслойные сотовые конструкции панелей пола с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68 не соответствуют требованиям АП-25 по дымообразующей способности.

Необходимо отметить, что для изготовления панелей пола летательной техники из ПКМ важно обеспечить низкую горючесть данных конструкций. Требованиями АП-25 Приложение F на сегодняшний день не регламентирован показатель дымообразующей способности для конструкций панелей пола.

Увеличение доли применения ПКМ во внутренней части самолета за последние годы существенно увеличило вероятность отравления пассажиров продуктами горения данных материалов. В связи с этим важной задачей для обеспечения пожарной безопасности ПКМ и конструкций на их основе является определение токсичности продуктов горения данных материалов.

Оценка токсичности продуктов горения методом измерения газового состава продуктов горения в мировой практике является более предпочтительным и позволяет избежать многофакторности при использовании лабораторных животных.

В настоящий период времени в нормах АП-25 уровень токсичности продуктов горения не регламентирован, но регламентирован ведущими авиастроительными корпорациями, такими как ПАО «Яковлев», Boeing, Airbus, Bombardier, и используется при квалификационных испытаниях материалов.

В связи с этим, были проведены испытания образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 по определению токсичности продуктов горения (таблица 5).

Таблица 5

Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на токсичность

Наименование	Средняя толщина, мм	Режим испытания	Ед. изм.	Количество продуктов горения					
				NO _x	HCN	CO	HCl	SO ₂	HF
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	10,16	Горение	мг/м ³	1	0,1	250	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	213	0,33	0,37	0,59
		Пиролиз	мг/м ³	1	0,1	100	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	85	0,33	0,37	0,59
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,16	Горение	мг/м ³	1	0,1	300	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	255	0,33	0,37	0,59
		Пиролиз	мг/м ³	1	0,1	150	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	128	0,33	0,37	0,59
СБ-21 (ПАО «Яковлев»)		Горение	мг/м ³	13	13	200	1	1	1,5
			ppm	10,3	11,4	170	0,66	0,37	1,78
ABD 0031 (Airbus)		Горение	мг/м ³	126	170	1176	230	269	84
			ppm	100	150	1000	150	100	100
SMP 800-C (Bombardier)		Горение	мг/м ³	126	113	4116	765	269	84
			ppm	100	100	3500	500	100	100
BSS 7239 (Boeing)		Горение	мг/м ³	126	170	4116	765	269	168
			ppm	100	150	3500	500	100	200
ASTM E1678		Горение	мг/м ³	-	170	-	5666	-	-
			ppm	-	150	-	3700	-	-
ISO 13344		Горение	мг/м ³	214	187	6703	5819	3766	2436
			ppm	170	165	5700	3800	1400	2900

По полученным в процессе исследований результатам по токсичности можно сделать следующий вывод, что конструкции панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 полностью соответствуют международным стандартам, которые могут быть использованы в авиастроении. Вместе с тем установлено, что уровень содержания угарного газа CO в режиме горения превышает пороговый показатель, который предъявляет корпорация ПАО «Яковлев» к своим изделиям.

В связи с тем, что разработанные материалы не в полной мере соответствуют требованиям СБ-21 (ПАО «Яковлев»), изучение вопроса предельно допустимой концентрации угарного газа CO на человека представило дополнительный интерес.

Таблица 6

Сравнительная характеристика симптомов отравления при длительном воздействии угарным газом СО на человека

Наименование	СО, мг/м ³	Длительность воздействия	Симптомы отравления
СБ-21 (ПАО «Яковлев»)	200	6 часов	Боль в области лба, быстро исчезающая на свежем воздухе
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	250	5 - 6 часов	Головная боль, ощущение пульсации в висках, головокружение
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	300		

Как видно из таблицы 6, содержание угарного газа СО в количестве 250 - 300 мг/м³ через 6 часов вызывает головную боль. Важно при этом отметить тот факт, что задымление в салоне самолета является аварийной ситуацией, в связи с которой полет воздушного судна должен быть прекращен на ближайшем аэродроме. Нормами АП-25 п. 25.803 (с) регламентировано время аварийной эвакуации из самолета на землю, которое составляет 90 секунд.

Заключение

Установлено, что за счет содержания в составе клеевого связующего марки ВСК-14-6 бромированных смол достигается снижение теплового эффекта реакции отверждения, которое позволяет расширить временной диапазон переработки связующего в клеевой препрег. При этом, за счет низкой вязкости клеевого связующего марки ВСК-14-6, которая составляет 22 Па*с при 80 °С в процессе переработки в препрег, и правильно разработанного режима отверждения полимерной матрицы в составе препрега достигается полное заполнение межволоконного пространства размером меньше 1 мкм, что подтверждается микроструктурными исследованиями.

По результатам испытаний углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68, а также сотовых конструкций на их основе на горючесть установлено полное соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i). Трехслойная сотовая конструкция на основе углепластика марки ВКУ-59 соответствует требованиям АП-25 Приложение F часть V по дымообразующей способности. Трехслойные сотовые конструкции панелей пола с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68 не соответствуют требованиям АП-25 по дымообразующей способности. Результаты

испытаний на токсичность продуктов выделяемых в процессе горения трехслойных сотовых конструкций панелей пола показали соответствие мировым требованиям.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. 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.
3. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости, ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 276 с.
4. Вешкин Е. А., Сатдинов Р. А., Баранников А. А. Современные материалы для салона самолета. Труды ВИАМ 2021. №9 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42)
5. Вешкин Е.А.; Сатдинов Р.А.; Постнов В.И.; Баранников А.А. Современные материалы для салонов самолета. Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». 23 октября 2020.
6. Шершак П.В., Косарев В.А., Рябовол Д.Ю. Гибридные обшивки в сэндвич-конструкциях панелей пола летательных аппаратов. Авиационные материалы и технологии № 3 (52) 2018. С. 35-41 (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-35-41.
7. Каблов Е.Н., Тюменева Т.Ю., Куцевич К.Е., Хина М.Б., Старков А.И., Хайретдинов Р.Х. Препрег на основе клеевого связующего пониженной горючести и стеклопластик, углепластик на его основе. Патент РФ RU2676634С1
8. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
9. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
10. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтенков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
11. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Терморезистивные связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие/ под общ. ред. Е.Н. Каблова. Москва: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. 2021. 528 с.
12. 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 (111). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-41-52.
13. 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 (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Старков А. И., Исаев А. Ю., Куцевич К. Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 2. Стеклопластик марки ВПС-68. Труды ВИАМ 2024 №4 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107](https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107)
15. Старков А. И., Исаев А. Ю., Куцевич К. Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 1. Углепластик марки ВКУ-59. Труды ВИАМ 2024 №3 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-3-91-100](https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-3-91-100)
16. Большаков В.А., Антюфеева Н.В. Оценка модели процесса отверждения клеевого связующего в препреге // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-66-77.
17. Антюфеева Н.В., Старков А.И. Влияние содержания галогеносодержащего олигомера в составе клеевого связующего на кинетику процесса отверждения препрегов. VI Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». 18 ноября 2022 Москва. С.198-216
18. Старков А. И., Куцевич К. Е., Петрова А. П., Антюфеева Н. В. К вопросу о выборе температурно-временного режима отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе клеевого связующего пониженной горючести (дата обращения: 20.10.2024). Труды ВИАМ 2023 №3. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38](https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38)
19. Гуляев А. И., Шуртаков С. В. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» в углепластиках. Труды ВИАМ 2016 № 7 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8](https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8).
20. Барботько С.Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов. *Российский химический журнал*, т. LIV, № 1, 2010 г.
21. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 2. Испытания на горючесть. Влияние продолжительности экспозиции пламенем горелки. *Пожаровзрывобезопасность* 2015 Том 24 № 3.

References

Информация об авторах

Старков Алексей Игоревич,
начальник сектора, НИЦ
«Курчатовский институт» – ВИАМ,
admin@viam.ru

Куцевич Кирилл Евгеньевич,
начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ
«Курчатовский институт» – ВИАМ,
admin@viam.ru

Information about the authors

Alexey I. Starkov, Head of Sector, NRC
«Kurchatov Institute» – VIAM,
admin@viam.ru

Kirill E. Kutsevich, Head of Laboratory,
Candidate of Sciences (Tech.), NRC
«Kurchatov Institute» – VIAM,
admin@viam.ru

УДК 678.8

А.С. Власова¹, к.х.н. К.И. Донецкий², Р.Ю. Караваев², Н.С.

Новикова¹, к.т.н. Е.В. Щукина¹, к.х.н. В.М. Юдович¹

Технология изготовления корпусов подводных аппаратов из нового углепластика

¹АО «Концерн «Морское подводное оружие – Гидроприбор». E-mail: info@gidropribor.ru

²Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – Всероссийский институт авиационных материалов. E-mail: admin@viam.ru

Аннотация

В статье описана технология изготовления из нового углепластика прочных и герметичных корпусов подводных аппаратов. Приведены результаты испытаний изготовленных макетов корпусов, подтверждающие работоспособность их в условиях эксплуатации подводных аппаратов.

Annotation

The article describes the technology of manufacturing strong and leak-proof hulls for underwater vehicles using a new carbon fiber composite material. To confirm their operability under the conditions of underwater vehicles operation the results of testing of produced prototype hulls are present.

Реферат

Для улучшения массо-габаритных характеристик корпусов подводных аппаратов необходима замена традиционных алюминиевых сплавов, которые исчерпали потенциал в данном направлении, на новые, принципиально новые материалы. Одним из таких материалов является углепластик.

Предшествующие попытки применения углепластика для изготовления корпусов изделий показали отсутствие герметичности материала в составе конструкций, а также сложность и длительность технологии изготовления.

В настоящей статье описана технология изготовления корпусов подводных аппаратов методом «сухой» угловой многозаходной намотки ленточного препрега.

Показаны основные принципы разработанной и опробованной технологии. Приведены некоторые результаты изготовления макетов корпусов и испытаний их в части определения механических характеристик углепластика в составе конструкций, герметичности конструкций и их гидростатической прочности.

Ключевые слова

Препрег, полимерный композиционный материал, углепластик, гидростатическое давление, модуль упругости, герметичность.

A.S. Vlasova, K.I. Donetski, R.Y. Karavaev, N.S. Novikova, E.V. Schukina, V.M. Yudovitch

The technology for manufacturing underwater vehicles hulls using a new carbon fiber composite material.

Abstract

To improve the size and weight characteristics of the hulls of underwater vehicles, it is necessary to replace the traditional aluminum alloys, which have exhausted their potential in this area, with new, fundamentally new materials. One of such material is carbon fiber composite.

Previous attempts to use carbon fiber composite for manufacturing hulls

of products have shown the lack of impermeability of the material in the structure and the complexity and long duration of the manufacturing technology.

In the present article describes the technology of manufacturing hulls of underwater vehicles by the “dry” helical multi-pass winding method of tape prepreg.

The main principles of the developed and tested technology are shown. Some results of manufacturing model hulls and testing them in terms of the mechanical characteristics of carbon fiber composite in the structure, the tightness of the structure, and their hydrostatic strength are present.

Keywords

Prepreg, polymer composite material, carbon fiber plastic, hydrostatic pressure, modulus of elasticity, tightness

Вводная часть

Подводные аппараты нашли широкое научно-техническое применение по всему миру. Они используются для исследования морского дна, для контроля подводных трубопроводов на предмет повреждений и утечек, для изучения флоры и фауны мирового океана и т.д. Научно-исследовательский и технический потенциал подводных аппаратов во многом зависит от их массо-габаритных характеристик.

В зависимости от назначения, подводные аппараты могут эксплуатироваться при различных значениях гидростатического давления, их внутреннее наполнение при этом не должно подвергаться воздействию внешней среды. При эксплуатации таких аппаратов их корпуса выполняют барьерную функцию и испытывают ряд нагрузок: внешнее гидростатическое давление, физико-химические воздействия: контакт с агрессивными жидкостями, электрохимические взаимодействия с соседними корпусами и деталями изделия.

Среди характеристик подводных аппаратов следует выделить следующие: величина полезной нагрузки, дальность и скорость хода, предельная глубина эксплуатации. Все перечисленные характеристики напрямую зависят от массы и габаритов изделия в целом. Масса и габариты изделия в целом зависят от характеристик применяемых материалов, правильности конструкторских решений и выбираемых технологических процессов изготовления.

В середине прошлого столетия корпуса подводных аппаратов изготавливались из сталей, имеющих сравнительно невысокие показатели удельных механических характеристик. Затем с целью повышения эффективности и характеристик изделий на замену сталям пришли алюминиевые и титановые сплавы [1, 2].

В настоящее время потенциал повышения характеристик подводных аппаратов с корпусами из алюминиевых сплавов за счет улучшения массо-габаритных характеристик исчерпан. Следовательно, для дальнейшей модернизации аппаратов необходимо совершить существенный технологический скачок в части применяемых материалов и технологий изготовления корпусов.

Таким технологическим скачком может быть переход от традиционных металлических материалов к полимерным композиционным, в которых в качестве наполнителя применяются высокопрочные и высокомодульные волокна, а в качестве полимерной матрицы – прочные и химически стойкие эпоксидные смолы.

На сегодняшний день для изготовления тел вращения из углепластиков широко распространена технология «мокрой» угловой многозаходной намотки [3], в которой совмещение наполнителя с полимерной матрицей происходит в процессе изготовления. По такой технологии изготавливаются, в частности, баллоны для хранения сжатых или сжиженных газов.

Данная технология, однако, не позволяет получать герметичные изделия, поэтому баллоны изготавливаются с алюминиевыми, либо с полимерными лейнерами.

Ранее был разработан корпус для подводного аппарата в форме цилиндра по указанной выше технологии [4]. Для обеспечения герметичности были применены дополнительные меры герметизации – промежуточные слои из заведомо герметичных материалов [5].

Как показали дальнейшие оценки и испытания, применение данных конструкторских решений существенно нивелирует эффект снижения массы корпусов и усложняет технологию изготовления за счет необходимости изготовления сложной технологической оснастки и большого числа промежуточных операций механической обработки, термоотверждения, раскроя и выкладки материалов.

Экспериментальная часть

Для обеспечения технологического прорыва, в АО «Концерн «МПО – Гидроприбор» была разработана технология изготовления прочных и герметичных корпусов из полимерного композиционного материала на основе углеродного наполнителя – углепластика. Были изготовлены и испытаны макеты корпусов.

В качестве материала для отработки технологии использовался углепластик марки ВКУ-73 (ТУ 13.96.14-187-07545412-2024 (введены впервые)) на основе углеродного жгута UMATEX UMT49S-12K-EP (СТО 30371716-006-2017) и эпоксидной полимерной матрицы марки ВСЭ-70 (ТУ 20.14.63-169-07545412-2024 (введены впервые)). Данный углепластик представляет собой ленточный препрег: углеродный наполнитель совмещен с полимерной матрицей предварительно. На рисунке 1 приведена фотография катушек препрега углепластика марки ВКУ-73.

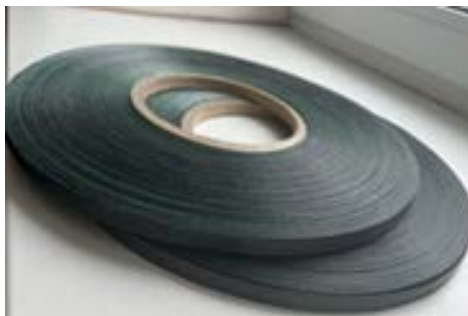
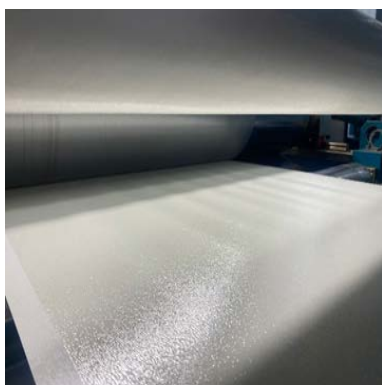


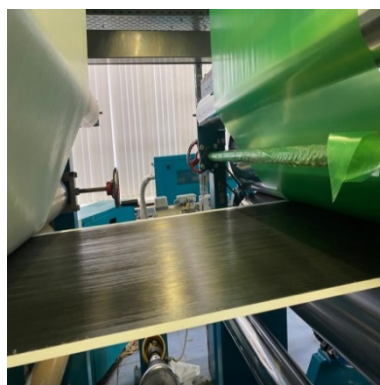
Рисунок 1 – Фотография препрега углепластика марки ВКУ-73

Особенностью препрега углепластика марки ВКУ-73 является применяемое для его изготовления связующее марки ВСЭ-70, которое представляет из себя смесь эпоксидных смол ЭД-22 и ЭХД, отвердителя горячего отверждения и функциональных добавок. Разработчиком связующего является НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Технология изготовления препрега включает следующие этапы: изготовление связующего, раскатка его в пленку, совмещение пленки связующего с лентой углеродного наполнителя, намотка на шпулю, разрезка полученного препрега на ленты. На рисунке 2 приведены фотографии основных этапов изготовления препрега.



а



б



в

Рисунок 2 – Фотографии основных этапов изготовления препрега углепластика марки ВКУ-73: а – изготовление пленки связующего, б – совмещение связующего с наполнителем, в – разрезка препрега на ленты

Для получения герметичного углепластика содержание связующего

в разработанном препреге повышено относительно препрегов, применяемых для аэрокосмической и авиационной техники.

Из изготовленного препрега были изготовлены макеты корпусов со структурой армирования 1:0 (рисунок 3).

Толщина монослоя препрега строго контролировалась в процессе намотки и составила в среднем 220 мкм.

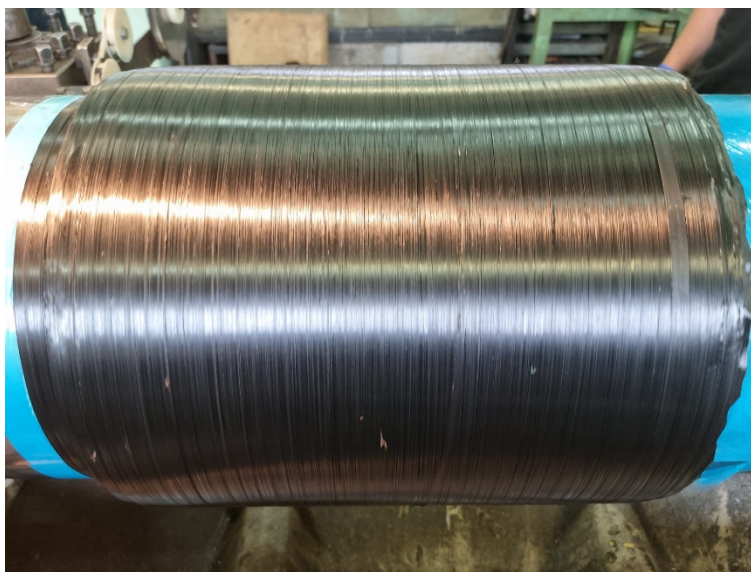


Рисунок 3 – Фотография намотанной заготовки для изготовления макета корпуса

Изготовление выполнялось методом кольцевой намотки с использованием специально изготовленного приспособления – лентопротяжного тракта.

Для обеспечения равномерной укладки ленты на оправку и предыдущие слои, а также для снижения пористости материала, намотка препрега выполнялась с преднатягом.

После намотки было выполнено термоотверждение заготовки, для чего предварительно было проведено ее вакуумирование в вакуумном мешке при комнатной температуре.

Отверждение выполнялось при пиковой температуре в 130 °С по заранее определенному режиму с незначительными корректировками из-

за саморазогрева препрега. После отверждения заготовка была снята с оправки и обработана механически. На рисунке 4 приведена фотография заготовки до и после механической обработки. Габаритные размеры заготовки составили 400 мм в длину, толщина стенки 20 мм, наружный диаметр – 340 мм.

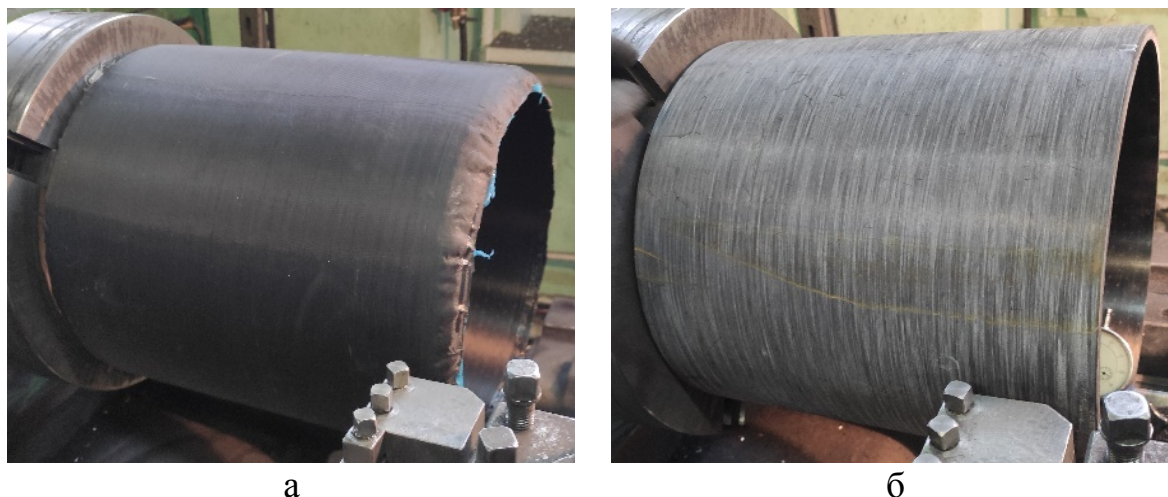


Рисунок 4 – Фотография заготовки до (а) и после (б) механической обработки

Далее, из заготовки были изготовлены кольцевые и сегментные образцы для определения расчётных значений упругих и прочностных характеристик углепластика марки ВКУ-73 в составе конструкции со структурой армирования 1:0, изготовленной по технологии угловой многозаходной намотки ленточным препрегом. Характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Расчётные значения упругих и прочностных характеристик углепластика марки ВКУ-73 в составе конструкции со структурой армирования 1:0

Наименование характеристик и их размерность	Значения
Упругие характеристики	
Модуль нормальной упругости:	
в осевом направлении, E_{11} , МПа	9000
в тангенциальном направлении, E_{22} , МПа	114000

Таблица 1. Расчётные значения упругих и прочностных характеристик углепластика марки ВКУ-73 в составе конструкции со структурой армирования 1:0

в радиальном направлении, E_{33} , МПа	10000
Коэффициенты Пуассона в плоскости армирования, μ_{12}/μ_{21}	0,5/0,04
Коэффициенты Пуассона, μ_{23}/μ_{32}	0,05/0,5
Коэффициенты Пуассона, μ_{13}/μ_{31}	0,04/0,04
Модуль сдвига в плоскости армирования, G_{12} , МПа	4800
Модуль сдвига, G_{23} , МПа	3150
Модуль сдвига, G_{13}	3000
Прочностные характеристики	
Предел прочности при:	
сжатии в осевом направлении, $P_{11(-)}$, МПа	150
сжатии в тангенциальном направлении, $P_{22(-)}$, МПа	700
сжатии в радиальном направлении, $P_{33(-)}$, МПа	120
межслойном сдвиге, P_{13} , P_{23} , МПа	70
сдвиге в плоскости армирования, P_{12} , МПа	80

На следующем этапе отработки технологии были изготовлены заготовки со структурой армирования 2:1 с усилением в тангенциальном направлении. Из заготовок были вырезаны кольцевые и сегментные образцы, которые использовались для определения упругих и прочностных характеристик, и макеты корпусов для определения герметичности и гидростатической прочности материала в составе конструкций.

Макеты для определения герметичности и гидростатической прочности имели размеры 800 мм в длину, толщина стенки 14 мм, наружный диаметр 330 мм. Массы изготовленных макетов приведены в таблице 2.

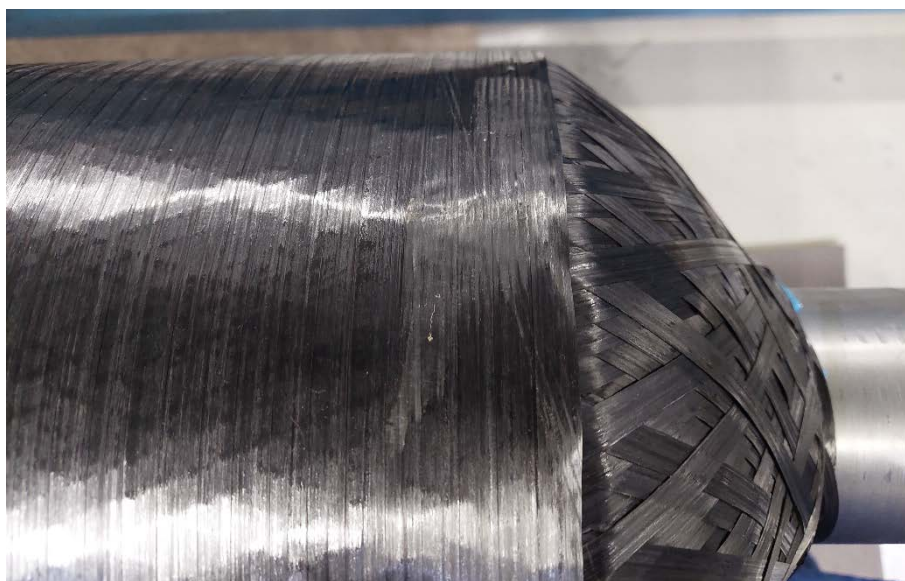
Таблица 2. Массы макетов корпусов

№ макета	1	2	3	4	5
Масса, кг	17,5	17,6	17,35	17,4	17,6
Среднее	17,5±0,1				

Изготовление проводилось по той же технологии и с использованием того же технологического приспособления, что и для изготовления заготовок со структурой армирования 1:0. Отличие состояло в том, что для укладки спиральных слоев использовались галтели для обеспечения разворота непрерывной ленты. Фотография выполняемых разворотов на галтелях приведена на рисунке 5.



а



б

Рисунок 5 – Фотографии препрега на галтелях: а – общий вид, б – укрупненно

По результатам испытаний кольцевых и сегментных образцов были определены расчетные значения упругих и прочностных характеристик материала в составе конструкции (таблица 3).

Таблица 3. Расчётные значения упругих и прочностных характеристик углепластика марки ВКУ-73 в составе конструкции со структурой армирования 2:0

Наименование характеристик и их размерность	Значения
Упругие характеристики	
Модуль нормальной упругости:	
в осевом направлении, E_{11} , МПа	38500
в тангенциальном направлении, E_{22} , МПа	77600
в радиальном направлении, E_{33} , МПа	10000
Коэффициент Пуассона в плоскости армирования, μ_{12}	0,10
Коэффициент Пуассона, μ_{23}	0,05
Коэффициент Пуассона, μ_{13}	0,05
Модуль сдвига в плоскости армирования, G_{12} , МПа	6400
Модуль межслойного сдвига, G_{23} , МПа	3400
Модуль межслойного сдвига, G_{13} , МПа	3900
Прочностные характеристики	
Предел прочности при:	
сжатии в осевом направлении, $P_{11(-)}$, МПа	269
сжатии в тангенциальном направлении, $P_{22(-)}$, МПа	542
сжатии в радиальном направлении, $P_{33(-)}$, МПа	120
межслойном сдвиге, P_{13} , P_{23} , МПа	95
сдвиге в плоскости армирования, P_{12} , МПа	95

Одновременно были проведены испытания пяти макетов корпусов по определению герметичности внутренним воздушным давлением согласно ГОСТ 24054-80 и внешнего всестороннего разрушающего гидростатического давления.

По результатам испытаний по определению герметичности все макеты признаны герметичными, фотография одного из которых в сборе с испытательным приспособлением приведена на рисунке 6.

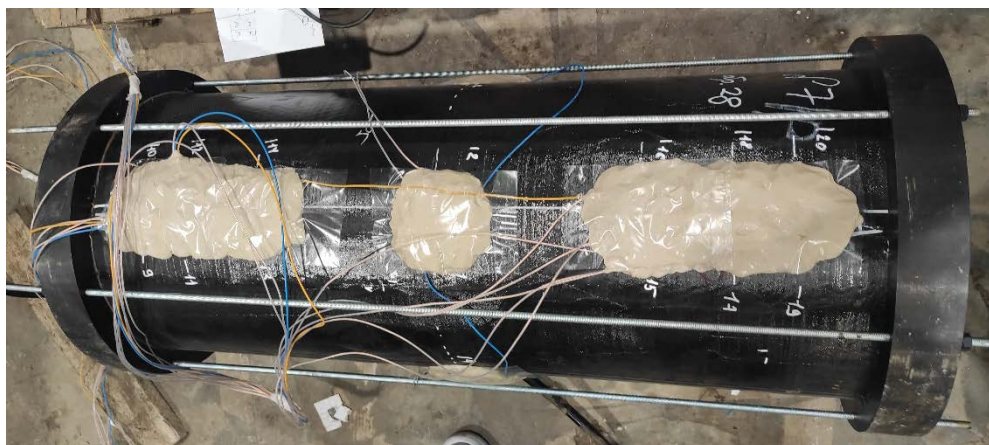


Рисунок 6 – Фотография образца в сборе с испытательным приспособлением

Результаты испытаний по определению внешнего всестороннего разрушающего гидростатического давления приведены в таблице 3.

Таблица 3. Внешнее всесторонне разрушающее гидростатическое давление

№ образца	1	2	3	4	5
Разрушающее давление, МПа	29,5	27,1	27,2	25,9	23,7
Среднее	26,7±1,9				

Выводы

Учитывая то, что средняя масса образцов из углепластика составила 17,5 кг, и то, что масса аналогичных конструкций из алюминиевого сплава 1980Т1 для тех же значений гидростатического давления составила бы ~24 кг, следует, замена данного алюминиевого сплава на углепластик марки ВКУ-73 для изготовления корпусов подводных аппаратов обеспечит снижение массы на 30 %.

Разработанная технология позволяет получать конструкции, представляющие тела вращения, обладающие герметичностью при действии наружного гидростатического давления вплоть до разрушения, что необходимо для обеспечения барьерной функции материала корпуса.

Разработанная технология существенно менее материало- и

трудоемкая относительно технологии изготовления корпусов методом «мокрой» угловой многозаходной намотки.

Список литературы

1. Титановые сплавы для морской техники / И.В. Горынин, С.С. Ушков [и др.]; СПб: Политехника, 2007. – 372 с.
2. ОСТ 5.9398-82. Алюминий и сплавы на алюминиевой основе деформируемые.
3. Бирюкова М.Н., Веденский А.В., Софронов А.Ю. Новые технологии Средне-Невского завода // Морская радиоэлектроника № 1 (43), 2013.
4. Машиностроение. Энциклопедия / Ред совет: К.В. Фролов (пред) и др. – М.: Машиностроение. Неметаллические конструкционные материалы. Том II-4/ Ю.В. Антипов, П.Г. Бабаевский, Ф.Я. Бородай и др.; под ред. А.А. Кулькова. 2005, 464 с; ил.
5. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я. и др. Армирующие химические волокна для композиционных материалов., М. Химия, 1992 г.

УДК 53.093:620.193:67.017

Влагоперенос и прочностные показатели стеклопластика ВПС-53/Т-25 на начальной стадии климатического старения

В.О. Старцев^{1а}, Д.Т.Н., М.Р. Павлов¹, К.Х.Н., А.А. Нечаев¹

Moisture transfer and strength characteristics of fiberglass VPS-53/T-25 at the initial stage of climatic aging

V.O. Startsev^{1а}, DTS, M.R. Pavlov¹, A.A. Nechaev¹

¹ *Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Государственный научный центр Российской Федерации*

¹ *All-Russian scientific research institute of aviation materials
of the national research center «Kurchatov institute»
State research center of the Russian federation*

^а *vostartsev@viam.ru*

Аннотация

В работе исследованы показатели механической прочности, влагопереноса и температуры стеклования стеклопластика ВПС53/Т-25 после экспозиции в натуральных условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой и умеренного климата, а также после имитационных воздействий двумя режимами лабораторных ускоренных испытаний

Annotation

The paper examines the indicators of mechanical strength, moisture transfer and glass transition temperature of fiberglass VPS53/T-25 after exposure in full-scale conditions of a moderately warm climate with mild winters and temperate climates, as well as after simulated effects by two modes of laboratory-accelerated tests

Ключевые слова: стеклопластик, климатическое старение, натурная экспозиция, ускоренные испытания, прочность, температура стеклования, коэффициент диффузии влаги, сорбция, десорбция.

Keywords: fiberglass, climatic aging, full-scale exposure, accelerated testing, strength, glass transition temperature, moisture diffusion coefficient, sorption, desorption.

Реферат

Исследовано старение стеклопластика ВПС-53/Т-25 после экспозиции в натуральных условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) и умеренного климата Московского центра климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ). Были проведены ускоренные климатические испытания по двум режимам, основное отличие заключается в порядке чередования стадии ультрафиолетового излучения и тепловлажностного воздействия. Было проведено сравнение результатов натуральных и лабораторных климатических испытаний, по результатам предела прочности при изгибе и температуре стеклования, определены параметры влагопереноса по моделям Фика и Ленгмюра. Показано, что необратимое уменьшение прочности при изгибе после 9 месяцев экспонирования в ГЦКИ составило 14%, а в МЦКИ только 3%. Коэффициент диффузии влаги возрос на 15% после экспозиции в ГЦКИ и на 60% после экспозиции в МЦКИ. На стадии сушки прирост коэффициента диффузии при десорбции влаги составил, соответственно, 123% и 77%. Температура стеклования после 9 месяцев экспонирования в натуральных условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГЦКИ) снизилась на 7%, после экспонирования в умеренном климате (МЦКИ) параметр снизился на 3%.

Экспонирование до 18-24 месяцев позволит проанализировать дальнейшее изменение параметров влагопереноса и предела прочности при изгибе, а также позволит сопоставить эквивалентность режимов ускоренных испытаний, выяснить причины возможных различий и дать рекомендации по выбору режимов ускоренных испытаний полимерных композиционных материалов.

Введение

В реальных климатических условиях атмосферная и дождевая вода проникает в полимерный композиционный материал (ПКМ), что приводит к снижению его механических характеристик R (таких как пределы прочности при растяжении σ_t , сжатии σ_c , изгибе σ_b) [1-4]. Ухудшение этих показателей связано с пластификацией полимерных матриц молекулами H_2O . Степень пластификации зависит от объема абсорбированной влаги, гидрофильных свойств связующего и текстуры поверхности материала. Для адекватной оценки срока службы ПКМ в изделиях важно понимать, насколько пластифицирующее воздействие влаги временно, чтобы учитывать уровни обратимых и необратимых изменений прочности при старении в климатических условиях. Исследование [2] показало, что при старении ПКМ необходимо следить за количеством поглощенной влаги и измерять механические характеристики в двух состояниях: сразу после завершения испытаний без кондиционирования («мгновенное» состояние) и после высушивания образцов. Поэтому для изучения старения ПКМ крайне важно одновременно фиксировать показатели сорбции, диффузии влаги и механические характеристики в различных состояниях, особенно при сравнении результатов ускоренных и натуральных климатических испытаний перспективных ПКМ.

Целью данной работы является исследование показателей влагопереноса в стеклопластике ВПС-53/Т-25 и определение обратимых и необратимых изменений пределов прочности при изгибе σ_b после экспонирования материала в натуральных климатических условиях и в имитационных лабораторных условиях.

Материалы и методы

Для исследований был выбран стеклопластик ВПС-53/Т-25 на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и связующего ВСЭ-34 [5,6,7].

Плиты стеклопластика экспонировались на открытых стендах в условиях умеренно теплого климата с мягкой зимой Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) и умеренного климата Московского центра климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ).

Имитационные лабораторные испытания были проведены по двум режимам.

Режим УКИ 1 — 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного климата, выполняются путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1) Повышенная температура 40 °С и влажность воздуха 93%, в течение 19 суток (ГОСТ Р 51369-99 метод 207-2 [8]);

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.3. (при –41°С согласно ГОСТ 16350-80 [9]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через 0 °С по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [10] (56 часовых циклов с изменением температуры в диапазоне от минус 15°С до плюс 25 °С, что согласно ГОСТ 16350-80 [9] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

4) Солнечное излучение в течение 58 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м² и плотности потока излучения 65 Вт/м² в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения 5 612 МДж/м² в соответствии с ГОСТ Р 51370-99 [11].

Режим УКИ 2 — 1 год ускоренных климатических испытаний, имитирующих пребывание на открытом воздухе в условиях умеренного

климата, выполняют путем проведения одного за другим следующих воздействий:

1) Солнечное излучение, в непрерывном режиме совмещенное с воздействием повышенной влажности воздуха. Испытания проводят в течение 47 суток при интегральной плотности потока излучения 1400 Вт/м^2 и плотности потока излучения 80 Вт/м^2 в интервале длин волн 300-400 нм, до достижения дозы суммарного солнечного излучения $5\,612 \text{ МДж/м}^2$.

В течение первых 14 суток от начала воздействия поддерживают температуру воздуха $45 \text{ }^\circ\text{C}$ без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток поддерживают температуру воздуха $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительную влажность воздуха 93 %, затем в течение 14 суток поддерживают температуру воздуха $45 \text{ }^\circ\text{C}$ без контроля относительной влажности, затем в течение 9,5 суток до конца воздействия поддерживают температуру воздуха $40 \text{ }^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха 93 %.

2) Отрицательная температура по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.3. (при $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 16350-80 [9]) в течение 6 часов.

3) Перепады температуры с переходом через $0 \text{ }^\circ\text{C}$ по ГОСТ 9.707-81, метод 2, п. 2.5.4.7. [10] (56 часовых циклов $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 16350-80 [9] соответствует максимальному количеству дней в году с переходом температуры через нулевое значение).

После экспозиции были проведены испытания на определение предела прочности при изгибе σ_b по ГОСТ 25.602-80. Использовали исходные и экспонированные образцы, без дополнительного кондиционирования, а также образцы, высушенные при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 14 суток.

Для определения температуры стеклования проводили испытания после экспозиции по ГОСТ Р 56753-2015.

Для определения численных характеристик процесса влагопереноса использовались образцы с размерами $50 \times 30 \times 2$ мм. Образцы были предварительно высушены при 60°C до стабилизации массы (в течение 14 суток). Оценка влагопереноса проводилась по двум режимам воздействий, выполненным последовательно: а) увлажнение при температуре 60°C и относительной влажности $97 \pm 3\%$ в течение 28 суток; б) сушка при температуре 60°C и относительной влажности менее 5% в течение 28 суток. В течение указанного времени выполняли измерения массы образцов на аналитических весах с чувствительностью 10^{-4} г.

Результаты и обсуждение

В работе рассмотрены результаты начального этапа сравнительных климатических испытаний. В табл. 1 показано влияние режимов и продолжительности старения на предел прочности при изгибе сразу после снятия с экспозиции (без сушки) и после сушки при температуре 60°C и относительной влажности менее 5 % до стабилизации массы образцов.

Таблица 1 – влияние режимов и продолжительности старения на предел прочности при изгибе стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Без сушки		После сушки		σ_b без сушки / σ_b после сушки
		σ_b , МПа	$k=\sigma_b/\sigma_{b0}$	σ_b , МПа	$k=\sigma_b/\sigma_{b0}$	
Исходные	0	1322±21	1,00	1350±21	1,00	0,98
Старение в ГЦКИ	3	1220±66	0,92	1293±38	0,96	0,94
	6	1183±20	0,90	1253±30	0,93	0,94
	9	1187±29	0,90	1160±26	0,86	1,02
Старение в МЦКИ	3	1193±35	0,90	1327±27	0,98	0,90
	6	1150±61	0,87	1330±35	0,99	0,87
	9	1184±19	0,90	1313±29	0,97	0,90
Старение по режиму УКИ 1	6	1155±100	0,87	1250±26	0,93	0,92
	12	1257±42	0,95	1255±62	0,93	1,00
	18	1245±28	0,94	1205±38	0,89	1,00
Старение по режиму УКИ 2	6	1158±38	0,88	1195±9	0,89	0,97
	12	1118±35	0,85	1160±74	0,86	0,96
	18	1186±44	0,90	1213±27	0,90	0,98

После 9 месяцев натуральных климатических испытаний в ГЦКИ и МЦКИ наблюдается необратимое уменьшение предела прочности при изгибе. Экспонирование в ГЦКИ демонстрирует снижение прочности на 14%, в то время как в МЦКИ необратимое снижение прочности составило 3%. Данный результат говорит об общей закономерности [10], согласно

которой умеренно теплый климат с мягкой зимой по отношению к ПКМ более агрессивен, чем умеренный. Снижение $k=0.90$ после 9 месяцев экспонирования в МЦКИ вызвано пластифицирующим действием сорбированной влаги, которое перестает действовать после сушки.

Сравнение результатов воздействия по режимам УКИ 1 и УКИ 2 по показателю k показывает их неэквивалентность (0,93 и 0,89, соответственно). Это позволяет предположить, что УФ облучение в сочетании с термовлажностным воздействием и температурными перепадами оказывает более активное воздействие на свойства материала при имитации 6 месяцев старения. Однако, после имитации 18 месяцев УКИ 1 и УКИ 2 оказывает одинаковое воздействие, в результате которого необратимое изменение составило 10-11%.

Для оценки физико-химических изменений в полимерной матрице композита была определена температура стеклования после экспозиции. В табл. 2 показано влияние режимов и продолжительности старения на температуру стеклования стеклопластика ВПС-53/Т-25.

Таблица 2 – влияние режимов и продолжительности старения на температуру стеклования стеклопластика ВПС-53/Т-25

Состояние	Время старения, мес.	Температура стеклования, °С
Исходные	0	158
Старение в ГЦКИ	3	151
	6	154
	9	147
Старение в МЦКИ	3	149
	6	155
	9	154
Старение по режиму УКИ 1	6	155
	12	157
	18	165
	24	149
Старение по режиму УКИ 2	6	155
	12	154
	18	157
	24	159

Старение при натуральных условиях в ГЦКИ и МЦКИ приводит к изменению характеристики на 3-7%. После имитационных воздействий по режиму УКИ 1 в течение 24 месяцев наблюдается снижение температуры стеклования на 7%. Однако при имитации 18 месяцев старения по режиму УКИ 1 наблюдается рост показателя на 5%. Данный результат можно объяснить релаксационными процессами в полимерной матрице, которые протекают из-за отсутствия пластифицирующего эффекта влаги на стадии УФ облучения [11]. По режиму УКИ 2 показатель изменялся в пределах 1-3%

Сравнение результатов за 6 месяцев старения при натуральных условиях и имитационных режимах, показывает их эквивалентность, показатель снизился примерно на 3%, что соответствует начальной стадии климатического старения ПКМ.

На рис. 1, 2 показаны 3 стадии влагопереноса образцов стеклопластика ВПС-53/Т-25 в исходном состоянии и после старения в ГЦКИ и МЦКИ в течение 3 и 6 месяцев.

Начальная стадия соответствует предварительной сушке, за время которой определено количество накопленной при климатических воздействиях влаги. Затем следуют стадии увлажнения и сушки.

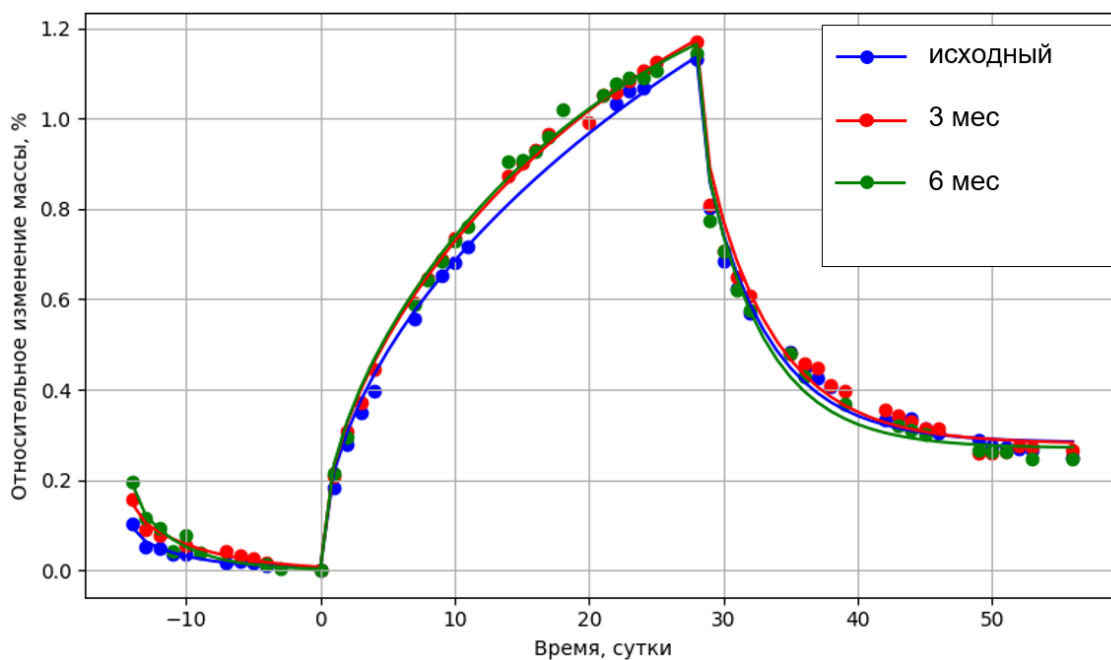


Рис. 1 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после натурной экспозиции в Геленджике в течение 3 и 6 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

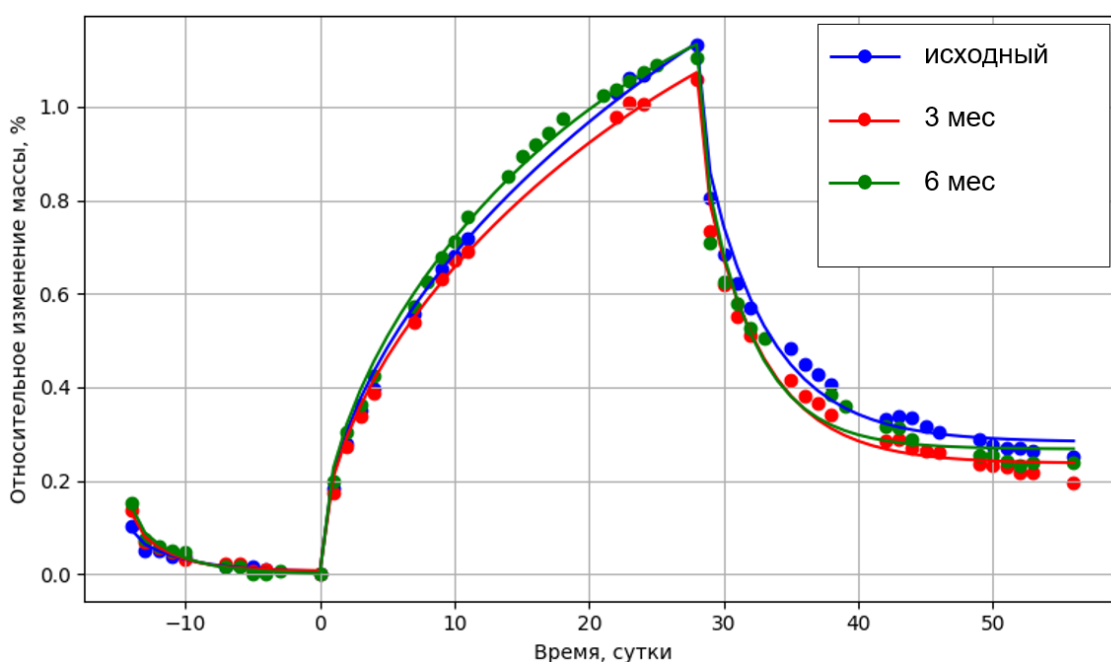


Рис. 2 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после натурной экспозиции в Москве в течение 3 и 6 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Фика

С помощью вычислений [12-14] были определены значения коэффициента диффузии влаги D и предельного влагосодержания $w_{max} = [m_{max} - m_0 / m_0] \times 100\%$, где m_0 – масса предварительно высушенного образца, m_{max} – масса образца с максимальным содержанием влаги. Результаты вычислений приведены в табл.3.

Коэффициент детерминированности модели Фика оказался высок и изменялся от 0,970 до 0,984. Для достижения более высокой точности была также использована одномерная модель Ленгмюра, в которой вычислялись также вероятности в единицу времени превращения связанной воды в мобильную β и мобильной воды в связанную γ по рекомендациям работ [15-17].

Таблица 3 – влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели Фика

Состояние	Время старения, мес.	Увлажнение		Сушка	
		$D, \text{мм}^2/\text{сут}$	w_{max}	$D, \text{мм}^2/\text{сут}$	w_{max}
Исходные	0	0,011	1,8	0,083	0,85
Старение в ГЦКИ	3	0,017	1,6	0,079	0,89
	6	0,020	1,5	0,089	0,89
Старение в МЦКИ	3	0,015	1,5	0,090	0,84
	6	0,020	1,4	0,106	0,87
Старение по режиму УКИ 1	6	0,020	1,5	0,074	0,92
	12	0,026	1,4	0,101	0,93
	18	0,031	1,2	0,095	0,96
Старение по режиму УКИ 2	6	0,017	1,5	0,088	0,89
	12	0,019	1,5	0,076	0,91
	18	0,025	1,3	0,088	0,90

На рис. 3,4 показано сравнение кинетических кривых $w(t)$ по модели Ленгмюра для исходных и образцов испытанных по режимам УКИ 1 и УКИ 2. Сопоставление показателей после натуральных и имитационных режимов указаны в таблице 4.

Модель Ленгмюра показала высокий коэффициент детерминированности до $0,9990 \pm 0,0005$, то есть показала полное соответствие измеренным значениям влагопоглощения.

Рассмотрим изменение показателей D и w_{max} , после 6 месяцев старения. На стадии сорбции влаги при практически стабильном w_{max} показатель D вырос на 15% после испытаний в ГЦКИ и на 60% после испытаний в МЦКИ. На стадии сушки прирост коэффициента диффузии при десорбции влаги составил, соответственно, 123% и 77%. Из этого вытекает вывод, что коэффициент диффузии влаги, оказался наиболее чувствительным к физико-химическим превращениям в эпоксидной матрице при старении, чем предел прочности при изгибе.

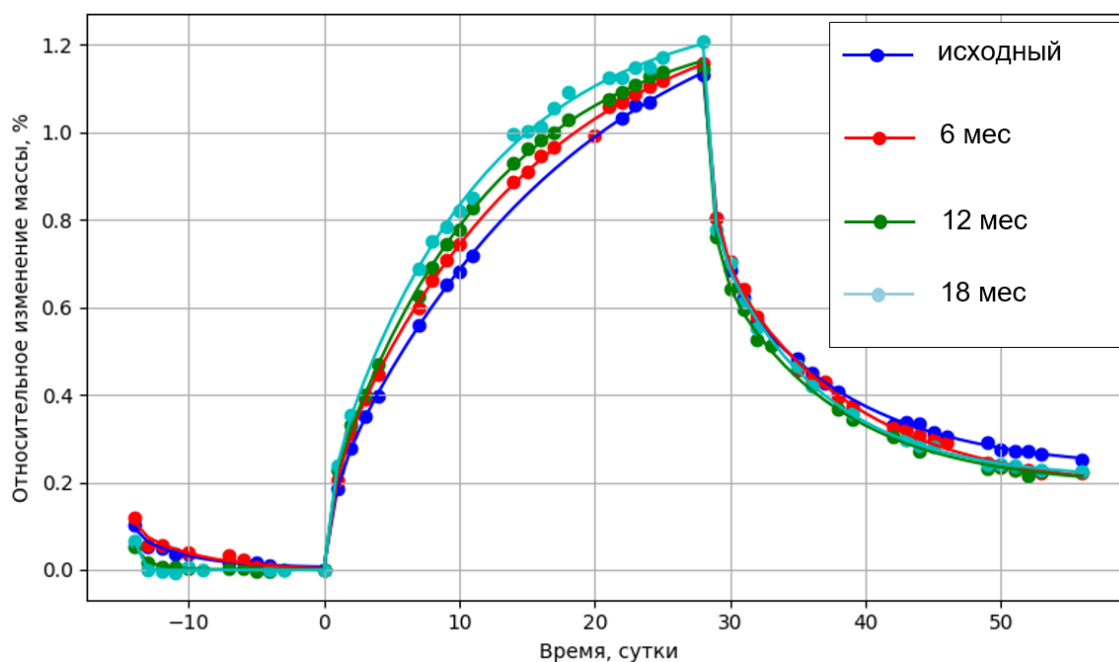


Рис. 3 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после УКИ 1 в течение 6,12,18 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Ленгмюра

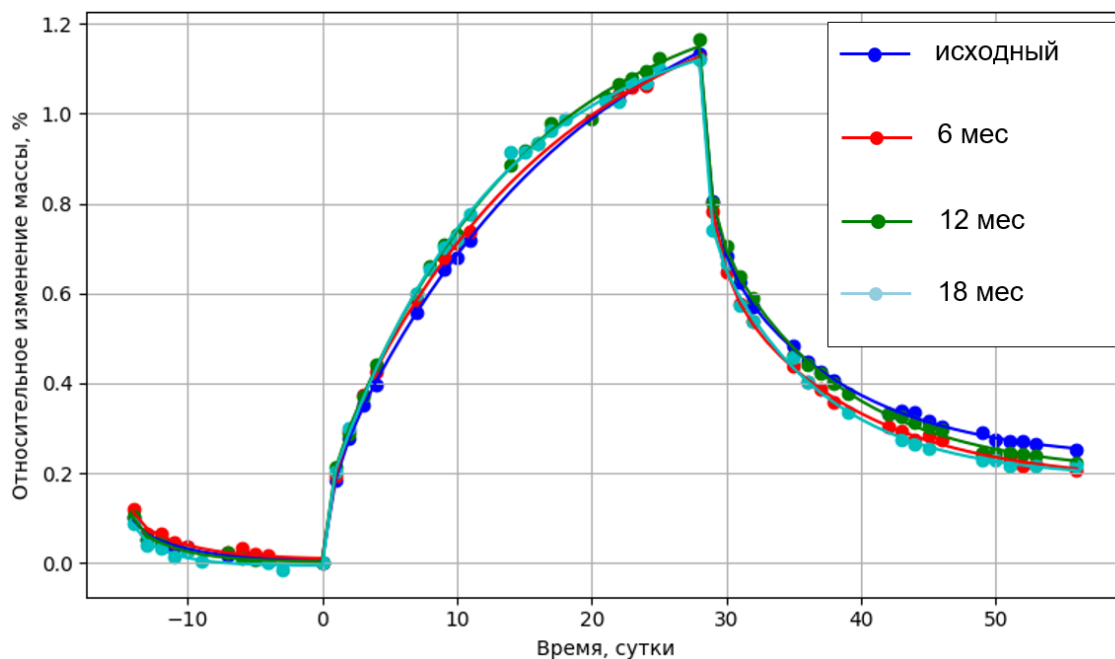


Рис. 4 – Сравнение кинетики влагопереноса в стеклопластике в исходном состоянии и после УКИ 2 в течение 6,12,18 месяцев; точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация моделью Ленгмюра

Таблица 4 – влияние режимов и продолжительности старения на показатели модели Ленгмюра

Состояние	Время старения, мес.	Увлажнение				Сушка			
		D, мм ² /сут	w _{max} , %	β, 1/сут	γ, 1/сут	D, мм ² /сут	w _{max} , %	β, 1/сут	γ, 1/сут
Исходные	0	0,48	1,4	0,055	0,43	0,44	0,91	0,11	0,14
Старение в ГЦКИ	3	0,48	1,1	0,061	0,39	0,68	0,93	0,12	0,20
	6	0,55	1,3	0,072	0,64	0,98	0,92	0,13	0,24
Старение в МЦКИ	3	0,47	1,3	0,063	0,48	0,41	0,88	0,11	0,13
	6	0,77	1,3	0,071	0,56	0,78	0,92	0,11	0,13
Старение по режиму УКИ 1	6	0,45	1,3	0,067	0,42	0,49	0,97	0,10	0,16
	12	1,01	1,3	0,084	0,62	0,61	0,97	0,11	0,15
	18	0,68	1,3	0,089	0,58	0,80	1,00	0,13	0,20
Старение по режиму УКИ 2	6	0,40	1,3	0,062	0,39	0,38	0,95	0,10	0,12
	12	0,84	1,3	0,072	0,56	0,57	0,95	0,11	0,19
	18	0,91	1,2	0,082	0,75	0,81	0,93	0,12	0,21

Значительная часть сорбированной влаги осталась в объеме стеклопластика после завершения стадии повторной сушки по причине вероятного химического взаимодействия с гидрофильными группами связующего ВСЭ-34. Этот вывод подтверждается сравнением показателей

β и γ : на стадии увлажнения возрастает вероятность превращения мобильной воды в связную (γ увеличивается от 0,43 до 0,64), и эта тенденция сохраняется на стадии сушки (γ увеличивается от 0,14 до 0,24 после старения в ГЦКИ).

После продолжения испытаний до 18-24 месяцев можно ожидать дальнейшее изменение показателя k и характеристик влагопереноса D и w_{max} , что позволит более обосновано сопоставить эквивалентность режимов УКИ 1 и УКИ 2, выяснить причины возможных различий и дать рекомендации по выбору режимов ускоренных испытаний ПКМ.

Заключение

Таким образом, результаты, полученные в проведенной работе, позволили получить данные, необходимые для анализа климатического старения по показателям влагопереноса D и w_{max} и необратимых изменений пределов прочности σ_b при экспонировании пластин материала в натуральных климатических условиях и в имитационных лабораторных условиях.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С.47-58
2. 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. No 5 (65).С.110-118. URL: <http://www.viam-works.ru>.
3. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. N 9 (69). С. 71-82.
4. 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. N 5. С. 114-126. URI: <http://www.viam-works.ru>.
5. ГОСТР 51369-99 Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие влажности. М.: Госстандарт России, 2000. 15 с.
6. Коваль Т.В. Велигодский И.М., Громова А.А. Исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34 после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2021. N 9 (103). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2024). DOI: 10.18577/2307.6046-2021-0-9-1 05-116.
7. Старцев В.О., Молоков М.В., Постнов В.И., Старостина И.В. Оценка влияния климатического воздействия на свойства стеклопластика ВПС-53К // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2017. Т. 19, N 4(2). С.220-228.

8. ГОСТ 9.707-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. М.: Издательство стандартов, 1990. 79 с.
9. ГОСТ 16350-80. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. М.: Издательство стандартов, 1981. 150 с.
10. ГОСТ Р 51370-99. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытание на воздействие солнечного излучения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 11 с.
11. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2021. №5 (99). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/stoykost-ugleplastikov-i-stekloplastikov-na-osnove-rasplavnyh-svyazuyuschih-k-vozdeystviyu-umerenno-holodnogo-i-umerenno-teplogo>(дата обращения: 28.08.2024).
12. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
13. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 600 с., 1967.
14. Crank J. The mathematics of diffusion. Second edi. Oxford: Clarendon press, 1975. 414 p.
15. Bonniau P., Bunsell A.R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites // Journal of Composite Materials. 1981. Vol. 15, No 5. P. 272-293.
16. Carter H.G., Kibler K.G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins // Journal of Composite Materials. 1978. Vol. 12, No 5. P. 118-131.
17. Glaskova T.I., Guedes R.M., Morais J.J., Aniskevich A.N. A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder // Mechanics of Composite Materials. 2007. Vol.43, No 4.P.377-388.

УДК 678.8

Баранников А.А.¹, Вешкин Е.А.¹, Макрушин К.В.¹, Ищенко И.А.¹

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБКИХ ЭЛЕМЕНТОВ СКВ

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация

В работе представлена краткая историческая справка об использовании в составе системы кондиционирования воздуха (СКВ) полимерных композиционных материалов (ПКМ). От этапа использования металлических воздуховодов до применения новейших ПКМ. Продемонстрированы исследования некоторых характеристик новейших тканепленочных материалов (ТПМ), изготовлены конструктивно-подобные образцы (КПО) заготовки гибкого воздуховода СКВ.

***Ключевые слова:** СКВ, гибкий элемент СКВ, тканепленочный материал, ТПМ, воздуховод, герметичность тканепленочного материала*

Реферат

Основное внимание в работе уделяется гибким элементам системы кондиционирования воздуха самолета. Приводится их основное назначение, дается краткий экскурс в историю перехода от металлических воздуховодов к полимерным композиционным. Более подробно рассматриваются отечественные тканепленочные материалы (ТПМ), как уже существующие, так и разрабатываемые. Исследованы горючесть, масса, разрывная нагрузка, адгезия и диапазон рабочих температур экспериментальных ТПМ.

Результатом работы явилось изготовление на основе выбранного ТПМ конструктивно-подобных образцов (КПО) гибкого воздуховода самолета со спиральной частью из синтетического волокна и из термопластичной лески с соответствующей массой спиральных частей 6,9 и 7,2 г/дм³.

Введение

В 2022 г. авиатранспортная отрасль Российской Федерации столкнулась с геополитическими вызовами в связи с введением в отношении нее санкционных мер, которые создают следующие риски:

- в перспективе устаревание состава современного авиационного парка и сокращение объемов авиационных перевозок (в первую очередь на международных воздушных линиях, спад на внутренних воздушных линиях), в том числе по причине отсутствия запасных частей;

- резкое ужесточение финансовых проблем авиационных компаний, что может повлечь угрозу банкротства, потерю квалифицированного профессионального кадрового состава авиационных специалистов организаций и снижение безопасности полетов;

- падение доходов аэропортов на фоне сокращения пассажиропотока, резкого сокращения международного сообщения; деградация маршрутной сети и наземной инфраструктуры;

- недостаточно высокие темпы замещения иностранных воздушных судов отечественной авиационной техникой [1].

В этой связи стратегической задачей авиатранспортной отрасли Российской Федерации является ускоренный переход на отечественную авиационную технику (АТ) с целью исключения перспективы потери численного состава существующего и потенциально возможного авиационного парка и соответствующих объемов авиаперевозок.

В сложившихся условиях разработаны меры по противодействию последствий санкционных мер и смоделирован прогнозный сценарий развития авиатранспортной отрасли Российской Федерации, изложенный в Комплексной Программе развития авиатранспортной отрасли Российской Федерации до 2030 года (Распоряжение от 25 июня 2022 г. № 1693-р Правительства Российской Федерации) (далее Программа) [1].

Отечественная авиационная техника, представленная в Программе, разрабатывается с учетом широкого применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в ее конструкциях. Доля конструкций из ПКМ в современной отечественной АТ достигает 60% (рис. 1), применение ПКМ находят благодаря высоким удельным прочностным и жесткостным показателям, усталостным и специальным свойствам, коррозионной стойкости и др. Не исключение и салоны АТ, в

которых сосредоточено большое количество конструкций из ПКМ. Применение ПКМ в салоне самолетов обусловлено возможностью создавать на их основе прочные и легкие конструктивные элементы, что немаловажно с точки зрения весовой эффективности АТ [2,3,4].

Салон пассажирского самолета представляет собой сложную систему, состоящую из многих элементов, и предназначен для поддержания безопасного жизненного пространства пассажиров во время полета. Одной из важнейших систем в этом случае является система кондиционирования воздуха (СКВ). Главная задача СКВ - создавать искусственные климатические условия для поддержания гигиенических параметров воздуха в салоне летательных аппаратов [5]. Конструктивно – СКВ представляет собой сложную сеть, состоящую из множества трубопроводов различного диаметра и габаритных размеров. Возможно применение трубопроводов некруглого сечения. Так как основная рабочая среда СКВ это воздух – то такие трубопроводы принято называть воздухопроводами.

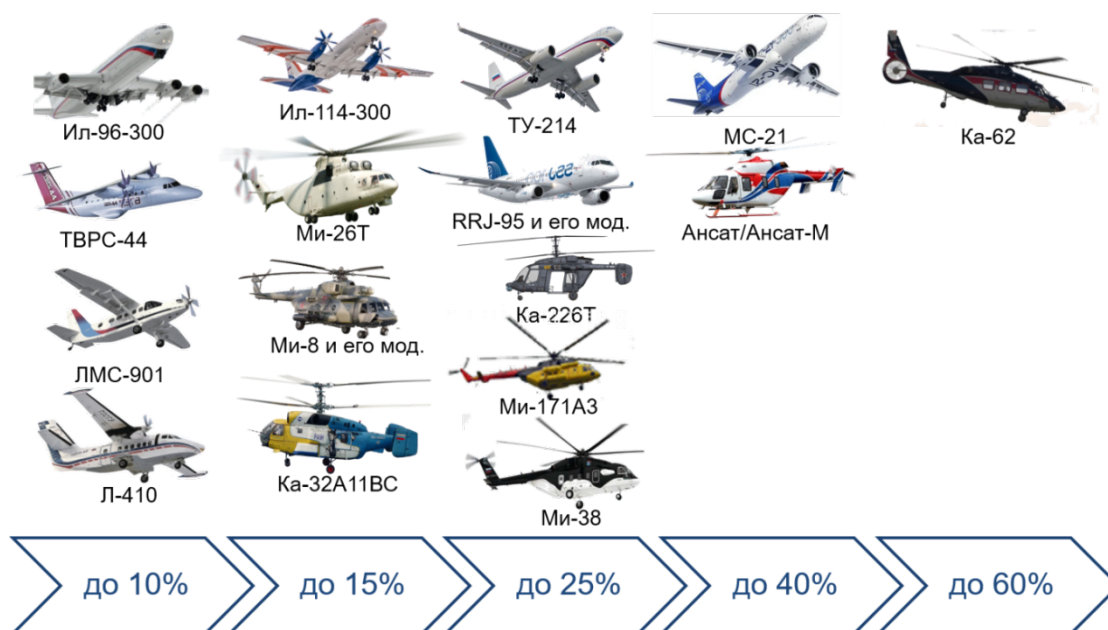


Рис. 1 – Доля ПКМ в отечественной АТ

На пассажирских самолётах общая длина воздухопроводов СКВ достигает нескольких сот метров, а масса – 500-600 кг, что составляет 40-50 % массы всей системы. Воздуховоды СКВ располагаются в гондолах двигателей, центроплане, проходят по пассажирским салонам, кабине экипажа (рис. 2).

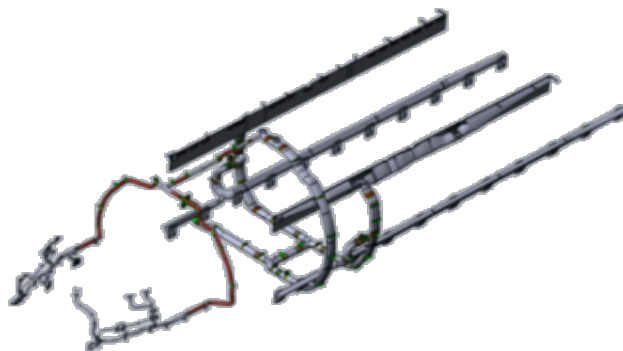


Рис. 2 – Схематичное изображение расположения жестких и гибких воздуховодов СКВ турбовинтового ближнемагистрального пассажирского самолёта

Вплоть до 2018 г. воздуховоды СКВ отечественной АТ изготавливались из металлов или импортных ПКМ, таких производителей, как: BWT Senior Aerospace, Zodiac Aerospace, Matzen&Timn и др. [6]. До 80-ых годов XX века СКВ изготавливались из металлов, в основном из алюминиевых сплавов, наравне с этим в конце восьмидесятых годов прошлого столетия было осуществлено внедрение ПКМ для изготовления воздуховодов СКВ АТ. Однако разработанные тогда ПКМ не отвечают современным требованиям по пожаробезопасным характеристикам и имеют большую трудоёмкость и энергоёмкость изготовления. А с распадом СССР и сокращением выпуска АТ подобные разработки активно не велись, а применялись импортные материалы и изделия.

В 2018 г. в конструкцию Ил-114-300 были внедрены жесткие и гибкие воздуховоды СКВ разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Жесткие воздуховоды СКВ представляют собой монолитные сложнопрофильные конструкции, изготовленные из комбинации стеклопластиков марки ВПС-42П и ВПС-42П/Т64. Гибкие воздуховоды СКВ представляют собой трубу, изготовленную из тканеплёночного материала АТОМ-2 и шнура на основе синтетических волокон, пропитанного термореактивным связующим и герметизирующим составом. Данные материалы прошли общую квалификацию, имеется вся необходимая нормативная документация, материалы изготавливаются полностью на отечественной компонентной базе, в УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт» освоено серийное производство заготовок жестких и гибких воздуховодов СКВ на их основе. Основные их характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Показатель	Заготовки воздуховодов	
	Жесткие	Гибкие
Группа герметичности по ОСТ 1 00128-74	2-12	
Масса, г/дм ²	До 14	11-13
Диапазон рабочей температуры, °С	от минус 60 до + 150	
Горючесть НЛГ-25 Приложение F часть II[7]	Трудногорающий	
Грибостойкость по ГОСТ 9.049-91[8]	Грибостойкий	
Примечание: имеется экспертное заключение СЭС		

При этом необходимо отметить, что филиал обладает полным производственным циклом изготовления, начиная от изготовления материалов и формообразующей оснастки, заканчивая изготовлением заготовок деталей (рис. 3).

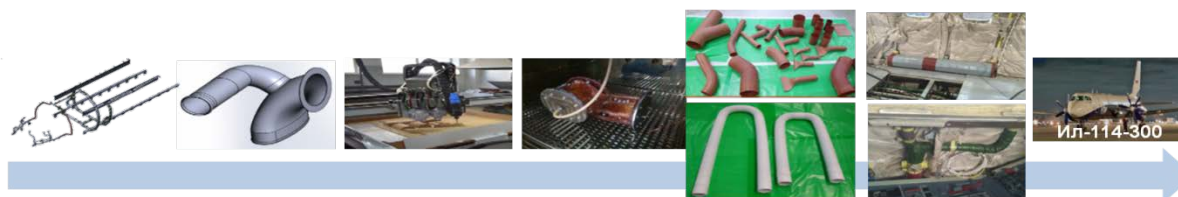


Рис. 3 - Производственный цикл изготовления заготовок жестких и гибких воздуховодов СКВ

Сегодня, учитывая программу выпуска отечественной АТ, востребованность воздуховодов растет. Уже сейчас воздуховоды разработки института применяются в конструкции таких самолётов как МС-21, RRJ-95New - 100, УТС-800, а так же занесены в перечень-ограничитель неметаллических материалов АТ находящихся в разработке: ЛМС-191, ТВРС-44 и др. Однако изготовленные из ТПМ АТОМ-2 гибкие воздуховоды имеют достаточно высокую удельную массу по сравнению с зарубежными аналогами.

В этой связи для повышения весовой эффективности разрабатываемой отечественной авиационной техники необходимо разработать гибкий воздуховод с улучшенными весовыми характеристиками, но с сохранением заданных эксплуатационных свойств. Проведен литературный обзор, в ходе которого изучен широкий круг российских и зарубежных литературных источников (журналов: Авиационные материалы и технологии, Композитный мир, Конструкции из композиционных материалов, Полимерные материалы и технологии, Труды «ВИАМ»),

Journal of Composite Materials, Journal of Polymer Science, Aviationpros, Composite world, патентов), освещающих современное состояние и перспективы разработки новых материалов, технологий их переработки и технологий изготовления воздуховодов СКВ, была оценена возможность:

– снижения массы гибких воздуховодов СКВ с сохранением требуемых характеристик, в том числе и эксплуатационных, на уровне мировых аналогов;

– унификации их использования в «холодной» и «горячих» зонах.

К «холодной» зоне в конструкции летательных аппаратов принято относить кабину экипажа, пассажирский салон, пространство под полами, под облицовками панелей интерьера, багажные и грузовые отсеки, кухни, туалеты, различные технические помещения на борту самолетов и вертолетов. К «горячей» зоне в конструкции летательных аппаратов в основном относится часть СКВ с трубопроводами, коллекторами и агрегатами, по которым перемещается горячий воздух, отобранный от компрессора газотурбинного двигателя летательного аппарата. В этой связи, учитывая вышеизложенное, для достижения снижения массы гибких воздуховодов с сохранением заданных характеристик, показанных в таблице 2, необходимо разработать тканепленочный материал (ТПМ) с характеристиками, представленными в таблице 3.

Таблица 2

Наименование показателя	Требуемое значение
Масса спиральной части, не более, г/дм ²	8
Группа герметичности по ОСТ 1 00128-74	2.12
Горючесть НЛГ-25 Приложение F часть I	Самозатухающий
Грибостойкость по ГОСТ 9.049-91	Грибостойкий
Диапазон рабочей температуры, °С	от минус 60 до +200

Таблица 3

Наименование показателя	Требуемое значение
Основа ТПМ	Тканевая
Адгезионное взаимодействие (расчетное напряжение разрушения), не менее, МПа	1,6
Масса 1 м ² , не более, кг	0,17
Разрывная нагрузка ТПМ по основе/утку, не менее (средние значения), Н по ГОСТ 17316-71[9]	390/240
Группа герметичности ОСТ 1 00128-74	2.12
Горючесть НЛГ-25 Приложение F часть I	Самозатухающий
Диапазон рабочей температуры, °С	от минус 60 до +200

Материалы и методы

Перед тем как приступить к разработке состава ТПМ и технологии его изготовления, был разработан состав и технология полимерной композиции, которая выбиралась с учетом технологии изготовления гибкого воздуховода. Принципиальная схема изготовления гибкого воздуховода, с применением разрабатываемого ТПМ, не отличается по большей степени от существующей [10]. Технологический процесс изготовления гибких трубопроводов включает в себя раскрой заготовки из ТПМ, ее склейку, подготовку и намотку спиральной армирующей оплётки, формование манжет для соединения с другими элементами СКВ. Однако, путь унификации гибких трубопроводов «холодной» и «горячих» зон потребовал от разработчика состава проявить немалую гибкость для обеспечения всех заданных параметров, особенно таких параметров как: масса, герметичность и горючесть [11]. По итогу проведенных исследований и апробаций различных вариантов составов, в том числе с учетом дальнейшей возможности ее переработки на шпредиинг машинах, был выбран состав полимерной композиции на базе эластичного термоотверждаемого силиконового клея, содержащего антипирен, пигмент и модификаторы адгезии и реологии (далее ПК). Исходные материалы, входящие в состав ПК, полностью отечественного производства, что особенно актуально с учетом современных условий и требований [12,13].

Тканевая основа будущего ТПМ выбиралась с учетом обеспечения массы, прочностных показателей, герметичности, адгезионного взаимодействия волокна с

полимерной матрицей, драпируемости и т.д. С целью обеспечения заданной массы и герметичности ТПМ была выбрана технология его изготовления, основанная на многослойном нанесении полимерной композиции на тканевую основу. В работе рассматривались электроизоляционные ткани из стеклянных нитей: Э4-80, Э2-62, 1080, Э2-46. На стадии отработки экспериментальных партий ТПМ была отсеяна ткань марки Э2-46 из-за нетехнологичности при переработке на шпреди́нг машине. В процессе ее переработки образуются складки, непропитанные и пропитанные насквозь участки ПК, выдергиваются нити утка.

Далее исследования проводились на образцах ТПМ на основе ПК и стеклянных нитей: Э4-80, Э2-62, 1080.

Определение:

- массы проводилось в соответствии с ГОСТ 17073-71 [14];
- адгезионного взаимодействия (расчетное напряжение разрушения) проводилось в соответствии с ГОСТ 14759-69 [15];
- разрывной нагрузки ТПМ по основе/утку проводилось по ГОСТ 17316-71;
- группы герметичности проводилось по ОСТ 1 00128-74 [16] манометрическим методом, вакуумным способом, с применением специального приспособления (рис. 4) в котором образец ТПМ зажимается с помощью болтов между двух металлических плит с резиновым уплотнением, под образцом создаётся вакуум, затем кран закрывается и замеряется время падения вакуумного давления под образцом на определённую величину;
- горючести выполнялось в соответствии с НЛГ-25 Приложение F часть I.

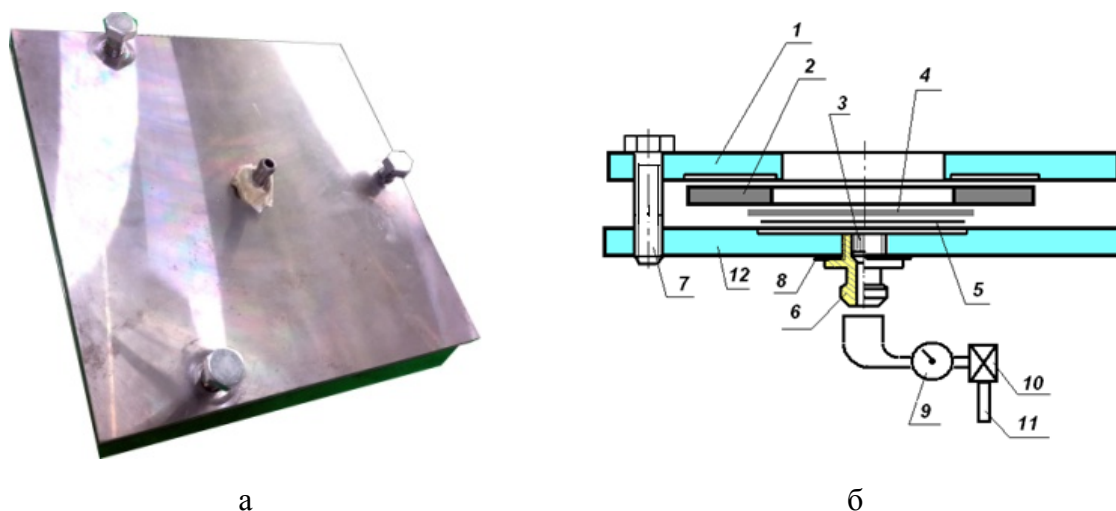


Рис. 4 – Приспособление для определения герметичности:

а – внешний вид;

б – схематичное изображение, где 1 – крышка, 2 – резиновое уплотнение, 3 – втулка из пористого материала, 4 – испытываемый ТПМ, 5 - слой сетки распределительной, 6-штуцер, 7 – болт (не менее 3 шт.), 8 – прокладка резиновая, 9 – вакуумметр, 10 – кран, 11 – трубка к вакуумному насосу, 12 - основание

Результаты и обсуждение

В таблице 4 представлены результаты (среднее значение) исследований ТПМ на основе ПК и тканей Э4-80, Э2-62, 1080.

Таблица 4

Наименование показателя	Требуемое значение	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Основа ТПМ	Тканевая	Стеклоткань 1080	Стеклоткань Э4-80	Стеклоткань Э2-62
Адгезионное взаимодействие (Расчетное напряжение разрушения), не менее, МПа	1,6	1,4/1,7/1,1	1,7/2,3/1,8	1/1,5/0,5
Масса 1 м ² , не более, кг	0,17	0,15	0,158	0,157
Разрывная нагрузка ТПМ, не менее (средние)	по основе 390	652/650/220	1053/1050/705	870/868/547

значения), Н по ГОСТ 17316-71	по утку 240	394/389/119	722/721/487	274/273/156
Группа герметичности ОСТ 1 00128-74	2.12	2.12	2.12	2.12
Горючесть НЛГ-25 Приложение F часть I	Самозатуха ющий	Трудногора ющий	Трудногораю щий	Трудногора ющий
Диапазон рабочей температуры, °С	от минус 60 до +200	нет	да	нет
испытания при плюс (23±2) °С/испытания при минус (60±2) °С/испытания при плюс (200±5) °С				

Как видно из полученных результатов Образец 2 показал наилучшие результаты, соответствующие требуемым значениям.

По итогам проведения экспериментальных работ, были изготовлены и исследованы три опытные партии ТПМ, результаты которых так же показали соответствие требуемым значениям.

Для подтверждения возможности изготовления гибких воздуховодов на основе разработанного ТПМ, были изготовлены два конструктивно-подобных образца (КПО) заготовки гибкого воздуховода с применением в спиральной части синтетического волокна (КПО-1) и лески соответствующей НЛГ-25 Приложение F часть I (КПО-2) рис. 5.



а – КПО-1; б – КПО-2

Рис. 5. КПО заготовки гибкого воздуховода СКВ:

а – с синтетическим волокном;

б – с термопластичной леской

Изготовленные КПО были исследованы на соответствие требованиям, представленным в таблице 2. Герметичность КПО проверялась с помощью манометрического метода компрессионным способом с помощью специального стенда. При этом в манжеты гибкого трубопровода устанавливались специальные заглушки, одна из которых имеет штуцер для присоединения шланга подачи сжатого воздуха. Результаты данных исследований приведены ниже в таблице 5.

Таблица 5

Наименование показателя	Требуемое значение	КПО-1	КПО-2
Масса спиральной части, не более, г/дм ²	8	6,9	7,2
Группа герметичности по ОСТ 1 00128-74	2.12	2.12	2.12
Горючесть НЛГ-25 Приложение F часть I	Самозатухающий	Трудногорающий	Трудногорающий

Как видно из результатов оба КПО по основным параметрам удовлетворяют заявленным требованиям.

ВЫВОДЫ

1. Разработанный ТПМ, в рамках научно-исследовательской работы, проводимой в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства» соответствует по своим основным характеристикам зарубежным аналогом и превосходит отечественные;
2. Полученные результаты апробации ТПМ при изготовлении КПО заготовки гибкого воздуховода дают возможность говорить о том, что существует перспектива снижения массы гибких воздуховодов и системы СКВ в целом. Уже сейчас масса воздуховода из нового ТПМ в 1,7 раза меньше чем у существующей разработки института;
3. В декабре 2025 г. будет завершена общая квалификация данного ТПМ, а в декабре 2026 г. будут завершены работы по разработке состава и технологии изготовления заготовок гибких воздуховодов на основе разработанного ТПМ и организация их серийного выпуска. Данная разработка может найти свое применение в существующей и разрабатываемой отечественной авиационной технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правительство Российской Федерации Распоряжение от 25 июня 2022 г. № 1693-р Москва. Комплексная Программа развития авиатранспортной отрасли Российской Федерации до 2030 года. URL: <http://static.government.ru/media/files/PqzpRfozEf6AY4iMiUGkmcWIraxAMbd1.pdf> (дата обращения 12.08.2024 г.);
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее. Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Старцев В.О., Антипов В.В., Славин А.В., Горбовец М.А. Современные отечественные полимерные композиционные материалы для авиастроения (обзор). //Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2023. №2. Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 14.10.2024 г.). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-122-144.
4. Ерасов В.С., Сибяев И.Г. Схема разработки и оценки свойств конструкционных авиационных композиционных материалов. //Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2023. №1. Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 14.10.2024 г.). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-1-61-81.
5. Ткачева В.Р., Галка Г.А. Обзор существующих систем кондиционирования воздушных судов // Молодой ученый. 2016. №23 (127). С. 91–95.
6. Постнов В.И., Сатдинов Р.А., Макрушин К.В., Иванов М.С. Вопросы конструктивной и технологической отработки гибких трубопроводов из полимерных композиционных материалов систем кондиционирования воздуха. //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №1. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.10.2024 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-66-76
7. НЛГ-25. Нормы лётной годности самолётов транспортной категории. 2024.
8. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
9. ГОСТ 17316-71. Кожа искусственная мягкая. Методы испытаний.

10. Гибкий трубопровод из полимерного композиционного материала: пат. 2733797 Рос. Федерация. №2019136153; заявл. 11.11.19, опубл. 06.10.20.
11. Иванов М.С., Павлюкович Н.Г., Донских И.Н., Морозова В.С. Влияние эксплуатационных факторов на свойства тканеплёночного материала для воздухопроводов низкого давления системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2023. №4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-118-127.
12. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Современные полимерные материалы для изготовления элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №12 (60) Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-6-6.
13. Тканепленочный материал и изделие на его основе: пат. 2733779 Рос. Федерация. №2019136152; заявл. 11.11.19; опубл. 06.10.20.
14. ГОСТ 17073-71. Кожа искусственная. Методы определения толщины и массы 1м²
15. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге.
16. ОСТ 1 00128-74 Отраслевой стандарт. Герметичность изделий. Нормы.

Повышение качества отверстий при сверлении слоистых композитов и пакетов на основе конечно-элементного моделирования

Илюшкин¹ Максим Валерьевич, к.т.н.
Киселев² Евгений Степанович, д.т.н.

¹ Ульяновский научно-исследовательский институт авиационной технологии и организации производства, Ульяновск, Россия

² Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия;

¹ fzbm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-728X>

² kec.ulstu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1745-9016>

Аннотация: Рассмотрена возможность использования цифровых двойников процессов сверления отверстий в заготовках из сложных пакетов титанового сплава и композиционного материала для сокращения технологической подготовки производства на этапе подбора элементов режима резания

Реферат: Возможности повышения качества отверстий при сверлении слоистых композитов и пакетов рассмотрены на основе конечно-элементного моделирования. Для моделирования использовалась программа LS-DYNA, подготовка моделей и обработка результатов выполнялась в программе LS-Prepost 4.8. В процессе исследований применяли явный метод моделирования с предварительной валидацией. Исследованиями установлено, что разработанные конечно-элементные модели позволяют имитировать технологические процессы одновременного сверления пакетов титанового сплава и композиционного материала в компьютере (цифровой двойник) без проведения достаточно сложных и затратных натурных испытаний. В результате моделирования был получен расчетный файл, содержащий процесс симуляции, решение которого визуально отражает процесс сверления отверстий в заготовках из сложных пакетов титанового сплава и композиционного материала, максимально приближенный к реальной ситуации со снятием стружки.

Ключевые слова: конечно-элементное моделирование, цифровой двойник, LS-DYNA, валидация, режим резания, сверление, титановый сплав, композиционный материал

Improving the quality of holes when drilling layered composites and packages based on finite element modeling

Ilyushkin¹ Maxim Valerievich, PhD

Kiselev² Evgeniy Stepanovich, Doctor of Engineering

*1 Ulyanovsk Research Institute of Aviation Technology and Production Organization,
Ulyanovsk, Russia*

2 Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russia;

1 fzbm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3335-728X>

2 kec.ulstu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1745-9016>

Abstract: *The possibility of using digital twins of the processes of drilling holes in workpieces made of complex packages of titanium alloy and composite material to reduce the technological preparation of production at the stage of selecting cutting mode elements is considered*

Abstract: *The possibilities of improving the quality of holes when drilling layered composites and packages are considered based on finite element modeling. The LS-DYNA program was used for modeling, the preparation of models and processing of results was performed in the LS-Prepost 4.8 program. An explicit modeling method with preliminary validation was used in the research. The studies have established that the developed finite element models allow simulating technological processes of simultaneous drilling of titanium alloy and composite material packages in a computer (digital twin) without conducting rather complex and expensive full-scale tests. As a result of the modeling, a calculation file was obtained containing the simulation process, the solution of which visually reflects the process of drilling holes in workpieces from complex titanium alloy and composite material packages, as close as possible to the real situation with chip removal.*

Keywords: *finite element modeling, digital twin, LS-DYNA, validation, cutting mode, drilling, titanium alloy, composite material*

Процесс получения отверстий в сложных пакетах, состоящих из титановых сплавов и композиционных материалов, является сложной задачей. Это обусловлено различными требованиями к режиму резания, в том числе, практически, при полном отсутствии нормативной информации по их обработке. Поэтому для решения таких задач необходим поиск нестандартного технологического решения.

Получение отверстий в сложных пакетах в большинстве случаев является окончательным видом обработки, которая необходима для последующих сборочных операций, а именно соединения ПКМ и титанового сплава между собой. Учитывая высокие требования к таким отверстиям и характеру соединения слоев между собой, можно сделать вывод о том, что цена ошибки на заключительной операции крайне высока.

Использование виртуальных станков (цифровых двойников) процессов сверления отверстий в заготовках из сложных пакетов титанового сплава и композиционного материала, том числе – с введением в зону формообразования новых поверхностей энергии ультразвукового (УЗ) поля взамен натурной апробации возможных сочетаний элементов режима резания позволит сократить длительность технологической подготовки производства (ТПП) и затраты на подбор их рациональных значений на действующем оборудовании. Для моделирования в данной работе использовалась программа LS-DYNA [1, 2], подготовка моделей и обработка результатов выполнялась в программе LS-Prepost 4.8 [2].

На первом этапе осуществляли тестовые испытания механических характеристик композитов. Результаты этих испытаний необходимы для валидации и калибровки математических моделей. Калибровка осуществлялась на тестовых операциях растяжения, трехточечного изгиба и межслойного сдвига (ГОСТ 32658-2014, ГОСТ 56785-2015).

В качестве моделей образцов использовались вырезанные полоски из материала ВКУ-39 с размером $240 \times 12 \times 3$ мм (рис. 1).



Рис. 1. Вырезанные полоски из материала ВКУ-39 для испытаний

Следующим этапом исследований данные тестовые операции были смоделированы в программе LS-DYNA. Композит моделировался в виде 10 слоев (препрегов) при помощи 8-узловых толстостенных оболочных элементов с пониженным интегрированием. Размер одной ячейки композита составлял 2×2 мм. Толщина каждого слоя – 0,3 мм.

Начальные параметры композита ВКУ-39 принимали опираясь на результаты исследований, приведенных в работах [3; 4]. В процессе моделирования и валидации параметры модели материала композита калибровались с целью соответствия с практическими значениями.

В качестве модели материала принимали модель композиционного ортотропного материала с разрушением 054/055 MAT_ENHANCED_COMPOSITE_DAMAGE.

Для удобства расчетов использовалась система единиц, отличная от системы СИ (длина в миллиметрах, время в секундах, масса в тоннах). В модели материала задавались следующие значения механических характеристик [4]:

- плотность – $1,525 \cdot 10^{-6}$ кг/мм³;
- модуль Юнга (E_A, E_B) – $6,39 \cdot 10^4$ МПа;
- коэффициент Пуассона PRVA – 0,3;
- модуль сдвига – 4080 МПа.

В модели материала также задавалось разрушение от действия растягивающих напряжений, а также значения разрушающих деформаций.

Для моделирования клеевого слоя между слоями композита использовался автоматический контакт «поверхность – поверхность» с приставкой tiebreak (связной разрушаемый контакт) и дискретной моделью трещины, степенной зависимостью и моделями повреждения. Параметры также корректировались при проведении валидации процесса по тестовым испытаниям.

На рис. 2 приведены результаты моделирования на тестовые испытания образцов для моделей материала из композита ВКУ-39.

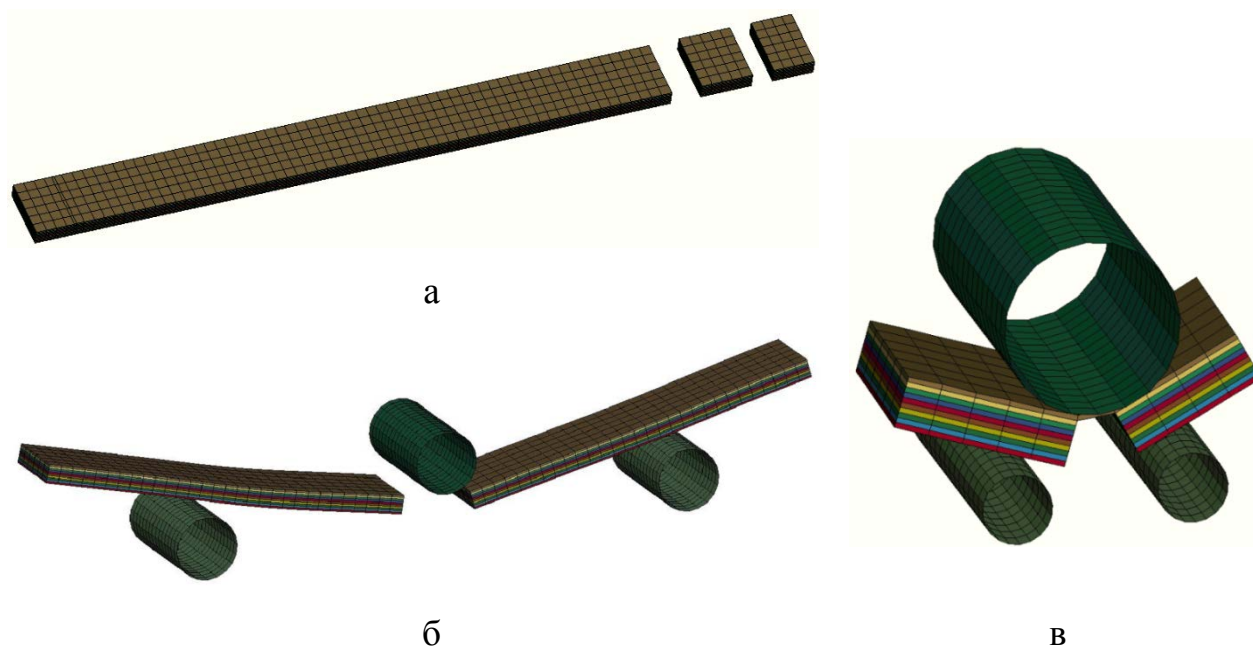


Рис. 2. Результаты моделирования: а – на одноосное растяжение; б – на 3-х точечный изгиб; в – на межслойный сдвиг композита

В ходе проведения исследований кроме композитного слоистого материала использовался титановый сплав ВТ6, но значения его механических характеристик общеизвестны и отдельных испытаний по их определению не проводили.

Следующим этапом работы было моделирование самого процесса сверления слоистого композита и металла собранного в пакет.

Для уменьшения времени сверления расчета применяли упрощенную сеточную геометрию сверла. С этой целью от полного сверла оставляли только режущую кромку (рис. 3). Данный подход вполне допустим и не вводит большую погрешность при наличии сливной стружки, которая в данном случае характерна для применяемых материалов.

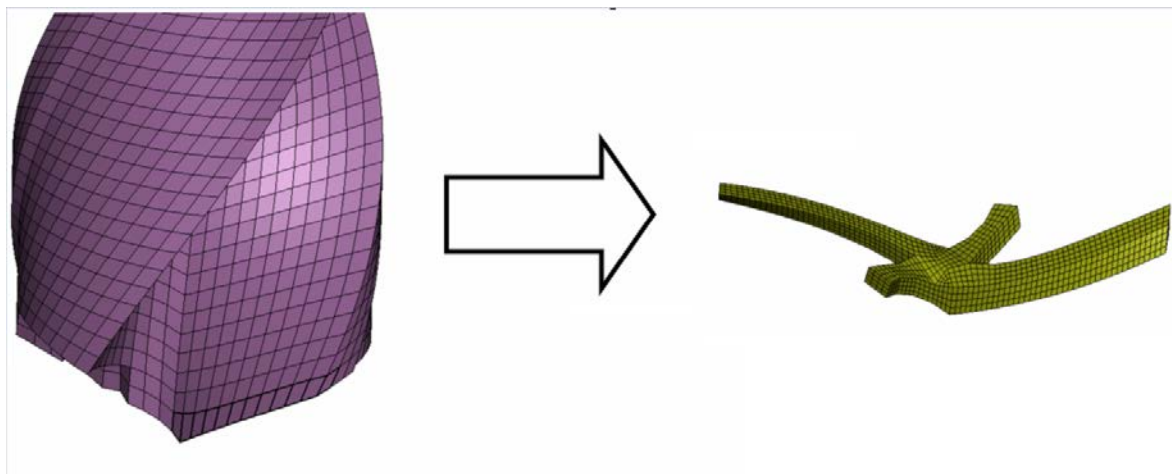


Рис. 3. Упрощение сверла от полной модели до режущей кромки

В принятой модели использовались следующие кинематические параметры движения сверла:

– окружная скорость вращения сверла в модели составляла 942 рад/с или 150 об/с;

– осевая подача сверла составила 0,15 мм/об.

В пакете моделировались 11 слоев (10 слоев композита + металл) (табл. 1). Общая толщина пакета составляла 3 мм (рис. 4).

Таблица 1

Состав пакета из слоев, марок и моделей материалов

	Материал	Толщина, мм	Марка материала	Модель материала в программе LS-DYNA
1...10 слои	Композит	0,15*	ВКУ-39	054/055MAT_ENHANCED_COMPOSITE_DAMAGE
11 слой	Металл	1,5	ВТ6	MAT_JOHNSON_COOK
* – толщина слоя препрега				

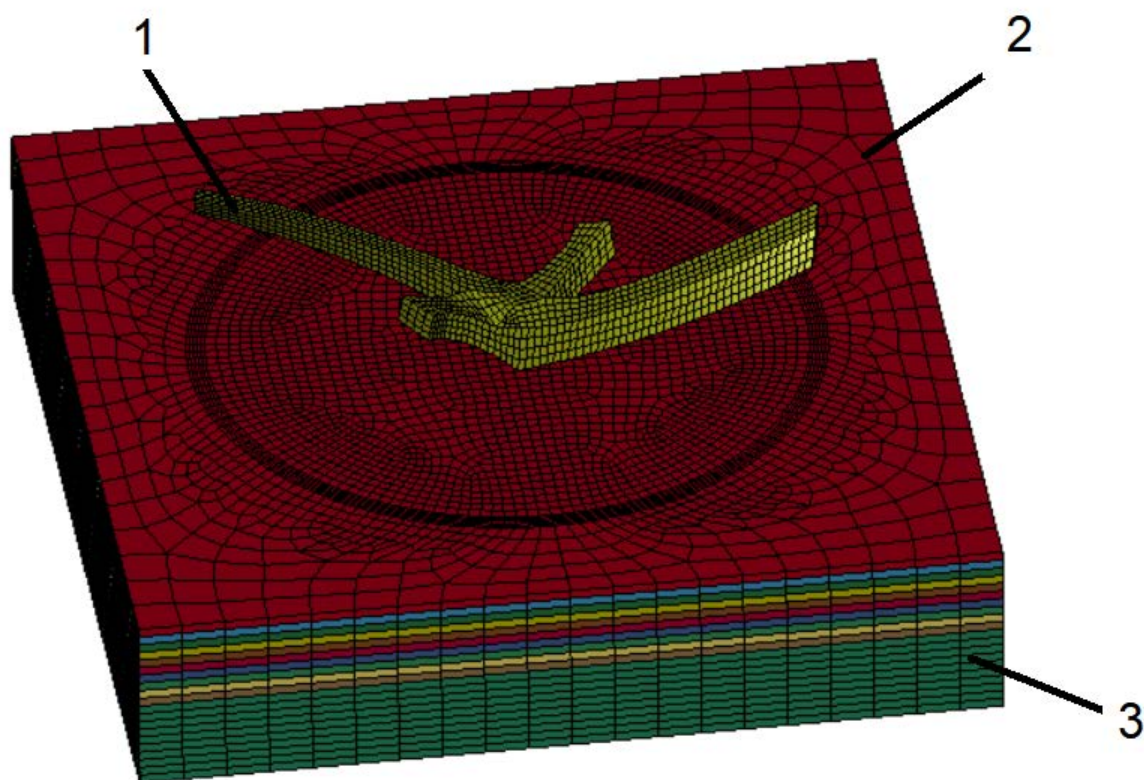


Рис. 4. Модель сверла и пакета для моделирования процесса сверления: 1 – сверло; 2 – слой композита; 3 – слой металла

Металл моделировался восьмиузловыми объемными элементами с пониженным интегрированием. Для первого тестового расчета процесса

сверления использовалась полная (неурезанная) модель. Размеры сеточных ячеек модели представлены в табл. 2, положение зон представлено на рис. 5.

Таблица 2

Размеры сеточных ячеек полной модели

	Сетка под сверлом (зона 1*)	Сетка в зоне окружной части сверла (зона 2*)	Сетка вне зоны сверла (зона 3*)
Металл и композит	0,15×0,15×0,15	0,06×0,15×0,15	0,6×0,6×0,15

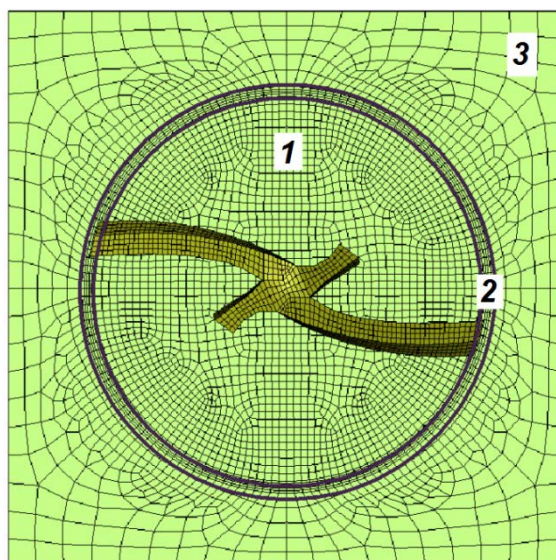


Рис. 5. Сеточная модель сверления пакета с сеткой различной величины:

1 – сетка заготовки, перекрываемая сверлом; 2 – сетка заготовки в зоне окружной части сверла; 3 – сетка вне зоны сверла

Сетка, перекрываемая сверлом (зона 1), будет полностью удалена в процессе сверления. Ее размеры приняты в виде средней величины 0,15 мм по всем сторонам.

Сетка заготовки в зоне окружной части сверла (зона 2) удаляется частично. Ее величина непосредственно влияет на качество отверстия после сверления. Предварительно размер сетки уменьшен с 0,15 по 0,06 мм.

Более мелкая сетка позволяла бы более точно смоделировать процесс сверления, но ее применение ограничивалось вычислительными ресурсами. Особенно было интересно было бы предсказать процессы деляминации, как один из основных дефектов при сверлении композита.

Сетка в зоне 3, находящаяся вне действия сверла (его контактной части), увеличена до 0,6 мм, что сделано для уменьшения времени расчета. С целью обеспечения более точного анализа остаточных напряжений в металле и деляминационных эффектов в композите имеется переходная сеточная зона 2 – в зоне окружной части сверла (см. рис. 2.).

В качества модели материала сверла принимали недеформируемый материал со свойствами твердого сплава ВК8 и возможностью перемещения и вращения вокруг вертикальной оси Z.

За модель материала титанового сплава ВТ6 принимали модель Джонсона Кука с разрушением [4, 5]. Параметры материала приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры модели материала 015_MAT_JOHNSON_COOK для ВТ6

Плотность	$4,443 \times 10^{-6}$ кг/мм ³
Модуль Юнга	$1,138 \times 10^5$ МПа
Коэффициент Пуассона	0,34
Параметры пластичности:	
<i>A</i>	968 МПа
<i>B</i>	380 МПа
<i>N</i>	0,421
<i>C</i>	0,0197
<i>M</i>	0,577
Параметры разрушения:	
<i>D1</i> *	0

* - для моделирования разрушения использовали модель GISSMO (карта *MAT_ADD_EROSION) позволяющую учесть деформацию

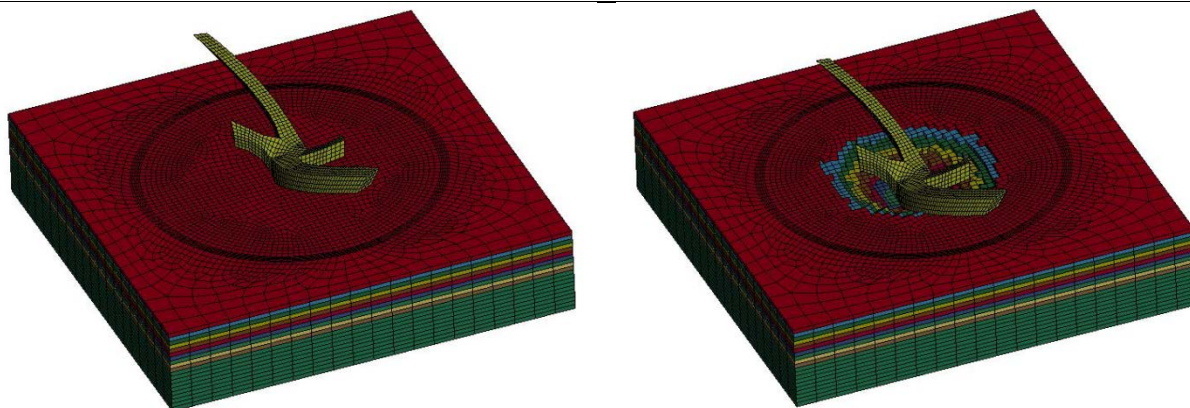
разрушения при влиянии напряженного состояния, параметра Лоде, размеров элементов и др.

Для связи между слоями (моделирование клеевого слоя) использовался автоматический контакт поверхность – поверхность с приставкой tiebreak (связной разрушаемый контакт) и с дискретной моделью трещины, степенной зависимостью и моделями повреждения. Основные значения необходимых параметров были взяты из работы [6] на основе представленных прочностных данных применяемых клеевых составов после проведения тестовых испытаний и их валидации.

За модель режущего инструмента была принята режущая кромка спирального двухперого сверла диаметром 10 мм и углом при вершине $2\varphi = 140^\circ$. Модель представляли твердотельными элементами со сторонами 0,12...0,14 мм.

После подготовки конечно-элементной модели выполнялся расчет в программе LS-DYNA версии 971 V10.2 с двойной точностью.

Этапы сверления композита приведены на рис. 6. Для проверки адекватности модели были получены графики энергетического коэффициента (рис. 7) и графики основных энергий (рис. 8). Энергетический коэффициент должен иметь значение $1 \pm 0,01$ [3]. Значения на графике (без учета скачков) соответствует этим значениями, что говорит об адекватности результатов данного процесса [3].



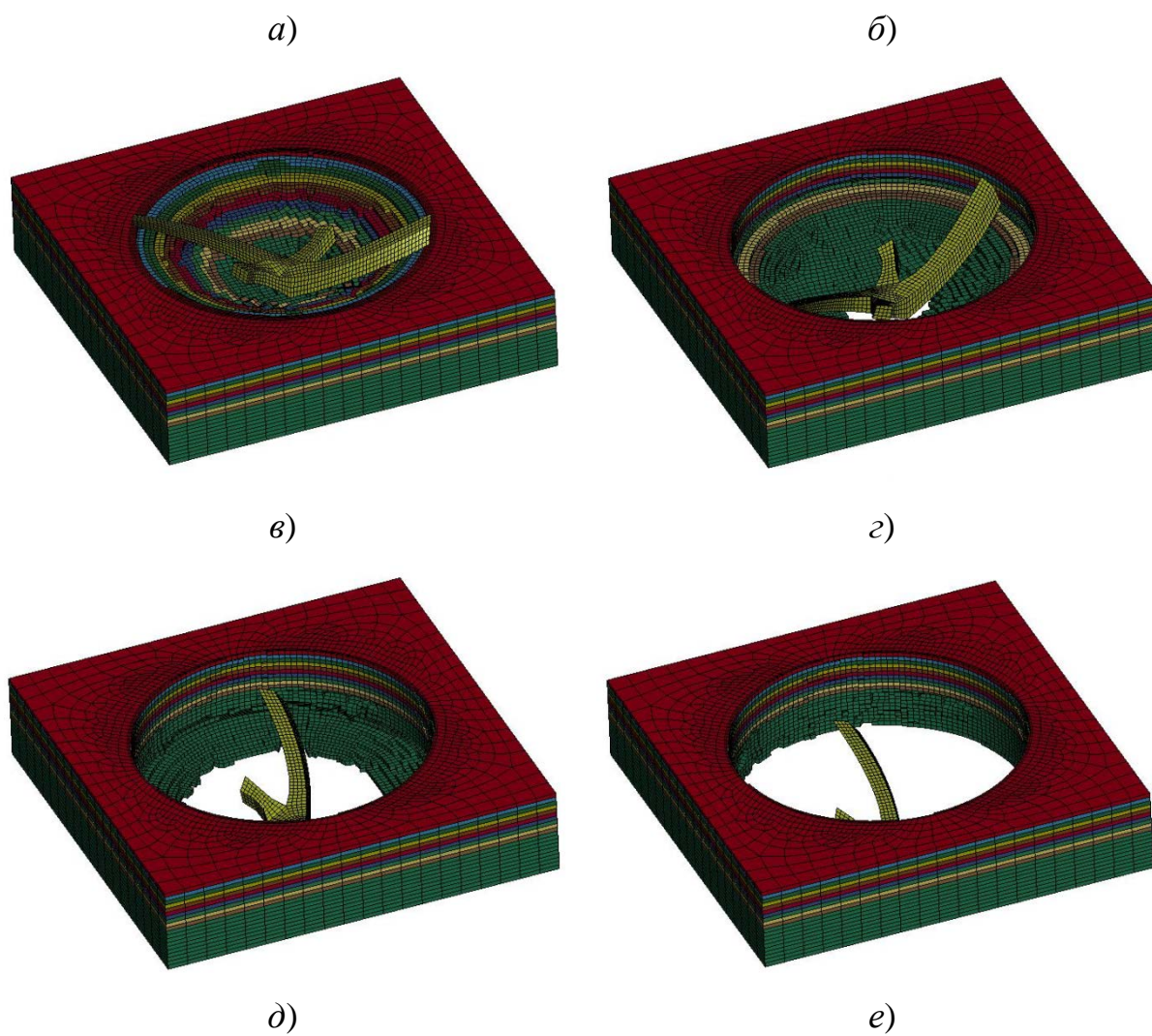


Рис. 6. Этапы сверления пакета по времени:

$a - 0$ с; $б - 0,04$ с; $в - 0,08$ с; $г - 0,12$ с; $д - 0,17$ с; $е - 0,21$ с

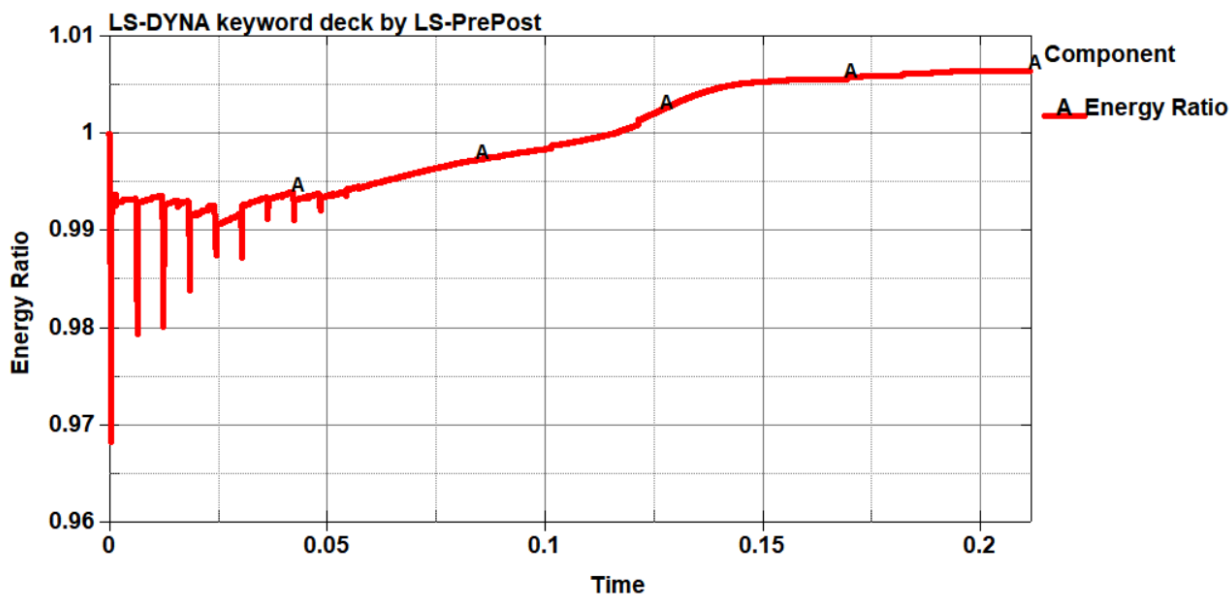


Рис. 7. График вывода энергетического коэффициента для проверки адекватности процесса

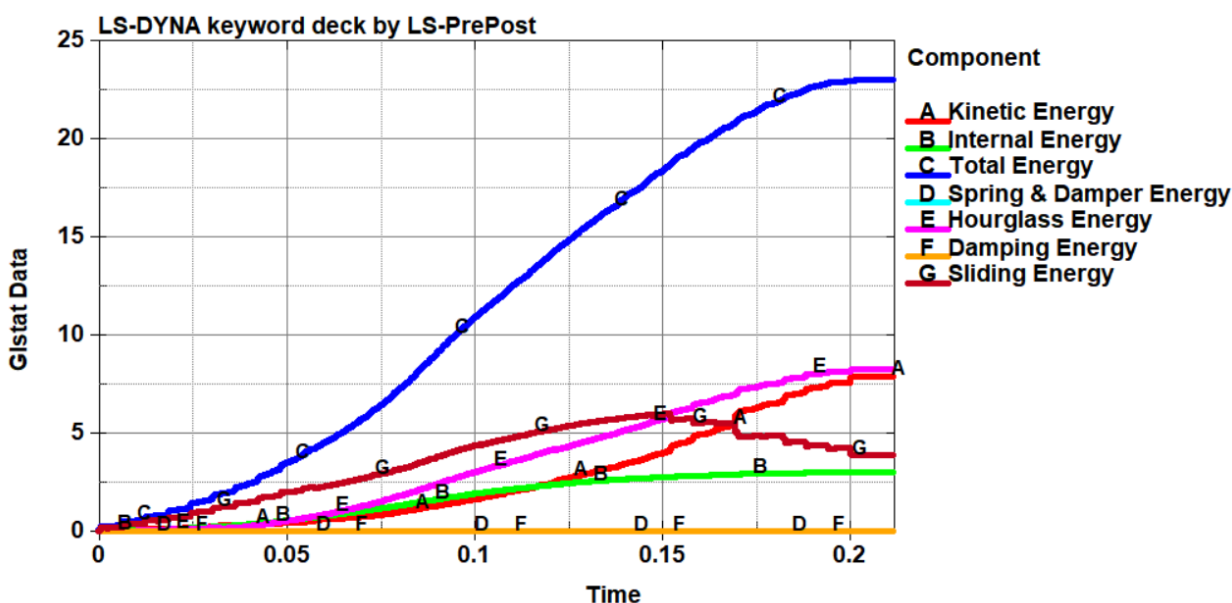


Рис. 8. Графики энергий (мДж) в процессе сверления пакета

Оценка величин энергий на конечном этапе показало следующие значения: кинетическая энергия – 7,9 мДж; внутренняя энергия – 3 мДж; полная энергия– 23 мДж; энергия искажения Hourglass – 8,25 мДж; энергия скольжения – 3,86 мДж.

Полная энергия состоит из суммы всех других энергий и по процентному содержанию составляет: кинетическая энергия – 34 %; внутренняя энергия – 13 %; энергия искажения Hourglass – 36 %; энергия скольжения – 17 %. Энергия искажения Hourglass имеет высокие значения, что уменьшает точность расчета. Однако при удалении разрушенных элементов такие высокие энергии неизбежны.

Для повышения точности расчета размеры элементов были уменьшены. Учитывая необходимость осуществления расчета на компьютере вместо полной модели была взята 1/16 часть модели (рис. 9).

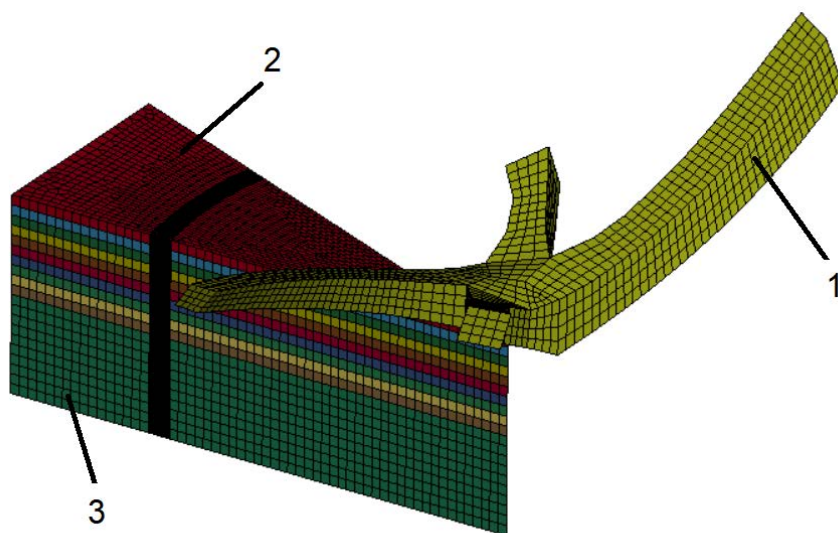


Рис. 9. Модель сверла и пакета (1/16 часть) для моделирования процесса сверления: 1 – сверло; 2 – слой композита; 3 – слой металла

Таблица 6

Размеры сеточных ячеек 1/16 части модели

	Сетка под сверлом	Сетка в зоне окружной части сверла	Сетка вне зоны сверла
Металл и композит	0,08×0,15×0,15	0,015×0,05×0,15	0,1×0,1×0,15

Как видно из таблицы 6 размер элемента в зоне окружной части сверла уменьшен до 0,015 мм (в 4 раза по сравнению с полной моделью).
Что позволяет значительно повысить точность расчета.

Время расчета на компьютере с процессором Intel Core i9-13900KF занял 7 суток.

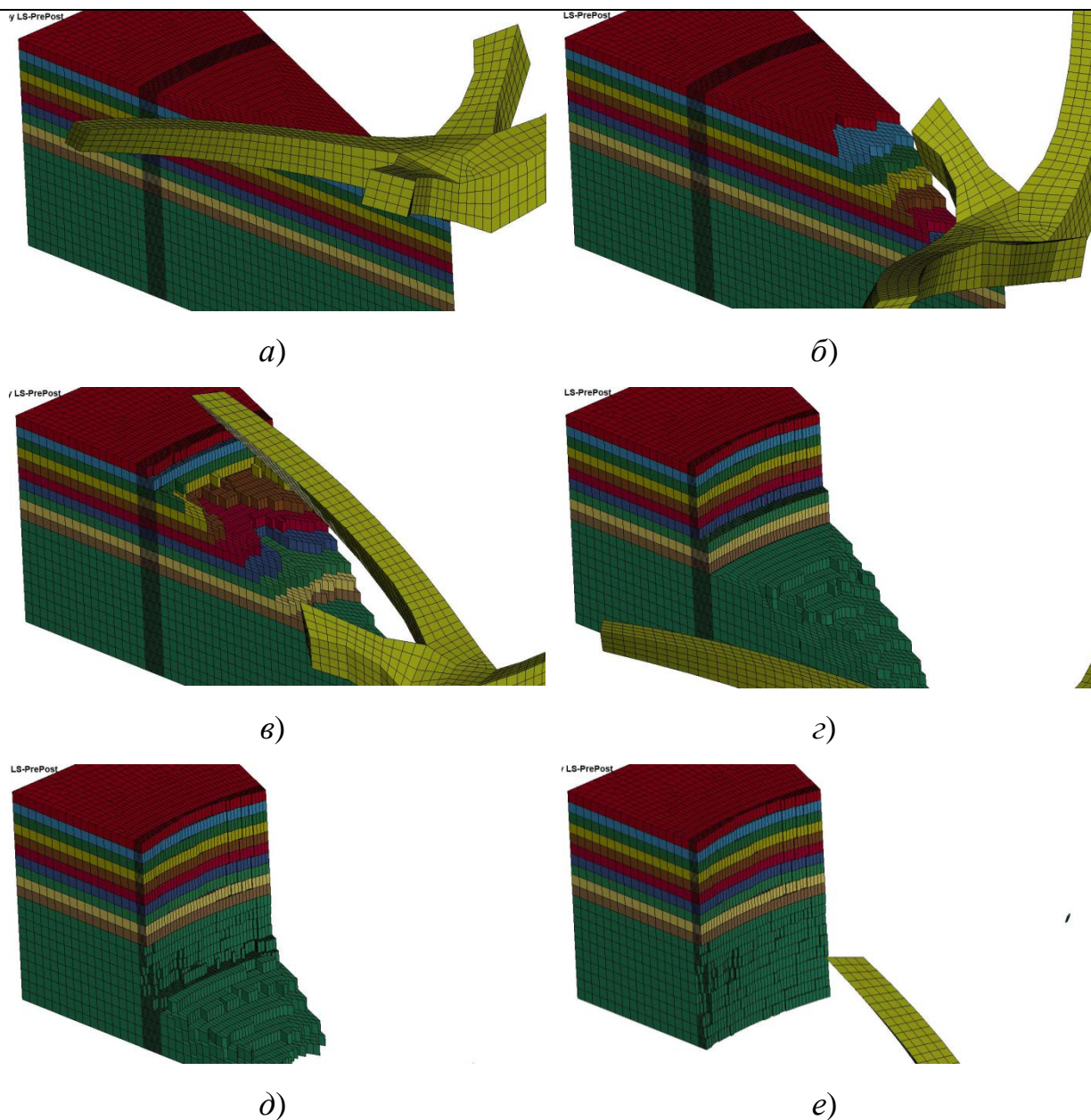


Рис. 10. Этапы сверления 1/16 части пакета по времени:
 $a - 0$ сек с; $b - 0,04$ с; $c - 0,08$ с; $d - 0,13$ с; $e - 0,21$ с

По анализу состояния элементов в зоне отверстия после сверления можно определить качество отверстия (рис. 11), деламинацию или возможность возникновения деламинации и др.

Варьируя при моделировании режимами обработки – скоростью вращения и подачи сверла и анализируя поверхность отверстия после обработки можно определить режимы при которых повреждения отверстия отсутствуют или минимальны.

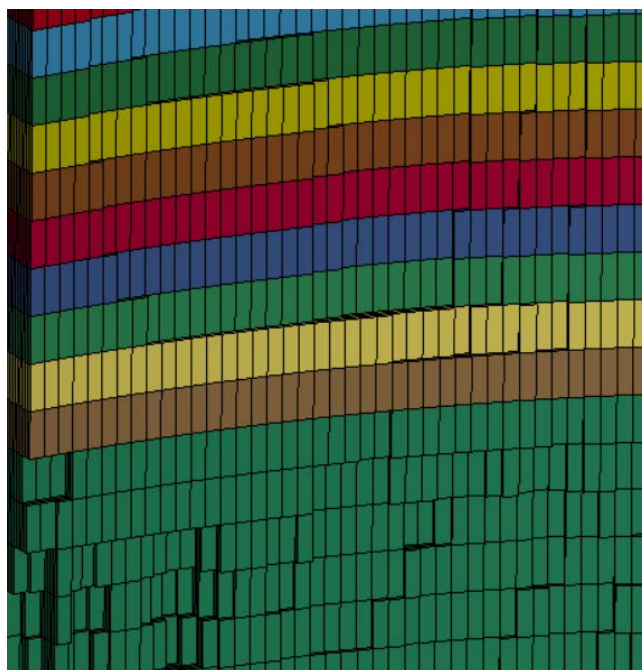


Рис. 11. Вид внутренней части отверстия после сверления пакета

Для этих целей АО “Ульяновский НИАТ” совместно с кафедрой “Инновационные технологии в машиностроении” УлГТУ разрабатывают виртуальную модель сверлильного станка позволяющего сначала в ручном, а потом в автоматизированном виде прогонять различные режимы обработки с поиском наилучших (а потом уже оптимальных) режимов сверления по заданным изначально критериям качества отверстия.

Однако для этого требуется провести еще большое количество различных верификационных и валидационных тестов доказывающих адекватность применяемых моделей материалов композита и металла.

Используемая литература

1. LS-DYNA Theory Manual. Livermore: LSTC, 2019, 689 p.
2. LS-DYNA Keyword User,s Manual.Volume I,II. Livermore: LSTC, 2019, 5289 p.
3. Nguyen Thi Anh, Tran Thanh Tung. Drilling Modelling Using Computer Simulation. International Journal Of Scientific & Technology Research Volume 9, Issue 10, October 2020. p.p.171-174.
4. Кудрявцев, О.А. Разработка и верификация численных моделей для анализа механического поведения композитных элементов при высокоскоростном ударе./ О.А Кудрявцев, Н.А. Оливенко, М.В. Жихарев// XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых) тексты докладов участников Международной молодёжной научной конференции, в 6 т. Том I. 2019. 146-152.
4. Криворучко, Д.В. Основы 3D-моделирования процессов механической обработки методом конечных элементов / Д.В. Криворучко, В.О. Залого, В.Г. Корбач. Сумы, 2009 г., 209 с.
5. Морозов, Е.М., Никишков Г. П. Метод конечных элементов в механике разрушения./ Е.М. Морозов, Г. П. Никишков. М.: URSS, 2018,426 с.
6. Ilyushkin M.V., Kiselev E.S. Modeling of drilling processes from polymer composite materials by using digital twins // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. P. 21–30. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-00-00.

УДК 678.8

**Разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в
области полимерных синтактных заполнителей-
сферопластиков и газонаполненных полимеров**

*Капустянская Мария Александровна^{1а}, Коваленко Антон Владимирович¹, Сидельников
Николай Константинович¹, Студенов Иван Геннадьевич¹*

**Developments of SIC «Kurchatov Institute» - VIAM in the field of
polymer synthetic fillers-spheroplastics and gas-coated polymers**

*Kapustianskaia Mariia Aleksandrovna^{1а}, Kovalenko Anton Vladimirovich¹, Sidelnikov
Nikolay Konstantinovich¹, Studenov Ivan Gennadievich¹*

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

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

^а lab610@viam.ru

Аннотация

В данной работе представлен обзор на последние разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области полимерных синтактных заполнителей-сферопластиков и газонаполненных полимеров.

Ключевые слова:

Полимерный синтактный заполнитель, сферопластик, пенопласт, сотовая панель, терморезистивные связующие

Реферат

Рассмотрены полимерные композиционные материалы на термореактивной основе с дисперсным наполнителем в виде стеклянных микросфер или воздуха. Представлен обзор данных ПКМ, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Особое внимание уделено последним разработкам в сфере полимерных синтактичных наполнителей - сферопластиков марок ВПЗ-7М, ВПЗ-21 и ВПЗ-25, а также феноло-каучуковому пенопласту марок ФК-20, ФК-40, ФК-20-А-20 и ВПП-4. Приведены результаты исследований физико-механических характеристик сферопластиков и пенопластов и проведено их сравнение с иностранными аналогами.

Annotation

This paper presents an overview of the latest developments of the National Research Center "Kurchatov Institute" - VIAM in the field of polymer syntactic fillers - spheroplastics and gas-filled polymers.

Keywords:

Polymer syntactic filler, spheroplastic, foam, honeycomb panel, thermosetting binders

Abstract

The article considers polymer composite materials on a thermosetting basis with dispersed fillers in the form of glass microspheres or air. A review of the data on polymer composite materials developed at the Kurchatov Institute National Research Center - VIAM is presented. Particular attention is paid to the latest developments in the field of polymer syntactic fillers - spheroplastics of the VPZ-7M, VPZ-21 and VPZ-25 brands, as well as phenol-rubber foam plastic of the FK-20, FK-40, FK-20-A-20 and VPP-4 brands. The results of studies of

the physical and mechanical characteristics of spheroplastics and foam plastics are presented in comparison with foreign analogues.

Введение

Гетерогенные системы, состоящие из сильно различающихся по свойствам и взаимно нерастворимых компонентов на основе полимерной матрицы, получили название полимерных композиционных материалов (ПКМ). Разрабатывают ПКМ на основе [1]:

- термореактивной матрицы, обладающей устойчивостью к износу и воздействию химикатов, прочностью даже в экстремальных условиях окружающей среды. Однако данная система является токсичной во время процессов приготовления, ее невозможно повторно перерабатывать;

- термопластичной матрицы. Материалы на ее основе обладают более высокой вязкостью разрушения, длительным сроком хранения сырья, возможностью вторичной переработки, более чистыми и безопасными процессами изготовления. Однако они имеют высокую стоимость, за счет чего их реже используют;

- эластомеров, обладающих свойством высокоэластичности: низким модулем Юнга и высокой деформацией.

В качестве упрочняющей фазы используются дисперсные, волокнистые (непрерывные или резаные волокна) или листовые материалы [2].

По оценке последних экономических показателей, рынок ПКМ с каждым годом стремительно растет [3]. При этом на данный момент около 70% рынка приходится на материалы на основе термореактивных связующих, а остальные 30% - на термопластичные связующие. В России ПКМ применяются в таких отраслях промышленности, как транспортное

машиностроение, строительство, производство труб и резервуаров, судостроение, оборонная и авиационная промышленность и т.д.

Свое первое применение ПКМ нашли в аэрокосмической отрасли в 1940-х годах. И с тех пор объем используемых в авиации ПКМ только растет.

В данной работе мы будем рассматривать ПКМ на основе терморективных связующих с дисперсными наполнителями.

Одним из затрагиваемых нами материалов является полимерный синтактный наполнитель - сферопластик - ПКМ, где в качестве одного из дисперсных наполнителей выступают стеклянные микросферы [4, 5]. Они применяются для локального упрочнения сотовых панелей, заполнения кромок и технологических пустот элементов авиационной техники. Их преимуществами являются более низкая плотность, из-за чего образуется резерв массы, а также высокие физико-механические характеристики.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ было разработано более 30 марок полимерных наполнителей на различных полимерных основах. В линейке представлены сферопластики на связующих:

- эпоксидных (ВПЗ-1, ВПЗ-5, ВПЗ-7М, ВПЗ-8, ВПЗ-21, ВПЗ-25). Они обладают хорошими технологическими свойствами, хорошей адгезией к широкому кругу наполнителей, отсутствию летучих продуктов, небольшой усадкой при отверждении, способны отверждаться без выделения побочных продуктов, выдерживать циклические нагрузки;

- фенольных (ВПЗ-9, ВПЗ-10, ВПЗ-16М). Связующим характерны огнестойкость, образование при пиролизе прочного коксового остатка, сниженное выделение дыма при нагревании. Они также наиболее экономически выгодные;

- цианатэфирных (ВПЗ-17, ВПЗ-24). Применяются в теплонагруженных конструкциях авиатехники, имеют повышенные температуры эксплуатации.

Наиболее подробно рассмотрим сферопластики марок ВПЗ-7М, ВПЗ-21 и ВПЗ-25.

Сферопластик холодного отверждения марки ВПЗ-7М на основе эпоксидной и полиамидной смол был разработан в 2000 годах в рамках научно-исследовательской работы (НИР). За последние годы он претерпел ряд изменений. Материал предназначен для местного упрочнения неметаллических сот в зонах установки крепежа, для заделки торцевых частей трехслойных сотовых панелей и пустот [6]. Полимерный наполнитель внедрен в ряд авиационной и вертолетной техники: Ил-76МД-90А, Ка-32, ПД-8, Ил-96-300, ПД-14, Ил-96-400, Ту-214, Ка-226.

Сферопластик марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью используют для заполнения участков многослойных сотовых конструкций в местах локального усиления и зонах установки закладных элементов. Разработанный сферопластик применяется при изготовлении элементов многослойных (сотовых) конструкций с обшивками из ПКМ за один технологический цикл [7].

Полимерный синтактный наполнитель холодного отверждения марки ВПЗ-25 - одна из последних разработок НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Он предназначен для местного упрочнения сот в зонах установки крепежа, для заделки торцевых участков, заполнения различных полостей. Данный наполнитель разработан в рамках комплексной научно-технической программы инновационного цикла, цель которой достижение технологической независимости РФ путем создания передовых технологий производства композиционных материалов и изделий из них.

Помимо полимерных наполнителей в работе также будут рассмотрены пенопласты - ПКМ, содержащие дисперсную или частично непрерывную газообразную фазу в полимерной матрице, полученные путем вспенивания [8]. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ было создано более 50 марок различных пенопластов, нашедших практическое применение для изготовления конструкционных, теплоизоляционных, диэлектрических материалов для изделий авиационной, космической техники и др. Наиболее востребованы на сегодняшний день являются пенопласты на основе фенольно-каучуковых сополимеров [9]:

- пенопласт марки ФК-20 применяется в качестве конструкционного наполнителя лопастей самолетов и вертолетов [10];

- пенопласт марки ФК-40 используют в качестве вибростойкой теплоизоляции в космических аппаратах;

- пенопласт марки ФК-20-А-20 - в качестве конструкционного пенозаполнителя;

- пенопласт марки ВПП-4 - для изготовления элементов конструкций летательных аппаратов, а также в качестве поплавков уровнемеров для топливных баков самолетов.

Методы исследования

В данной работе использовали следующие методы исследований.

Изотермическую вязкость сферопластика определяли по ГОСТ 25271–93.

Исследование *плотности* проводили по ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» (п. 2).

Микроструктуру определяли методами световой и электронной сканирующей микроскопии. Исследования проводили по ММ 1.595-12-

243-2007 «Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением сканирующей электронной микроскопии».

Предел прочности при сжатии исследовали на испытательной машине Zwick/Roell Z050 по ГОСТ 4651–2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие». Температура воздуха в помещении составляла 20 ± 5 °С, относительная влажность 50 ± 10 %. Для определения данного параметра использовали образцы полимерного наполнителя и пенопласта размером $10 \times 10 \times 15$ и $30 \times 30 \times 30$ мм соответственно. Образцы пенопласта во время испытаний устанавливали по направлению вспенивания. По разнице расчетных длин исходного и испытываемого образцов вычисляли модуль упругости при сжатии.

Ударную вязкость при изгибе измеряли по ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи». Для определения данного параметра использовали 10 образцов размером $80 \times 10 \times 4$ мм. Испытания проводили при комнатной температуре. По энергии удара маятника, затраченной на разрушение образца, вычисляли удельную ударную вязкость при изгибе.

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

Экспериментальная часть

Изначально сферопластик ВПЗ-7М изготавливался из отдельных компонентов непосредственно перед применением на производстве. В 2023 году была поставлена НИР, целью которой являлась разработка технологии изготовления двухкомпонентного сферопластика марки ВПЗ-7М для упрощения поставок и простоты использования данного материала. По окончании НИР была разработана технология изготовления

двухкомпонентного сферопластика холодного отверждения марки ВПЗ-7М в массовом соотношении смешения 1:1. Компонент А содержал в себе эпоксидную составляющую с дисперсными наполнителями, Б - отверждающую систему с дисперсными наполнителями. Были исследованы физико-механические свойства полученной системы и установлен срок хранения компонентов (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики сферопластика марки ВПЗ-7М.

Наименование свойств	По ТР 1.2.924-87 изм. № 4 из компонентов	Полученные значения двухкомпонентного ВПЗ-7М	После хранения при 23±2 °С		
			1 мес	3 мес	6 мес
Плотность, г/см ³	<u>0,64</u> 0,63-0,65	<u>0,62</u> 0,61-0,63	<u>0,62</u> 0,61-0,63	<u>0,63</u> 0,62-0,64	<u>0,61</u> 0,61-0,62
Прочность при сжатии при 23±2 °С, МПа	<u>38</u> 27-42	<u>46</u> 44-49	<u>47</u> 44-48	<u>53</u> 49-55	<u>46</u> 45-48

Результаты исследования плотности и прочности при сжатии при (23±2) °С были на уровне или превышали значения заполнителя, полученного из отдельных компонентов. Данное явление можно связать с лучшим смешением, а также отсутствием потерь при засыпании. По срокам хранения двухкомпонентная система спустя 1, 3 и 6 месяцев хранения по результатам физико-механических характеристик имела схожие численные показатели.

Измененный сферопластик марки ВПЗ-7М в виде двухкомпонентной системы демонстрирует сохраняемость физико-механических характеристик, а также упрощает его применение на производстве.

Сферопластик марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью можно получить путем варьирования в его составе содержания дисперсного

наполнителя. Данный наполнитель позволяет получить композицию с требуемыми свойствами различной консистенции: заливочный и пастообразный (таблица 2). В результате проведенных исследований установлено, что условным переходом от вязкотекучего в пастообразное состояние сферопластика является вязкость порядка 600 Па·с при 25°C.

Технологическая жизнеспособность для типа 1 составляет 70 минут, для типа 2 - 160 минут, что позволяет использовать сферопластик марки ВПЗ-21 для заполнения сот в течение не менее 70 минут методом заливки, и в течение не менее 160 минут методом нанесения пасты.

Таблица 2. Физико-механические характеристики сферопластика марки ВПЗ-21.

Наименование свойств	ВПЗ-21		Сферопластик Erocast 1656-A/B (Huntsman)	Сферопластик Erocast 1661 (Huntsman)
	Тип 1 (заливочный)	Тип 2 (пастообразный)		
Внешний вид	вязкотекучая масса от белого до светло желтого цвета	нетекучая масса от белого до светло желтого цвета	масса светло-коричневого цвета	нетекучая масса белого цвета
Вязкость при 25°C, Па*с	70	1200	-	-
Плотность, г/см ³	0,65	0,62	0,80	0,60
Прочность при сжатии при температуре 20°C, МПа	82	71	55	60
Температура отверждения сферопластика, °C	130	130	120	180
Технологическая жизнеспособность при 25°C, мин	70	160	-	-

При сравнении свойств полимерного заполнителя марки ВПЗ-21 с иностранными аналогами, заметно, что отечественный сферопластик превосходит по показателям плотности и прочности при сжатии при 20°C.

Применение сферопластика марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью, близкого по своей химической природе со связующим марки

ВСЭ-34, позволяет изготовить бездефектную структуру элементов многослойных (сотовых) конструкций с обшивками из ПКМ за один технологический цикл с температурой формования до 140°C, что сокращает энергозатраты и трудоемкость на производство изделия до 40%.

Еще один сферопластик холодного отверждения марки ВПЗ-25 является одной из последних разработок НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. При его создании было проанализировано более 100 различных составов, имеющих различный компонентный состав и их соотношение в системе. Варьирование содержания стеклянных сфер позволяло контролировать плотность и механические характеристики полимерного заполнителя - сферопластика, а различное соотношение смол и отвердителей – жизнеспособность и тепловой эффект. Из данных композиций были выбраны 10 оптимальных составов. Образцы исключались по таким показателям, как низкая технологичность и жизнеспособность, а также длительное время отверждения. Из 10 композиций выбирались 3, имевшие наилучшее соотношение показателей прочность - плотность при сжатии при (23±2) °С. На трех выбранных составах был проведен комплекс исследований, который включал в себя: определение изотермической вязкости, определение плотности, времени отверждения, предела прочности при сжатии при различных температурах, водопоглощения за 24 ч, горючести, дымообразования, удельной теплоемкости, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). По совокупности результатов исследований был выбран наилучший состав, которому присвоена марка ВПЗ-25 (рисунок 1). Плотность полученного полимерного заполнителя, прочность при сжатии при 20 °С, при 80 °С, показатели по горючести и водопоглощению за 24ч превосходят характеристики Erocast 1618-D/V. Все композиции имеют время отверждения 24ч (таблица 3).



Рисунок 1. Образцы полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-25

Таблица 3. Характеристики полимерного заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-25 в сравнении с аналогами

Наименование показателей		ВПЗ-25	Epocast 1618-D/B, США
Плотность, г/см ³		<u>0,61</u> 0,60-0,61	0,70
Прочность при сжатии, МПа	- 60 °С	<u>79</u> 70-85	-
	(23 ± 2) °С	<u>58</u> 56-61	42
	80 °С	<u>7</u> 5-8	3
Водопоглощение за 24 ч, %		0,75	1,5
Время отверждение при (23 ± 2) °С, ч		24	24
Горючесть		Трудногорающий	Самозатухающий
Дымообразование		соответствует требованиям НЛГ-25	-

Для исследования морфологии образцы были отданы на микроструктурные исследования. На полученных снимках с помощью метода сканирующей электронной микроскопии заметно, что микросферы хаотично распределены в объеме полимерной матрицы, часть из них разрушена из-за механических вмешательств во время подготовки сколов для исследований (рисунок 2).

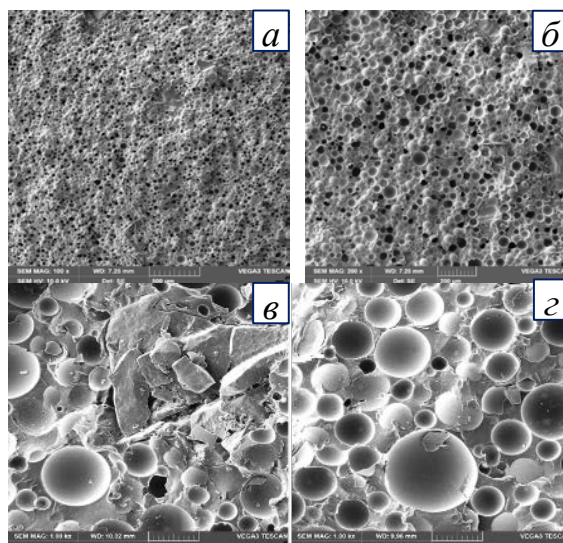


Рисунок 2. Микроструктура низкотемпературного скота полимерного наполнителя: а) x100; б) x200; в,г) x1000

Далее рассмотрим фенолокаучуковые пенопласты (таблица 4). Наиболее распространенным является пенопласт ФК-20 с рабочей температурой до 120 °С и прочностью при сжатии не менее 1 МПа. Высокие показатели прочностных свойств пенопласта ФК-20 позволяют использовать его в конструкционных изделиях, а пониженный показатель плотности - применять в авиационной промышленности, где из него изготавливают легкие конструкционные наполнители крыльев, лопастей винтов летательных аппаратов, винтовентиляторов двигателей, виброударопрочных конструкций.

Пенопласт марки ФК-40 с рабочей температурой до 80 °С является более эластичным, чем пенопласт марки ФК-20, за счет увеличенного содержания нитрильного эластомера в своем составе.

Пенопласт марки ФК-20 изготавливается в виде пленки, крошки и плит, ФК-40 - только в виде пленки.

В сравнении с другими марками пенопластов, пенопласт марки ФК-20-А-20 отличается теплостойкостью и может быть рекомендован как силовой наполнитель конструкций, работающих при температурах 200-250 °С длительно (до 20 ч) и 300-350 °С кратковременно (до 1 ч). Он имеет более высокий показатель прочности при сжатии при (23±2) °С, а также коэффициент теплопроводности.

Разработанный трудногорящий фенольный пенопласт марки ВПП-4 превосходит зарубежный аналог марки Rohacell фирмы Evonik Industricrick AF (Германия) по величине топливопоглощения в 2,3 раза и по снижению горючести: категория «трудногорящий» вместо «самозатухающий».

Таблица 4. Физико-механические характеристики фенолокаучуковых пенопластов.

Свойства	ФК-20	ФК-40	ФК-20-А-20	ВПП-4
Плотность, г/см ³	0,15-0,35	0,15-0,35	0,15-0,35	0,08-0,15
Прочность при сжатии при 23±2 °С, МПа	Не менее 0,8-1,0	эластичный	1,2-1,8	эластичный
Температура эксплуатации, °С	до 120	до 80	до 250	до 150
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	0,7	1,2	0,5-0,7	0,3-1,2

Выводы

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ уже несколько десятилетий занимается разработкой полимерных наполнителей сферопластиков и пенопластов, актуальность и востребованность которых растет в связи с

развитием российской авиации. Разработки последних лет показывают значительный скачок в освоении данной области.

Список литературы

1. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Терморезистивные связующие для полимерных композиционных материалов. Москва: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. 2021 - 528 с.
2. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия». 2020. – 576 с.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Яковенко Т.В., Яруллина Г.К., Гарустович И.В. и др. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Том 3. № 8. Стр. 71-73.
5. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С. и др. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50). С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.
6. Артемов Н.С., Капустянская М.А., Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Курносков А.О. Исследование влияния температурных режимов отверждения на физико-механические свойства двухкомпонентного сферопластика холодного отверждения марки ВПЗ-7М // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2024. №7. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.11.2024). DOI: [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-7-45-55](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-7-45-55).
7. Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Соколов И.И., Тундайкин К.О. Сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых

конструкций // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43.

8. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.

9. Парахин И.В., Туманов А.С. Фенолокаучуковый пенопласт повышенной пластичности // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 65–67.

10. Хищенко Г.С., Попов В.А., Флейшман С.Л. Применение пеноматериала ФК-20-СТ в производстве отражателей антенн радиоэлектронной самолетной аппаратуры // Пенопластмассы: сборник статей / под ред. А.А. Моисеева, В.В. Павлова, М.Я. Бородина. М.: Оборонгиз, 1960. С. 109–116.

УДК 543.632.542

ИЗУЧЕНИЕ ПОДХОДОВ К ДОСТИЖЕНИЮ НЕГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Шеломенцев Илья Владиславович^{1,2} (e-mail: i.shelomentsev@umatex.ru),

Гребенева Татьяна Анатольевна^{1,2} (e-mail: t.grebeneva@umatex.ru),

Шпорта Елена Юрьевна¹ (e-mail: e.shporta@umatex.ru)

¹ АО “Препрег-СКМ”

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

***Аннотация.** Изучено влияние содержания антипирена в составе эпоксидной клеевой композиции на ее основные характеристики: вязкость, время гелеобразования, прочность при сдвиге клеевого соединения, горючесть.*

***Ключевые слова:** эпоксидная смола, клей, антипирен, горючесть.*

STUDY OF APPROACHES TO ACHIEVING NON-FLAMMABILITY IN EPOXY ADHESIVE COMPOSITIONS AND INVESTIGATION OF THEIR CHARACTERISTICS

Ilya Vladislavovich Shelomentsev^{1,2} (e-mail: i.shelomentsev@umatex.ru),

Tatyana Anatolyevna Grebeneva^{1,2} (e-mail: t.grebeneva@umatex.ru), Elena

Eliyevna Shporta¹ (e-mail: e.shporta@umatex.ru)

Annotation. *The effect of the flame retardant content in the composition of an epoxy adhesive on its main characteristics: viscosity, gelation time, shear strength of the adhesive joint, flammability.*

Keywords: *epoxy resin, adhesive, flame retardant, flammability.*

Реферат. *Негорючие эпоксидные клеи представляют собой специальные композиционные материалы, используемые для склеивания различных поверхностей с высокой стойкостью к возгоранию. Основой таких клеев является эпоксидная смола, модифицированная антипиренами или наполнителями, снижающими горючесть. Эти клеи обладают высокой термостойкостью, прочностью и адгезией к разным материалам, что делает их востребованными в авиации, автомобилестроении, электронике и строительстве. В ходе исследования были получены образцы с высокой огнестойкостью и хорошим показателем прочности при сдвиге клеевого соединения. Также были получены данные о влиянии содержания антипирена на основные свойства полученных композиций.*

Основной текст доклада

Эпоксидные смолы являются одними из самых распространенных среди изученных на сегодняшний день терморезистивных полимеров. Данный класс соединений находит свое применение в большом количестве различных областей благодаря высокой прочности, небольшой усадке во время и после отверждения, а также превосходной стойкости к химическим веществам и более высоким температурам.

Эпоксидные смолы нашли широкое применение в различных областях промышленности, таких как авиа- и ракетостроительной, судо- и автостроительной, электротехнической, химической и нефтяной и др. в

качестве клеев, заливочных компаундов, герметиков, композиционных материалов, покрытия полов.

Так, эпоксидные клеи образуют прочные связи с большинством материалов, обладают отличной когезионной прочностью, показывают хорошие герметизирующие, тепло- и звукоизоляционные свойства, просты в применении, а также являются стойкими к термоокислительной деструкции. В процессе отверждения эпоксидных клеев практически не происходит усадки и не выделяются летучие вещества, так как эпоксидные смолы полностью реактивны.

Существуют двухкомпонентные эпоксидные клеи, состоящие из смолы и отвердителя, которые смешиваются непосредственно перед использованием. Такие клеи включают в своем составе одну или несколько эпоксидных смол и отверждаются одним или несколькими отвердителями при комнатной температуре. Дополнительно один из компонентов может содержать такие добавки, как наполнители, красители, растворители и пластификаторы. Другим видом эпоксидных клеев являются однокомпонентные системы, которые по сравнению с двухкомпонентными показывают лучшие прочностные свойства, однако требуют повышенных температур для отверждения. Правильный выбор различных отвердителей, смол, модификаторов и наполнителей позволяет добиться желаемых свойств для конкретного применения. Благодаря своей широкой универсальности и основным адгезивным качествам эпоксидные олигомеры в сочетании с аминными отвердителями являются отличными структурными клеями, которые можно адаптировать под различные требования.

Однокомпонентные эпоксидные клеи включают смолы, растворы в растворителях, пасты, плавкие порошки, гранулы, пленки, а также предварительно сформированные формы для конкретного соединения. Главным преимуществом по отношению к двухкомпонентным клеям

является возможность проводить склеивание конструкций за один технологический цикл за счет адаптации формы под определенное изделие.

В настоящее время повышен интерес к созданию негорючих клеевых композиций для использования в строительстве, электронике, кораблестроении и авиации. Для последнего все показатели огнестойкости материалов регламентированы в федеральных авиационных требованиях Евросоюза (CS-25) и стран СНГ (АП-25) [1].

Одним из ключевых недостатков эпоксидных клеев является их горючесть. Эпоксидные смолы, как органические полимеры, склонны к возгоранию при высоких температурах, что ограничивает их использование в условиях, где важны требования пожарной безопасности. Возгорание эпоксидных клеев может привести не только к распространению огня, но и к выделению токсичных газов, что представляет дополнительную угрозу для жизни и здоровья людей.

Для решения этой проблемы разработчики материалов активно исследуют пути повышения огнестойкости эпоксидных клеев. Основные подходы к созданию негорючих составов включают использование огнезащитных добавок, модификацию структуры полимера и применение синергетических систем, которые подавляют процессы горения.

Антипирены – это вещества, которые снижают вероятность возгорания материала и замедляют процесс горения.

Одним из методов улучшения огнестойкости является химическая модификация самой эпоксидной смолы. Например, в структуру смолы могут вводиться негорючие фрагменты, такие как кремнийорганические соединения [2], галогенсодержащие вставки.

Так, введенные в эпоксидные клеи галогенсодержащие соединения (например, бром- или хлор- антипирены) эффективно подавляют горение за счет высвобождения негорючих газов, таких как бромоводород или

хлороводород, при повышенных температурах. Однако использование галогенсодержащих антипиренов сопряжено с рядом недостатков: при горении они выделяют токсичные и коррозионные продукты, что негативно сказывается на экологии и безопасности людей.

В связи с этим современные исследования направлены на поиск и разработку безгалогеновых антипиренов. Одним из перспективных направлений является использование фосфорсодержащих соединений. Эти вещества, как правило, действуют по конденсационному механизму, способствуя образованию термостойкого углеродного слоя на поверхности клея, который препятствует доступу кислорода и дальнейшему распространению огня.

Фосфорсодержащие антипирены, такие как фосфаты, фосфонаты и фосфорные кислоты, получили широкое распространение благодаря своей эффективности и относительной безопасности [3]. Эти вещества уменьшают горючесть за счет образования защитной оболочки на поверхности клеевого соединения, которая препятствует доступу кислорода и теплообмену. Исследования показывают, что введение фосфорсодержащих добавок позволяет значительно повысить огнестойкость эпоксидных смол без значительного ухудшения их механических свойств.

Другим важным методом улучшения огнестойкости является химическая модификация самой эпоксидной смолы. Например, в структуру смолы могут вводиться негорючие фрагменты, такие как кремнийорганические соединения [2]. Кремнийсодержащие эпоксидные смолы обладают улучшенной термостойкостью и огнестойкостью, что делает их востребованными для применения в электронике и электротехнике.

В рамках данной работы изучалось влияние содержания жидкого фосфорсодержащего антипирена в составе эпоксидного пленочного клея

на его основные характеристики. Использовалась предварительно разработанная рецептура, в составе которой помимо антипирена присутствует галогенсодержащая эпоксидная смола, влияющая на показатель огнестойкости. Данная смола придает хорошую негорючесть композиции, однако при горении таких соединений выделяются токсичные галогенсодержащие продукты. Использование зеленых антипиренов, таких как фосфорсодержащие соединения, совместно с галогенсодержащими смолами позволяет не только повысить огнестойкость, но и минимизировать выброс опасных для здоровья человека и экологии продуктов горения.

Содержание антипирена в композиции варьировалось от 0 до 3 масс. % (табл. 1).

Таблица 1. Свойства полученных составов.

Название образца	Содержание Антипирена, %	Время горения при 1 приложении пламени, с	Время горения при 2 приложении пламени, с	Прочность при сдвиге клеевого соединения, МПа	Вязкость при 10 об/мин и 100 °С, Па*с	Время гелеобразования при 110 °С, мин
М1	0	12	2	24,3	35,0	14
М2	1,5	3	2	24,3	31,5	26
М3	3,0	3	3	24,3	28,0	55

Горение полученной композиции проверяли в соответствии с ГОСТ 28157-2018 "Пластмассы. Методы определения стойкости к горению". Так, при добавлении 1,5 масс. % антипирена в композицию (М2) и 3,0 масс. % в композицию (М3) время горения по сравнению с немодифицированной

антипиреном композицией (M1) после первого приложения пламени уменьшилось с 12 до 3 секунд.

Таблица 2. Определение стойкости к горению образца M2.

Критерий оценки	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Категория стойкости к горению		
						ПВ-0	ПВ-1	ПВ-2
Время горения каждого образца после первого приложения пламени, с	3	2	2	3	2	10	30	30
Суммарное время горения серии из пяти образцов, с	12					50	250	250
Суммарное время горения и тления каждого образца после второго приложения пламени, с	10					30	60	60
Наличие образцов, горевших или тлевших до зажима	-	-	-	-	-	Не допускается		
Наличие падающих горящих капель или частиц, зажигающих вату	-	-	-	-	-	Не допускается	Допускается	
Категория горючести	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0			

Таким образом, увеличение содержания антипирена до 1,5 масс. % в составе композиции приводит уменьшению степени горючести композиции, и полученные в результате испытаний данные позволяют отнести материал M2 по стойкости к горению к категории ПВ-0 согласно ГОСТ 28157-2018 (табл. 2).

Увеличение содержания антипирена в составе композиции более 1,5 масс. % не влияет на изменение горючести материала. Однако сильно изменяются такие характеристики как вязкость, которая уменьшается на 10 и 20 %, соответственно, в композициях с 1,5 и 3,0 масс. % содержанием антипирена. Время гелеобразования возрастает с 14 до 55 минут с увеличением доли специальной добавки. На температуру стеклования данное соединение с таким содержанием не влияет во всех модификация значение составило 150 °С.

Антипирен не повлиял на механические свойства композиции, так прочность при сдвиге клеевого соединения на алюминиевых пластинах составила 24 МПа для всех опытных образцов.

Таким образом, по проведенным исследованиям было обнаружено, что оптимальным количеством антипирена в составе композиции является 1,5 масс.%. В дальнейшей работе более подробно была исследована композиция М2.

Время гелеобразования является одной из важнейших характеристик, которое помогает определить технологическое окно для переработки композиции в материал. Данный параметр характеризует время, за которое образец переходит из жидкого состояния в твердообразное (гелеобразное) за счет образования пространственной сетки в объеме. Для опытного образца М2 также проводились исследования времени гелеобразования при различных температурах, результаты которых указаны в таблице 3.

Таблица 3. Определение времени гелеобразования при различных температурах

Температура испытания, °С	Время гелеобразования, мин
90	206
100	92
110	29

Более подробно реологическое поведение в процессе отверждения терморезактивной композиций было исследовано с помощью реометра. Для образца М2 были получены кривые вязкости в изотермических и динамическом режимах (рис. 1-2). Так по результатам испытания при динамическом режиме минимально значение вязкости составляет 16 Па·с при температуре 130°С и при дальнейшем повышении температуры вязкость композиции резко возрастает. Данные, полученные в ходе изотермического режима, позволяют оценить время жизнеспособности

пленочного клея при различных температурах. Так при 80 °С оно составило 4,5 часа, при 90°С – 3 часа, а при 100°С – менее 2 часов (рис. 2).

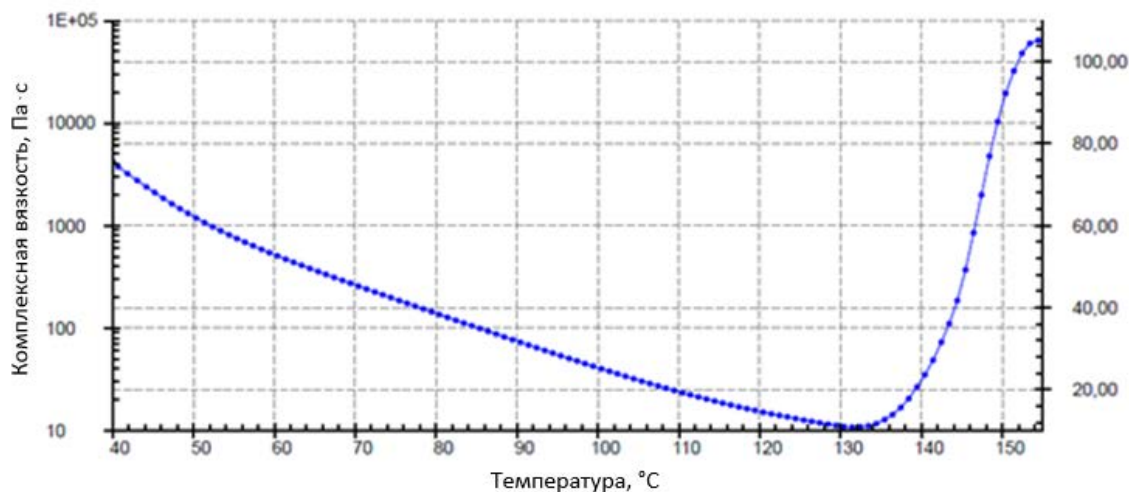


Рисунок 1. Кривые вязкости опытного образца М2 при динамическом режиме

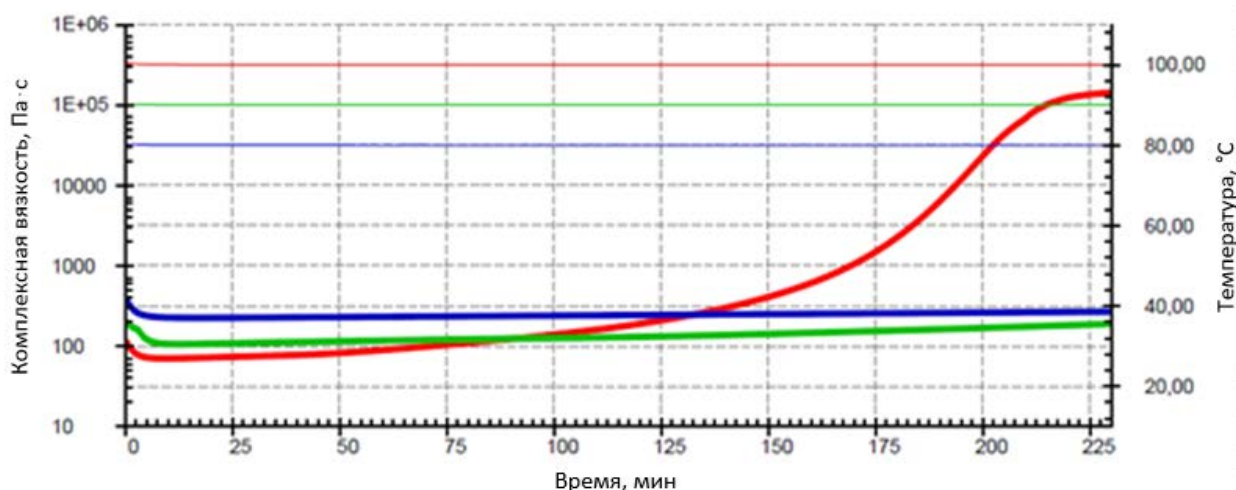


Рисунок 2. Кривые вязкости опытного образца М2 при изотермическом режиме при температурах 80°С (синяя кривая), 90°С (зеленая кривая), 100°С (красная кривая)

Использование разработанного клея в различных областях в атмосфере воздуха предполагает воздействие на него влаги. Так влага, которая сорбируется в полимере, оказывает пластифицирующий эффект и

изменяет механические свойства материала. Поэтому исследование влагопоглощения является необходимым анализом для определения возможности использования разработанной композиции в определенных условиях. Отвержденные образцы М2 кипятили с использованием водяной бани в течение 24 часов при 100°C. Изменение массы образца после влагопоглощения по сравнению с сухим составило 4%, а температура стеклования понизилась с 140 до 70°C (рис. 3-4).

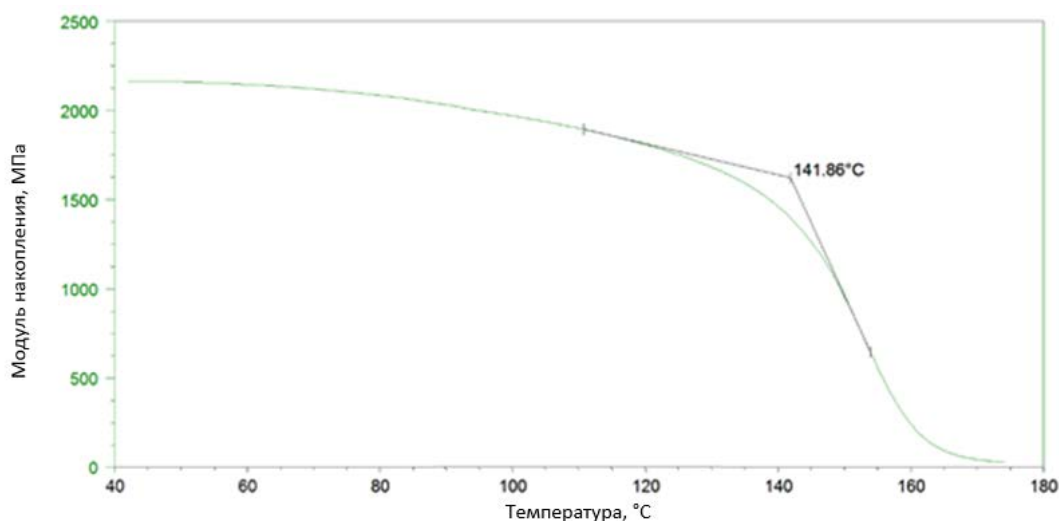


Рисунок 3. Кривая ДМА для сухого образца М2

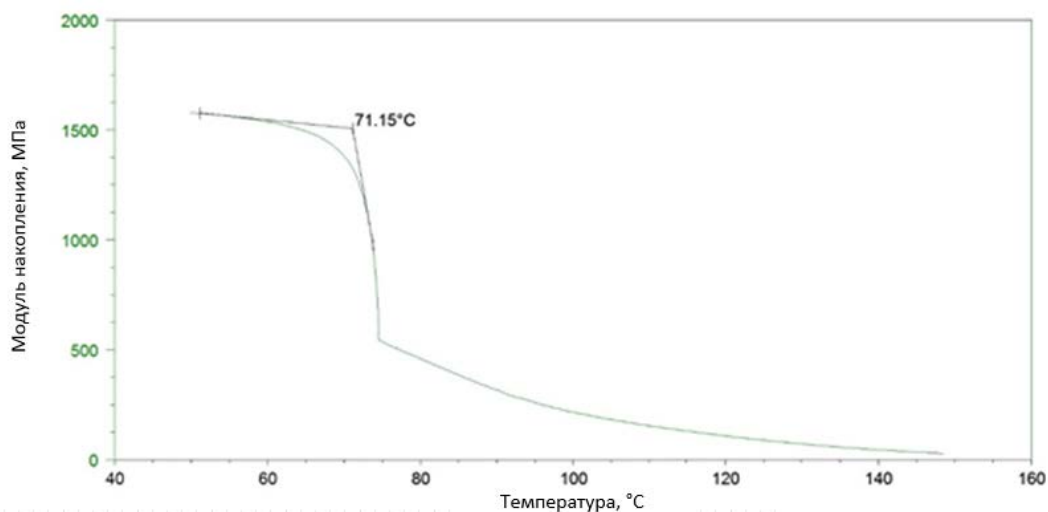


Рисунок 4. Кривая ДМА для образца М2 после влагопоглощения

Также изучалось изменение тепловыделения и вязкости при хранении композиции М2 при комнатной температуре (23 ± 2 °C) в течение 28 суток. Значение тепловыделения неотвержденной композиции,

полученное методом дифференциальной сканирующей калориметрии, изменилось на 3% после 28 суток хранения при комнатной температуре по сравнению со свежеприготовленным образцом, максимальная температура пика тепловыделения изменилась на менее чем 1% (рис. 5-6). Вязкость образца выросла на 70% за 28 суток (рис. 7).

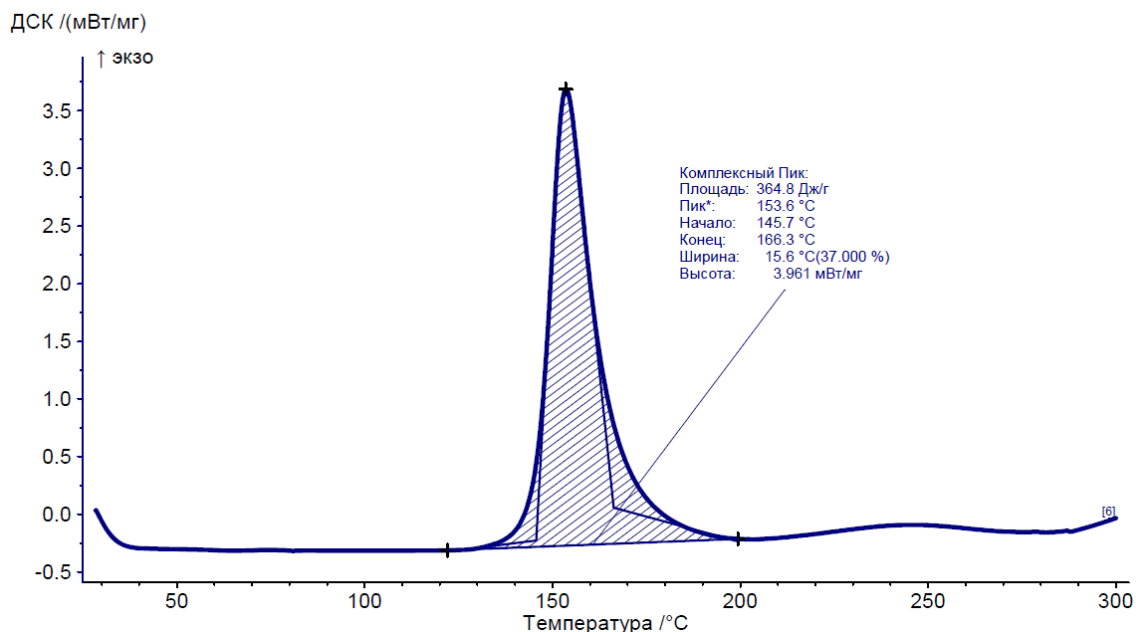


Рисунок 5. Кривая ДСК для свежеприготовленного образца М2

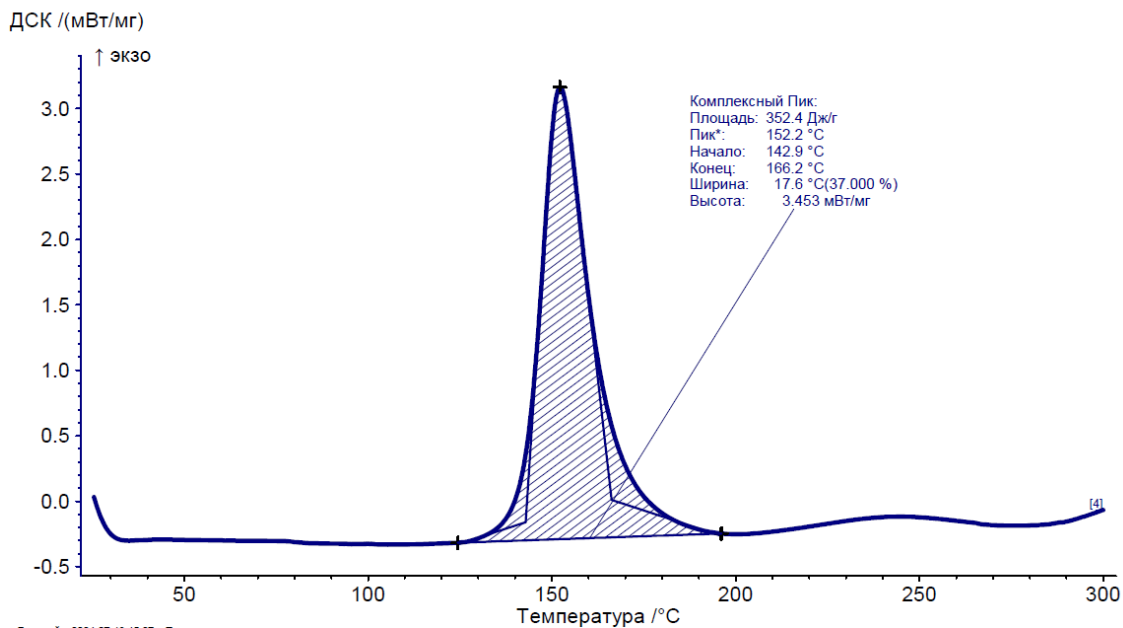


Рисунок 6. Кривая ДСК для образца М2 после 28 суток хранения при комнатной температуре (23 ± 2 °C)

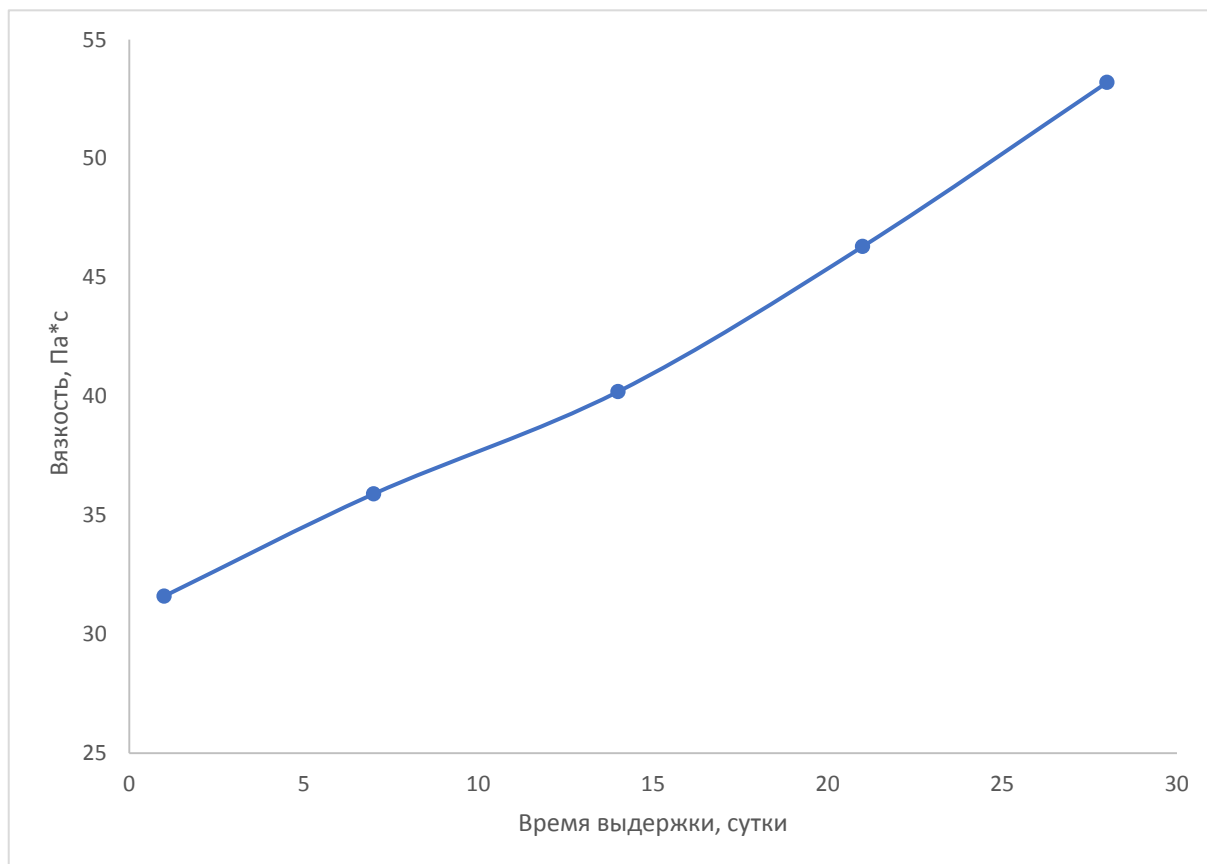


Рисунок 7. Зависимость изменения вязкости образца М2 от времени выдержки при комнатной температуре (23 ± 2 °С)

По итогам проведенных исследований специалистами АО «Препрег-СКМ» определено влияние антипирена на свойства композиции, подобрано оптимальное содержание антипирена а именно 1,5 масс. %, получена композиция, характеризующаяся категорией ПВ-0 к стойкости к горению, были исследованы свойства разработанной композиции с оптимальным содержанием антипирена. Благодаря своим отличным характеристикам клей является перспективным в авиационной отрасли и может быть использован в сотовых конструкциях для изготовления панелей пола или интерьера в самолетостроении.

Список литературы:

1. Барботько С. Л. *Пожаробезопасность авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 5. – С. 431.*
2. Chruściel J. J., Leśniak E. *Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates //Progress in Polymer Science. – 2015. – Т. 41. – С. 67-121.*
3. Van der Veen I., de Boer J. *Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis //Chemosphere. – 2012. – Т. 88. – №. 10. – С. 1119-1153.*

Микро- и мезоструктурные закономерности формирования эффектов взаимной стабилизации и упрочнения в процессе FDM печати органическими композиционными филаментами на основе полиэфирэфиркетона и жидкокристаллических полимеров

Д.А. Гуров¹, Н.Г. Павлюкович¹, А.Н. Цапенко¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены технологии изготовления органических композиционных филаментов из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) и жидкокристаллических полимеров (ЖКП) и последующей FDM-печати образцов из них. Описаны основные трудности, возникшие в ходе изготовления экструзией и переработки методом FDM-печати филаментов. Выбраны подходы для экструдирования и реализации процесса стабильной печати и высокого уровня механических свойств напечатанных образцов. Показано влияние режима изготовления филамента и соотношения ПЭЭК к ЖКП в его составе на технологические, физико-химические и механические свойства экструдата. На основании полученных свойств сделан выбор оптимального состава органического композиционного филамента и режима FDM-печати.

Ключевые слова: аддитивные технологии, филамент, 3D-печать, FDM-печать, термопласты, полиэфирэфиркетон, жидкокристаллические полимеры

Введение

В последние десятилетия аддитивные технологии (или 3D-печать) заняли значительное место в различных областях науки и промышленности [1]. Скорость изготовления продукции при использовании этих методов сокращается благодаря автоматизации и непрерывности технологического процесса в десятки раз [2, 3]. Удешевление производства происходит за счет снижения числа комплектующих деталей, входящих в сборочные единицы [4, 5]. Одно из ключевых направлений в этой сфере – использование высокоэффективных полимерных материалов для создания прочных и функциональных изделий. Основой данного подхода должно стать создание абсолютно новых «умных» материалов, объединяющих высокий уровень физико-механических характеристик с набором функциональных свойств, которые ранее не были присущи таким материалам [6–10]. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) представляет собой один из таких перспективных полимеров [11–14], который обладает исключительными механическими и термическими свойствами и идеально подходит для применения в аддитивных технологиях [15].

Полиэфирэфиркетон характеризуется высокой термостойкостью, отличной химической стойкостью и превосходной прочностью на разрыв [16]. Эти свойства делают его особенно привлекательным для применения в аэрокосмической, автомобильной, медицинской и других высокотехнологичных отраслях. Однако использование ПЭЭК в 3D-печати сопряжено с рядом технических трудностей, связанных с его высокой температурой плавления, требующей специализированного оборудования и условий печати [17].

Дополнительно возникшее препятствие – интеграция жидкокристаллических полимеров (ЖКП) [18] с ПЭЭК для улучшения его технологических и механических свойств. Жидкокристаллические полимеры известны своей способностью повышать прочность, жесткость и термостойкость композиционных материалов [19]. Тем не менее введение ЖКП в полимерную матрицу ПЭЭК влечет за собой сложности в

управлении технологическим процессом изготовления филамента для достижения равномерного распределения органического наполнителя, что может приводить к дефектам и ухудшению характеристик конечного изделия после 3D-печати.

В данной статье рассматриваются основные трудности, возникающие при изготовлении композиционных филаментов из ПЭЭК и ЖКП и при последующей печати образцов из них. Особое внимание уделяется технологическим аспектам, таким как контроль температуры, адгезия слоев и взаимодействие компонентов, а также обсуждаются возможные пути решения этих проблем. Цель данной статьи – комплексный анализ влияния соотношения компонентов ПЭЭК и ЖКП в составе филамента, его собственных механических свойств на технологические свойства в процессе переработки методом FDM-печати, оптимизация режимов печати и конечные свойства получаемых в результате печати образцов.

Материалы и методы

Изготовление филаментов из ПЭЭК и ЖКП на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты проводили в два этапа.

На *первом этапе* компаундирования использовали экструзионную линию, в состав которой входили: двухшнековый экструдер, водяная охлаждающая ванна и бокорезущий гранулятор. Система управления установкой позволяет регулировать нагрев 12-ти зон экструдера до 400 °С. Обороты шнек-винта возможно варьировать в диапазоне 10–800 об/мин.

После предварительного разогрева рабочих областей (материального цилиндра и фильеры) до заданных температур смесь материалов ПЭЭК и ЖКП загружали в бункер, на приводы шнека подавали напряжение, устанавливали необходимые параметры оборотов, при которых давление расплава не превышало максимально возможное значение для данной установки. В ходе процесса порошки ПЭЭК и ЖКП транспортируются, уплотняются, плавятся и перемешиваются по мере прохождения соответствующих зон материального цилиндра. Затем расплав экструдировали через цилиндрическую фильеру диаметром 2 мм. После выхода из фильеры разогретый расплав охлаждали в охлаждающей ванне с проточной водой. Охлажденную до комнатной температуры стренгу заправляли в приемное устройство бокорезущего гранулятора, где производили измельчение стренги на гранулы размером 2–5 мм.

Данная экструзионная линия позволила получить все образцы за один технологический прием. Смена материала проходила стандартным методом – при этом наблюдали изменение качества стренги (на поверхности появлялись «морщины» и «задиры»). Для сохранения ее качества при увеличении количества ЖКП в композиции увеличивали давление в рабочей зоне. В табл. 1 приведены значения температур по зонам экструдера.

Таблица 1

Режимы компаундирования

Состав, % (по массе), компаунда ПЭЭК/ЖКП	Температура, °С, зон экструдера												Давле- ние, бар (МПа)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
80/20	340	345	350	355	350	355	350	355	350	345	350	350	21 (2,1)
60/40	340	345	350	355	350	355	350	355	350	345	350	350	25 (2,5)
40/60	340	345	350	355	350	355	350	355	350	345	350	350	30 (3,0)

На *втором этапе* гранулы перерабатывали в филамент с использованием двухшнекового экструдера с тремя зонами прогрева, оснащенного наматывающим устройством. После экструзии расплав филамента охлаждали на воздухе с одновременным вытягиваем и намоткой на приемную катушку наматывающего устройства. Диаметр филамента при изготовлении определяли лазерным датчиком.

Основные проблемы при изготовлении филамента заключались в следующем:

- пульсация диаметра струи расплава из-за неравномерности его вытекания из экструдерной головки (рис. 1, *а*);
- расслоение струи расплава – появление на поверхности локальной полосы, отличающейся по цвету;
- появление пузырей на поверхности филамента;
- изломы филамента на намоточной катушке (рис. 1, *б*).

Подбор режима производили путем регулирования:

- температурного режима экструзии (T_1, T_2, T_3);
- количества оборотов шнека;
- скорости вращения приемной катушки.

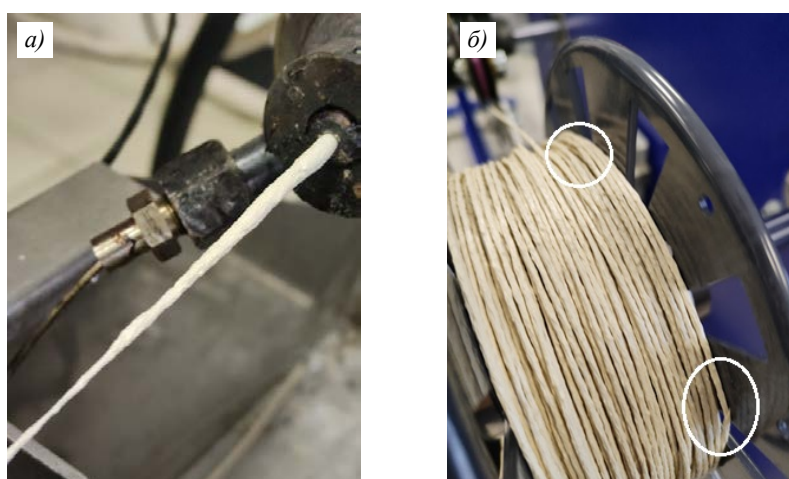


Рис. 1. Дефекты при экструзии филамента: *а* – пульсация диаметра струи расплава; *б* – изломы филамента

В качестве режима выбирали соотношение параметров, которое обеспечивало получение однородного по цвету филамента с гладкой поверхностью и минимальным отклонением от заданного значения диаметра.

Наибольшие проблемы возникли при изготовлении филамента состава ПЭЭК40/ЖКП60 (здесь и далее – % (по массе)). Пример подбора режима экструзии для данной системы приведен в табл. 2.

Таблица 2

Подбор режима экструзии филамента композиции ПЭЭК40/ЖКП60

Температура, °С, зон экструдера			Обороты шнека, об/мин	Скорость приемки, об/мин	Примечание
1	2	3			
330	330	370	20	–	Нестабильное течение расплава, расслоение, пузыри
330	330	360	20	–	
330	330	345	30	–	
325	330	340	30	37	Изломы филамента
320	325	355	25	37	Изломы филамента, колебания диаметра от 1,58 до 1,87 мм
310	315	340	30	37	Филамент хорошего качества

308	313	338	30	37	
308	313	338	30	33	Смена катушки (порвался филамент)
308	313	338	30	31	Частые обрывы, нестабильное течение расплава
310	325	345	30	35	Филамент хорошего качества

На основании проведенных экспериментов выбраны следующие режимы получения филаментов из ПЭЭК и ЖКП на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и 2-гидрокси-6-нафтойной кислоты – табл. 3.

Таблица 3

Режимы изготовления филаментов на основе ПЭЭК и ЖКП

Температура, °С, зон экструдера			Обороты шнека, об/мин	Скорость приемки, об/мин	Состав филамента, % (по массе), ПЭЭК/ЖКП
1	2	3			
340	350	375	30	36	80/20
332	337	372	30	37	40/60
310	325	345	30	35	60/40

Полученные филаменты различных составов проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в инертной атмосфере в режиме сканирования при постоянной скорости нагрева, равной 10 °С/мин. Для оценки влияния последующей выкладки расплавленной нити в процессе печати на свойства уже сформированного слоя образцы подвергали повторному нагреву.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов филаментов выполнен в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$), в диапазоне угла $2\theta = 3\text{--}40$ градусов с шагом $\Delta 2\theta = 0,016$ градусов и выдержкой 40 с.

Термический механический анализ полученных филаментов выполнен с использованием термомеханического анализатора в диапазоне температур от -20 до $+200$ °С. Исследования филаментов методом динамического механического анализа проводили в режиме одноосного растяжения с частотой 1 Гц.

Исследование зависимости вязкости расплава смесей ПЭЭК и ЖКП, полученных в процессе компаундирования, от скорости сдвига (в интервале $200\text{--}3000 \text{ с}^{-1}$) выполнено на капиллярном вискозиметре при температуре 350 °С с использованием капилляра диаметром 1 мм и длиной 20 мм.

Морфологические исследования сколов образцов филаментов после их разрушения в процессе проведения испытаний физико-механических характеристик проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для печати образцов использовали промышленный принтер с размером области печати $500 \times 500 \times 500 \text{ мм}$. У принтера отсутствовал дополнительный отдельный нагрев стола и принудительное охлаждение зоны печати. Печать проводили на столе построения из силикатного стекла толщиной 5 мм. Из-за особенностей строения 3D-принтера (нагрев зоны стола построения происходит за счет нагрева камеры) максимальная достигнутая стабильная температура нагрева рабочего стола построения для печати составила 170 °С при температуре камеры, равной 250 °С.

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

Результаты и обсуждение

Проведено исследование зависимости реологических и теплофизических свойств филамента от соотношения ПЭЭК и ЖКП. Полученные термомеханические кривые приведены на рис. 2.

Действительно, при получении филамента (фаза вытягивания расплава) происходит частичная ориентация макромолекул. Если время релаксации больше, чем время охлаждения, ориентация будет сохраняться после охлаждения. В этом случае при нагреве образца выше температуры стеклования T_g увеличение длины филамента при нагреве будет частично компенсироваться уменьшением его длины при переходе ориентированных макромолекул в равновесное состояние. В случае обратного соотношения времен релаксации и охлаждения макромолекулы успевают релаксировать и компенсации увеличения длины не происходит.

Данное предположение подтверждается тем, что величина температурного коэффициента линейного расширения – ТКЛР (а следовательно, и свободный объем, определяющий скорость протекания релаксационных явлений) для композиции ПЭЭК80/ЖКП20 в 1,8–2 раза больше, чем для композиций, содержащих большее количество ЖКП.

Кроме того, на основании представленных данных можно предположить, что релаксационные явления в смеси ПЭЭК/ЖКП определяются долей полиэфирэфиркетона в ее составе.

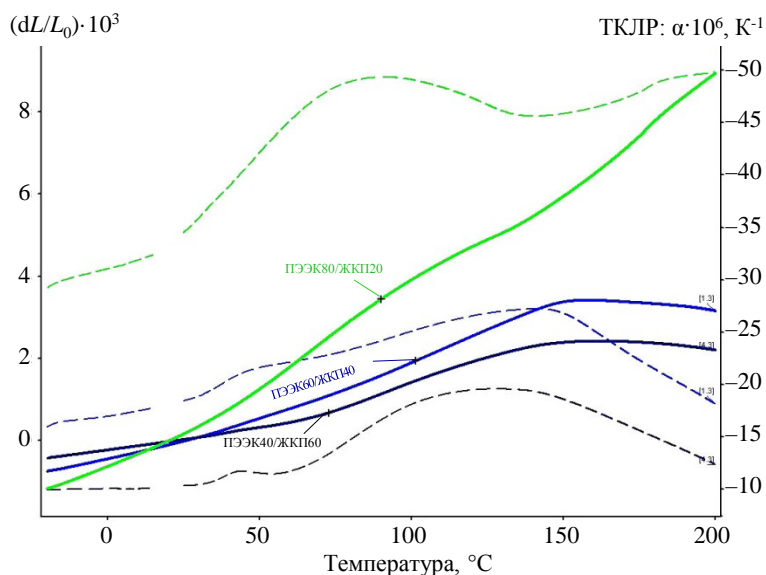


Рис. 2. Результаты динамического механического анализа для исследованных филаментов (штриховые линии – температурные зависимости температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР); сплошные линии – относительное изменение длины)

На рис. 3 приведены результаты исследования филаментов методом динамического механического анализа. Видно, что увеличение доли ЖКП в композиции приводит к монотонному снижению температуры стеклования. При этом изменение модуля упругости является нелинейным – его максимум достигается при содержании 40 % ЖКП. Величина модуля упругости для данной композиции составляет 4,8 ГПа, что на 53 % превышает величину модуля упругости ПЭЭК. Следует также отметить уменьшение тангенса угла механических потерь для композиций ПЭЭК/ЖКП в сравнении с ПЭЭК.

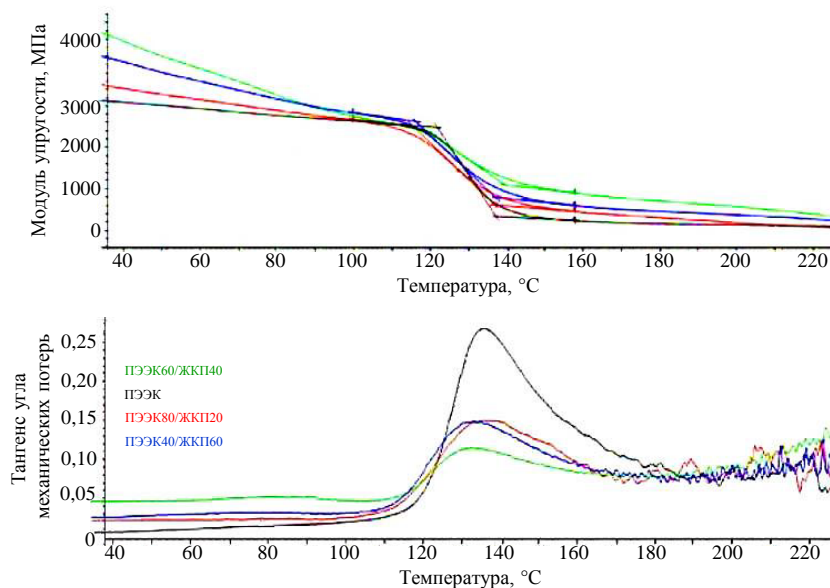


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь филаментов ПЭЭК/ЖКП различного состава (в % (по массе))

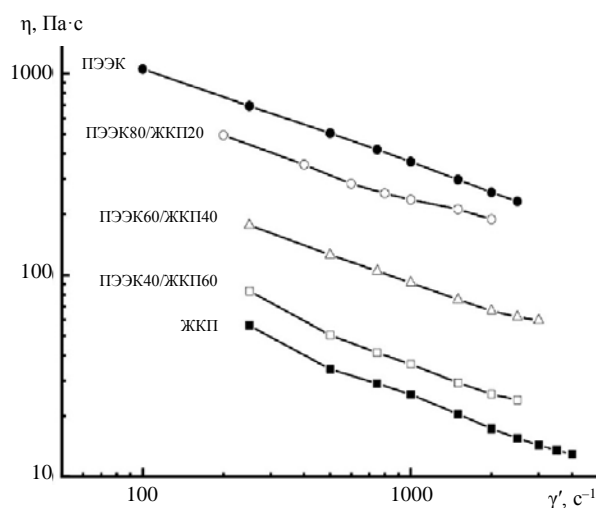


Рис. 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций ПЭЭК/ЖКП различного состава (в % (по массе))

Получены зависимости вязкости расплава смесей ПЭЭК и ЖКП, полученных в процессе компаундирования, от скорости сдвига при температуре 350 °С. Зависимости вязкости расплава исходных ПЭЭК и ЖКП от скорости сдвига получены при температурах 350 и 360 °С соответственно. Полученные в виде гранул композиции загружали в нагретую камеру реометра, уплотняли вручную и выдерживали в течение 30 мин. Далее материал уплотняли автоматическим движением поршня до достижения усилия 500 Н. Измерения выполняли при постоянной скорости сдвига до стабилизации давления расплава. Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения. Полученные результаты приведены на рис. 4. Видно, что увеличение доли ЖКП приводит к монотонному уменьшению вязкости расплава полученных систем.

Полученные результаты РСА представлены на рис. 5, где приведены дифрактограммы чистых ПЭЭК и ЖКП, а также композиций ПЭЭК/ЖКП составов 80:20 и 40:60. Дифрактограммы композиций ПЭЭК/ЖКП представляют собой

суперпозицию дифрактограмм исходных компонентов с учетом их содержания в композиции при отсутствии изменения в структуре исходных компонентов при компаундировании. По данным РСА, степень кристалличности исходного ПЭЭК составляет 48 %, а для композиций ПЭЭК/ЖКП: 44–46 % и в пределах точности измерений не зависит от соотношения ПЭЭК/ЖКП.

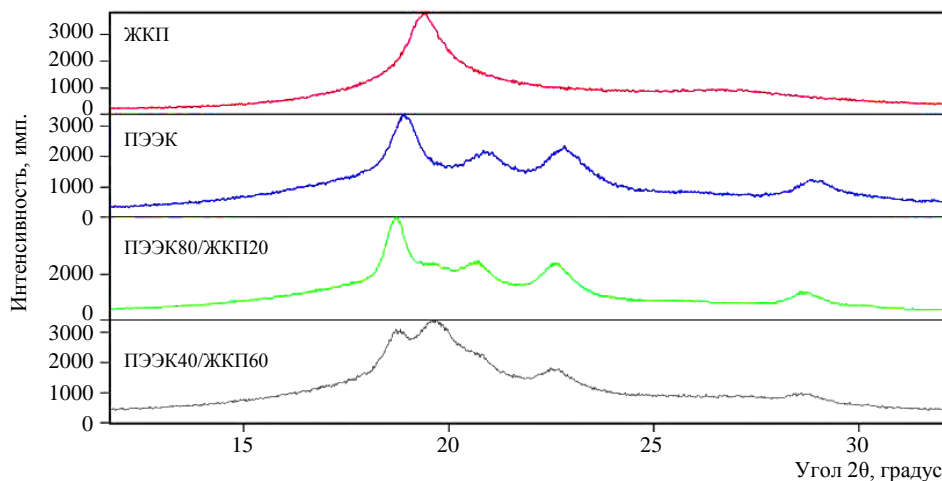


Рис. 5. Дифрактограммы исходных компонентов и филаментов ПЭЭК/ЖКП

На рис. 6 и в табл. 4 приведены результаты ДСК-исследований ($\Delta H_{пл1,2}$, $\Delta H_{кр1,2}$ – теплота плавления и кристаллизации; $T_{пл1,2}$, $T_{кр1,2}$ – температуры начала плавления и кристаллизации для первого и второго цикла нагрев-охлаждение) полученных филаментов в ходе проведения двух циклов нагрев-охлаждение.

Таблица 4

Тепловой эффект и температуры начала кристаллизации и плавления филаментов с различным соотношением компонентов

Состав филамента, % (по массе)	$\Delta H_{пл1}$	$\Delta H_{пл2}$	$\Delta H_{кр1}$	$\Delta H_{кр2}$	$T_{пл1}$	$T_{пл2}$	$T_{кр1}$	$T_{кр2}$
	Дж/г				°C			
ПЭЭК80/ЖКП20	22,16	22,32	27,4	27,6	313	304	306	306
ПЭЭК60/ЖКП40	17,9	18,0	20,6	20,6	313	305	304	306
ПЭЭК40/ЖКП60	10,2	12	12,7	12,7	316	314	305	306

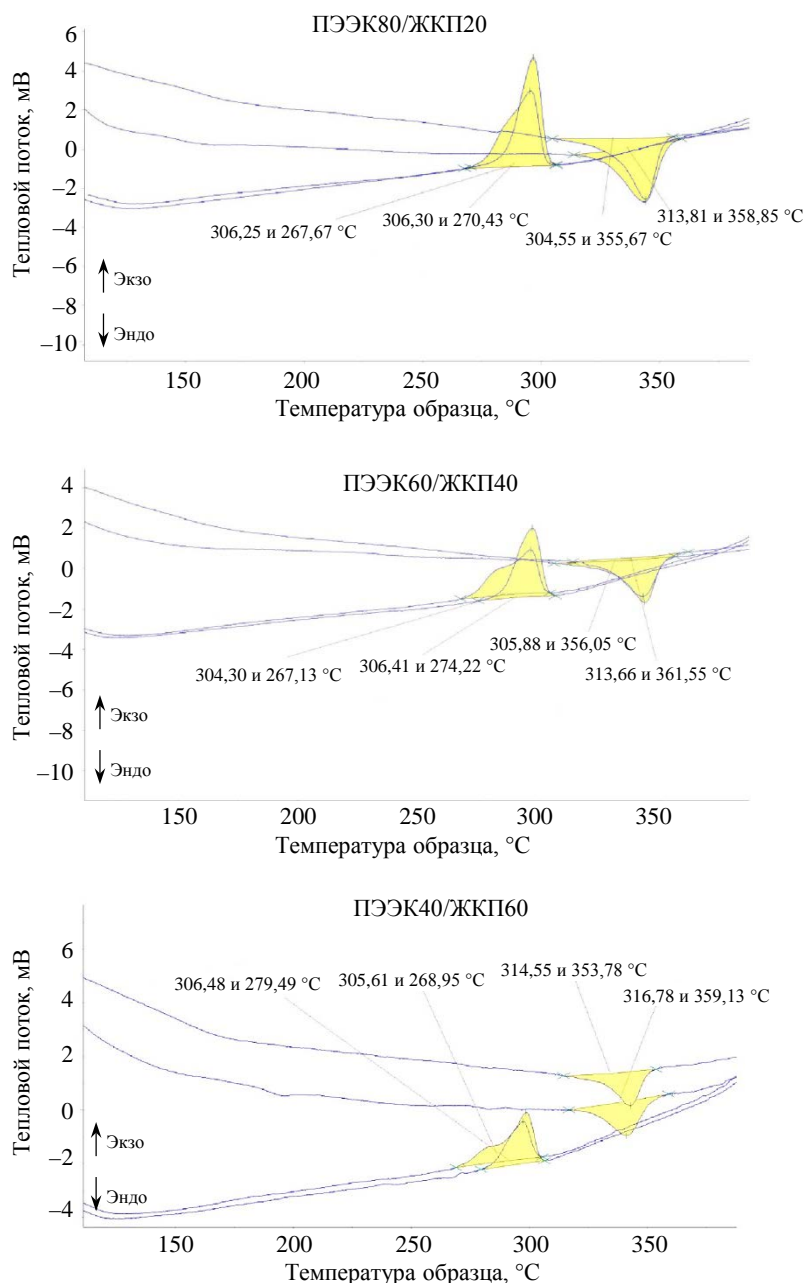


Рис. 6. ДСК-кривые плавления и кристаллизации филаментов с различным соотношением компонентов двух циклов нагрев-охлаждение

Как видно из приведенных данных, в первом цикле нагрева-охлаждения изменение доли ЖКП в композиции практически не влияет на температуру начала плавления и кристаллизации исследованных образцов – соответственно 313–316 и 304–306 °С. С увеличением доли ЖКП величина тепловых эффектов плавления и кристаллизации монотонно уменьшается с 22 до 10 Дж/г – это связано с тем, что основной вклад в величину тепловых эффектов вносит ПЭЭК, что совпадает с данными, полученными в работе [20].

Во втором цикле нагрев-охлаждение температура начала плавления уменьшается по сравнению с величиной $T_{пл1}$ на 9 и 2 °С для композиций ПЭЭК80/ЖКП20 и ПЭЭК40/ЖКП60 соответственно. Кроме того, во втором цикле изменяется форма пика кристаллизации: асимметричность пика кристаллизации увеличивается, процесс кристаллизации затягивается и заканчивается при более низких

температурах. Эффект становится более выраженным с увеличением доли ЖКП в композиции.

Это позволяет предположить, что полученные филаменты находятся в термодинамически неравновесном состоянии и в последующих циклах нагрева релаксируют в состояние термодинамического равновесия.

По-видимому, этот эффект определяет изменение физико-механических свойств филамента и экструдата аналогичного состава, полученного при истечении гранулированного филамента через капилляр вискозиметра (табл. 5).

Таблица 5

Физико-механические характеристики филамента и экструдата

Состав филамента, % (по массе)	Значения свойств для филамента			Значения свойств для экструдата			
	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %	Скорость истечения, c^{-1}	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %
ПЭЭК	2,08±0,13	81,9±3,2	21,2±28	–	–	–	–
ПЭЭК80 /ЖКП20	2,52±0,19	96,6±29,5	5,37±1,0	500	2,35±0,2	76,0±2,98	8,7±2,6
				1000	2,06±0,1	71,12±3,4	7,9±1,5
ПЭЭК60 /ЖКП40	2,9±0,35	152±11,6	7,8±0,65	500	1,9±0,04	43±1,41	5,3±0,33
				1000	2,26±0,1	25,6±2,04	2,3±0,65
ПЭЭК40 /ЖКП60	2,75±0,2	114±9,9	5,7±0,73	500	1,24±0,2	35,9±1,52	4,9±1,48
				1000	1,4±0,18	24,7±0,6	3,3±0,38

Видно, что максимальная прочность композита реализуется при соотношении компонентов ПЭЭК60/ЖКП40. В этом случае его прочность и модуль упругости превышают аналогичные характеристики филамента из чистого ПЭЭК на 57 и 43 % соответственно.

Однако воздействие на композит повторного нагрева и сдвиговых нагрузок приводит к резкому уменьшению физико-механических характеристик. Так, прочность экструдата состава ПЭЭК60/ЖКП40 уменьшается в 3,5 и 6 раз для скорости истечения расплава 500 и 1000 c^{-1} соответственно. Можно предположить, что существенное изменение физико-механических свойств филамента и экструдата связано с изменением морфологических характеристик структуры композита.

На рис. 7 приведены микрофотографии, полученные методом СЭМ, торцов филамента и экструдата композита ПЭЭК80/ЖКП20 при различных увеличениях.

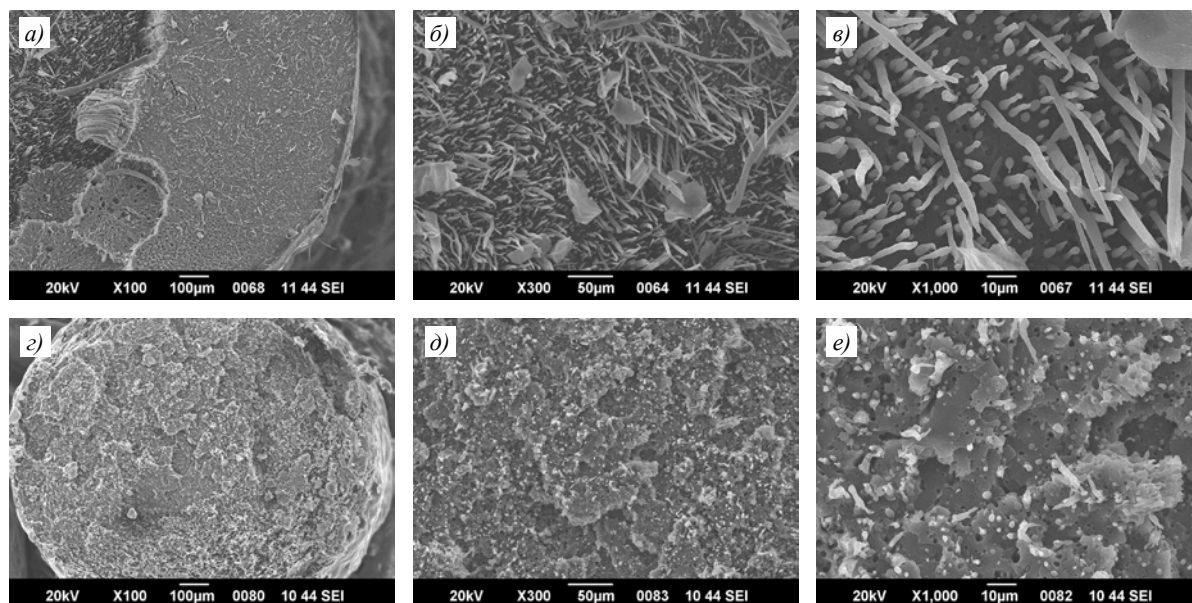


Рис.7. Микрофотографии при различном увеличении филамента (а–в) и экструдата (г–е) композита ПЭЭК80/ЖКП20

Как видно из приведенных микрофотографий, торец филамента имеет неоднородную структуру, главной особенностью которой является присутствие фибриллярных образований, что характерно для смесей ПЭЭК/ЖКП [21]. При последующем расплавлении и воздействии напряжений поперечного сдвига данная структура разрушается, происходит фрагментация фибриллярных структур, которые армируют полимерную матрицу, обеспечивая высокий уровень физико-механических свойств.

Для печати образцов-свидетелей свойств использовали промышленный принтер с размером области печати 500×500×500 мм с максимальной температурой, равной 500 °С, и температурой камеры построения, равной 280 °С. У данного принтера отсутствовал дополнительный отдельный нагрев стола и принудительное охлаждение зоны печати. Печать проводили на столе построения из силикатного стекла толщиной 5 мм. Из-за особенностей строения 3D-принтера (нагрев зоны стола построения за счет нагрева камеры) максимальная достигнутая стабильная температура нагрева рабочего стола построения печати составила 170 °С при температуре камеры 250 °С.

Первую печать проводили филаментом состава ПЭЭК60/ЖКП40 без предварительной сушки. Для быстрого нагрева стола до нужной температуры сначала разогревали камеру принтера до 300 °С, в результате через 90 мин стол нагревался до температуры 135 °С, далее уменьшали температуру камеры до 175 °С и разогревали сопло принтера до 475 °С. Печать образца лопатки проводили при скорости 15 мм/с. По-видимому, из-за наличия влаги в филаменте у образца при печати отсутствовала адгезия к столу построения, а уже при небольшом изломе образец лопатки расслоился (рис. 8, б, в):

Температура, °С:	
стола построения	135
камеры принтера	175
сопла принтера	475
Скорость печати, мм/с	15
Угол укладки нитей расплава, градус	0
Диаметр сопла принтера, мм	0,6

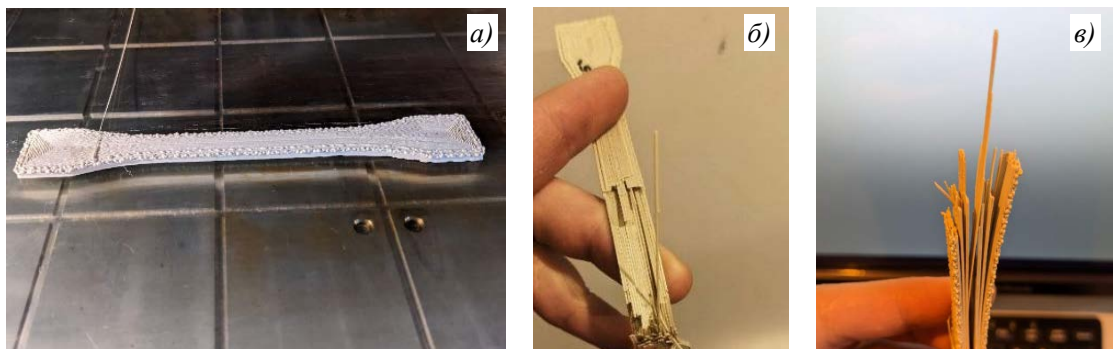


Рис. 8. Расслоение лопатки состава ПЭЭК60/ЖКП40

Для отработки режимов печати и выяснения причин расслоения в образцах после печати провели печать филаментом из ненаполненного ПЭЭК. Для быстрого нагрева стола до нужной температуры сначала разогревали камеру принтера до 300 °С, в результате через 90 мин стол нагревался до температуры 135 °С, далее уменьшали температуру камеры до 160 °С и разогревали сопло принтера до 405 °С. Печать образца лопатки проводили при скорости 30 мм/с. Из-за низкой температуры камеры стол в процессе печати (~20 мин) остыл до 130 °С:

Температура, °С:	
стола построения	135
камеры принтера	160
сопла принтера	405
Скорость печати, мм/с	30
Угол укладки нитей расплава, градус	0, ±45, 90
Диаметр сопла принтера, мм	0,6

Вероятно, из-за наличия влаги в филаменте у образца при печати отсутствовала адгезия к столу построения [22–24], а уже при небольшом изломе образец лопатки расслоился. Исходя из цвета полученного образца, можно утверждать, что образец по краям находится в аморфном состоянии (темно-бурый цвет) [25, 26]. Зоны образца при заполнении с направлением укладки слоев ±45 градусов при печати получились более кристаллическими (рис. 9).



Рис. 9. Аморфные края и расслоения лопатки из чистого ПЭЭК

Для исследования влияния наличия влаги в филаменте провели дополнительные эксперименты по печати филаментом из чистого ПЭЭК. Изготовили три образца лопатки – один без сушки (1) и два (2 и 3) с сушкой при температуре 105 °С в течение 5 ч:

Температура, °С:	Лопатка 1	Лопатка 2	Лопатка 3
стола построения	130	135	142
камеры принтера	160	200	210
сопла принтера	405	410	465
Скорость печати, мм/с	30	15	15
Угол укладки нитей расплава, градус	0, ±45, 90	0, ±45, 90	0, ±45, 90
Диаметр сопла принтера, мм	0,6	0,6	0,6

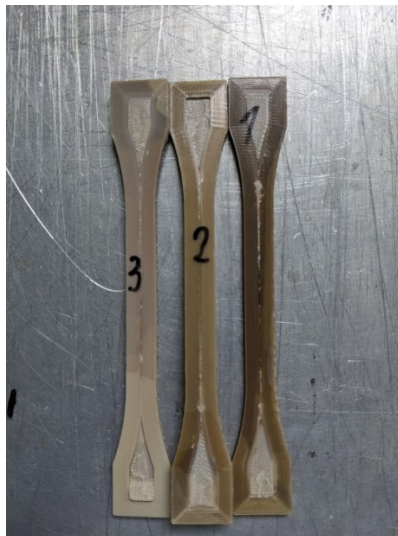


Рис. 10. Лопатки, полученные 3D-печатью из чистого ПЭЭК

Как можно видеть на рис. 10, результаты печати остались на прежнем уровне: сушка пластика практически не помогла, лопатки очень легко расслаивались. Однако повышение температур стола построения и камеры принтера существенно снизило аморфность полученного в результате печати материала (см. образец 3) [25, 26].

Далее для повышения межслоевой адгезии проводились эксперименты по повышению температур камеры принтера и стола печати, при этом температуру сопла оставляли постоянной. Напечатали три пленки из высушенного филамента с разными температурами стола построения с такими же параметрами, как в предыдущем случае.

Далее проводили печать образцов лопаток из чистого ПЭЭК после вакуумной сушки филамента при температуре 105°С в течение 5 ч (рис. 11):

Температура, °С:	Лопатка 1	Лопатка 2
стола построения	140	140
камеры принтера	220	220
сопла принтера	470	470
Скорость печати, мм/с	15	15
Угол укладки нитей расплава, градус	±45	0, 90
Диаметр сопла принтера, мм	0,6	0,6



Рис. 11. Лопатки 1 и 2, полученные 3D-печатью из чистого ПЭЭК

Независимо от направления печати можно наблюдать подгибание краев в зоне захватов в образцах из-за усадки материала при остывании. Межслоевую адгезию проверяли механически ножом – она выше у образца, напечатанного с направлением укладки слоев ± 45 градусов.

Далее во всех экспериментах применяли высокотемпературный клей для обеспечения адгезии первых слоев образца к столу построения и нивелирования деформации образцов из-за разницы в значениях ТКЛР материалов стола построения и филаментов.

Печать филаментом на основе состава ПЭЭК60/ЖКП40 проводили после его вакуумной сушки при температуре 105 °С в течение 5 ч:

Температура, °С:	
стола построения	140
камеры принтера	230
сопла принтера	440
Скорость печати, мм/с	15
Угол укладки нитей расплава, градус	± 45
Диаметр сопла принтера, мм	0,6

Первоначально при печати деталь оторвало от стола из-за недостатка нанесенного клея на клей построения (рис. 12, а). Возникшие в образце напряжения после отделения образца лопатки от стола построения при недостатке клея можно увидеть на рис. 12, б.

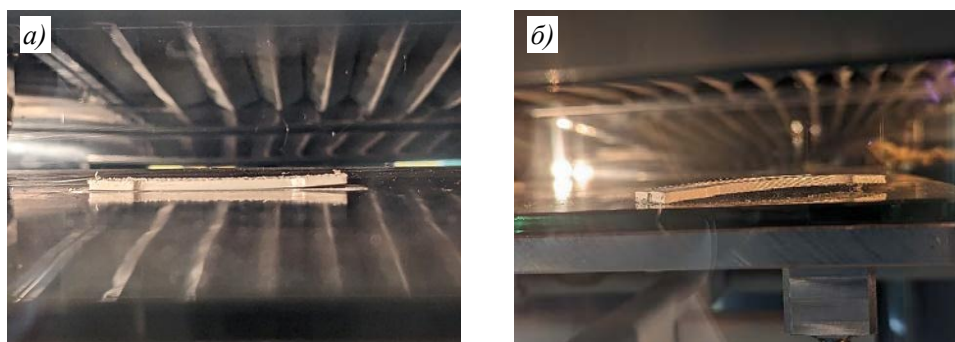


Рис. 12. Отрыв образца лопатки состава ПЭЭК60/ЖКП40 из-за недостаточного нанесения клея

При повторной печати филаментом данного состава наносили избыточное количество высокотемпературного клея. В результате этого в процессе печати

коробление образца полностью отсутствовало (рис. 13, а). Полученные образцы имеют четкие контуры, коробление и связанные с ним дефекты геометрической формы в образцах полностью отсутствуют (рис. 13, б, в) [22–26].



Рис. 13. Результат печати образцов лопаток филаментом состава ПЭЭК60/ЖКП40

В процессе печати филаментом данного состава возникли наибольшие трудности из-за разброса величины диаметра по длине филамента. В результате этой особенности филамент или застревал в тракте подачи, или же происходил его обрыв в нем. При этом засоров сопла принтера в процессе печати не наблюдалось.

Хотя с точки зрения состояния поверхности и структуры филамент состава ПЭЭК40/ЖКП60 намного более нестабильный, чем филаменты других составов, однако разброс размеров диаметра происходит на коротких отрезках (рис. 1), что позволило напечатать образцы лопаток без существенных трудностей. Филамент предварительно сушили в вакууме при температуре 105 °С в течение 5 ч. При этом в напечатанных образцах полностью отсутствовало коробление как после формирования первого слоя, так и после остывания образца (рис. 14). По-видимому, это можно связать со стабилизацией жидкокристаллической фазы ПЭЭК матрицы из-за влияния на ее свободный объем (рис. 2):

Температура, °С:	
стола построения	150
камеры принтера	250
сопла принтера	440
Скорость печати, мм/с	15
Угол укладки нитей расплава, градус	±45
Диаметр сопла принтера, мм	0,6

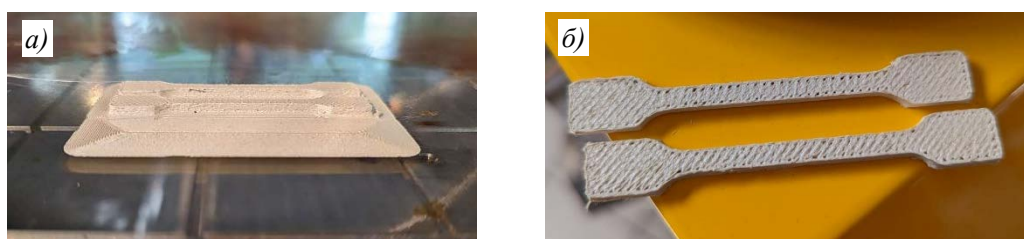


Рис. 14. Результат печати филаментом образцов лопаток состава ПЭЭК40/ЖКП60

Далее печатали образцы филаментом состава ПЭЭК80/ЖКП20 после его вакуумной сушки при температуре 105 °С в течение 2 ч. Результат печати образцов показан на рис. 15. Процесс печати проходил без существенных трудностей с параметрами процесса печати, аналогичными для филамента состава ПЭЭК60/ЖКП40. Для компенсации недоэкструзии поток расплава увеличили до 105 %. Края напечатанных образцов имели незначительно искривленную поверхность вследствие пониженной адгезии материала к столу построения даже при использовании большого количества высокотемпературного клея. Данная особенность печати выявлена только

при печати образцов филаментом данного состава. По-видимому, это можно связать с коаксиальной структурой филамента, которая дополнительно стабилизирована (упрочнена) жидкокристаллической фазой.



Рис. 15. Результат печати образцов лопаток филаментом состава ПЭЭК80/ЖКП20

Для определения влияния состава филамента на межслоевую адгезию в направлении печати XZ далее образцы печатали «ребром» (рис. 16–18). Особенность печати образцов в данном направлении заключалась в существенном снижении площади контакта образцов со столом построения по сравнению с поверхностью контактного слоя при печати вдоль направления оси XY .

Печать образцов филаментом из чистого ПЭЭК после его вакуумной сушки при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч проводили при следующих параметрах:

Температура, $^{\circ}\text{C}$:	
стола построения	160
камеры принтера	265
сопла принтера	440
Скорость печати, мм/с	15
Угол укладки нитей расплава, градус	0
Диаметр сопла принтера, мм	0,6

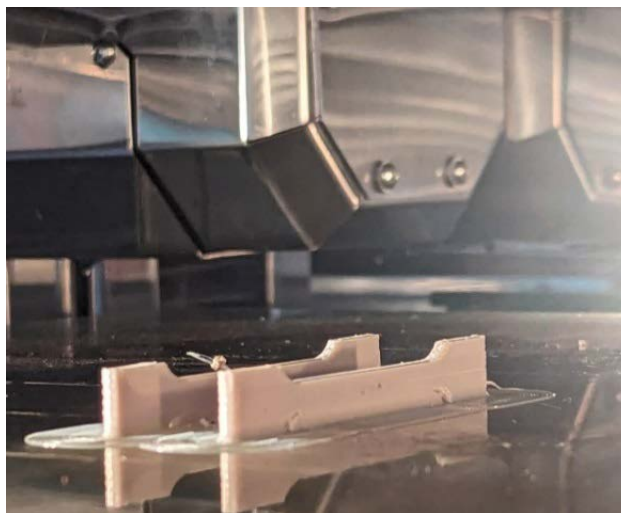


Рис. 16. Результат печати «ребром» образцов лопаток филаментом из чистого ПЭЭК

Далее проводили печать образцов лопаток по тем же режимам филаментом состава ПЭЭК80/ЖКП20 после его вакуумной сушки при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч. После повышения температур камеры и стола построения проблем с адгезией образца к столу построения больше не возникало. Все края напечатанных образцов – ровные и без признаков коробления.

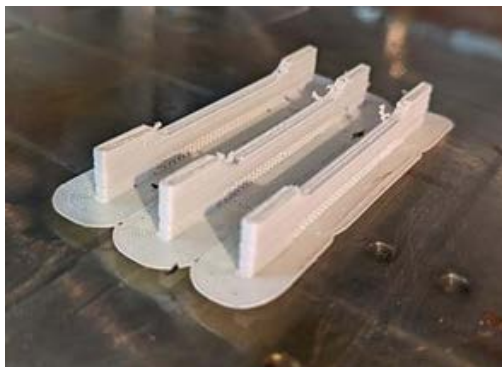


Рис. 17. Результат печати «ребром» образцов лопаток филаментом состава ПЭЭК80/ЖКП20

После этого печатали образцы лопаток по тем же режимам из филамента состава ПЭЭК60/ЖКП40 после его вакуумной сушки при температуре 105 °С в течение 5 ч. На рис. 18 показаны образцы лопаток, напечатанные «ребром», после проведения испытаний на растяжение.



Рис. 18. Результат печати «ребром» образцов лопаток филаментом состава ПЭЭК60/ЖКП40 (лопатки сфотографированы после проведения испытаний на растяжение)

Все полученные при печати образцы лопаток подвергали механическим испытаниям на растяжение, результаты испытаний представлены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты физико-механических испытаний лопаток, полученных при скорости печати 15 мм/с и температуре стола построения 160 °С

Состав филамента, % (по массе)	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение, %
Направление печати XY			
ПЭЭК60/ЖКП40	28,72	2,15	2,27
ПЭЭК40/ЖКП60	49,09	2,34	5,5
ПЭЭК80/ЖКП20	63,61	2,60	3,8
Направление печати XZ			
Чистый ПЭЭК	79,06	2,29	4,8
	66,05	2,29	3,6
ПЭЭК80/ЖКП20	92,78	2,87	6,5
	104,19	3,07	5,3
ПЭЭК40/ЖКП60	70,25	2,31	4,9

Заключения

В результате проведенной работы по подбору оптимальных режимов печати филаментами на основе ПЭЭК и композиционными филаментами ПЭЭК, армированными ЖКП, можно сделать следующие выводы. Для получения адгезии первого слоя печати к столу печати требуется применение высокотемпературного клея, иначе из-за разницы в значениях ТКЛР материалов стола и филамента неизбежно возникают термические напряжения, которые могут привести к короблению деталей. Наибольшим эффектом, оказывающим влияние на качество печати деталей из высокотемпературных филаментов, обладают температуры стола построения и камеры принтера, которые минимально составляют 150 и 250 °С соответственно. При более высоких температурах в случае отсутствия в составе полимерного филамента термостабилизаторов и антиоксидантов возможна деградация свойств уже выложенных слоев из расплава нити, а значит, и самих деталей. Несмотря на кажущуюся логичной взаимосвязь между механическими свойствами композиционного филамента и напечатанного из него образца, прямой пропорциональной зависимости между значениями прочности и модуля упругости композиционного филамента и напечатанного из него материала не наблюдается. По-видимому, свойства получаемых материалов определяются в большей степени релаксационными процессами внутри выложенных нитей и слоев из расплава филамента. Данное предположение подтверждается тем, что величина ТКЛР, а следовательно, и свободный объем, определяющий скорость протекания релаксационных явлений, для композиции состава ПЭЭК80/ЖКП20 в 1,8–2 раза больше, чем для композиций, содержащих большее количество ЖКП. Не смотря на то что процесс кристаллизации вносит наибольший вклад в усадку материала за счет возникновения внутренних напряжений в материале [27, 28], характер межслоевой адгезии, а значит и свойства аддитивно полученного материала, можно прогнозировать исследуя мезоструктурные процессы, происходящие на границе раздела аморфной и кристаллической фаз ПЭЭК.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ П.Л. Журавлевой, Е.В. Куршеву, С.Л. Лонскому, Ю.А. Егорову за проведенные рентгеноструктурные, микроструктурные и реологические исследования.

Авторы выражают особую благодарность доктору технических наук Станиславу Владимировичу Кондрашову за неоценимую помощь при подготовке данной статьи.

Работа выполнена при поддержке РНФ соглашение № 22-23-01167 от 11.01.2022.

Список источников

1. Chua K.K., Leong K.F. 3D printing and additive manufacturing: principles and applications. Singapore: World Scientific, 2014. 456 p.
2. 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.
3. Игнатъев А.А., Захарченко М.Ю., Добряков В.А., Игнатъев С.А. Современные проблемы автоматизации и управления в машиностроении // учеб. пособие: в 4 ч. Ч. 3 / Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2020. 88 с.
4. Расходные материалы для 3D-принтеров, а также информация о новейших доступных и разрабатываемых материалах. URL: <https://3dtoday.ru/category/rashodnie-materialy> (дата обращения: 24.09.2024).

5. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
7. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
8. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
9. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных шитых системах // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.
10. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
11. Zheng J., Kang J., Sun C. et al. Effects of printing path and material components on mechanical properties of 3D-printed polyether-ether-ketone/hydroxyapatite composites // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2021. Vol. 118. P. 104475.
12. Rendas P., Figueiredo L., Geraldo M. et al. Improvement of tensile and flexural properties of 3D printed PEEK through the increase of interfacial adhesion // *Journal of Manufacturing Processes*. 2023. Vol. 93. P. 260–274.
13. Tardif X., Pignon B., Boyard N. et al. Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter // *Polymer Testing*. 2014. Vol. 36. P. 10–19.
14. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Матвелашвили Г.С., Хасбулатова З.С. Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов (обзор) // *Пластические массы*. 1992. № 3. С. 3–7.
15. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К. и др. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // *Пластические массы*. 1990. № 11. С. 14–17.
16. ГОСТ Р 59100–2020. Пластмассы. Филаменты для аддитивных технологий. Общие технические требования: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2021-07-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. Официальное изд. Москва: Стандартинформ, 2020. 12 с.
17. Чабаненко А.В., Назаревич С.А., Щеников Я.А., Гулевитский А.Ю. Технология аддитивного производства, моделирование и управление качеством процесса послойного синтеза. СПб.: ГУАП, 2018. 137 с.
18. Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К., Игнатьева Э.К., Дебердеев Р.Я., Берлин А.А. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений // *Высокомолекулярные соединения*. Сер.: С. 2020. Т. 62. № 2. С. 145–165. DOI: 10.31857/S230811472002003X.
19. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
20. De Carvalho B., Bretas R.E.S. Crystallization kinetics of a PEEK/LCP blend // *Journal of applied polymer science*. 1995. Vol. 55. No. 2. P. 233–246.

21. Isayev A.I., Subramanian P.R. Blends of a liquid crystalline polymer with polyetheretherketone // *Polymer Engineering & Science*. 1992. Vol. 32. No. 2. P. 85–93.
22. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 10 (82). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-34-49.
23. Popescu D., Zapciu A., Amza C. et al. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 69. P. 157–166.
24. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143. P. 172–196.
25. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Павлов С.П. Исследование теплофизических характеристик стекло-углепластиков и материалов, сформированных на основе аддитивных технологий по технологиям 3DP FDM // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2018. № 2 (44). С. 26–33.
26. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. Функциональные материалы, полученные способом FDM-печати (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 04 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-44-57.
27. Чукалин А., Гисматулин Е.Д., Бучнев Я.А., Михайлюк Д.И. Исследования процесса кристаллизации полиэфирэфиркетона // *Актуальные научные исследования*. 2021. С. 35–38.
28. Бучнев Я.А., Вознюк Д.В., Михайлюк Д.И., Джумашев Т. Исследование степени кристаллизации ПЭЭК методом рентгенографического анализа // *Научные исследования молодых ученых. Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции*. Пенза. Наука и просвещение. 2021. С. 36–40.

УДК 539.612:539.422.5

Исследование влияния структурных и эксплуатационных факторов на адгезионную прочность волокно-матрица в ПКМ

Investigation of structural and operational factors influence on the fiber-matrix adhesion strength in polymer composites

Гуляев А.И., к.т.н.; Сбитнева С.В., к.т.н.; Валуева М.И., к.т.н., Зайцев Д.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, Москва

Аннотация: Приведены результаты определения адгезионной прочности волокно-матрица (напряжение сдвига по границе раздела) методом выталкивания моноволокна индентором для ПКМ на основе полимерных матриц различного состава в исходном состоянии и после воздействия внешних факторов.

Abstract: The results of determining the fiber-matrix adhesion strength (shear stress at the interface) by the push-out method for polymer composites with different matrices in the initial state and after external factors exposure are presented

Реферат: Разработана методика определения адгезионной прочности волокно-матрица в ПКМ. Рассмотрены факторы, влияющие на корректность получения экспериментальных данных. Показано, что адгезионная прочность волокно-матрица, определенная данным методом, может рассматриваться как размерно-независимая величина. Приведены значения адгезионной прочности волокно-матрица для стеклопластика в исходном состоянии и после воздействия различных климатических факторов. Наиболее значимое падение адгезионной прочности наблюдали

для образца после тепловлажностного старения и последующего термоциклирования. Представлены результаты исследования структуры и адгезионной прочности волокно-матрица полиимидного углепластика в исходном состоянии и после температурного воздействия. Наибольший рост пористости и наиболее выраженное падение адгезионной прочности наблюдали после теплового старения при 320 °С в течение 200 часов.

Ключевые слова: полимерный композит, адгезия, граница раздела, наноиндентирование, межфазное напряжение сдвига, выталкивания волокна индентором, микромеханические испытания

Keywords: polymer composite, adhesion, interface, nanoindentation, interfacial shear strength, push-out test, micromechanical tests

Введение

Состояние граничного слоя волокно-матрица является как способом управления свойствами ПКМ [1-3], так и объектом всестороннего исследования [4-6]. Значимость вопроса обусловлена тем, что адгезионная прочность волокно-матрица может являться лимитирующим фактором механических свойств ПКМ. Корректный анализ характеристик границы раздела и граничного слоя требует решения ряда задач. Несмотря на широкий ассортимент методов исследования, до настоящего времени не полностью понятно, какая совокупность методов позволит наиболее полно охарактеризовать состояние границы раздела волокно-матрица. Наиболее информативные результаты получены в работах, в которых примененный комплекс исследовательских методов позволил количественно охарактеризовать всю последовательность явлений, обуславливающих формирование прочного сцепления на границе раздела волокно-матрица – смачивание, адсорбция и адгезия [7, 8]. Способам определения прочности связи на границе волокно-матрица уделяется особое внимание. К настоящему времени разработано множество методов определения

адгезионной прочности волокон-матрица, различающихся масштабом нагружаемого объекта (единичное волокно, модельный образец полимер-волокно или образец ПКМ), схемой нагружения и рядом других факторов.

В России основным прямым методом измерения прочности связи волокно-матрица является метод вытягивания моноволокна из блока полимера. В отечественной науке проанализированы методические и метрологические аспекты данного метода, а также изучена зависимость прочности адгезионной связи от строения и физико-химических свойств полимерной матрицы и волокна. В зарубежной литературе в настоящее время все большее внимание уделяется разновидности данного подхода – методу вытягивания моноволокна из капли отвержденного связующего.

Сравнительно новой группой прямых методов измерения прочности адгезии волокна к матрице являются подходы, основанные на наноиндентировании [9]. Под наноиндентированием (инструментальным индентированием) понимают совокупность методов нагружения микро-, субмикро- и нанообъема материала с непрерывной записью деформационного отклика, при этом наноиндентометры способны осуществлять и измерять перемещение индентора с нанометровым разрешением и задавать минимальные значения нагрузки порядка нескольких десятков наноьютонов [10]. Данная группа включает методы вдавливания и выталкивания волокна индентором. Особенностью данных методов является возможность проводить определение адгезионной прочности опытных и промышленных ПКМ, а не модельных систем волокно-полимер. Преимуществом метода вдавливания является сравнительно простая пробоподготовка образцов, однако получаемые экспериментальные данные менее однозначны в интерпретации. В данном методе выбранное на поверхности микрошлифа ПКМ волокно нагружается индентором, при этом только некоторая часть волокна, контактирующая с индентором, отслаивается от матрицы, в то время как основная часть

волокна остается скрепленной с матрицей. В этом случае требуется ряд допущений и применение модели для оценки прочности адгезионной связи. Более определенно интерпретируемые результаты предоставляет метод измерения прочности адгезионной связи выталкиванием волокна индентором.

Одной из главных задач, стоящих перед методами определения адгезионной прочности в ПКМ, является установление таких требований к условиям проведения испытаний, при которых определяемая величина характеризует систему волокно-полимер, а не конкретный образец адгезионного соединения.

Лишь небольшая часть работ по влиянию климатических факторов на механические свойства ставят целью установление микромеханизмов данного влияния и вкладов различных структурных составляющих ПКМ в отклик на климатическое воздействие. Во многих работах, посвященных изучению сохраняемости механических свойств ПКМ высказываются предположения о решающем вкладе адгезионной прочности, однако работы, в которых данный вопрос исследуется прямыми методами, немногочисленны и большинство из них появились лишь в последние десятилетия.

В данной работе обобщены результаты исследований адгезионной прочности в различных ПКМ в исходном состоянии и после воздействия внешних факторов. Исследованные материалы отличались природой армирующих волокон, морфологией поверхности и формой поперечного сечения волокон, химическим строением полимерной матрицы. Исследована прочность сцепления углеродных волокон с эпоксидными матрицами с различной концентрацией термопластичного модификатора и фазовой морфологией. Результаты исследования влияния морфологии поверхности углеродного волокна на адгезионную прочность волокно-матрица приведены в работах [6, 11]. Влияние тепловлажностного

воздействия на прочность сцепления стеклянных волокон с эпоксидной матрицей описано в работе [12]. Приведены результаты исследования влияния теплового старения на адгезионную прочность волокно-матрица в полиимидных углепластиках. Представлены электронно-микроскопические изображения поперечных сечений углеродных волокон (УВ), а также зон проведения испытаний на адгезионную прочность. В работе предпринята попытка поставить в соответствие изменению адгезионной прочности волокно-матрица изменение микроструктуры полимерной матрицы и межфазного слоя после различных климатических воздействий.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования в данной работе являлись ПКМ на основе углеродных и стеклянных волокон с различными матрицами в исходном состоянии и после климатического воздействия.

Образцы стеклопластика в исходном состоянии (состояние 1) были подвергнуты тепловлажностному старению до равновесного влагосодержания (состояние 2). Влагонасыщенные образцы были высушены до постоянной массы (состояние 3). Высушенные образцы были подвергнуты термоциклированию (состояние 4), включающему 200 циклов перепада температуры от минус 60 до 110 °С.

Адгезионную прочность волокно-матрица в полиимидных углепластиках исследовали для образцов в исходном состоянии, после термического старения при температуре 320 °С в течении 200 часов и после термоциклирования, включающего 1000 циклов нагрева до 280 °С.

Пробоподготовка образцов для измерения адгезионной прочности включала следующую последовательность операций: вырезка образцов толщиной около 1 мм, утонение перпендикулярно направлению армирования до толщины в несколько десятков микрон, закрепление клеем-расплавом на предметной сетке.

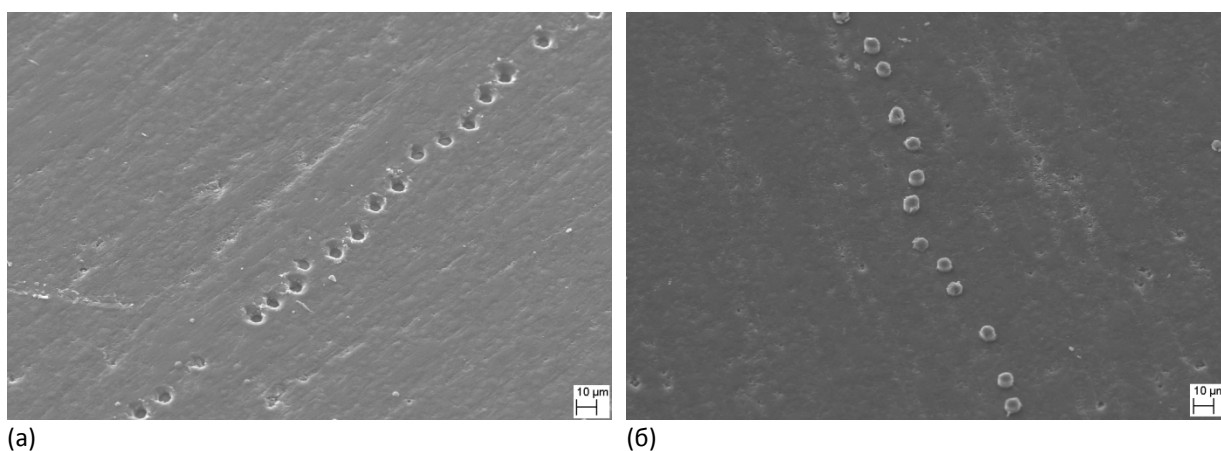
Определение адгезионной прочности волокно-матрица проводили с применением наноиндентометра. Нагружение единичных волокон осуществляли алмазным индентором в форме усеченного конуса с углом раствора 60 градусов и диаметром рабочего основания 5 мкм. Запись кривой «нагрузка-перемещение индентора» проводили в режиме постоянной скорости нагружения, которая составляла 50 мН/мин.

Анализ участков выталкивания моноволокон и измерение толщины образца проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 20 пА. Периметр поперечных сечений УВ определяли с применением программы КОМПАС-3D V14.

Результаты и их обсуждение

Исследовано изменения макроструктуры углепластиков после температурного воздействия.

С целью установления корректности проведения выталкивания единичных волокон в работах [6, 11, 12] исследовано их состояние после воздействия индентора. На рис. 1. приведены примеры фотографии волокон после выталкивания индентором.



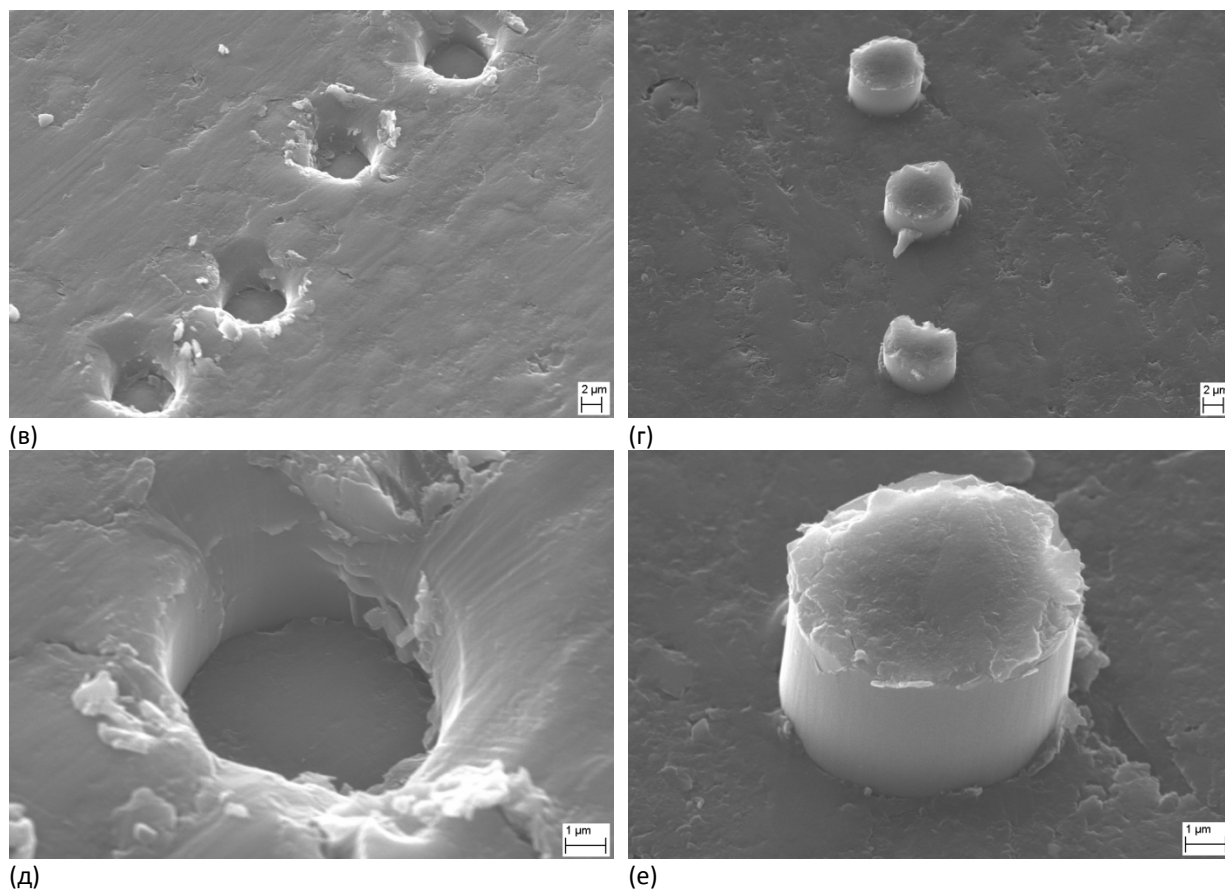


Рис. 1. Вытолкнутые волокна: вид с рабочей (а, в, д) и обратной (б, г, е) стороны; увеличение $\times 1000$ (а, б), $\times 5000$ (в, г) и $\times 20000$ (д, е)

На представленных фотографиях наблюдается соответствие глубины внедрения волокна с рабочей стороны и высоты выхода его с противоположной, что указывает на отсутствие процесса потери устойчивости волокна при сжатии. Не выявлено растрескивания полимерной матрицы вблизи волокон, а также деформирования или раскалывания торцов волокон под действием индентора. Анализ приведенных фотографий позволяет заключить, что побочные процессы, которые могут сопровождать выталкивание волокон, отсутствуют. На основании вышеуказанного можно сделать вывод, что нагрузка, прикладываемая через индентор к единичному волокну, идет на совершение работы по разрушению адгезионной связи волокно-матрица. Адгезионную прочность определяли как напряжение сдвига по границе

раздела волокно-матрица, рассматривая напряженное состояние в окрестностях единичного волокна как однородное, из следующего выражения:

$$\tau = \frac{P}{\Pi h}$$

где P – максимальная нагрузка, Н; Π – периметр поперечного сечения волокна, м; h – толщина образца композита, м

Отсутствие побочных процессов при выталкивании волокон и круглое поперечное сечение УВ делают правомерным подобное приближение.

В работах [6, 11, 12] были проведены измерения адгезионной прочности волокно-матрица на образцах различной толщины для доказательства независимости определяемой величины от толщины образца.

Анализ результатов измерения напряжения сдвига по границе раздела волокно-матрица для образцов различной толщины, проведенный в работах [6, 11, 12], показал, что значимое различие адгезионной прочности отсутствует. Следовательно, можно сделать вывод о независимости адгезионной прочности, определяемой методом выталкивания моноволокон, от толщины образца при условии отсутствия побочных процессов, т.е. при подобии процесса выталкивания для образцов различной толщины.

В таблице 1 представлены средние значения адгезионной прочности и диапазоны, характеризующие среднеквадратическое отклонение, для пяти марок углепластика в исходном состоянии и одной марки углепластика (на основе УВ № 1 и матрицы № 1) после 90 суток ускоренного тепловлажностного старения. Волокна марки № 1 характеризуются круглой формой поперечного сечения, средним диаметром 7,1 мкм и гладкой боковой поверхностью. Волокна марки № 2

представлены различной формой поперечного сечения: от округлой до бобовидной, характеризуются средним диаметром 5,2 мкм и фибриллизованной поверхностью. Для волокон марки № 3 характерна круглая форма сечения и фибриллизованная поверхность; средний диаметр составляет 7,1 мкм.

Таблица 1 – Прочность адгезионной связи волокно–матрица, МПа (в скобках указан коэффициент вариации)

Марка УВ / Марка матрицы	УВ № 1	УВ № 2	УВ № 3
Матрица № 1	114 ± 13 (11,8%) 105 ± 20* (18,8%)	138 ± 19 (14,0%)	-
Матрица № 2	121 ± 16 (13,1%)	131 ± 17 (13,3%)	115 ± 9 (7,4%)

*после 90 сут тепловлажностного воздействия

Углепластики на основе УВ марки № 2 обладают наибольшей прочностью адгезионной связи волокно–матрица. Для углепластиков на основе матрицы марки № 1 превосходство при переходе от УВ марки № 1 к УВ марки № 2 составило 17,4%, в то время как для углепластиков на основе матрицы марки № 2 – 7,6%. Сохраняемость адгезионной прочности после 90 сут тепловлажностного воздействия составила 92,1%.

На рис. 2 значения адгезионной прочности волокно-матрица для стеклопластика в различных состояниях представлены в виде гистограммы.

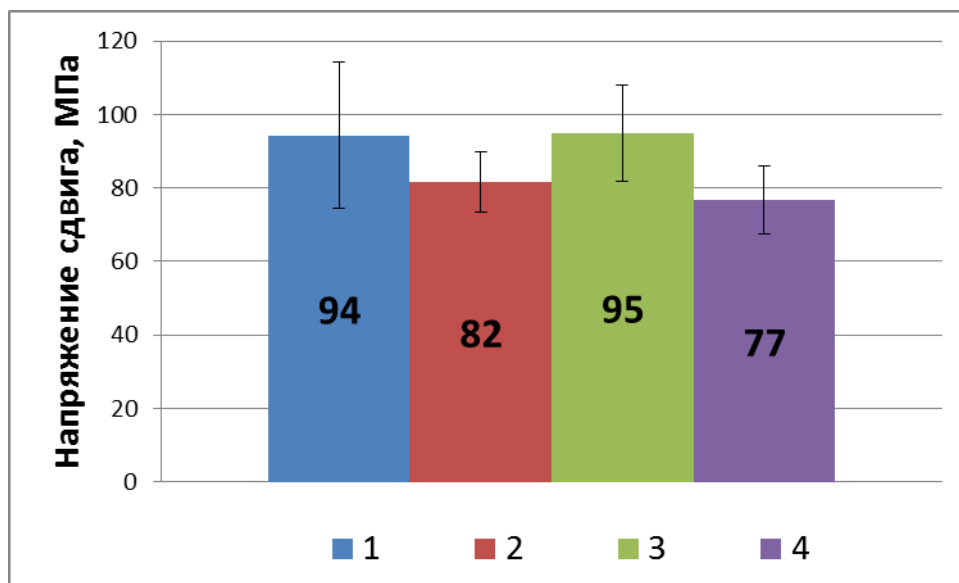


Рис. 2. Гистограмма значений адгезионной прочности волокно-матрица для стеклопластика в различных состояниях

На основании приведенной гистограммы можно проследить за эволюцией адгезионной прочности волокно-матрица. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 94 ± 20 МПа. После тепловлажностного старения до равновесного влагосодержания, составившего 0,55%, адгезионная прочность падает до 82 ± 8 МПа. Последующая сушка способствовала полному восстановлению адгезионной прочности до значения 95 ± 13 МПа. Однако воздействие термоциклирования привело к падению определяемой характеристики до 77 ± 9 МПа.

На рис. 3 приведена гистограмма со средними значениями напряжения сдвига по границе раздела волокно-матрица для полиимидного углепластика в различных состояниях.

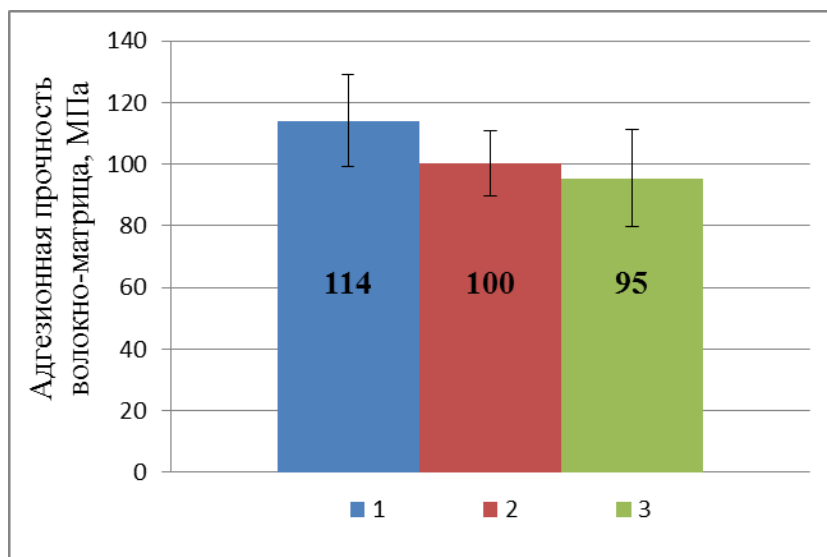


Рис. 3. Гистограмма значений адгезионной прочности волокно-матрица для полиимидного углепластика в исходном состоянии (1), после термоциклирования (2) и после теплового старения (3)

Из приведенной гистограммы видно, что наибольшее падение адгезионной прочности происходит в результате теплового старения. В исходном состоянии величина адгезионной прочности составила 114 ± 15 МПа. После 1000 циклов нагрева до $280\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения до комнатной температуры адгезионная прочность падает до 100 ± 11 МПа. Экспонирование при $320\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 200 часов приводит к снижению адгезионной прочности до 95 ± 16 МПа.

Заключение

В работе обобщены результаты исследования влияния структурных факторов, а также различных видов климатического воздействия на адгезионную прочность волокно-матрица в ПКМ. Показано, что адгезионная прочность в стеклопластиках падает до 87% от начальной величины после тепловлажностного старения до равновесного содержания влаги (0,55 масс. %), а затем полностью восстанавливается при

высушивании образцов. Сохраняемость адгезионной прочности волокно-матрица после тепловлажностного старения и последующего термоциклирования составила 82 %.

Проведен анализ изменения адгезионной прочности волокно-матрица в полиимидном углепластике после различных видов теплового воздействия. Показано, что адгезионная прочность падает на 12% относительно начальной величины после термоциклирования. Сохраняемость адгезионной прочности волокно-матрица после теплового старения при 320 °С в течение 200 часов составила 83 %.

Список литературы

1. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Progress in Materials Science*, 2015. Vol. 73. P. 1-43.
2. Dai Z., Shi F., Zhang B., Li M., Zhang Z. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 6980–6985.
3. Xie J., Xin D., Cao H., Wang C., Zhao Y., Yao L., Ji F., Qiu Y. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment // *Surface & Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 191–201.
4. Medina C.M., Molina-Aldareguia J.M., Gonzalez C., Melendrez M.F., Flores P., LLorca J. Comparison of push-in and push-out tests for measuring interfacial shear strength in nano-reinforced composite materials // *Journal of Composite Materials*. 2016. Vol. 50. P. 1651–1659.
5. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2016. №5. С. 439–447.

6. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности волокно-матрица в углепластиках на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4. С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
7. Liu L., Jia C., He J., Zhao F., Fan D., Xing L., Wang M., Wang F., Jiang Z., Huang Y. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites // *Composites Science and Technology*, 2015. Vol. 121. P. 56-72.
8. Yang T., Zhao Y., Liu H., Sun M., Xiong S. Effect of sizing agents on surface properties of carbon fibers and interfacial adhesion of carbon fiber/bismaleimide composites // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 23028–23037.
9. Гуляев А.И. Измерение адгезионной прочности «волокно–матрица» с применением наноиндентирования (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2019. №3. Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-8-8
10. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикро- и наношкале. Недавние результаты и достижения (Обзор) // *Физика твердого тела*. 2021. №1. С. 3–42.
11. Гуляев А.И., Сбитнева С.В., Зайцев Д.В., Медведев П.Н. Методические аспекты определения адгезионной прочности волокно-матрица выталкиванием моноволокна индентором // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2023. №4. С. 41–48.
12. Гуляев А.И., Сбитнева С.В. Эволюция адгезионной прочности волокно-матрица в стеклопластике при воздействии климатических факторов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2023. № 10. С. 9–16.

УДК 678

ВНЕДРЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПКМ В КОНСТРУКЦИЮ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Зимнюков Илья Андреевич¹, Гринев Михаил Анатольевич¹, Бояршинов Михаил Владимирович¹, Лошкарева Елена Марковна¹, Тарасова Любовь Николаевна¹, Крупенников Виталий Александрович², Кулаков Николай Владимирович².

¹Акционерное общество «ОДК – Авиадвигатель», Пермь, Россия, office@avid.ru;

²Публичное акционерное общество «ОДК – Сатурн», Рыбинск, Россия, saturn@uec-saturn.ru

Zimnyukov Ilya Andreevich Grinev Mikhail Anatolyevich, Boyarshinov Mikhail Vladimirovich, Loshkareva Elena Markovna, Tarasova Lyubov Nikolaevna, Krupennikov Vitaliy Aleksandrovich, Kulakov Nikolay Vladimirovich.

Аннотация: Работа посвящена преимуществам внедрения ПКМ на термопластичной основе в конструкции авиационных двигателей. Представлены основные методы и технологические особенности переработки ТПКМ.

Annotation: The research work is devoted to the advantages of thermoplastic based PCM implementation in the design of aircraft engines. The main methods and technological features of PCM processing are presented.

Ключевые слова: термопластичный полимерный композиционный материал, термоформование, полиэфирэфиркетон.

Key words: thermoplastic composite material, thermoforming, polyetheretherketone

Реферат: В настоящее время все более широкое применение находят полимерные композиционные материалы, особенно перспективно применение данных материалов в авиационной отрасли. Повсеместное распространение получили материалы на основе реактопластичных связующих.

Вариантом развития полимерных композиционных материалов является применение в качестве связующих термопластичных полимеров. Особый интерес для авиастроительной отрасли представляют так называемые суперконструкционные полимеры, например, полифениленсульфид, семейство полиарилкетонов различного строения, в частности полиэфирэфиркетон. Термопласты, в отличие от терморезистивных связующих, имеют высокую температуру переработки (до 400 °С) и на несколько порядков более высокую вязкость расплава, что предъявляет определенные требования к оборудованию и технологии изготовления деталей.

Современные тенденции развития авиационной техники направлены на повышение топливной эффективности, снижение массы и улучшение эксплуатационных характеристик воздушного судна.

Одним из ключевых факторов достижения поставленной задачи является внедрение новых перспективных материалов, к числу которых, относятся полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Наиболее широкое применение в ответственных и высоконагруженных изделиях нашли ПКМ с терморезистивным связующим, однако в последние годы особое внимание уделяется разработке ПКМ на основе термопластичных матриц (ТПКМ). Термопласты позволили значительно улучшить технологические возможности производства изделий: неограниченную жизнеспособность

сырья и полуфабрикатов; сокращение цикла формования изделий, исключая процесс отверждения связующего; расширение количества способов переработки, в частности, за счет использования эластичного состояния термопластичной матрицы; возможность вторичной переработки. Термопласты при нагреве размягчаются и расплавляются, затем вновь затвердевают при охлаждении. Связующее вещество таких пластмасс не претерпевает необратимых химических превращений, и при повторном нагревании они вновь переходят в вязкотекучее состояние и могут использоваться для изготовления других деталей.

Стоит выделить ряд преимуществ термопластичных матриц по сравнению с реактопластами:

- повышенная надежность изделий, достигаемая, прежде всего, вследствие низкого уровня остаточных напряжений, релаксирующих в термопластичной матрице;
- высокая ударная вязкость разрушения;
- стойкость к факторам окружающей среды и химическая стойкость;
- практически неограниченный срок хранения компонентов и полуфабрикатов;
- процессы формования, в основе которых лежат процессы плавления (термоформования), не требующие контроля за реакциями отверждения и имеющие небольшой цикл за счет исключения необходимости отверждения связующего;
- возможности переформования полученных заготовок;
- возможности вторичной переработки изделий.

Важным положительным фактором является то, что механические свойства материалов на основе смол для реактопластов сильно снижаются под действием влаги, в то время как термопластичные матрицы

практически не поглощают воду и инертны к действию большинства растворителей и кислот.

Основные недостатки связаны с относительно высокой стоимостью термопластичных матриц и существующими трудностями при совмещении высоковязких расплавов или растворов термопластов с армирующими наполнителями [1].

Кристаллическая структура термопластов способствует более плотной упаковке молекул, что делает полимер более устойчивым к температурным и химическим воздействиям, а также повышает его жёсткость. Однако слишком высокая доля кристалличности может сделать матрицу хрупкой. Таким образом, характеристики конечного изделия из полукристаллических термопластов зависят от их внутренней структуры и химических связей.

В настоящее время АО «ОДК-Авиадвигатель» приступает к поэтапному переходу от реактопластичных материалов, применяемых в конструкции двигательных установок семейства ПД, к термопластичным. Основными полимерами, рассматриваемыми для применения в ТПКМ, являются полукристаллические РЕЕК, PPS (полифениленсульфид) и аморфные PEI (полиэфиримид), PSU (полисульфон), PPSU (полифениленсульфон). Авиационные ТПКМ на основе РЕЕК за рубежом производится фирмами Cytec, Tencate, TohoTenax, Suprem, Porcher и Barrday и пр. Для производства ТПКМ за рубежом применяется в основном РЕЕК производства компаний Victrex (Великобритания) и Evonic (Германия) [2].

Термоформование представляет собой наиболее простой метод переработки термопластичных композиционных материалов, который можно считать аналогом штамповки для металлических изделий. В качестве исходного материала используются предварительно консолидированные листы термопластика необходимой толщины и с

заданной ориентацией слоёв, образующие консолидированную пластину. Наибольшую сложность представляет получение пластин с требуемыми свойствами, так как их качество определяет свойства конечного изделия.

Основная технологическая задача состоит в определении значений параметров режима, которые будут отличаться в зависимости от выбранной полимерной основы. Материал также должен обеспечивать требования по технологичности, так для термоформования наиболее важна драпируемость материала.

Данной технологией возможно изготавливать относительно небольшие и неглубокие детали, такие как: накладки, стекатели, обтекатели, кронштейны, створки реверсивного устройства.

ПАО «ОДК-Сатурн» совместно со специалистами АО «ОДК-Авиадвигатель» разработана технология изготовления ряда деталей мотогондолы авиационного двигателя методом термоформования из консолидированных пластин на основе РЕЕК.

По результатам изготовления полноразмерных опытных деталей накладка и обтекатель из ТПКМ установлено, что внедрение технологии термоформования позволяет снизить трудоемкость изготовления рассматриваемых конструкций приблизительно на 70% относительно применения реактопластов по препреговой технологии. В случае с изготовлением деталей из традиционного для авиации алюминия, переход на ТПКМ при сопоставимой трудоемкости позволяет достичь 30% снижения массы изделия.

За счет снижения трудоемкости внедрение указанных деталей в конструкцию позволит снизить стоимость реверсивного устройства двигателя на 0,3-0,4%.

Исходя из вышесказанного, ключевым преимуществом термопластов помимо увеличения срока службы и ремонтпригодности изделий,

является уменьшение себестоимости изделий из ПКМ, достигаемое благодаря значительному снижению трудоемкости их изготовления.

Необходимо отметить, что помимо технологии термоформования, существуют и другие перспективные технологии, которые позволят в полной мере реализовать потенциал ТПКМ. К ним относятся автоматизированная выкладка и 3Д-печать, которые активно развиваются в настоящее время наравне с другими аддитивными технологиями. Внедрение указанных технологий сдерживается высокой наукоемкостью и стоимостью оборудования, а также относительно узкой областью применения. Тем не менее, предварительные оценки показывают, что успешное внедрение автоматизированной выкладки и 3Д-печати ТПКМ, а также сочетание нескольких технологий в одном изделии позволит еще существенно снизить трудоемкость изготовления и стоимость готовых конструкций.

Для автоматизированной выкладки применяется углеродная однонаправленная лента, пропитанная термопластичным связующим. В процессе выкладки лента подвергается нагреву до температуры, превышающей температуру плавления связующего, при помощи лазера, и затем прижимается роликом с давлением 6...10 ат.

Применение данной технологии позволяет снизить трудоёмкость изготовления узлов, поскольку исключается операция автоклавного формования, а также минимизируется или полностью исключается термообработка в печи после выкладки.

По данной технологии планируется изготавливать крупногабаритные узлы наружной части мотогондолы двигателя – обтекатели воздухозаборника и реверсивного устройства, створки мотогондолы.

В настоящее время не существует примеров полного отказа от термообработки в мировой практике. Однако ведущие компании отрасли,

такие как Airbus, Boeing, Fokker, активно исследуют и внедряют новые технологии, направленные на оптимизацию физико-химических и физико-механических свойств материалов. Для достижения оптимальных характеристик используют различные методы, включая применение обогреваемой оснастки, подбор оптимальных параметров процесса (температура, скорость выкладки), а также кристаллизацию за счёт кратковременного нагрева при выкладке последующих слоёв и дополнительного локального нагрева.

Следующей технологией является 3Д-печать, которая включает в себя несколько разновидностей:

- селективное лазерное спекание (SLS);
- поэтапное сплавление листов пластика с одновременной обрезкой;
- послойная наплавка композитной нити при помощи специальной головки (разновидность FDM).

Технология SLS не позволяет использовать непрерывное волокно, а габариты изготавливаемых деталей ограничены размерами рабочей камеры.

В то же время, технология поэтапного сплавления листов пластика с одновременной обрезкой позволяет использовать непрерывное волокно и ткань, но создаёт ограничения по геометрии: невозможно изготовление тонких элементов.

Наплавка композитной нити с использованием специальной головки (FDM) представляет собой наиболее перспективную технологию, которая позволяет применять непрерывное волокно и создавать детали крупных размеров со сложной геометрией.

Изделия, получаемые 3Д-печатью, имеют высокую пористость. Для решения данной проблемы можно использовать термопласт требуемой

вязкости, высокие температуры нагрева лески полуфабриката, обогреваемая камера для снижения перепада температур.

Еще одна проблема, это высокая шероховатость поверхности, которую можно решить использованием лески оптимального диаметра, печатью поверхности изделия чистым термопластом и нанесение лакокрасочных покрытий.

В настоящее время применение 3Д-печати в авиационной технике ограничивается изготовлением оснастки. Однако технологии 3Д-печати продолжают развиваться, и в перспективе они могут обеспечить необходимые требования для создания силовых конструкций.

В мировой практике наблюдается явная тенденция к увеличению роли термопластов по сравнению с реактопластами в производстве изделий из ПКМ, что обусловлено технологическими и эксплуатационными преимуществами данного класса полимеров.

Переход на термопластичные связующие связан с рядом проблем, таких как отсутствие серийных отечественных материалов, импортонезависимой компонентной базы, оборудования и кадров. Кроме того, существует проблема отсутствия нормативной базы и методик подтверждения жизненного цикла изделий.

Решения поставленных проблем требует значительных материальных вложения и взаимодействия специалистов различных отраслей.

Список литературы

1. Кулик В.И., Нилов А.С. Технология композитов на основе термопластичных связующих: учебное пособие – СПб., 2020. – 57 с.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006.—624 с., ил.

УДК 667.621:620.1:678.0:678.8

Реологический подход при разработке полимерных связующих для ПКМ

к.х.н., М.А. Гусева¹

Rheological approach in the development of polymer binders for polymer composite materials

М.А. Guseva¹

¹ *Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Государственный научный центр Российской Федерации*

¹ *All-Russian scientific research institute of aviation materials
of the national research center «Kurchatov institute»
State research center of the Russian federation*

admin@viam.ru

Аннотация

В работе основной акцент сделан на использовании реологических методов исследования и оборудования различных производителей для решения задач разработки, оптимизации состава полимерных связующих для производства ПКМ, производственного контроля исходных и готовых материалов. Показаны возможности ротационной и осцилляционной реометрии при выборе технологических условий переработки полимерного связующего и его отверждения, оценки стабильности свойств материалов при хранении. Представлены результаты исследования влияния геометрии измерительного узла реометра и сравнение полученных результатов при отверждении и изучении жизнеспособности терморезистивных полимерных композиций.

Abstract

The main focus of the work is on the use of rheological research methods and equipment from various manufacturers to solve the problems of development, optimization of the composition of polymer binders for the production PCMs, and shown the possibilities of production control of raw and finished materials. The possibilities of rotational and oscillatory rheometry are shown when choosing technological conditions for processing polymer binder and its curing, and evaluating the stability of material properties during storage. The results of

study of the influence of the geometry of the rheometer measuring unit and a comparison of the results obtained during curing and studying the viability of the thermosetting polymer compositions are presented.

Ключевые слова: *полимерные связующие, вязкость, реологические испытания, гелеобразование, жизнеспособность*

Keywords: *polymeric binding, viscosity, rheological tests, gelation, viability*

Реферат

Разработка современных полимерных связующих требует привлечения большого количества методов исследований и испытаний, при этом необходимо осуществлять контроль основных свойств связующих как на стадии получения, так и в процессе переработки в ПКМ, чтобы обеспечить выполнение гарантированных требований по их свойствам

При получении связующего важными параметрами являются внешний вид, содержание летучих продуктов, жизнеспособность, вязкость, время гелеобразования, плотность, липкость. На этапе получения композиционного материала связующее описывается параметрами, которые обеспечивают технологичность переработки композита и позволяет выбрать режим этого процесса. Такими параметрами связующего являются его реологическое поведение, температурные режимы изготовления, содержание летучих компонентов, жизнеспособность и время гелеобразования.

В процессе переработки полимерных материалов происходит их деформирование, которое сопровождается структурными превращениями и изменением реологических свойств. Полимеры – как материалы, имеют сравнительно низкую температуру обработки и превращения в заданное изделие, поэтому к ним можно применить множество техник переработки. Однако, для них характерно довольно сложное поведение, как многокомпонентных систем, которое нуждается в хорошем описании для понимания и дальнейшей оптимизации процессов.

Для определения реологических характеристик полимерных связующих и исходных компонентов для их создания проводят исследования на соответствующем оборудовании. Наиболее распространенным прибором, используемым для выходного контроля

связующего, являются различные модификации вискозиметров Брукфильда, которые могут отличаться геометриями измерительной системы. Однако, существуют и более сложные приборы – реометры, позволяющие применять реологические методики для решения более широкого круга задач, включая жидкости с низкой вязкостью, расплавы полимеров, твердые и термореактивные материалы. В отличие от более простых ротационных вискозиметров Брукфильда конструкция реометров позволяет работать с материалами с высокой твердостью, сохраняя при этом низкий и воспроизводимый уровень остаточного крутящего момента, изменять условия испытаний в широких пределах по скоростям сдвига, температуре, выбирать режим эксперимента (ротационный или осцилляционный), геометрии измерительных систем и так далее. Проведение испытаний в осцилляционном режиме (с контролем деформации или нагрузки) позволяет расширить возможности реологии при разработке и переходе на производство с учетом фактора масштабирования.

Основные ГОСТ применяемые при реологических испытаниях на практике позволяют проводить испытания в широком круге НТД, в частности, ГОСТ 25271-93, ГОСТ 25276-82, ГОСТ Р ИСО 289-1-2017, ГОСТ Р ИСО 1652-92, ГОСТ Р ИСО 6388-93, а также международных, например ISO 7884-2.

Как правило, при постановке задачи устанавливаются первоначальные требования к конечному изделию. Такими параметрами могут быть – диапазон рабочих температур, вязкость, прочностные свойства, жизнеспособность, липкость, термостойкость, теплостойкость и т. д. При разработке полимерных композиций применяются различные методы исследования – термические, спектральные, реологические, хроматографические, механические, климатические. В представляемой работе рассмотрены возможности реологического метода, так как вязкость

связующего является одним из важных свойств полимерных композиций. Значение вязкости используется как качественный показатель на стадии входного контроля связующего, а также как технологический параметр при установлении режимов изготовления ПКМ. Подбор вязкости при различных температурах, а также влияние продолжительности воздействия температуры на значение вязкости позволяет оптимизировать состав с точки зрения реологического поведения связующего. Для определения режима переработки и длительности периода жизни полимерной композиции проводят испытания в сканирующем (динамическом) режиме изменения температуры с определенной скоростью (рис. 1а), а затем выдерживают в изотермическом режиме при выбранной температуре по времени вплоть до его отверждения или разрушения при высоких температурах (рис. 1б).

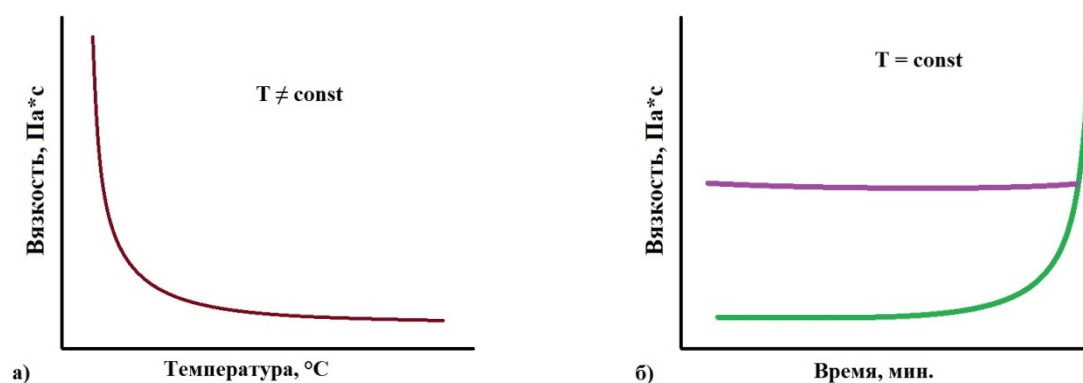


Рисунок 1. Схематическое изображение реологических кривых при предварительных испытаниях полимерных связующих в динамическом (а) и изотермическом (б) режимах.

На рисунке 2 представлены примеры реологических кривых снятых в сканирующем режиме испытаний с различными скоростями сдвига (2а) и изменения температуры (2б). Показано, как сильно могут влиять на значение вязкости связующего эти два параметра при определенной

температуре, а, следовательно, зависеть от условий, при которых происходит превращение полимерной композиции в изделие.

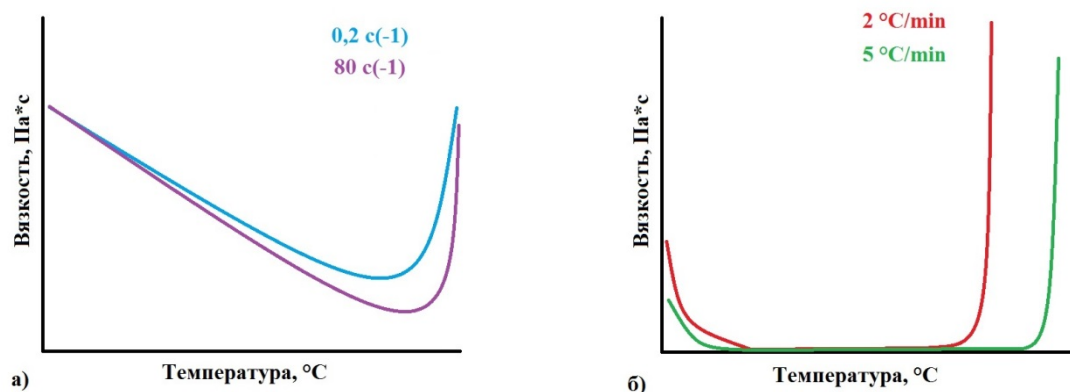


Рисунок 2. Схематическое изображение реологических кривых в динамическом режиме испытаний с различными скоростями сдвига (а) и скоростью изменения температуры (б).

Также важную информацию для корректировки разрабатываемого состава полимерной композиции можно получить при снятии реологических кривых в изотермическом режиме испытаний в зависимости от значений установленных скоростей сдвига. Данный параметр позволяет нивелировать влияние деформации, действующей на образец при испытаниях на приборах с различной измерительной геометрией. Основным отличием различных марок вискозиметров Брукфильда является тот фактор, что на них могут быть установлены системы с разными геометриями (конус/плита, плита/плита, погружная система «стакан в стакане»). Каждая из этих систем снабжена набором измерительных шпинделей, позволяющих проводить работу в определенном диапазоне скоростей сдвига и деформаций, например, либо с высоковязкими, либо с низковязкими полимерными связующими. Для сбора статистических данных в процессе разработки состава полимерной композиции реологические испытания возможно проводить на различных

марках вискозиметров, однако, общим параметром будет значение скорости сдвига как константы реологического поведения полимера.

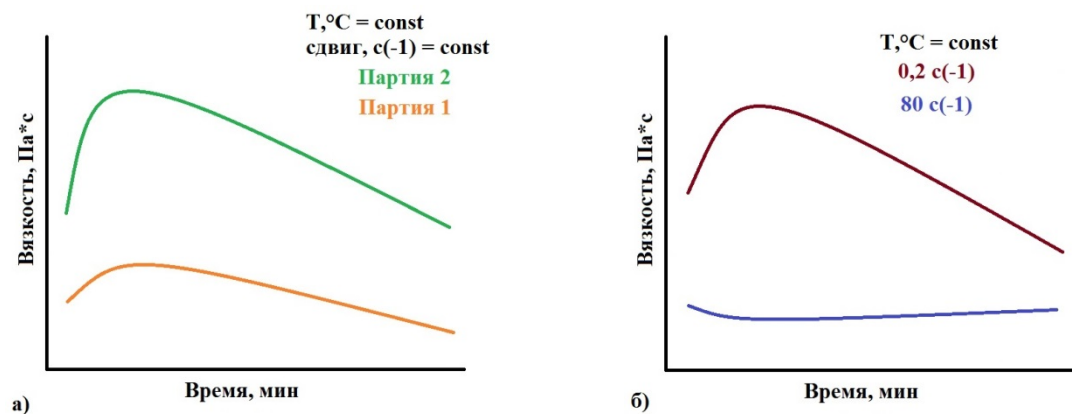


Рисунок 3. Схематическое изображение реологических кривых в изотермическом режиме испытаний с постоянной (а) и разной (б) скоростью сдвига.

В частности, на рисунке 3 представлено как сильно может влиять значение скорости сдвига на реологическое поведение полимерной композиции одного состава, когда ее разница составляет $4 \cdot 10^2$ раз. Также при подобных испытаниях можно определить влияние масштабного фактора при переходе из лабораторных условий в промышленное производство, когда реологическое поведение всей композиции становится зависимым от количеств исходных материалов и их взаимного воздействия друг на друга и на конечные свойства продукта. Пример подобного поведения в рамках реологического исследования представлен на рисунке 3а, где показаны результаты испытаний двух одинаковых по составу компонентов партий полимерного связующего, но изготовленных в условиях лаборатории в малом количестве (партия 1) и производства укрупненной партии (партия 2).

Следующим этапом исследований при разработке полимерной композиции для ПКМ является этап выбора режимов отверждения. Наряду

с реологическими проводятся и термические испытания образцов отвержденного и неотвержденного связующего для определения тепловых эффектов реакции отверждения и расчета степени конверсии. Реологические испытания по подбору режима отверждения позволяют понять поведение разрабатываемого связующего в зависимости от температуры, так как все основные технологии переработки полимеров в ПКМ происходят при воздействии определенных температур (рис. 4).

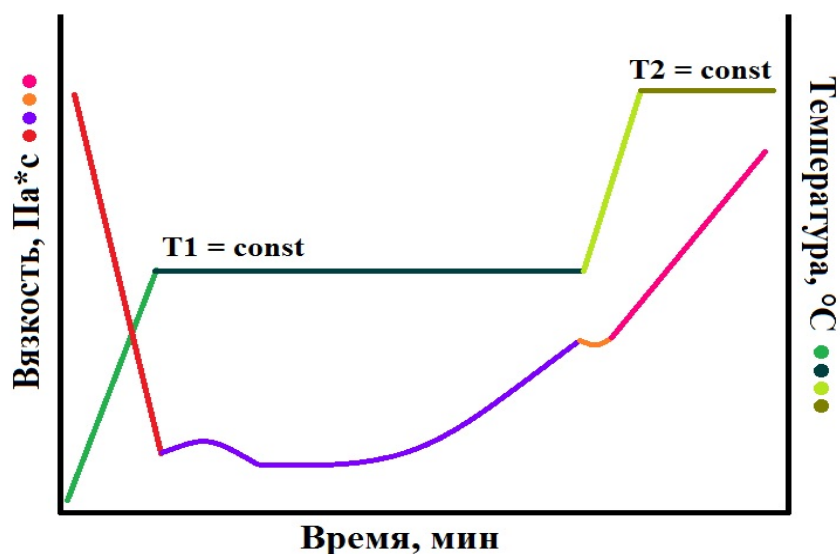


Рисунок 4. Схематическое изображение реологических кривых в динамическом и изотермическом режимах испытаний для выбора режима отверждения при разработке полимерных связующих.

Время гелеобразования (желатинизации) параметр, определяющий срок годности связующего и препрега, а также оптимальный момент приложения давления при формовании. Наиболее простыми из известных в настоящее время методов и указываемых в технической документации на полимерные связующие являются два способа определения времени гелеобразования – при помощи полимеризационной плитки и по гелтаймеру. Однако реологическое исследование также относится к распространенным способам, при котором определяется либо момент

достижения \max значения вязкости по экстраполяции данных (рис 5а), либо точка пересечения кривых модуля сдвига и модуля потерь (при этом тангенс механических потерь $\tan \delta = 1$) (рис 5б). Однако точка пересечения модулей G' и G'' совпадает с моментом гелеобразования только для сбалансированных составов связующих и при использовании достаточно низких частот. Кроме того, кривые модулей упругости и потерь иногда не пересекаются. В этом случае в качестве точки гелеобразования может быть принято достижение заданного (обычно достаточно высокого) значения вязкости.

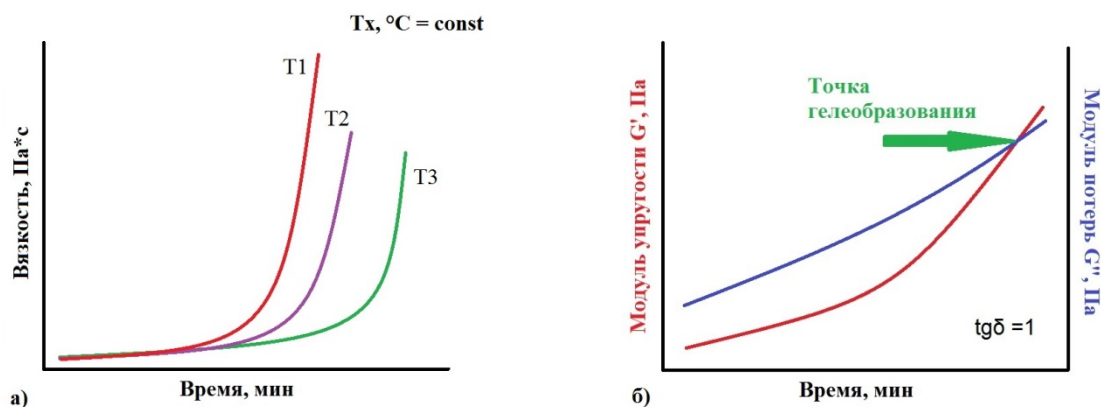


Рисунок 5. Схематическое изображение реологических кривых при определении времени гелеобразования по экстраполяции данных (а) и точки пересечения значений модуля упругости и потерь (б).

При разработке связующего описанные методы могут быть указаны в НТД на связующее: ГОСТ Р 57779-2017 (полимеризационная плитка), ГОСТ Р 57694-2017 (метод определения характеристик при отверждении термореактивных смол), ГОСТ Р 57950-2017 (Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении), а также международные ASTM D2471-99 и ASTM D4440-08.

Одним из перспективных методов определения времени гелеобразования является способ, при котором определяется точка, в которой тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ не зависит от частоты

деформации. Такой подход позволяет определять точку гелеобразования более строго по сравнению с методами, основанными на экстраполяции. Кроме того, он может применяться в тех случаях, когда на кривой модуля упругости G' наблюдаются несколько изгибов, или кривые G' и G'' не пересекаются.

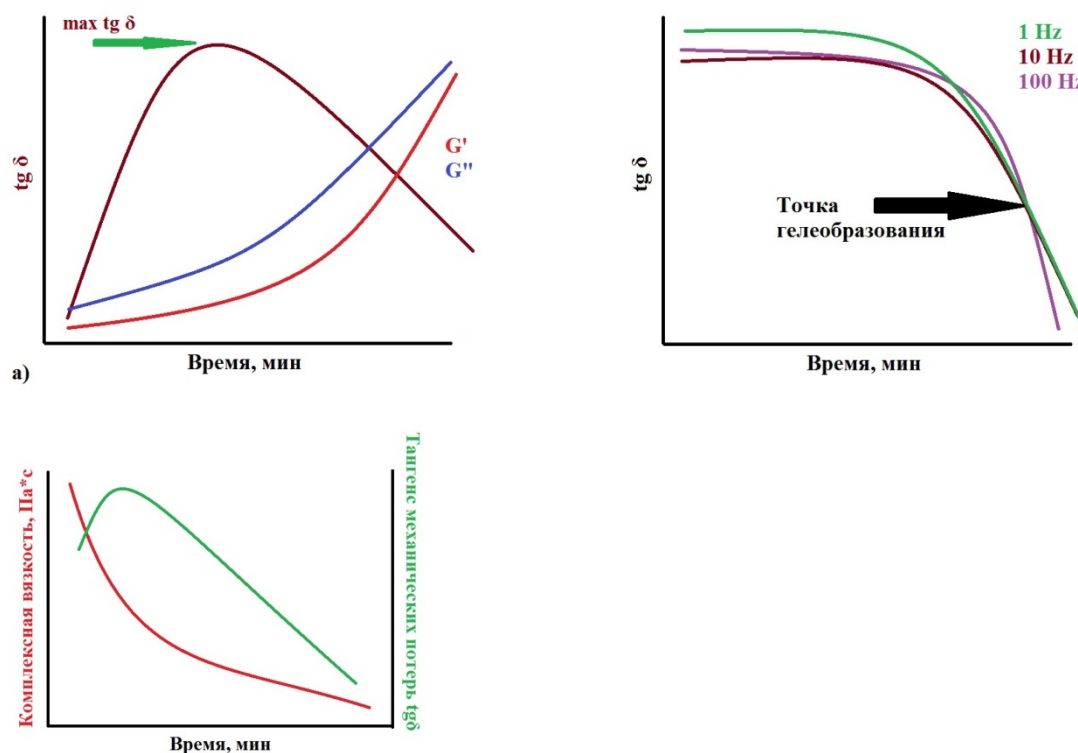


Рисунок 6. Тангенс механических потерь $\text{tg } \delta$ – как характеристика полимерного связующего.

Существует два варианта этого метода: в первом случае в качестве точки гелеобразования принимается положение максимума тангенса механических потерь $\text{tg } \delta$ (рис 6а), в другом случае за время гелеобразования принимается точка пересечения графиков тангенса потерь от времени при различных частотах нагрузки (рис 6б).

Наряду с наиболее распространенными стандартизированными подходами реологический способ исследования полимерных соединений может быть применен для определения температур размягчения и

плавления твердых полимерных соединений. Кривая температурной зависимости $\text{tg}\delta$ позволяет фиксировать физические и релаксационные переходы, характеризующиеся появлением максимумов на реологических кривых (рис 6 в). Температурный интервал, при котором наблюдается перегиб кривой, соответствует значению температуры плавления твердых образцов и хорошо коррелируется с данными, полученными другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тагер А.** Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 545 с.
2. **Северс Э.Т.** Реология полимеров. – М.: Химия, 1966. – 200 с.
3. **Гусева М.А.** Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения / Труды ВИАМ. 2018. № 11(71). С. 35. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44
4. **Шрамм Г.** Основы практической реологии и реометрии. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
5. **М.А. Гусева, Л.А. Проколова, М.А. Хасков.** Определение температур плавления твердых полимеров реологическим методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т.87. №7. С.38-43.
6. **М.А. Гусева. А.П. Петрова.** Возможности реологии при исследовании связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2021. № 7. С. 38-45. - Polymer Science, Series D, V.15, №4, 2022, pp. 709-714 (переводная копия).
7. **Гусева М.А., Ибрагимов З.Д.** Выбор отверждающей системы при разработке эпоксидных композиций с энергоэффективным режимом отверждения // Труды ВИАМ. 2024. №3(133). С. 52.

УДК 691.175.3; 691.175.5/.8

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА ЦИАНАТЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Шмойлов Евгений Евгеньевич^{1*}, Кордюкова Анна Павловна^{1,2**}

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR THE SYNTHESIS OF CYANATE ESTER BINDERS

Shmoilov Evgeniy Evgenievich^{1}, Kordyukova Anna Pavlovna^{1,2**}*

¹ АО «Препрег СКМ»

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

* - e-mail:- e.shmoylov@umatex.ru

**e-mail:-a.kordyukova@umatex.ru

Аннотация

Разработка связующих с повышенной термостойкостью, пригодных для создания термостойких полимерных композиционных материалов, является актуальной задачей в современном мире. Особое внимание исследователей привлекают цианатэфирные связующие, которые за счет повышенной огнестойкости, размеростабильности, а также высокой термической стабильности находят широкое применение в аэрокосмической отрасли.

Реферат

В работе предложены способы получения циановых эфиров, а также олигомеров на их основе, способных при повышенных температурах образовывать высокосетчатые полицианураты, описаны их основные свойства и характеристики.

Ключевые слова

Циановый эфир, термостойкие связующие, политриазины, полимерный композиционный материал

Abstract

The development of materials with improved heat resistance for the production of heat-resistant polymer composites is a crucial task in today's world. Cyanate ether resins, due to their increased fire resistance, dimensional stability, superior thermal stability, attract the attention of researchers and are widely used in the aerospace industry.

Keywords

Cyan ethers, polytriazines, polymer heat-resistance resins, polymer composite material

Введение

Развитие перспективной техники, в особенности авиационно-космической, требует создания материалов, отличающихся повышенными физико-механическими характеристиками и высокими температурами эксплуатации при их максимальной легкости [1]. Это становится возможным при использовании полимерных композиционных материалов, обладающих высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, способностью сохранять свойства в широком диапазоне внешних условий.

Так, например, для обеспечения потребностей предприятий авиакосмической отрасли необходимы термостойкие материалы с повышенной огнестойкостью, пониженным влагопоглощением, высокими прочностными свойствами, а также с высокой размеростабильностью и хорошей сопротивляемостью ионизирующему излучению.

Для создания термостойких ПКМ традиционно используются полимерные термостойкие матрицы и волокнистые армирующие наполнители различной химической природы. Особое внимание уделяется полимерным композитам на основе циановых эфиров. Термин «цианановые эфиры» используется для описания семейства мономеров с

реакционноспособной концевой цианатной группой $-O-C\equiv N$ в ароматическом кольце. Терморреактивные связующие на их основе также могут называться цианатэфирными олигомерами или триазиновыми олигомерами. При повышенных температурах такие олигомеры способны к образованию высоксетчатых отвержденных материалов (полициануратов) [2-5].

Свойства терморреактивных матриц представлены в таблице 1 [6]. Цианатэфирные связующие обладают лучшей термостойкостью и лучшими диэлектрическими характеристиками по сравнению с другими материалами, представленными в таблице.

Таблица 1 – Сравнение свойств терморреактивных матриц

Наименование показателя	Химическая природа полимерной матрицы			
	Эпоксидная	Фенольная	Бисмалеимидная	Цианатэфирная
Плотность, кг/м ³	1,20 ÷ 1,25	1,24 ÷ 1,32	1,20 ÷ 1,30	1,10 ÷ 1,35
Температура эксплуатации, °С	20 ÷ 180	200 ÷ 250	~200	≥240
Модуль упругости при растяжении, Е ⁺ , МПа	3,1 ÷ 3,8	3,0 ÷ 5,0	3,4 ÷ 4,1	3,1 ÷ 3,4
Диэлектрическая постоянная (1МГц), ε ₀	3,8 ÷ 4,5	4,3 ÷ 5,4	3,4 ÷ 3,7	2,7 ÷ 3,2
Температура отверждения, °С	20 ÷ 180	150 ÷ 190	220 ÷ 300	180 ÷ 250
Усадка, мм/мм	0,0006	0,002	0,007	0,004
Температура начала деструкции (TGA onset), °С	260 ÷ 340	300 ÷ 360	360 ÷ 400	400 ÷ 420

Лишь немногие циановые мономеры, которые были описаны в литературе, производятся в промышленных масштабах. Аналогично эпоксидным смолам большинство циануратов производится на основе бисфенолов или новолачных смол [7,8]. Один из первых методов синтеза циановых эфиров был запатентован компанией «Bayer». Результатом их работы стал преполимер на основе дицианата бисфенола А в качестве связующего для армированных волокном композиционных материалов. Этот олигомер использовался для изготовления высокоэффективных печатных плат.

Сегодня крупнейшим поставщиком циановых мономеров является фирма «Lonza Group AG» (в настоящее время Arxada AG), которая выпускает в том числе цианаты новолачных смол, включающие в себя жидкие мономеры и олигомеры, кристаллические мономеры, аморфные полутвердые и твердые преполимеры в виде порошка или в растворе. Они производятся под торговой маркой Primaset®.

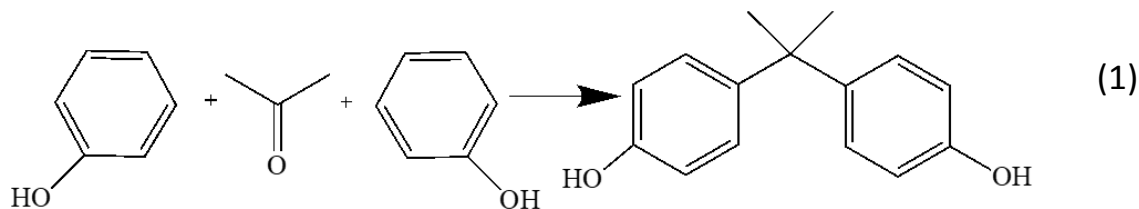
Стоит отметить, что спрос на цианатэфирные связующие неуклонно растет, однако импортные материалы недоступны для применения в аэрокосмической отрасли в связи с санкциями. Поэтому целью нашей работы стала разработка технологий получения цианатэфирных преполимеров и олигомеров на их основе, свойства которых сопоставимы с уже имеющимися европейскими аналогами. В качестве основ для цианатэфирных связующих были выбраны бисфенол А (для получения конструкционного связующего) и новолачная смола (для получения высокотемпературного связующего).

Экспериментальная часть

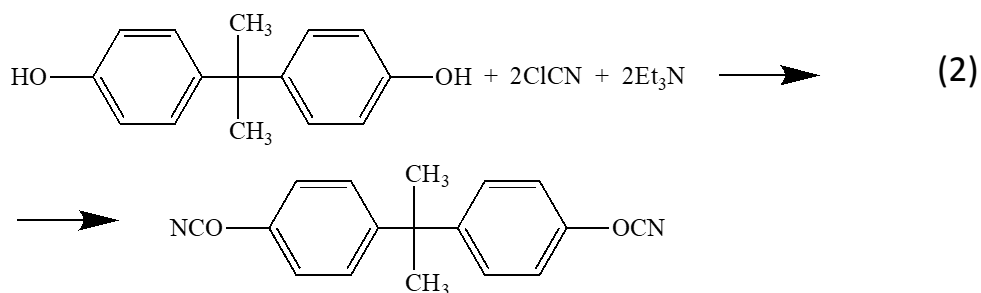
Получение цианатэфирного связующего на основе бисфенола А

Бисфенол А в промышленности получают методом конденсации фенола с ацетоном в присутствии различных катализаторов, в частности,

соляной кислоты (схема 1). Основным отечественным производителем дифенилолпропана на сегодняшний день является ОАО «Казаньоргсинтез».

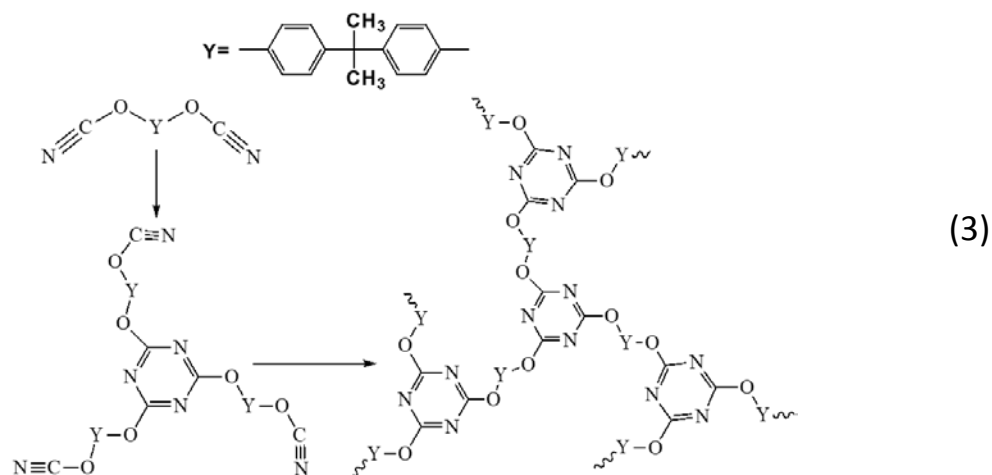


Синтез мономера цианатэфирного связующего на основе бисфенола А (2,2-бис-(4-цианатофенил) пропана) осуществляется путем взаимодействия хлорциана с бисфенолом А в присутствии акцептора хлористого водорода – триэтиламина (ТЭА) по следующей схеме реакции 2:



Реакция проводится в присутствии растворителя и включает следующие стадии: приготовление раствора ТЭА, синтез 2,2-бис-(4-цианатофенил) пропана при отрицательных температурах, выделение, осаждение и сушка целевого продукта. В качестве основных параметров для определения чистоты 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана выделяют температуру плавления и массовую долю нелетучих веществ.

Для облегчения процесса переработки на первой стадии получают цианатэфирный олигомер, который при отверждении образует кросс-сшитый полимер (по схеме 3). Процесс отверждения занимает довольно длительное время и требует высоких температур, однако может быть ускорен путем добавления в систему катализаторов - карбоксилатных и хелатных комплексы переходных металлов.



Образование жестких цепей, содержащих триазиновые фрагменты, обеспечивает достаточно высокие температуры стеклования (рис. 1), низкое влагопоглощение и не высокие значения коэффициента линейного теплового расширения.

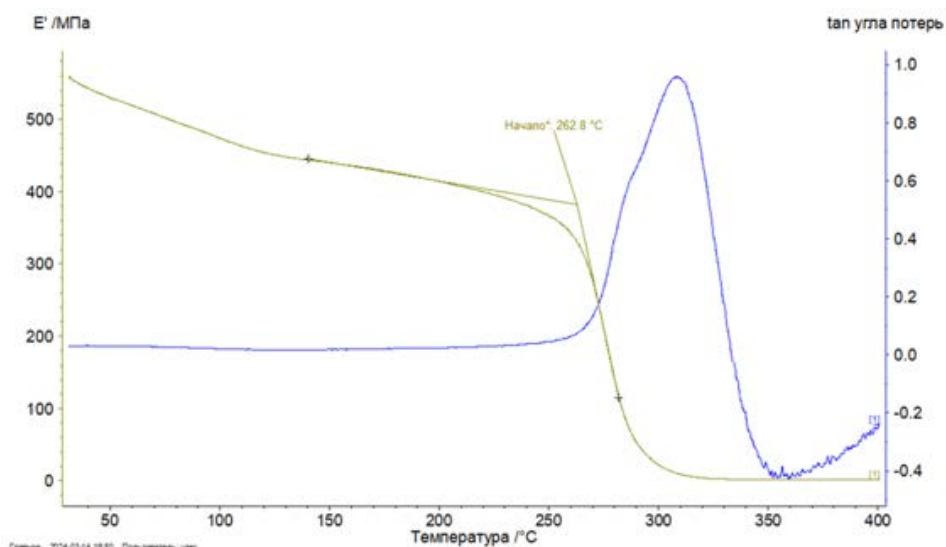


Рис.1 – Температура стеклования цианатэфирного связующего на основе Бисфенола А, измеренная методом ДМА

Уровень свойств при этом не уступает имеющимся европейским аналогам. Сравнение основных характеристик цианатэфирных связующих на основе бисфенола А - HTL-300 Primaset® (производства компании

Lonza) и АСМ 1414 М (разработка АО «Препрег-СКМ») представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики цианатэфирного связующего на основе Бисфенола А (АСМ 1414М)

Наименование показателя	Наименование марки образца	
	HTL-300 Primaset®	АСМ 1414М
Температура стеклования (по ДМА), °С	280	263
Время гелеобразования, мин, при температуре (без катализатора), (150°С)	>500	280

Получены кривые динамической вязкости связующего при различных температурах (рис. 2). Необходимое для переработки связующего значение вязкости может быть получено путем изменения степени олигомеризации.

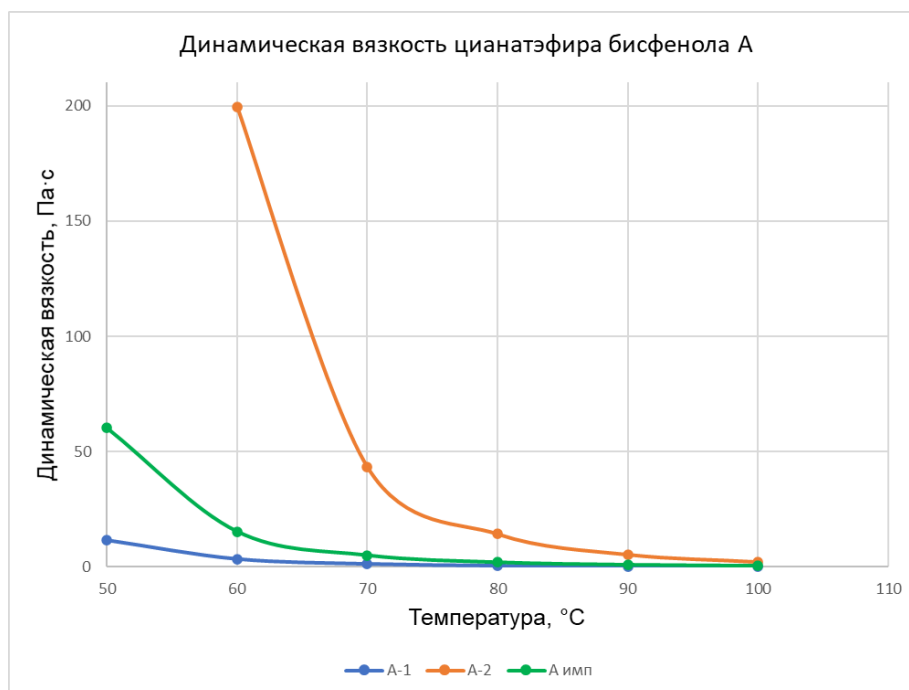


Рис. 2 – Динамическая вязкость связующих на основе бисфенола А, где А-1 и А-2 – экспериментальные образцы связующего, А имп – импортный аналог

Влагопоглощение связующего было оценено гравиметрическим способом анализа, при котором при помощи измерения общего изменения массы контролируют с течением времени изменение среднего влагосодержания образца, подвергаемого с обеих сторон установленным условиям среды. Кипячение образцов в воде проводилось в течение 1 часа и в течение 24 часов. И в том, и в другом случае наблюдались низкие значения влагопоглощения.

Таблица 3 – Характеристики влагопоглощения и температуры стеклования цианатэфирного связующего АСМ 1414 после кипячения образцов течение 1 ч и 24 ч соответственно

Параметр/образец	АСМ 1414М (после 1 часа)	АСМ 1414М (после 24 часов)
ΔМ, %	0,4	1,6
Tg после влагопоглощения, °С	260	220

В ходе работ были также получены экспериментальные партии препрегов с использованием углеродного волокна УМТ290-12К и УМТ49S-12К. Характеристики препрегов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики препрегов, полученных на основе цианатэфирного связующего АСМ1414 М

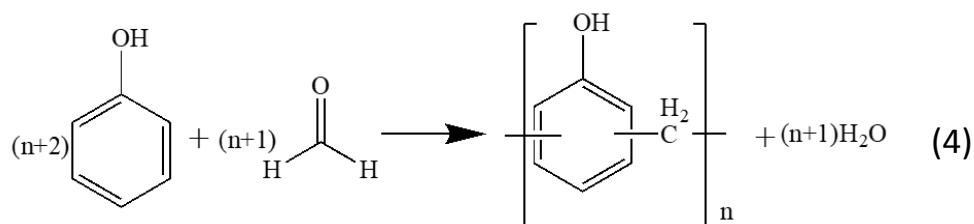
Наименование показателя	АСМ1414М-УМТ290-12К	АСМ1414М-УМТ49S-12К
Температура стеклования, Tg, °С	250	250
Температура стеклования, Tg после влагопоглощения, °С	230	230
Жизнеспособность, дней	40	40
Предел прочности при	2300	2092

растяжении, МПа		
Модуль упругости, ГПа	200	138
Прочность на изгиб, ГПа	1954	1930
Прочность на сжатие, ГПа	1100	1179
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	88	92

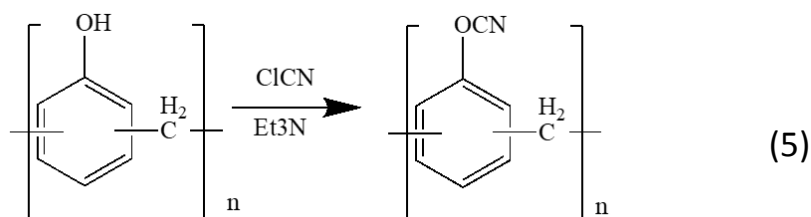
Получение цианатэфирного связующего на основе новолачной смолы

Фенольные смолы представляют собой класс синтетических материалов, объемы производства которых возрастают каждый год. Их обычно применяют в качестве формовочных материалов, материалов покрытий и клеев.

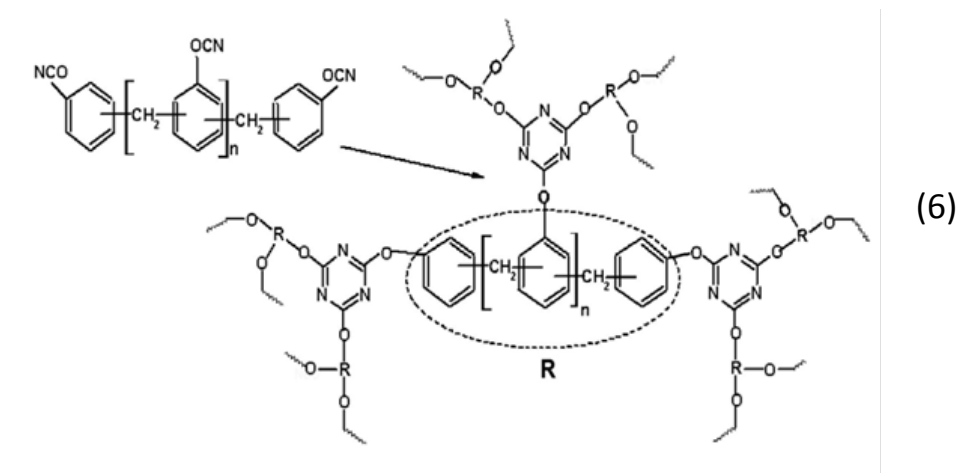
Фенолформальдегидную смолу получают путем взаимодействия фенола и параформа (при большом избытке фенола) в присутствии кислотного катализатора по следующей схеме реакции 4:



Преполимер при этом получают аналогично описанному выше способу получения с использованием хлорциана (бромциана) в присутствии триэтиламина по реакции 5.



Полученное связующее образует полицианурат при определенном режиме отверждения по реакции циклотримеризации (схема реакции 6).



Полученные полимеры обладают очень высокими температурами стеклования (рис. 3), отличными огнестойкими характеристиками, однако более высоким влагопоглощением и повышенной хрупкостью по сравнению с цианатэфирами на основе бисфенола А.

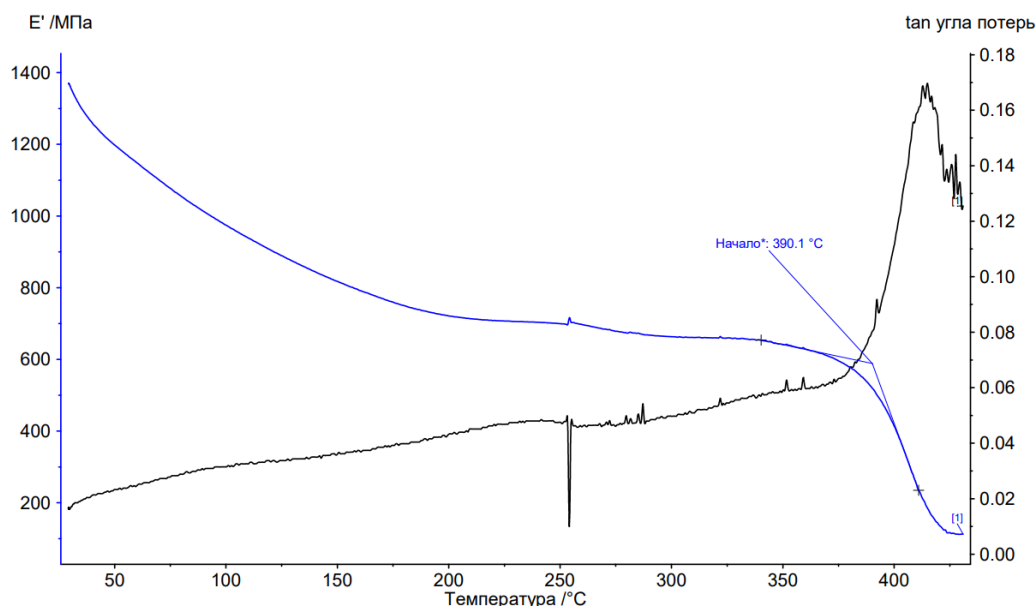


Рис.3 – температура стеклования цианатэфирного связующего на основе новолачной смолы по методу ДМА

Уровень свойств в этом случае также не уступает имеющимся европейским аналогам на основе новолачной смолы - РТ-30 Primaset®

(производства компании Lonza) и АСМ 300 (разработка АО «Препрег-СКМ») представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение свойств новолачного связующего АСМ 300 и РТ-30

Наименование показателя	Наименование марки образца	
	РТ-30 Primaset®	АСМ 300
Температура стеклования (по ДМА), °С	390	390
Время гелеобразования, мин, при температуре 200°С (без катализатора)	70-240	60

Вязкость связующего может быть также изменена путем регулирования молекулярной массы фенолформальдегидной смолы. Данные динамической вязкости связующего на основе новолака представлены на рисунке 4.

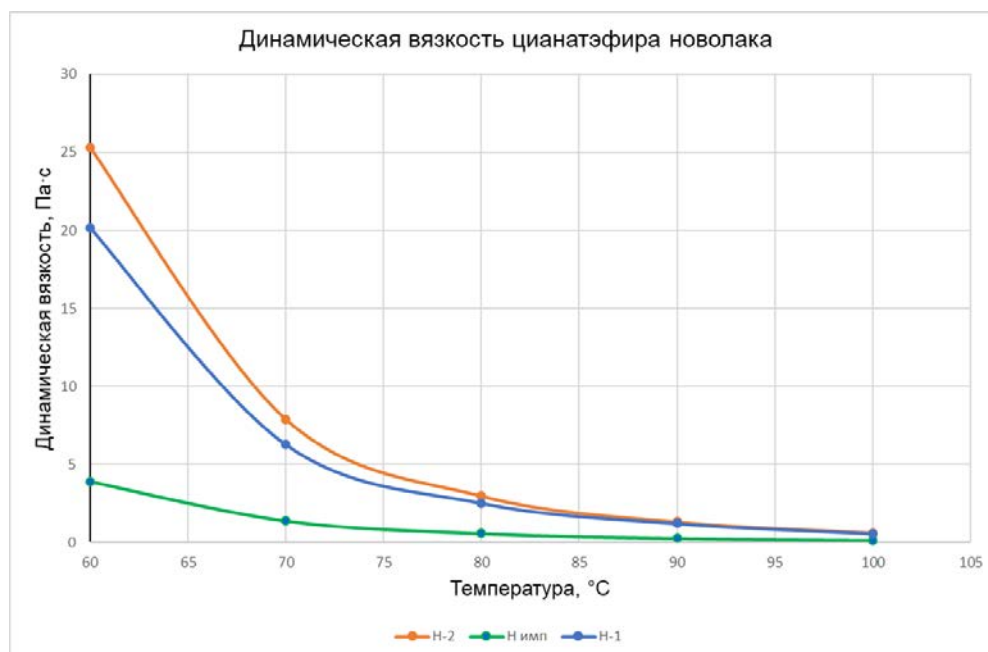


Рис. 4 – Динамическая вязкость связующих на основе новолачной смолы, где Н-1 и Н-2 – экспериментальные образцы связующего, Н имп – импортного аналога

Аналогичным способом было оценено влагопоглощение цианатэфирного связующего на основе новолака. Образцы также кипятили в воде в течении 1 часа и в течение 24 часов. Результаты испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики влагопоглощения и температуры стеклования цианатэфирного связующего АСМ 300 после кипячения образцов течение 1 ч и 24 ч соответственно

Параметр/образец	АСМ 300 (после 1 часа)	АСМ 300 (после 24 часов)
ΔМ, %	0,4	2,4
Tg после влагопоглощения, °С	360	270

В ходе работ были также получены экспериментальные партии препрегов с использованием UMT49S-12K, где в качестве матрицы выступает связующее АСМ 300. Свойства препрега представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства препрега на основе новолачного связующего АСМ 300

Свойства углепластика	АСМ 300-UMT49S-12K
Температура стеклования, Tg dry, °С	400
Температура стеклования, Tg wet, °С	370
Жизнеспособность, дней	40
Предел прочности при растяжении, МПа	1908
Модуль упругости, ГПа	135
Прочность на изгиб, МПа	1820
Прочность на сжатие, МПа	1102
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	55

Следует отметить, что полимерные композиционные материалы на основе цианатэфирных связующих в настоящий момент достаточно востребованы в различных отраслях промышленности. За счет высокой огнестойкости и низкого дымовыделения цианатэфиры могут быть использованы в авиационной отрасли в интерьерах самолетов. Низкие показатели влагопоглощения и высокие диэлектрические свойства позволяют их использовать для создания обтекателей. Высокая устойчивость к ионизирующему излучению и хорошая размеростабильность позволяют их использовать в аэрокосмической технике – элементах спутниковых систем, телескопических антенн, оптических отражателей и т.д.

В дальнейшем представляется целесообразным осуществить поэтапное внедрение разработанных полимерных композиционных материалов на основе цианатэфирных связующих в изделия авиакосмической техники. Для этого потребуются разработать продуктовую линейку препрегов на основе цианатэфирных связующих, рассчитанную на решение конкретных задач потенциальных заказчиков.

Выводы

Таким образом, в рамках выполнения НИР получены следующие результаты:

1. Выполнен аналитический обзор современной научно-технической литературы в области цианатэфирных олигомеров;
2. Проведены патентные исследования по определению технического уровня и тенденций развития в области цианатэфирных связующих;
3. Разработаны технологии синтеза мономеров и фенолформальдегидной смолы для получения цианатэфирных связующих.
4. Разработаны экспериментальные составы цианатэфирных связующих.

5. Разработаны технологии изготовления цианатэфирного связующего с температурой стеклования до 260 °С (конструкционное) и с температурой стеклования до 400 °С (высокотемпературное).

6. Разработаны технологии изготовления препрегов на основе цианатэфирного связующего с температурой стеклования до 260 °С и цианатэфирного связующего с температурой стеклования до 400 °С и углеродного наполнителя.

Список литературы:

1. Jayakrishna K. et al. Materials selection for aerospace components //Sustainable composites for aerospace applications. – Woodhead Publishing, 2018. – P. 1-18.
2. Мирзабекова Н. С. и др. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) //Химия и технология органических веществ. – 2021. – №. 3. – С. 37-48.
3. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Синтез полимеров реакцией полициклотримеризации //Успехи химии. – 1979. – Т. 48. – №. 1. – С. 148-176.
4. Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В. А. ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ N - С-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В 1, 3, 5-ТРИАЗИНЫ. – 1978.
5. Shivakumar K. et al. Development of cyanate ester-based carbon/carbon composites //ICCM-12: Proceedings of the 1999 International Conference on Composite Material. – 1999. – P. 5-9.
6. Nair C. P. R., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate ester resins, recent developments //New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. – 2001. – P. 1-99.
7. Goyal S., Cochran E. W. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review //Polymer International. – 2022. – Т. 71. – №. 5. – P. 583-589.
8. Kandelbauer A. Cyanate esters //Handbook of thermoset plastics. – William Andrew Publishing, 2014. – P. 425-457.

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: 8 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