

---

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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



---

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

**Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Полимерные композиционные материалы нового  
поколения и технологии их переработки»**

Материалы конференции

21 августа 2020 г.

Электронное издание

**Москва**

**2020**

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

П50

*Редакционная коллегия:*

П.Н. Тимошков, начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»; В.А. Гончаров, к.т.н., заместитель начальника лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**П50 Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки** : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 21 авг. 2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. – 202 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-60-9. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основная тема конференции – высокотехнологичные полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки. Тематические направления конференции:

- полимерные композиционные материалы (ПКМ) для авиастроения, строительства и энергетики;
- перспективные технологии переработки ПКМ для изготовления конструкций на их основе;
- развитие компонентной базы и полуфабрикаты ПКМ (связующие, наполнители, преформы, препреги) для применения во всех отраслях промышленности;
- методы исследования и испытаний ПКМ.

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

ISBN 978-5-905217-60-9

© ФГУП «ВИАМ», 2020

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

П.Н. Тимошков – начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки».

### **Заместители председателя:**

В.А. Гончаров – к.т.н., заместитель начальника лаборатории.

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

Д.Н. Куколев – начальник управления;

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

К.Н. Катаев – специалист по выставочной деятельности;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Д.С. Трушин – ведущий инженер.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Новые конструктивно-технологические решения в создании современных элементов кондиционирования воздуха ЛА.....</b>	<b>6</b>
Сатдинов Р.А.	
<b>Технология полимерных керамических композитов и их применение .....</b>	<b>23</b>
Шаяхметов У.Ш.; Хамидуллин А.Р.; Захаров А.В.; Адиатуллина А.Н.	
<b>Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов.....</b>	<b>48</b>
Меркулова Ю.И.; Кузнецова В.А.; Сердцелюбова А.С.	
<b>Многоуровневое моделирование физических свойств полимеров и нанокompозитов при помощи пакета Multicomp.....</b>	<b>56</b>
Скоморохов А.С.; Ахуков М.А.; Ширабайкин Д.Б.; Книжник А.А.; Рудяк В.Ю.; Комаров П.В.; Халатур П.Г.; Потапкин Б.В.	
<b>Разработка композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести и требований к механическим характеристикам ПКМ с учетом области применения.....</b>	<b>69</b>
Старков А.И.; Куцевич К.Е.; Тюменева Т.Ю.; Комаров В.А.	
<b>Расплавные терморреактивные связующие и ПКМ на их основе, изготавливаемые безавтоклавным формованием .....</b>	<b>82</b>
Ткачук А.И.; Донецкий К.И.; Караваев Р.Ю.; Терехов И.В.; Долгова Е.В.; Ахмадиева К.Р.	
<b>Высокопрочные термостойкие эпоксидные матрицы для изготовления оснастки и нанесения покрытий.....</b>	<b>97</b>
Лапицкая Т.В.; Лапицкий В.А.	
<b>Применение технологии 3D-печати для изготовления деталей сложной геометрии из термопластичных композиционных материалов.....</b>	<b>106</b>
Максимова А.Г.; Мовчун П.А.; Минькова А.А.; Бояршинов М.В.	

**Разработка и исследование защитного полиуретанового покрытия в условиях эксплуатации..... 117**

Поликарпова И.А.; Орлов М.А.; Богачёв В.В.; Сторожук И.П.

**Разработка стержневого наполнителя из композитов с направленным армированием и складчатой структурой..... 129**

Халиулин В.И.; Петрунина Е.С.; Шабалин Л.П.

**Самозалечивающийся композит с внутренним функциональным слоем на основе соединений боросилоксана..... 140**

Хабибуллина И.А.; Ситников Н.Н.; Мащенко В.И.; Шеляков А.В.;  
Хабибуллин Э.Р.; Высотина Е.А.

**Электроэрозионная обработка полимерных композитных материалов с наложением токопроводящих слоев..... 154**

Абляз Т.Р.; Ширяев В.В.; Шлыков Е.С.

**Влияние дозвуковых газовых потоков на свойства полимерных композиционных материалов, используемых в гражданской авиации ..... 163**

Иванов Д.А.; Колосков А.А.

**Метод экспресс-определения организмов-биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах ..... 172**

А.Б. Лаптев, Т.П. Турова, Д.Ш. Соколова, Т.Н. Назина, Д.С. Груздев, Е.В. Куршев

**Оценка печатных свойств офсетного резинотканевого полотна и форм для флексографической печати..... 186**

Ямилинец С.Ю.; Арутюнян А.Р.

УДК 629.7.017

## **Новые конструктивно-технологические решения в создании современных элементов кондиционирования воздуха ЛА**

Сатдинов Р.А.<sup>1</sup>

untcviam@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Разработан новый отечественный стеклопластик для изготовления жестких элементов воздуховодов СКВ. Проведено исследование его свойств. Отработаны технологические приемы изготовления: формообразующих оснасток и сложнопрофильных элементов системы кондиционирования воздуха.*

*Проведена оценка свойств стеклопластика на герметичность, соблюдение норм АП-25 п.831 "Вентиляция" (содержание токсичных примесей в воздухе) и Приложение F Часть 1 по горючести.*

### ***Ключевые слова:***

*элементы трубопроводов, полимерный композиционный материал, система кондиционирования воздуха, стеклопластик, формование, герметичность*

## **Введение**

Отечественная и зарубежная практика показывает, что более 80% инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства. Современные летательные аппараты (ЛА) являются сложной конструкцией, изготовленных из металлов и неметаллических материалов. Так, на самолете применяются детали из алюминиевых и стальных сплавов, коррозионностойких сталей, титановых сплавов и полимерных композиционных материалов (ПКМ) (стекло-, угле, органопластики и другие); так же имеются детали из магниевых сплавов [1, 2]. Однако на сегодняшний день при производстве деталей и конструкций авиационного назначения, все чаще применяют полимерные композиционные материалы (ПКМ) [3, 4]. Это связано с постоянной задачей по снижению веса летательного аппарата (ЛА) и продлению срока его службы, как следствие экономия топлива и снижение стоимости перевозок.

В этой связи для создания перспективных ЛА не обойтись без разработки новых и совершенствование уже разработанных ПКМ, при этом разрабатываемые технологии для их переработки должны основываться на замкнутых процессах, когда отходы минимальны и безопасны, или вовсе отсутствуют [5]. А для этого на важнейшее стратегическое направление нашей страны должна быть выдвинута отечественная наука [6, 7].

Для изготовления деталей из ПКМ основной задачей является правильно выбрать технологию их изготовления. Выбранная технология должна быть энергосберегающей и не трудоемкой.

Существует множество технологий для изготовления деталей и конструкций из ПКМ [8]:

- контактное формование;
- инфузия – пропитка полимерным связующим сухого волокна под действием вакуума или давления;

- формование из препрегов и премиксов;
- пултрузия – технологический метод, заключающийся в пропитке полимерным связующим армирующих непрерывных волокон и протягивание их через формообразующее устройство, с отверждением данной композиции в виде длиномерной конструкции;
- детали, получаемые механической обработкой;
- 3D-печать.

Так же не мало важно уделить внимание материалу из которого в будущем будет изготавливаться деталь, в связи с тем, что ЛА эксплуатируются в различных климатических условиях, вследствие чего подвергаются воздействию внешних (атмосферных) факторов, таких как колебания температуры, солнечная радиация, осадки, различные газы, находящиеся в воздухе промышленных районов, морской туман и т.д.

В данной статье рассмотрены технологические приемы при создании пространственно сложных элементов трубопроводов из ПКМ для СКВ ЛА, от выбора компонентов и разработки материала до изготовления конечной детали [9].

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» разработаны материалы и технологии для изготовления сложных элементов трубопроводов из ПКМ для СКВ и взяты за основу при проектировании СКВ самолета Ил-114-300. Для внедрения разработанных материалов и для изготовления элементов СКВ, во ФГУП ВИАМ проведена следующая работа:

- исследованы свойства множества наполнителей используемых для изготовления, как самих элементов СКВ, так и оснасток;
- исследованы свойства препрегов для изготовления элементов СКВ;
- проведена паспортизация стеклопластиков;
- проведен выбор материалов для изготовления как мастер-моделей, так и оснасток;

– выбрана и отработана технология изготовления пространственно сложных элементов СКВ, на основе разработанных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13: «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10].

### **Материалы и методы**

В данной работе рассмотрены следующие материалы:

– Для изготовления заготовок элементов СКВ ЛА – ВПС-42П/Т-64 – на основе быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М и стеклянного наполнителя марки Т-64(ВМП).

– Для изготовления полимерных композиционных оснасток с рабочей температурой до 200°С применяли препреги стеклопластиков: ВПС-59/290 и ВПС-59/680 – на основе безрастворного расплавного эпоксидного связующего ВСЭ-36 и стеклотканей Т-10-14 и ТР-0,56;

Исследование драпируемости тканых наполнителей проводилось согласно патента [11].

Определение предела прочности образцов проводилось:

- при растяжении в соответствии с ГОСТ 11262-2017;
- при сжатии в соответствии с ГОСТ Р 57756-2017;
- при межслойном сдвиге с ГОСТ 32659-2014;
- при статическом изгибе с ГОСТ 4648-2014.

Наряду с определением механических свойств ПКМ проведена оценка свойств отвержденного пластика по микротвердости [12–15].

### **Результаты и обсуждение**

Так как в настоящее время уже существует разработанный в ФГУП «ВИАМ» стеклопластик марки ВПС-42П на основе стеклоткани марки Т-15(П)-76, с полыми нитями, который можно использовать как тяжелый препрег, то на основании проведенного анализа, и с целью создания

тонкостенных конструкций воздуховодов низкого давления СКВ, были сформированы минимальные требования к стеклопрепрегу с низкой поверхностной плотностью, а также к ПКМ на его основе (таблица 1)[16, 17].

Таблица 1 - Основные характеристики разрабатываемого ПКМ

Показатель	Разрабатываемый стеклопластик, Россия	Аналог на основе препрега DAN 407(PHG831-44-40), Германия	Аналог на основе препрега Cusom 799HE/120, Cytac, США
Предел прочности при сжатии МПа, не менее	250	250	230
Плотность пластика г/см <sup>3</sup> , не более 12	1,9	1,9	-
Горючесть	Трудногорающий	Трудногорающий	Трудногорающий
Режим формования: – температура, °С – время, мин	140 30	140 50	121 60

Из имеющего опыта и выбранных минимальных показателей основных характеристик были определены приемлемые армирующий наполнитель и полимерное связующее для разработки нового материала. Так на основании работы [18] и проведенного сравнительного анализа свойств стеклотканей с низкой поверхностной плотностью, не выше 120 г/м<sup>2</sup> и фенолформальдегидных связующих, были выбраны материалы для разрабатываемого стеклопластика.

В результате проведенной отработки и оценки воспроизводимости процесса пропитки были изготовлены несколько опытных партий препрега. По проведенным исследованиям свойств указанных выше партий препрега были установлены основные параметры разработанного препрега стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики разработанного препрега стеклопластика

Показатель	Стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64
Марка связующего	ВСФ-16М
Марка стеклоткани	Т-64
Массовая доля связующего в препреге, %	40-48
Поверхностная плотность препрега г/м <sup>2</sup>	160-200
Массовая доля летучих веществ, %	Не более 8

Исследования по определению гарантийного срока хранения препрега показали, что препрег остается пригодным для применения в течение 90 дней, при температуре хранения от 0 до плюс 5 °С, и 30 дней при температуре хранения от плюс 15 до плюс 25 °С.

Для выбора оптимального температурного режима отверждения препрега стеклопластика была исследована кинетика отверждения связующего ВСФ-16М на установке DSC 204F1. В качестве критерия оценки полимерного связующего была выбрана степень конверсии, которая должна быть не менее 95%. На основании результатов исследования и с помощью термокинетического анализа в программной среде NetzschKinetics 3/1 были смоделированы кривые степени отверждения в зависимости от продолжительности изотермической выдержки. В результате предварительного термохимического анализа был установлен оптимальный температурно-временной параметр для получения пластика со степенью конверсии не менее 95%.

В результате проведенных исследований выбраны температурно-временные параметры для формования стеклопластика. Основные свойства стеклопластика, отформованного прессовым метофом по выбранному режиму, приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Свойства стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 в сравнении с аналогом

Свойства	Стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64	Зарубежный аналог на основе препрега DAN 407(РНГ831-44-40), Германия
Прочность при растяжении, $\sigma_v$ , МПа	620	500
Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$ , МПа	510	250
Прочность при изгибе, $\sigma_{изг}$ , МПа	815	-
Прочность при сдвиге, $\sigma_{сд}$ , МПа	49	-
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,7–1,72	1,9
Пористость, %	3,0–3,8	≤ 8
Содержание связующего, %	36,9	-

Из таблицы можно увидеть, что разработанный стеклопластик имеет уровень свойств выше зарубежного аналога.

Для оценки влияния климатических (тропико-, влажно-, водо-, бензо- и грибостойкость, тепловой ресурс и т.д) воздействий на эксплуатационные свойства стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 проведены исследования в рамках его паспортизации. Результаты исследований приведены в таблицах 4–6.

Таблица 4 - Результаты исследования свойств стеклопластика ВПС-42П/Т-64 после эксплуатационных воздействий

Стеклопластик ВПС-42П/Т-64	Предел прочности при сжатии, $\sigma^c$ МПа при температуре испытаний		Предел прочности при изгибе, $\sigma_f$ МПа при температуре испытаний	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
В исходном состоянии (до воздействия)	340	300	640	595
После воздействия тепловлажностного старения при Т=60 °С, φ=85% – 3 мес.	290 (сохранение 85% от исходного значения)	290 (96%)	550 (85%)	555 (93%)
После воздействия микологического старения – 3 мес.	335 (98%)	330 (110%)	645 (102%)	555 (93%)
После воздействия влаги 3 мес.	330 (97%)	290 (96%)	645 (101%)	520 (87%)
После воздействия воды – 3 мес.	335 (98%)	275 (91%)	655 (102%)	525 (88%)
После воздействия топлива – 3 мес.	360 (105%)	345 (115%)	695 (108%)	595 (100%)
После воздействия масла – 3 мес.	350 (103%)	325 (108%)	680 (106%)	590 (99%)
После воздействия камеры тропиков – 3 мес.	355 (104%)	290 (96%)	610 (95%)	545 (91%)

Исходя из полученных данных процент сохранения свойств стеклопластика в сравнении с исходными значениями составляет от 85 до 100%, что доказывает работоспособность стеклопластика в условиях эксплуатации при воздействии на него агрессивных сред. Стеклопластик

марки ВПС-42П/Т-64 является грибостойким – балл обрастания 1-2 по 6-ти балльной шкале.

Таблица 5 - Результаты исследования свойств ВПС-42П/Т-64 после воздействия температуры (средние значения)

Стеклопластик ВПС-42П/Т-64	Время выдержки, ч	Предел прочность при сжатии, $\sigma^c$ МПа			
		20 °С	80 °С	130 °С	150 °С
В исходном состоянии (до воздействия)	-	340	300	265	255
После теплового старения при 80 °С, (процент сохранения, %)	100	315(92%)	285(95%)	-	-
	500	370(108%)	320(106%)	-	-
Теплового старения при 130 °С (процент сохранения, %)	100	325(95%)	-	265(100%)	-
	500	320(94%)	-	290(110%)	-
Теплового старения при 150 °С (процент сохранения, %)	100	320(94%)	-	-	255(100%)
	500	315(92%)	-	-	265(104%)

Таблица 6 - Результаты исследования прочности при изгибе стеклопластика ВПС-42П/Т-64 после воздействия температуры (средние значения)

Вид испытания	Время выдержки, ч	Предел прочность при изгибе, $\sigma^H$ МПа			
		20 °С	80 °С	130 °С	150 °С
Стеклопластик ВПС-42П/Т-64 (исходный)	-	640	595	535	490
После теплового старения при 80 °С (процент сохранения, %)	100	600(94%)	630(105%)	-	-
	500	640(100%)	570(95%)	-	-
Теплового старения при 130 °С (процент сохранения, %)	100	680(106%)	-	530(99%)	-
	500	690(107%)	-	530(99%)	-
Теплового старения при 150 °С (процент сохранения, %)	100	700(110%)	-	-	540(110%)
	500	680(106%)	-	-	515(105%)

Исходя из полученных (таблица 4 и 5) данных процент сохранения свойств стеклопластика в сравнении с исходными значениями составляет от 92 до 100%, что может быть объяснено снижением внутренних напряжений и стабилизацией свойств в ПКМ [19].

Известно, что отверждение связующего в период формования происходит не одновременно во всем объеме, а в результате нагрева от поверхности обогреваемых плит пресса или прессформ, то рост температуры в направлении середины толщины отличается по времени. Оценка микротвердости полимерной матрицы по толщине стеклопластика проведена соответствие с методикой [12]. Исследование проводили как в исходном (исх.) состоянии, так и после воздействия некоторых факторов (температура (ТО), влага (К), влага и температура (К+ТО)). Одни образцы были помещены в воду и проведено их кипячение в течение 1 суток (3 рабочих дня). Другие, и часть прокипяченных, образцов были термообработаны под вакуумным мешком при конечной температуре 170 °С в течение 6 часов. После проведенных действий было проведено исследование микротвердости образцов из стеклопластика (рисунок 1).

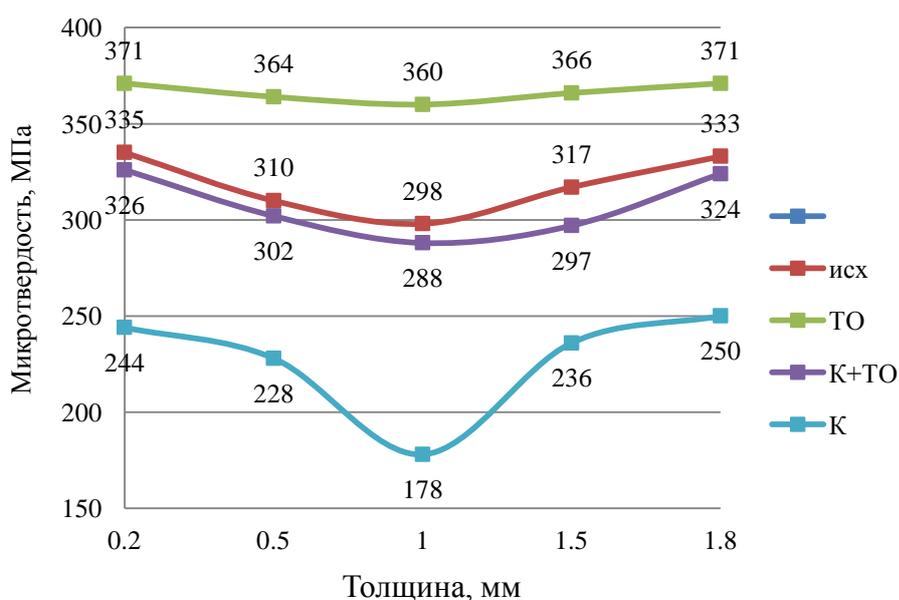


Рис. 1 – Изменение микротвердости по толщине стеклопластика при воздействии различных факторов

Анализ полученных результатов (рисунок), свидетельствует о том, что влага отрицательно сказывается на прочностные характеристики полимерной матрицы в пластике, однако последующая термообработка пластика приводит к восстановлению свойств на уровень исходных значений.

Из полученных результатов исследования установлено, что разработанный материал является стойким к различным климатическим факторам. На основании результатов исследований на стеклопластик ВПС-42П/Т-64 разработано дополнение к паспорту на стеклотекстолит марки ВПС-42П. Диапазон рабочих температур разработанного стеклопластика, при котором он может эксплуатироваться, установлен в интервале от минус 60 до плюс 120 °С.

Как отмечалось выше, для изготовления деталей из ПКМ основной задачей является правильно выбрать технологию их изготовления. В связи с тем, что формировании слоев препрега сложной детали это ручная выкладка, препрег должен обладать определенными технологическими свойствами: иметь хорошую драпируемость, быть в меру липким. Для этого проведено исследование свойств наполнителей и препрегов используемых при изготовлении оснасток и деталей СКВ. В связи с изготовлением сложных элементов для СКВ, в первую очередь проведено исследование драпируемости (Д) наполнителей (формула 1) (рисунок 2):

$$D = \frac{200}{A} \cdot 100, (1)$$

где А – расстояние между углами нижнего края образца через 30 мин.

Кроме драпируемости наполнителей, проведено исследование изменения линейных размеров (ε) наполнителей по различным направлениям (0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°) к нитям основы. Полученные результаты представлены в таблице 7.

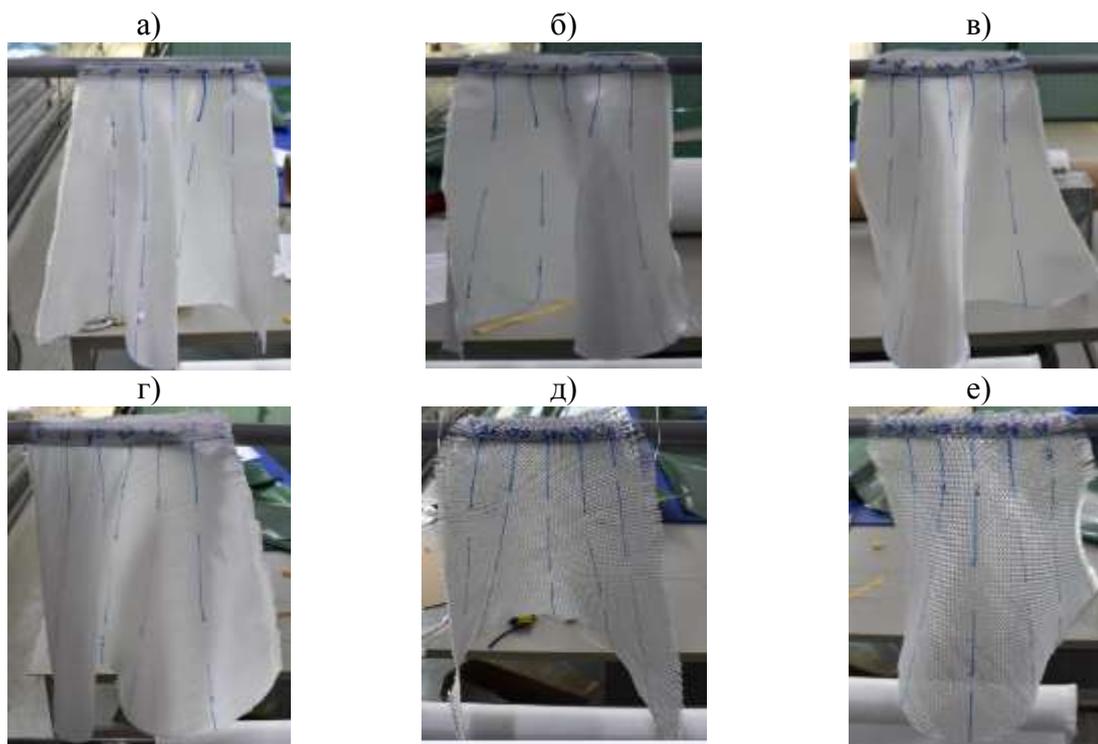


Рис. 2 – Визуализация драпируемости стеклотканей: а) Т-64(ВМП)-78; б) Т-10-14; в) Т-15(П)-76; г) Т-60(ВМП)-14; д) ТР-0,56; е) ORTEX-520

Таблица 7 - Драпируемость и изменение линейных размеров стеклотканей

Марка материала	Д, %	ε, %						
		угол, °						
		0	15	30	45	60	75	90
Т-64	62,5	0	0	1	2	1,5	1	0
Т-10	95	0	1	2	1	0	0	0
Т-15	71	0	0,5	2,5	3,5	2,5	1	0,5
Т-60	65	0	1	2	2	1,5	1	0
ТР-520	74	0,5	2	3,5	5	3	1	0,5
Ortex-520	87	0	1	2	4	2	1	0

Исходя из полученных данных, для уменьшения риска образования складок при выкладке и формовании элементов СКВ и оснасток, имеющих сложную пространственную поверхность, необходимо производить укладку слоев под углом  $45 \pm 15^\circ$ .

Для исследования влияния схемы армирования и величины нахлеста слоев препрега на основные свойства стеклопластика, прессовым методом были отформованы плиты стеклопластика. Из изготовленных плит

стеклопластика вырезаны стандартные образцы и проведены исследования физико-механических свойств. Установлено, что процент сохранения прочностных свойств (по отношению к образцу выложенному по схеме все слои в  $[0]_n$ ) при выкладке:  $[0;90]^\circ_n$  составляет от 73 до 90%;  $[0;90;\pm 45]^\circ_n$  – от 60 до 95%;  $[\pm 45]^\circ_n$  – от 40 до 80%. Для достижения предъявляемых требований к деталям СКВ, так же установлено, что выкладка слоев препрега должна производиться с перехлестом от 10 до 15 мм, так как при этом сохранение свойств ПКМ достигает максимальных значений (до 100%) с минимальным увеличением веса детали.

В связи со сложностью получения деталей СКВ по традиционной схеме (послойная выкладка препрега на оснастку и формование под вакуумным мешком в автоклаве или термопечи), был предложен метод изготовления коробов СКВ, с созданием избыточного давления при формовании эластичным пуансоном в виде камеры, помещаемой внутрь заготовки, позволяющим формование сложнопрофильных деталей из стеклопластика ВПС-42П/Т-64 от внешнего контура (рисунок 3).

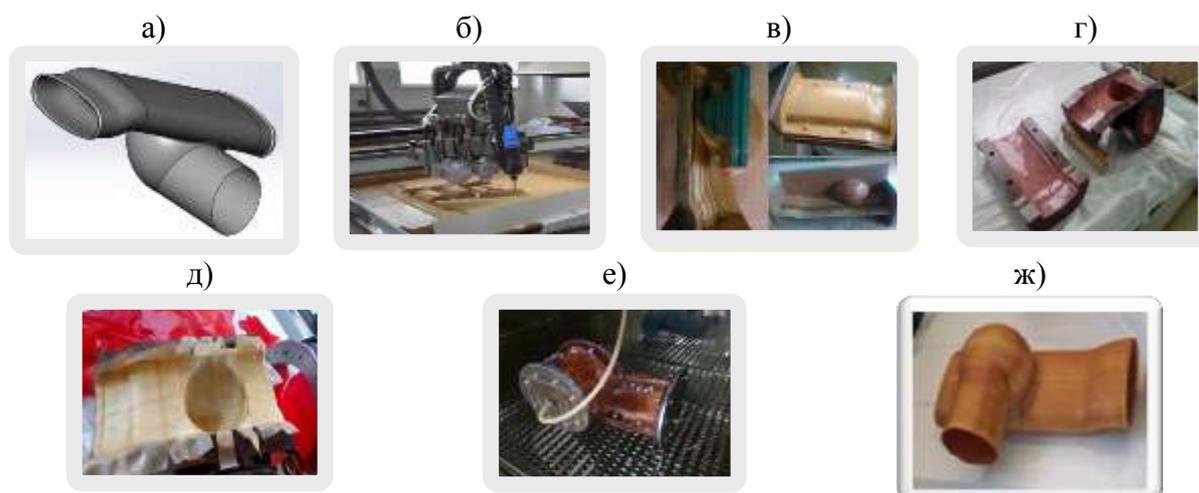


Рис. 3 – Технологический процесс изготовления формообразующей оснастки и заготовки СКВ из ПКМ: а) математическая модель детали; б) изготовление мастер-модели; в) выкладка оснастки; г) формообразующая оснастка из стеклопластика; д) выкладка детали; е) формование детали; ж) готовая заготовка СКВ из ПКМ

Проведенная работа позволила найти подход в решении проблем, возникающих при изготовлении пространственно сложных деталей из ПКМ. Выбранные технологические подходы позволили получение элементов СКВ из ПКМ, отвечающих требованиям по герметичности, горючести и массе, которые были приняты к серийному производству (рисунок 4).



Рис. 4 – Элементы СКВ из стеклопластика

Согласно АП-25 п.831 "Вентиляция" (содержание токсичных примесей в воздухе) к воздуху в салоне самолета предъявляются особые требования по содержанию в нем вредных веществ. Поэтому на основе разработанного материала изготовили заготовки патрубков элементов СКВ для ЛА и были переданы в Санитарную Эпидемиологическую станцию для проведения исследований. Получено положительное решение.

В настоящее время на основе разработанного материала серийно изготавливаются заготовки СКВ и проводится их монтаж на ЛА (рисунок 5). Проведенные исследования разработанного материала доказывают его пригодность для изготовления элементов СКВ.



Рис. 5 – Установленные элементы СКВ из ПКМ на ЛА

### **Выводы:**

По совокупности проведенной работы разработаны конструктивно-технологические приемы изготовления пространственно сложных деталей из ПКМ, на основании которых:

– разработан новый отечественный стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64, отвечающий требованиям АП-25 для изготовления жестких элементов СКВ;

– созданная технология изготовления сложнопрофильных конструкций СКВ на основе отечественного стеклопластика позволила проводить формование деталей различной конфигурации за одну технологическую операцию;

– полученные заготовки патрубков СКВ полностью удовлетворяют требованиям герметичности и АП-25 (Приложение F Часть 1 и п. 831 «Вентиляция»);

– применение разработанного стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 и технологий для производства СКВ ЛА снизило массу воздухопроводов на 30% и более для отдельных элементов;

– изготовленные элементы СКВ из ПКМ для стендовых и летных испытаний подтвердили их надежность в эксплуатации и были приняты к серийному производству;

– получено экспертное заключение на санитарно-эпидемиологическую экспертизу заготовок СКВ из ПКМ о соответствии предъявляемых к ним требованиям.

### Литература

1. ОСТ 1 90368-86 «Самолеты и вертолеты. Выбор металлических материалов и покрытий для противокоррозионной защиты». Отраслевой стандарт, 1987, 94 с.

2. ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования. М.: Стандартиформ, 2010, 16 с.

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

4. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение // Томск: ИД Томского государственного университета, 2018. Вып. 3. 44 с.

5. Каблов Е.Н. ВИАМ. Направление главного удара // Наука и жизнь. 2012. №6. С. 14–18.

6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ.ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.

7. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.

8. Тимошков П.Н., Хрульков А.В. Современные технологии переработки полимерных композиционных материалов, получаемых методом пропитки расплавным связующим // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-4-4.

9. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Современные полимерные материалы для изготовления элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: сб. докл. конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 16.

10. 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.

11. Патент RU 2119667 Российская Федерация: G 01 N 33/36. Способ определение драпируемости текстильных материалов / Смирнова Н.А., Перепелкин К.Е., Смирнов А.В.; заявитель и патентообладатель Костромской гос. технол. Ун-т. - № 96109097/12; заяв. 30.04.96; опубл. 27.09.98, Бюл № 27. – 7с.:ил.

12. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов. Методы испытания на микротвердость. М.: Наука, 1965, 264 с.

13. M. Krumova, C. Klingshirn, F. Hauptert, K. Friedrich. Microhardness studies of functionally graded polymer composites. *CompositesScienceandTechnology*, 2001, 61, p. 557–563.

14. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах. *Авиационные материалы и технологии*, 2018. № 1. С. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.

15. R.K. Goyal, A.N. Tiwari, Y.S. Negi. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: Correlation with Halpin–Tsai model. *MaterialsScienceandEngineeringA*, 2008, 491 (1-2), p. 230 – 236.

16. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2016. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.

17. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №3.

Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.

18. Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Влияние технологии подготовки препрега на свойства ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №9. С. 8–14.

19. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов. Сборник: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы V Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ», 2019. С. 219–239.

УДК 666.76

## **Технология полимерных керамических композитов и их применение**

Шаяхметов У.Ш.<sup>1</sup>, д.т.н.; Хамидуллин А.Р.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;

Захаров А.В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.; Адиатуллина А.Н.<sup>1</sup>

rusairu@ufanet.ru;

aidar\_kh\_r@mail.ru;

ralzax@yandex.ru;

assoil@mail.ru

<sup>1</sup>ГБОУ ВО Башкирский государственный университет

### ***Аннотация:***

*В работе рассмотрена технология получения полимерных керамических композиционных материалов. Первая часть статьи посвящена теоретическому обоснованию исследуемого вопроса. Во второй части статьи изложены вопросы практического применения полимерных керамических материалов и изделий на их основе.*

### ***Ключевые слова:***

*полимеры, композиционные материалы, керамические полимеры, связующие.*

В неорганическом материаловедении существует направление химической технологии полимерных керамических композиционных материалов (КМ) с использованием фосфатных связующих (ФС).

По составу и структуре фосфатные композиты относятся к сложным неорганическим композициям. Их синтез обусловлен процессами химического взаимодействия активного неорганического компонента с ФС, процессами твердения и структурообразования путем полимеризации и поликонденсации. Наиболее полно изучен процесс формирования структуры материалов на основе оксидных соединений и ФС при отверждении [1–13] и имеется незначительное число работ, описывающих эволюцию структуры КМ на ФС при дальнейшем их нагреве до высоких температур эксплуатации. Отсутствуют данные об изменении структуры материалов в процессах их деформирования.

Учитывая вышеизложенное, в работе анализированы имеющиеся в литературе данные, связанные с процессами формирования КМ на ФС и изложены результаты исследований по кинетике твердения композиций на примере системы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ . На основе этой системы автором были разработаны ряд составов с использованием электрокорунда, муллитокорунда и алюмосиликата.

Практически все находящиеся в природе и используемые в технике соединения фосфора являются производными фосфорной кислоты – фосфатами. Согласно определению, фосфатами являются такие содержащие кислород соединения фосфора, в которых каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными по углам тетраэдра, а катионы образуют полиэдры-полимеры, состоящие из  $\text{MeO}_n$  [14–16].

В основе классификации полимерной структуры фосфатов может быть тип катиона или строение анионов. Согласно [14] в фосфатах различаются четыре основных вида структурных групп:

- 1) Группа  $\text{PO}_4$ , в которой три атома кислорода являются общими с

двумя соседними группами  $PO_4$ . Она называется «точкой разветвления».

2) Группа  $PO_4$ , в которой два атома кислорода являются общими с соседними группами, и имеется один отрицательный заряд, уравновешенный катионом. Такая группа называется «срединной группой  $PO_4$ ».

3) «Концевая группа  $PO_4$ » в которой есть один общий кислород и два отрицательных заряда, уравновешенных катионами.

4) Одиночная (моно - или ортофосфатная) группа  $PO_4$ , обладающая тремя отрицательными зарядами.

Комбинируя различным образом конечные, срединные группы и точки разветвления, можно получить структуры конденсированных фосфатов различных типов [14–16]:

1) Полифосфаты (ранее – линейные или цепочечные фосфаты) с общей формулой аниона  $P_n O_{3n+1}^{(n+2)-}$ . Простейшим представителем является дифосфат (пирофосфат).

2) Циклофосфаты (ранее – кольцевые или метафосфаты) с общей формулой  $P_n O_{3n}^{n-}$ ;

3) Ультрафосфаты (ранее – разветвленные фосфаты) с общей формулой  $P_n O_{3n+m}^{(n+2)-}$  ( $1 \leq m \leq n/2$ ).

Состав конденсированных фосфатов любой конфигурации определяется с помощью общей формулы  $M_{nR} P_n O_{n(5+R)/2}$ , где М – эквивалент катиона (металла или водорода); n – число атомов фосфора; R – отношение  $M_2O/P_2O_5$ . При R=0 формула превращается в  $P_n O_{5n/2}$  или  $(P_2 O_5)_{n/2}$ , т. е. в формулу для любых полимеров пентоксида фосфора (фосфорного ангидрида). Если R<1, формула соответствует ультрафосфатам. Если R=1, она превращается в  $M_n P_n O_{3n}$ , что соответствует циклофосфатам. При R=(n+2)n формула приобретает вид  $M_{n+2} P_n O_{3n+1}$ , характерный для полифосфатов [14].

В зависимости от степени полимеризации (n) полифосфаты

разделяются на низкомолекулярные ( $n < 10$ ) и высокомолекулярные ( $n > 50$ ). При  $10 \leq n \leq 50$  полифосфаты обычно не кристаллизуются и образуют стекла или другие аморфные продукты (со смешанным анионным составом), их зачастую называют олигофосфатами [17].

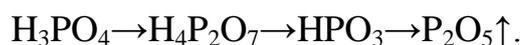
Высокомолекулярные полифосфаты по составу приближаются к циклофосфатам, что существенно затрудняет их качественный анализ при совместном присутствии.

При классификации фосфатов в зависимости от природы катиона их обычно разделяют на группы, соответствующие его валентности, поскольку фосфаты металлов, находящихся в разных группах Периодической системы и имеющих одинаковую валентность, зачастую изоморфны друг другу и проявляют схожие физико-химические свойства. Обычно отдельно рассматривают фосфаты щелочных металлов и аммония, фосфаты двухвалентных металлов (щелочноземельных элементов и переходных металлов), фосфаты трехвалентных металлов (элементы III группы, Fe, Mn и др.) и фосфаты четырехвалентных элементов (IV группа Периодической системы) [15, 17–21].

Строение фосфатного аниона, как и катиона, является важнейшим фактором, определяющим многие физико-химические свойства фосфатов и способы их получения. Особое место занимает ортофосфорная кислота и полимеры на ее основе.

Одной из основных особенностей фосфатных связующих является способность к самостоятельному отвердеванию, которое является результатом превращений, происходящих с фосфорнокислыми соединениями в процессе дегидратации. Процессы отвердевания фосфатных связующих и характер образующихся при этом продуктов, зависящих от состава связок и условий их отверждения, в значительной мере определяют адгезионные свойства фосфатных вяжущих систем и физико-механические свойства композиций, получаемых на их основе.

Твердение фосфатных связующих осуществляется главным образом под действием различных температур. Ортофосфорная кислота, рассматриваемая как простейшее фосфатное связующее, при температуре выше 42 °С плавится без отдачи воды. При нагревании в интервале 200-400 °С  $\text{H}_3\text{PO}_4$  постепенно поликонденсируется в пирофосфорную, затем в метафосфорную кислоту, превращаясь сначала в вязкую сиропообразную жидкость, а затем в твердый стеклообразный монолит:



О природе фосфатных связующих на основе кислых фосфорных солей и их превращениях при нагревании в литературе имеются противоречивые сведения. По мнению ряда авторов, алюмофосфатные растворы содержат в основном трифосфаталюминиевый комплекс  $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$  [22]. Однако вследствие целого ряда факторов кислые фосфаты в водных растворах склонны к формированию устойчивых полимерных образований. Полимерные соединения фосфора идентифицируются как в кристаллических фазах (рентгенографическим, спектроскопическим, кристаллооптическим методами), так и в жидкой фазе (например, методом бумажной хроматографии). В растворах наблюдается интенсивная полимеризация катионов и анионов вследствие их высоких зарядов, а также ковалентной составляющей связи (р-связи) в тетраэдрах  $\text{PO}_4^{-3}$ . В результате образуются полимерные молекулы с разветвленной пространственной структурой, стабильность и степень полимеризации которых зависит от кислотности среды и концентрации растворителя [23–26]. Трехмерная структура может достраиваться и разветвляться, образуя микромолекулярный блок – огромную макромолекулу (полимероид) [27]. Например, Ван Везер [23] представляет агрегированные полимеры фосфорных солей алюминия как переходную структуру между гетерополикислотами и растворимыми комплексами ионов алюминия и ортофосфатов.

Полимерные анионы в фосфатных связующих также могут быть

ассоциированы посредством водородных связей [28]. В результате процессов ассоциации образуются вязкие метастабильные растворы, в которых макромолекулы имеют размеры, сравнимые с коллоидными частицами, вследствие чего такие системы рядом авторов считаются переходными между истинными и коллоидными растворами [27–30].

По данным [31] зависимость вязкости и электрической проводимости от концентрации для алюмофосфатных растворов аналогична подобным зависимостям для полиэлектролитов. Кинджери [32], исследуя вязкость растворов  $\text{Al}(\text{HPO}_4)_3$  в зависимости от концентрации, обнаружил резкое ее увеличение при концентрациях 54%. Это также свидетельствует о полимерном характере алюмофосфатных растворов.

Алюмохромфосфатные связующие, по данным [22], также содержат в основном трифосфаталюминиевый комплекс  $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$ . Кроме того, как считают авторы работы [33], в растворе АХФС возможно замещение катионов алюминия на хром с образованием смешанных алюмохромфосфатов [34].

Исследования вязкости растворов в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  в ряду ХФС-АХФС-АФС показали, что при постоянном соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Me}_2\text{O}_3$  вязкость увеличивается с ростом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , проходя через максимум в области составов, соответствующих АХФС и далее падает вплоть до составов, соответствующих АФС. При определенной концентрации компонентов раствора происходят качественные изменения его структуры – полимеризации и агрегирование [35].

Наличие в фосфатных растворах надмолекулярных образований, агрегированных посредством водородных связей, приводит к тому, что в процессе твердения подобных систем вследствие дегидратации (удаление растворителя при повышении температуры, химическое связывание воды, повышение концентрации соли при химическом взаимодействии связки с твердой фазой) возникают значительные кинетические затруднения,

препятствующие их перестройке при переходе от жидкости к твердому телу. При достижении высокой концентрации раствора высокомолекулярные ассоциации в результате поликонденсации превращаются сначала в коллоидные образования – происходит выделение цементирующей фазы в аморфном состоянии. На последующих стадиях происходит межзерновая конденсация, приводящая к отверждению. В ряде случаев коллоидные частицы не образуются, и система при изменении условий стеклуется. В любом случае, отверждение фосфатных связующих приводит к формированию аморфных твердых тел с неупорядоченной структурой, подобной беспорядочной структуре стекловидных тел [24, 36, 37].

По мнению авторов [36], образование аморфных неупорядоченных полимерных структур является одним из основных условий синтеза прочности на первом этапе твердения фосфатных композиций. Неупорядоченные системы представляют собой трехмерный каркас, в котором отсутствуют межкристаллитные контакты, вследствие чего когезионная прочность таких тел выше, чем у кристаллических. В то же время некоторая ненасыщенность химических связей и эластичность структуры способствуют образованию более прочных адгезионных контактов с другими твердыми поверхностями.

В работе приведены результаты исследований и технологий получения керамических полимерных композитов в основном зернистого строения, выполненные в лабораториях инженерного факультета БашГУ и ООО «Керам» за последние годы. Они основаны на технологиях полимерных фосфатов, в то же время сильно отличаются от традиционной технологии спеченных материалов (рис. 1).

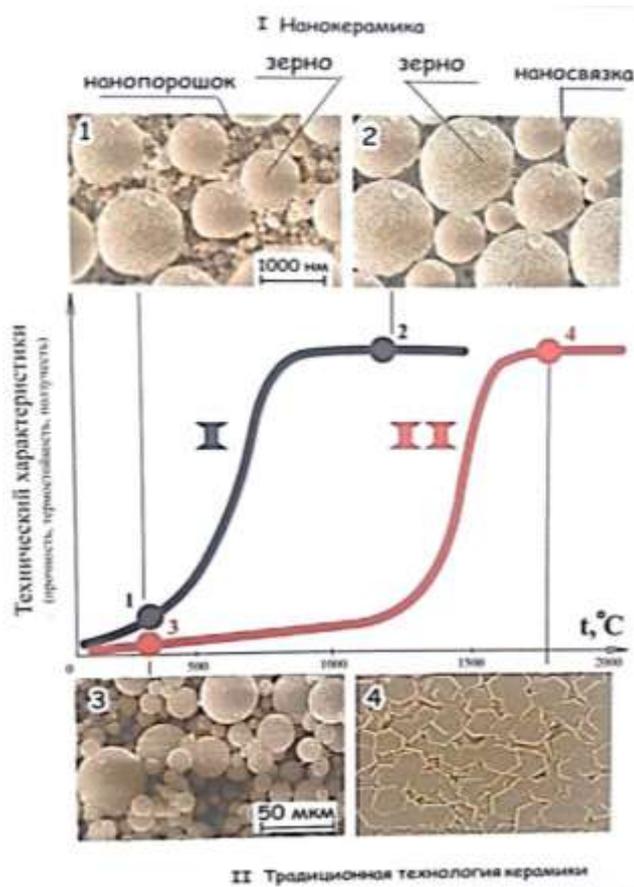


Рис. 1 – Спекание и структура композиционной нанокерамики и традиционной керамики

Нами изучено влияние технологических параметров на формирование свойств керамической алюмофосфатной полимерной композиции [38]. Установлено, что процесс твердения алюмофосфатной композиции на основе  $\alpha$ -глинозема необходимо производить при медленном нагревании. Более высокие значения прочности на основе  $\alpha$ -глинозема получены при подъеме температуры в процессе его отверждения со скоростью не более  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;  $\alpha$ -глинозем необходимо подвергать помолу до значений  $S_{уд} = 6\text{ м}^2/\text{г}$  и выше; уменьшение количества кислоты-затворителя при одновременном увеличении степени уплотнения формовочной массы в процессе формования изделий положительно сказывается на прочности алюмофосфатной композиции; прочность композиции имеет более высокое значение в области температур обработки при  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ . Данные использовали для выбора технологических параметров при изготовлении прочности изделий с

различным набором основных параметров. Алюмофосфатная композиция с содержанием 77% молотого  $\alpha$ -глинозема ( $S_{уд} = 2.0 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 33% ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,69 \text{ г/см}^3$ ) использован для производства профилированных изделий, предназначенных для использования в термических агрегатах, работающих при температурах до 1450 градусов. Трубчатые изделия формовались методом экструзии, набивкой и отверждались в сушильном шкафу при медленном подъеме температуры со скоростью 0,1 град/мин. Конечная температура их обжига составляла 750 °С.

Создана технология безобжиговых керамических трубчатых изделий с использованием фосфатных полимеров [39]. Исследованы кинетика твердения, процессы формирования структуры при нагреве до 1600 °С и изучены физико-технические характеристики корундовых, муллитокорундовых и алюмосиликатных материалов на фосфатных связующих, разработана технология производства трубчатых изделий на их основе.

По результатам исследований кинетики твердения установлены температурные интервалы формирования структуры составов трех видов трубчатых масс. Твердение композиций на алюмофосфатной композиции происходит при температурах 90 °С и выше за счет взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и образования гидроалюмофосфатов.

Составы на алюмофосфатной и алюмохромфосфатных связках приобретают технологическую прочность уже при комнатной температуре, что связано, очевидно со взаимодействием фосфорной кислоты с имеющимися в алюмосиликатных минералах активных форм кремнезема, глинозема и хромфосфатной связки с образованием силико-, алюмо- и алюмохромфосфатов полимеров.

По разработанной технологии организовано производство профилированных изделий со сложной конфигурацией как внутренних, так и внешних поверхностей и больших размеров с высокой точностью, при

относительно низких температурах обжига.

Созданная технология приготовления пластичных керамических масс на неорганических связках использована для организации производства профилированных изделий методом экструзии через мундштук поршневого гидравлического пресса [40]. При этом технологическая схема производства деталей керамических изделий экструзией включает следующие операции:

1. Приготовление пластичной формовочной массы осуществляется путем дозирования исходных компонентов в смесительное оборудование и перемешивания их с вводимой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в течение 3 мин, пока она не станет однородной по структуре и цвету. Для приготовления массы используется раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  70%-концентрации ( $\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$ ).

2. Формование керамических трубок-заготовок осуществляется в следующей последовательности:

– укладка приготовленной пластичной массы в приемный контейнер экструзионной установки;

– выдавливание из уложенной формовочной массы керамических трубок-заготовок длиной до 2000 мм через мундштук с отверстием заданного профиля.

3. Сушка керамических трубок-заготовок: -укладка сформованных трубок-заготовок на подложку и последующая их сушка в сушильном шкафу по режиму нагрев до температуры 200 °С со скоростью 5 °С в мин., выдержка при 200 °С в течение 2 часов.

4. Изготовление деталей керамических изделий из высушенных керамических трубок-заготовок: на отрезном станке с алмазным диском нарезаются детали керамических трубок, размерами и длиной указанными в регламенте.

5. Термообработка деталей керамических изоляторов:

– укладка деталей на керамическую подложку с температурой не ниже 700 °С;

- установка керамической подложки с деталями в обжиговую печь с последующей термообработкой по режиму;
- подъем температуры до 700 °С со скоростью 2 °С/мин;
- выдержка при 700 °С – 1 час.

Проведены исследования структурообразования при нагреве и свойств композиции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  [41]. Полиморфные модификации глинозема взаимодействуют с ортофосфорной кислотой неодинаково, что обуславливает различное протекание процессов твердения, а также изменение последовательности и характера температурных превращений алюмофосфатных композиций. При этом более пассивной формой по отношению к  $\text{H}_3\text{PO}_4$  является  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который широко применяется для получения фосфатной связки. Наблюдаются также некоторые отличия в поведении различных марок глинозема в зависимости от технологии получения.

В связи с этим проведены исследования составов продуктов твердения и ход их превращений (рис. 2) на основе конкретного использованного сырья в низкотемпературной области взаимодействия. Методом комплексного термического анализа (термогравиметрия ТГ, TG; дифференциальная термогравиметрия ДТГ, DTG; дифференциально-термический анализ ДТА, DTA), (рис. 3) определены температурные области взаимодействия компонентов композиции; рентгенофазовым (рис. 4) и ИК-спектральным (рис. 5) методами – фазовый состав новообразований.

Как видно из графика (рис. 2), процесс твердения алюмофосфатной композиции начинается с температурной области 120–160 °С; затем прочность растет до значений более 2 и 5 МПа с повышением температуры до 200 и 400 °С, соответственно.

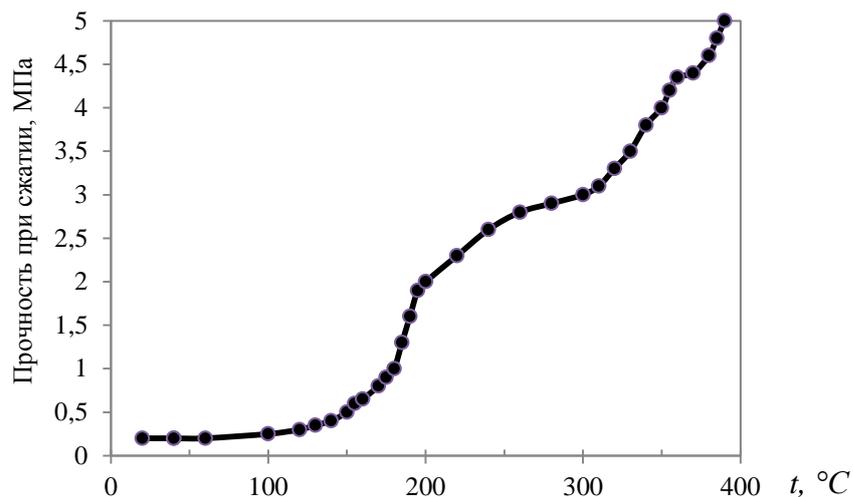


Рис. 2 – Зависимость прочности при сжатии от температуры обработки композиции  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$

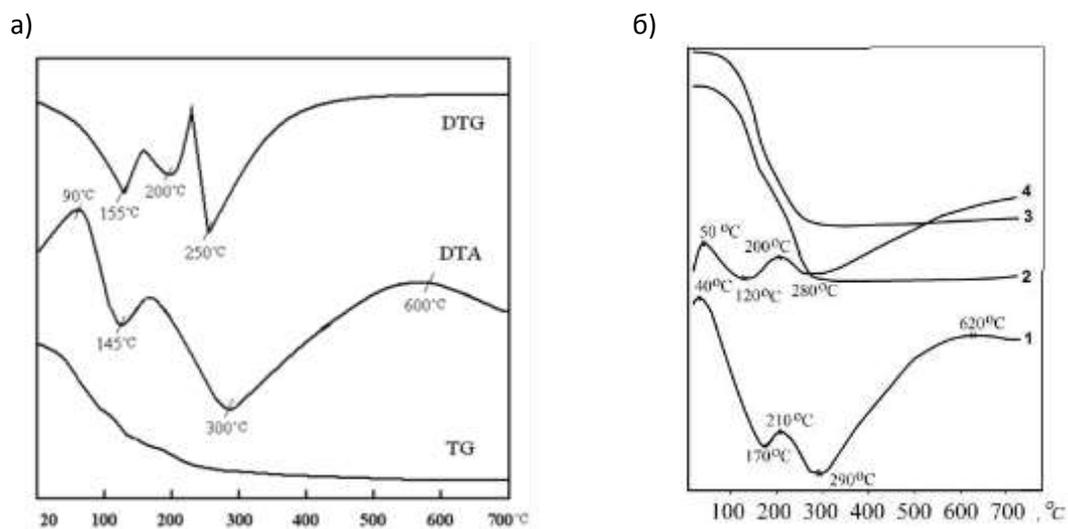


Рис. 3 – Термограммы композиции «оксид алюминия–фосфорная кислота»: а) скорость нагрева 10 °С/мин.; б) скорость нагрева 5 °С/мин. (кривые 1 и 2) и 2,5 °С/мин. (кривые 3 и 4)

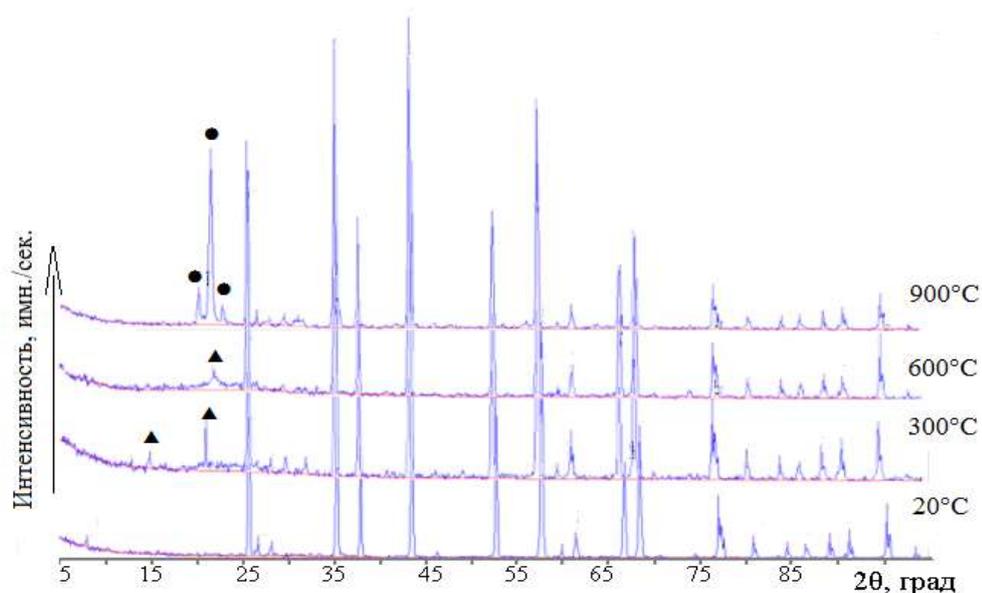


Рис. 4 – Рентгенограммы алюмофосфатной композиции после термообработки (температура указана на линиях)

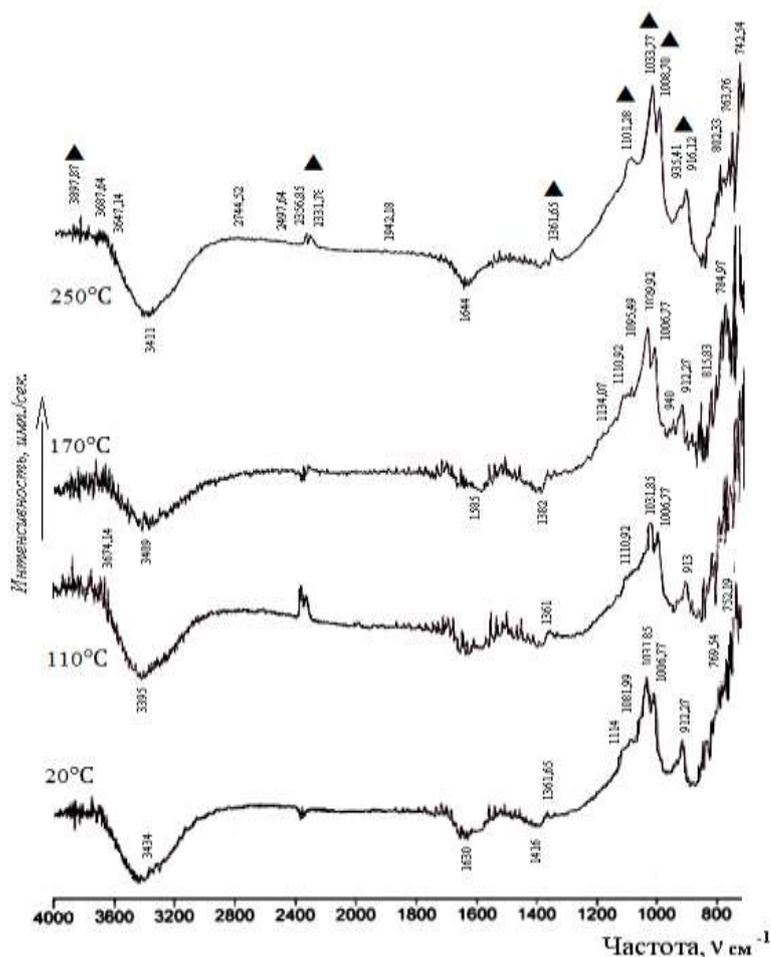


Рис. 5 – ИК-спектры алюмофосфатов после термообработки (температура указана на линиях)

На основании анализа результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что используемые в работе исходные материалы, судя по ходу отверждения, при нагревании претерпевают изменения, общие для материалов в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ . Установлено, что в композициях в зависимости от скорости нагрева и количества введенной фосфорной кислоты при низких температурах (начиная с  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) образуются первоначально гидроалюмофосфаты с общей формулой  $\text{AlPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При температурах ниже  $200\text{ }^\circ\text{C}$  они теряют воду с образованием  $\text{AlPO}_4\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$  и варисцита. Однако скорость дегидратации этих соединений сильно зависит от скорости нагрева и размеров образца. Кроме того, возникают гидро- и дигидроалюмофосфаты, содержащие конституционную воду. Они растворяются в присутствующей в композиции свободной воде с образованием вязких клейких растворов [42–46].

Дигидро- и гидрофосфаты в композициях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--H}_3\text{PO}_4$  образуют полимерные формы вследствие протекания реакций поликонденсации с кольцевыми, цепными и разветвленными структурами. В каждом случае формирования структуры ее тип зависит от характера соединения тетраэдров ( $\text{PO}_4$ ) и определяет значение прочности композиции. Для получения устойчивой структуры материала важно обеспечить равномерное удаление влаги при его твердении.

Алюмофосфатные композиции на основе глинозема, обработанные при температурах до  $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ , при хранении на воздухе теряют прочность. Это явление вызвано присутствием гидрофосфатов алюминия и свободной пиррофосфорной кислоты, которая в воздушной среде превращается в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для перевода алюмофосфатной композиции в состояние, устойчивое к атмосферному воздействию, и достижения наиболее высоких значений прочности, независимо от технологических параметров получения, необходима термообработка материалов в интервале  $650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  [47–57].

Итак, твердение алюмофосфатной композиции на основе  $\alpha$ -глинозема,

используемой в настоящей работе, объясняется возникновением и развитием кристаллизационной микроструктуры, связанной с образованием гидроалюмофосфатов и последующим их обезвоживанием.

Известно [58], что длительность службы керамических материалов при высоких температурах определяется деформацией ползучести (крипом), приводящей к образованию полостей и последующему разрушению материала. Это касается и композиционного материала на фосфатной связке.

Проведены исследования по изучению ползучести (крипа) композиционных материалов с различными наполнителями [59], на примере керамических огнеупорных масс на основе высокоглиноземистого заполнителя и алюмофосфатного связующего с учетом технологических параметров их изготовления и условий испытания. Показано, что огнеупорный фосфатный бетон по ползучести примерно «эквивалентен» шамотному кирпичу. Значительное влияние на ползучесть отказывает содержание  $Al_2O_3$  в бетоне. Образцы бетона с заполнителем, содержащим 35%  $Al_2O_3$ , разрушались через 20 мин при температуре 1400 °С под нагрузкой 0,2 Мпа, а ползучесть образцов с содержанием 65%  $Al_2O_3$  в три раза меньше ползучести бетона с заполнителем, содержанием 48%  $Al_2O_3$ . Установлены температурные интервалы работы и высокотемпературные эксплуатационные характеристики алюмофосфатных композиций.

Исследована термическая деформация высокотемпературных керамических полимерных композитов на основе пиррофиллита [60–62]. Использована созданная и разработанная в лаборатории методика определения высокотемпературной деформации и ползучести трехпозиционная установка [63].

Результаты исследований структурообразования алюмофосфатных композиций при нагреве и изучения их физико-технических характеристик в температурном интервале до 1600 °С легли в основу производства корундовых, муллитокорундовых, муллитовых алюмосиликатных трубчатых

изделий по безобжиговой технологии (рис. 6). Разработана технология изготовления муллитокремнеземистых изоляционных труб [64].

Изучено влияние наноструктур на формирование свойств фосфатных композиций [65].



Рис. 6 – Керамические трубы различных диаметров

Для определения коэффициента расширения керамических композитов использована методика исследования на оптическом горизонтальном дилатометре «MISURAODLT» [66].

Установлено влияние дисперсности компонентов на свойства изделий из композиционной керамики на основе корунда [67]. С увеличением дисперсности, пористость растет и, как следствие, увеличивается водопоглощение композиций.

Проведены работы по решению проблем защитной футеровки на основных элементах термохимического реактора с использованием полимерных композитных бетонов на химических связующих [68].

Создана технология материалов на фосфатных связках для изготовления промышленных изделий [69]. Поведение фосфатных связок и огнеупорных изделий определяется температурой нагрева изделия в процессе их сушки и в период эксплуатации.

При термообработке огнеупорных изделий фосфатные связки

полимеризуются, а также поликонденсируются в результате удаления гигроскопической воды и образуют новые химические соединения с огнеупорными материалами,

Это приводит к упрочнению изделий. С дальнейшим повышением температуры процесс образования новых химических соединений интенсифицируется. Удаление химически связанной воды из фосфатных связей происходит в широком интервале температур (от 100 до 800 °С). Такое постепенное удаление химически связанной воды не разупрочняет огнеупорные изделия, а обуславливает постепенное замещение фосфатной связи в керамических изделиях [70].

#### Литература

1. Голышко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г., Скобло Л.И. Химические основы технологии фосфатных связей и покрытий. Л.: Химия, 1968. 191 с.
2. Будников П.П., Хорошавин Л.Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Металлургия, 1971. 192 с.
3. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976, 200 с.
4. Копейкин В.А., Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия, 1986. 104 с.
5. Новые цементы / Под редакцией А.А. Пашенко. Киев: Будівельник, 1978. 220 с.
6. Копейкин В.А. Фосфатные строительные материалы. -М.: Стройиздат, 1985. 27 с.
7. Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на основе алюмохромофосфатного связующего. В кн. Исследования в области фосфатных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1985. 205 с.
8. Карпинос Д.И., Михащук Е.П., Соловиткина А.К., Кривенко П.В.

Вязущее в системе  $Al_2O_3-Si_3N_4-H_3PO_4$  и перспективы их применения в производстве строительных материалов из отходов промышленности. В кн. Фосфатные и силикатные строительные материалы из отходов промышленности. Уфа, 1978. С. 33.

9. Kingery W.D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. J. Amer. Ceram. Soc, vol. 33 (1950). № 8. p. 239–250.

10. Рашкован И. Л. Алюмохромфосфатное связующее. В кн.: Исследования в области фосфатных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1985. С. 27–41.

11. Рашкован И.Л., Кузьминская Л.Н., Копейкин В.А. К вопросу о термических превращениях алюмофосфатного связующего // Изв. АН СССР Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 3. С. 542–549.

12. Greger H. H. Brick and Clay Record. 1950, 117. № 2. 63.

13. Медведева В.М., Медведева А.А., Тананаев И.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т.1. № 2. С. 211–214.

14. Ван Везер Дж.Р. Фосфор и его соединения. Т.1. Пер. с англ. Под ред. В.А. Шерешевского. М.: Издательский центр, 1962. 687 с.

15. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 680 с.

16. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. Неорганическая химия. Аналитическая химия. М.: ВИНТИ, 1979. 287с.

17. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987. 387 с.

18. Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996. 248 с.

19. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.

20. Фосфаты четырехвалентных элементов / Тананаев И.В., Розанов И.А., Береснев Э.Н. М.: Наука, 1972. 95 с.

21. Бондарь И. А., Мальшиков А.Е. Фосфаты элементов четвертой группы. СПб.: Наука, 1992. 112 с.
22. Jameson P.F., Salmon G.E. Aluminium phosphates: phase diagram and ion-exchange studies of the system aluminium oxide-phosphoric oxide-water at 25 // J.Chem.Soc.L. 1954. V.40. №3. P. 4013–4017.
23. Ван Везер Дж.Р. Фосфор и его соединения. Т.1. Пер. с англ. Под ред. В.А. Шерешевского. М.:Издательство, 1962. 687 с.
24. Сычев М.М. Неорганические клеи. 2-е изд. перераб и доп. Л.:Химия, 1986. 152 с.
25. Копейкин В.А., Рашкован И.Л., Сорин В.С., Тананаев Е.В. О механизме твердения фосфатных вяжущих // Тез.докл. ШВСесоюз.совещ.по фосфатоам. Рига, 1971. С. 1–15.
26. Медведева М.В., Медведев В.А., Тананаев Е.В. Исследование термических превращений в алюмофосфатном связующем методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. 1965. Т.1.№1. С. 211–215.
27. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 190 с.
28. Кинджери Дж. Введение в керамику. Пер.с англ. Под ред. А.И. Рабухина, В.К. Янковского и др. Изд.2-е – М.: Изд. литературы по строительству, 1967. 499с.
29. Gallis C.F., Van Wazer J.R., Arvon P.G. The inorganic phosphates as polyelectrolytes // Chem.Revs. 1954. №5 P. 777–796.
30. Chvatal J. Aluminium-Chrom-Phosphat ein neues feuerfestes bindemittel // Sprechsaal Keramik Glasemail Silikate. 1966. Jg.99. №14. S.588.
31. Свешникова В.П., Зайцева С.П. Алюмофосфаты как полиэлектролиты // ЖНХ. 1964. Т.9. №5. С. 1232–1236.
32. Kingery W.D. Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories // G.Amer.Ceram.Soc. 1950. V.33. P. 239–251.

33. Eipeltauer E., Hoffman H. Untersuchungen an Glsern im System  $Al_2O_3$ -  $Cr_2O_3$ -  $P_2O_5$  // Radix-Rundschau. 1968. Heft. I. S. 31–40.

34. Красный Б.Л. Функциональные материалы на основе фосфатных связующих. СПб.: «Янус», 2002. 122 с.

35. Бромберг А.В., Касаткина Л.Г., Копейкин В.А. Алюмохромфосфатное связующее // Изв.АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. Т.5. №4. С. 805–807.

36. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 195 с.

37. Уайтгант Дж.Ф. Цементирующее связывание в керамическом производстве // Процессы керамического производства.

38. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.У., Третьякова В.С., Куланбаева З.М., Илекбаев Э.В. Влияние технологических параметров на формирование прочностных свойств алюмофосфатной композиции // Новые технологии в материаловедении / Материалы 1 научно-практической конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. С. 36–37.

39. Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Третьякова В.С., Хисматуллин М.Г. Технология безобжиговых керамических трубчатый изделий // Новые технологии в материаловедении / Материалы 1 научно-практической конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. С.39–42.

40. Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Муртазина Э.Ж., Ахметшина Г.Г. Технология приготовления пластичных керамических масс для формования экструзией // Новые технологии в материаловедении / Материалы 1 научно-практической конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. С. 42–45.

41. Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш. Структурообразование при нагреве и свойства композиции  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ -  $H_3PO_4$  // Новые технологии в материаловедении / Материалы 1 научно-

практической конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. С. 45–58.

42. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.У., Халиков Р.М., Чудинов В.В., Ткачев В.И. Кинетика твердения композиций  $\alpha$ -оксида алюминия-фосфорная кислота // Новые технологии в материаловедении материалы I конф. с междунар. участием. / отв. ред. Шаяхметов У.Ш.. 2015. С. 138–139.

43. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов У.Ш., Третьякова В.С., Халиков Р.М. Физико-химические основы твердения алюмофосфатной композиции // Новые технологии в материаловедении материалы I конф. с междунар. участием / отв. ред. Шаяхметов У.Ш.. 2015. С. 148–154.

44. Хайдаршин Э.А., Бакунов В.С., Халиков Р.М., Шаяхметов А.У., Шаяхметов А.К. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. №3. С. 24–27.

45. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М. Кинетика твердения композиций оксид алюминия–фосфорная кислота // Тез. докл. I Всерос. конф. 15 января 2016 г. «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики». Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. С. 174–175.

46. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М. Кинетика твердения композиций оксид алюминия–фосфорная кислота // Тез. докл. I Всерос. конф. 15 января 2016 г. «Создание и модернизация технологий, материалов и аппаратов для инновационного развития экономики». Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. С. 174–175.

47. Хайдаршин Э.А., Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М., Фахретдинов И.А., Шаяхметов А.К. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции // Вестник БашГУ. 2016. Т.21. №1. С. 27–31.

48. Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Халиков Р.М., Латыпова З.Б., Хисматуллин М.Г. Структурообразование при нагреве и свойства композиции глинозем-фосфорная кислота // Вестник БашГУ. 2016. Т.21.

№1. С. 32–36.

49. Халиков Р.М., Шаяхметов У.Ш. и др. Химия и структура композиций на основе фосфатов. Уфа: РИЦ БашГУ, 2012.

50. Gilham-Deuton P.A. The Phosphate Bonding of Refractory Materials.- Trans.Brit.Ceram.Soc., 1963, V.62. №11. P. 111–115.

51. D'Yvoire F.V. // Bull. Soc. Chim. France. 1961. P. 1762–1766.

52. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. Исследование процесса дегидратации ортофосфорной кислоты методом термографии. Журнал прикладной химии. №5, 1970. С. 990–993.

53. Wagh A. Chemical bonded phosphate ceramics. Amsterdam et al.: Elsevier, 2004. 284 p.

54. O'Hara, Duga and Sheets, Studies in Phosphate Bonding. America Ceramic Society Bulletin 1972. №7. P. 590–595.

55. Копейкин В.А., Кудряшова А.И., Кузьминская Л.Н. Образование аморфной фазы при цементации материалов на основе алюмофосфатного связующего. Изв. АН СССР, серия Неорганические материалы, 1967. Т.3. №4. С. 737–739.

56. Chung D.D.L. Review Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials. Journal of material science 38 (2003).

57. Пирогов А.А., Ракина В.П., Ютина А.С. (УНИИО). Свойства высокоглиноземистых бетонов на фосфатной связке. // Жаростойкий бетон и железобетон в строительстве. Изд-во литературы по строительству. МоскваСтройиздат, 1966. 257 с.

58. Хорошавин Л.Б. и др. Труды ВостИО «Изд-во «Металлургия». 1970. Вып.10. С. 156–163.

59. Оксидная керамика: Спекание и ползучесть: уч. пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов под ред. В.С. Бакунова / Министерство образования и науки РФ, М.: РХТУ им.

Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.

60. Булатова К.А., Янышева Г.Х., Шаяхметов У.Ш., Хамидуллин А.Р. Термическая деформация высокотемпературных керамических композиционных материалов на основе пирофиллита // Современные технологии композиционных материалов / Материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 30–33.

61. Янышева Г.Х., Газизова А.Т., Ахметшина Г.Г., Чудинов В.В., Шаяхметов У.Ш. Деформация и структура композиций на основе пирофиллитового сырья // Современные технологии композиционных материалов / Материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 264–266.

62. Булатова К.А., Марков И.В., Сайтов А.И., Шаяхметов У.Ш. Деформационное поведение керамики на основе корунда и шамота под влиянием температуры // Современные технологии композиционных материалов / Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 258–261.

63. Хусаенов А.Р., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов А.У. Разработка методики определения высокотемпературной деформации и ползучести на трехпозиционной установке // Современные технологии композиционных материалов / Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 275–276.

64. Вальдриев Л.Ф., Зарипова Э.Э., Валиуллин Р.Э., Валиуллин В.А., Хайдаршин Э.А. Изготовление муллитокремнеземистых изоляционных труб // Современные технологии композиционных материалов / Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с

международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 220–222.

65. Шаяхметов У.Ш., Хайдаршин Э.А., Макаров И.В., Мугалимов Р.С., Сайтов А.И. Влияние наноструктур на формирование свойств фосфатных композиций // Современные технологии композиционных материалов / Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 284–285.

66. Шаяхметов А.К., Третьякова В.С., Хайдаршин Э.А., Хисматуллин М.Г. Особенности метода определения расширения керамических материалов на оптическом дилатометре «MISURA ODLT» // Современные технологии композиционных материалов / Материалы II научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. С. 187–189.

67. Азаугильдина Н.Х., Мугалимов Р.С., Ишмухаметов А.И., Куйда Е.А., Хамидуллин А.Р. Влияние дисперсности компонентов на свойства изделий из композиционной керамики // Современные технологии композиционных материалов / Материалы IV Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 218–220.

68. Галкина А.А., Мусина А.Б., Юмабаев Ю.С., Хайдаршин Э.А., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш. Проблема футеровки термохимического реактора // Современные технологии композиционных материалов / Материалы V Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2020. С. 100–103.

69. Газизов А.А., Исмагилов Р.В., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов У.Ш. Технология материалов на фосфатных связках / Материалы V Всероссийской заочной научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа: РИЦ БашГУ, 2020. С. 125–129.

70. Шаяхметов У.Ш., Халиков Р.М., Хамидуллин А.Р., Шаяхметов А.К., Хайдаршин Э.А. Влияние высокотемпературной деформации на структуру алюмофосфатной композиции // Новые огнеупоры. 2018. №7. С. 45–48.

УДК 667.657

**Лакокрасочные покрытия для защиты  
полимерных композиционных материалов**

Меркулова Ю.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Кузнецова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Сердцелюбова А.С.<sup>1</sup>, к.т.н.

yuliya-merkulova@inbox.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*Исследованы свойства систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественной эмалью УР-1161 и импортным аналогом С21/100 фирмы Акзонобель после факторов старения. Установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокими адгезионными, физико-механическими и декоративными свойствами. Показано, что для защиты от коррозии крепежных соединений (титановых, алюминиевых, стальных), в том числе в воздушных отсеках и топливных кессон-баках, контактных пар комбинированных конструкций, например композиционных материалов на основе углепластика и металлической подложки, разработаны эластичный полимерный антикоррозионный состав ВЗП-1 и паста ВП-1.*

**Ключевые слова:**

*фторполиуретановая эмаль, атмосферостойкость, системы ЛКП, эрозионная стойкость, контактная коррозия.*

## **Введение**

Поверхность деталей из металлических сплавов и ПКМ подвергается сложному воздействию многих факторов. Среди них: широкий диапазон температурных перепадов, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей [1–3]. Одним из способов защиты поверхности металла и ПКМ от указанных факторов является применение покрытий на основе связующих высокомолекулярной природы. Кроме того, необходимость использования покрытий не ограничивается защитной функцией, а также обусловлена получением декоративных свойств высокого уровня, что особенно важно для изделий авиационной техники. В настоящее время на внешней поверхности изделий авиатехники применяются различные функциональные лакокрасочные материалы [4, 5]. Однако с учетом высокого УФ -облучения для внешних покрытий лучше всего проявляют себя ЛКМ на основе полиуретанов, отличающиеся хорошей коррозионной и светостойкостью, кроме того, они сохраняют стабильность внешнего вида эмалей, полученных на их основе [6]. Одной из разновидностью полиуретанов являются фторполиуретаны, обеспечивающие получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а следовательно и антикоррозионной защитой, благодаря наличию атомов фтора в структуре полимера.

## **Основная часть**

Одной из разновидностей полиуретанов являются фторполиуретаны, обеспечивающие получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а следовательно, с необходимой защитой композитов от воздействия внешних факторов. Использование созданного на протяжении нескольких десятилетий научно-технического задела по разработке ЛКМ позволило разработать ФГУП «ВИАМ» атмосферостойкую фторполиуретановую эмаль ВЭ-69 на основе фторированных полиолов с отвердителем изоцианатного типа.

Стоит отметить, что эмаль ВЭ-69 применяется не только для защиты полимерных композиционных материалов, но также для антикоррозионной защиты конструкций из алюминиевых, магниевых сплавов, сталей.

Помимо высокой атмосферостойкости фторполиуретаны отличаются от полиуретанов низким водопоглощением. Нами были проведены исследования покрытия на основе эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественными и импортным аналогами (рисунок 1). Водопоглощение систем ЛКП на основе эмали ВЭ-69 составляет не более 1,5% после выдержки в течение 30 суток, что также подтверждено результатами испытаний адгезии указанной системы (рисунок 2).

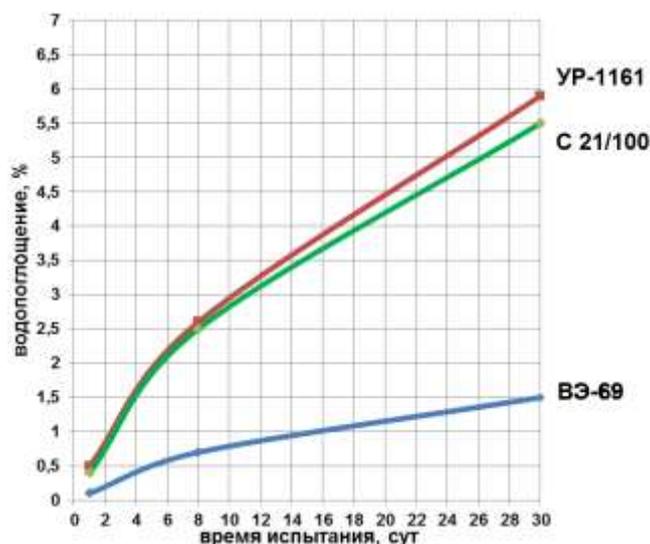


Рис. 1 – Изменение водопоглощения систем ЛКП

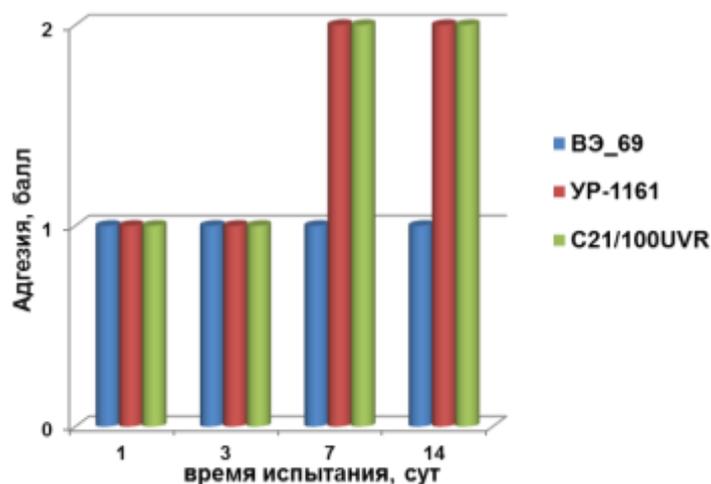


Рис. 2 – Изменение адгезии систем ЛКП после выдержки в воде в течение 14 суток

Также были проведены исследования свойств систем покрытий после воздействия факторов старения, а именно стойкость покрытий в условиях высокой влажности, и перепада температур, и стойкость ЛКП к царапанию. После 500 ч выдержки в условиях повышенной влажности внешний вид покрытий не изменился, отсутствуют вспучивания и другие повреждения, блеск покрытий на основе эмалей ВЭ-69 практически без изменений. После испытания по циклу ЛИ-14 система покрытий на основе эмалей ВЭ-69 сохраняет высокую прочность, эластичность, трещины и другие дефекты на покрытие отсутствуют (рисунок 3).

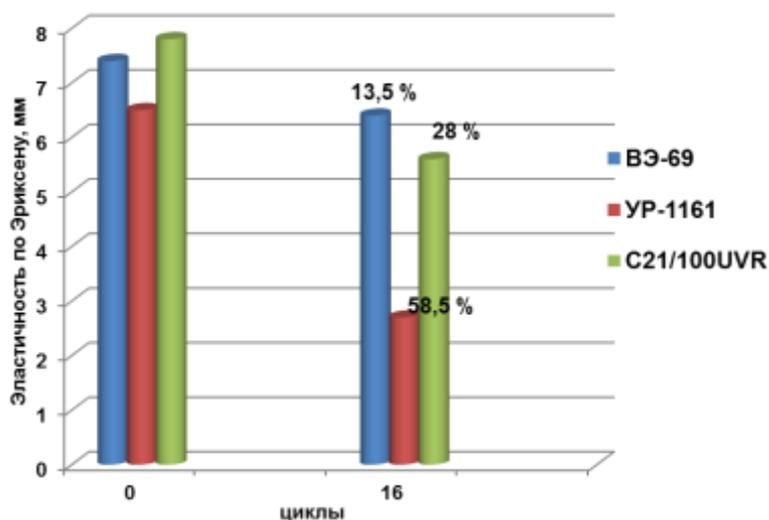


Рис. 3 – Изменение эластичности систем ЛКП после воздействия высокой влажности и перепада температур (16 циклов)

Для оценки изменения декоративных свойств изучена стойкость ЛКП к УФ излучению в аппарате искусственной погоды «АТЛАС UVCON» после выдержки в течение 1000 ч (рисунок 4).

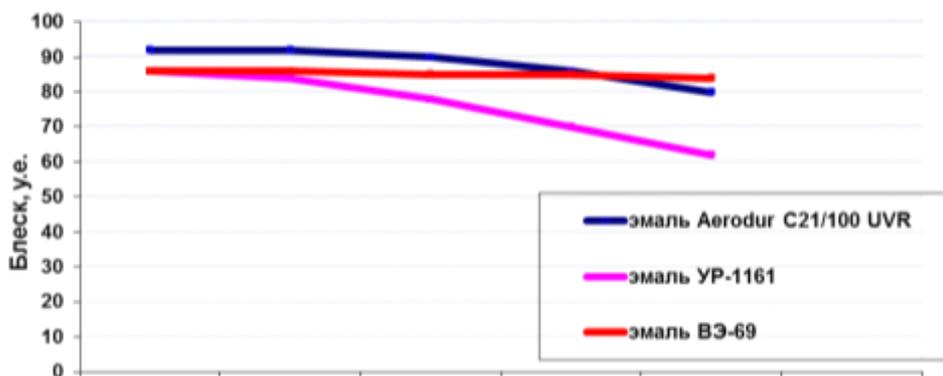


Рис. 4 – Изменение блеска покрытия после выдержки в течение 1000 ч в аппарате искусственной погоды «Атлас UVCON»

Установлено, что после 1000 часов испытания блеск эмали снизился не более чем на 5%, изменение цветности покрытий – незначительное ( $\Delta E$  от 0,8 до 2,2 отн.ед.). Адгезия – высокая.

По результатам комплексных исследований установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокой адгезией, физико-механическими и декоративными свойствами.

С целью снижения токсичности лакокрасочных материалов и соблюдения требований экологической безопасности все большее внимание уделяется разработке и применению материалов, не содержащих токсичных пигментов, в том числе хроматов. Во ФГУП «ВИАМ» разработана и паспортризована система покрытий с применением бесхроматной грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 (таблица 1). По результатам комплексных исследований система ЛКП рекомендована для применения на авиационных изделиях всеклиматического исполнения.

Таблица 1 - Технологические свойства системы покрытий с применением бесхроматной грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69

Тип подложки	Система ЛКП	Общая толщина, мкм	Привес покрытия, г/см <sup>3</sup>
Алюминиевые сплавы с Ан.Окс.нхр	ВГ-37 х.с.+ 2 сл. ВЭ-69	70–110	120–150
Углепластик			

Использование указной системы ЛКП позволяет исключить выделения токсичных хроматов, а также снизить трудоемкость процесса окраски так как грунтовка ВГ-37 не требует предварительного зашкуривания перед нанесением эмали.

Отдельно хотелось бы отметить, что во ФГУП «ВИАМ» разработана эррозионностойкая радиопрозрачные система ЛКП на основе полиуретановой эмали ВЭ-71 для защиты антенных обтекателей из ПКМ. Для устранения поверхностных дефектов и защиты конструкций из ПКМ радиотехнического назначения от эррозионного воздействия, влаги и внешних воздействующих факторов окружающей среды в составе системы применяется шпатлевка ВШ-20.

Известные сейчас материалы для защиты обтекателей рекомендуются, в основном, для формирования покрытий горячего режима отверждения. Вышеуказанная система покрытий холодной сушки, обладает высокой эррозионной стойкостью, ремонтпригодна.

Современные конструкции год от года становятся все более сложными и многофункциональными, требуют применения металлических и полимерных композиционных материалов, возникает много соединений разнородных материалов. Поэтому защита конструкций от коррозии, старения и биоповреждений является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем.

Для защиты от коррозии крепежных соединений (титановых, алюминиевых, стальных), в том числе в воздушных отсеках и топливных кессон-баках, контактных пар комбинированных конструкций, например, композиционных материалов на основе углепластика и металлической подложки, разработаны эластичный полимерный антикоррозионный состав ВЗП-1 и паста ВП-1.

Таблица 2 - Основные свойства ВЗП-1 и ВП-1

	ВП-1	ВЗП-1
Содержание токсичных хроматных пигментов, %	100	50
Адгезия к Д16АТ Ан.Окс.нхр., стали 30ХГСА, ПКМ	1	1
Степень дисперсности, мкм	50	40
Коррозионная стойкость после испытаний в КСТ (распространение коррозии от надреза, мм)	После 2000 ч 0	После 3000 ч 0
Топливнонабухаемость, %	0,7	0,6
Влагопоглощение, %	2,6	1,9
Грибостойкость, балл	2	2

Состав ВЗП-1 отличается пониженным содержанием токсичных хроматных соединений и, при совместном применении с грунтовкой ВГ-37 обеспечивает надежную эксплуатацию АТ, в том числе, в экстремальных условиях климата Латинской Америки и Кубы.

#### Литература

1. Семенова Л.В., Каримова С.А., Полякова А.В. Современные комплексные системы защиты конструкций из металлических, полимерных композиционных материалов и их соединений //Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. №3. С. 1–9.

2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76–87.

3. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.

4. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315–327.

5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России. // Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.

6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV, №1. С. 96–102.

7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.

УДК 544.2;004.942.

## **Многоуровневое моделирование физических свойств полимеров и нанокompозитов при помощи пакета Multicomp**

Скоморохов А.С.<sup>1,2</sup>; Ахуков М.А.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;  
Ширабайкин Д.Б.<sup>1</sup>; Книжник А.А.<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н.;  
Рудяк В.Ю.<sup>3</sup>, к.ф.-м.н.; Комаров П.В.<sup>4</sup>, д.ф.-м.н.;  
Халатур П.Г.<sup>5</sup>, д.ф.-м.н.; Потапкин Б.В.<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н.

antonskomorokhov@gmail.com

<sup>1</sup>ООО «Кинтех Лаб»

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>4</sup>Тверской государственный университет

<sup>5</sup>Ulm University

### **Аннотация:**

Полимерные композиционные материалы с наноразмерным наполнителем имеют выдающиеся физические свойства, выходящие за рамки, справедливые для классических композитов. В настоящей работе представлены возможности программного пакета Multicomp, чье применение позволяет лучше понимать причины изменения свойств нанокompозитов и разрабатывать стратегии получения наиболее продвинутых материалов, что может существенно ускорить и удешевить исследовательскую деятельность.

### **Ключевые слова:**

полимерные нанокompозиционные материалы, Многоуровневое моделирование, Молекулярная динамика, Диссипативная динамика частиц, Метод конечных элементов

## **Введение**

Полимерные нанокомпозиты (ПНК) проявляют выдающиеся механические, газобарьерные свойства, негорючесть, а также высокую химическую и температурную стабильность, что важно для материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, включая авиационную отрасль [1]. Уже сейчас на практике используются материалы с наноразмерными наполнителями, обсуждение свойств и применения таких наполнителей в композиционных материалах регулярно ведется в том числе на конференциях в ВИАМ на протяжении последних лет [2–4]. При этом теоретическое описание ПНК неполно и на пути своего развития встречает существенные сложности, из-за чего дальнейшее улучшение свойств материалов, находящих практическое применение, затруднено [5]. В последнее время в области исследования свойств ПНК существенно растет популярность компьютерного моделирования. Наиболее продвинутый подход включает многоуровневое рассмотрение физических систем, который является сложной задачей, поскольку проведение процедур, устанавливающих связь между результатами моделирования на различных уровнях рассмотрения требует специальных подходов [6].

Multicomp представляет собой программный пакет, в котором реализована возможность проведения моделирования на трех уровнях, включающих микро-, мезо- и макроуровень, а также имеется набор модулей для передачи результатов между различными уровнями моделирования с целью построения многоуровневых процедур. На каждом из этих уровней используются различные теоретические подходы к описанию материалов, позволяющие проводить исследования разных свойств на различных пространственных и временных масштабах. Благодаря интеграции в одном программном пакете, реализована возможность построения автоматизированных процедур многоуровневых расчетов, что представляет сложность при использовании различных программ для разных расчетов. В

Multicomr вся вычислительная процедура строится за счет выбора требуемых модулей и построения из них автоматизированной процедуры, представленной в наглядном графическом виде.

## **Многоуровневое моделирование физических свойств полимерных нанокомпозитов**

### **Микроуровень**

Моделирование на микроуровне представляет собой вычисления на атомистическом масштабе с использованием методов молекулярной динамики и молекулярной статики (метод сопряженных градиентов). Рассматриваемая физическая система представляет собой набор атомов, между которыми действуют силы (учитывается вклад в энергию со стороны связей и углов, а также электростатические и вандерваальсовы взаимодействия), описываемые при помощи параметризаций, развитых для разных типов материалов. В пакет Multicomr интегрированы различные силовые поля, среди которых есть подходящие для описания органических систем (CVFF [7], PCFF [8]), конденсированной фазы (COMPASS [9]), а также специального класса наполнителей на основе слоистых силикатов (ClayFF [10]). Расчеты на атомистическом (также как и мезоскопическом) уровне проводятся с помощью программы LAMMPS [11], чей автоматизированный запуск встроен в интерфейс Multicomr.

При практическом проведении атомистического моделирования существенную сложность может представлять построение начальной структуры. В Multicomr реализованы три различных гибких конструктора: конструктор сшитых полимерных матриц и композитов на их основе, конструктор на основе смешивания исходных структур и конструктор слоистых структур. Эти конструкторы просты в использовании, и благодаря такому набору возможно быстрое построение широкого набора физических структур с разными полимерными матрицами (в т.ч. комплексного состава или сшитыми, с добавлением модификаторов) и большим количеством

наполнителей, включая углеродные структуры, нанотрубки (одностенные и многостенные) и слоистые силикаты (примеры структур показаны на рис. 1).

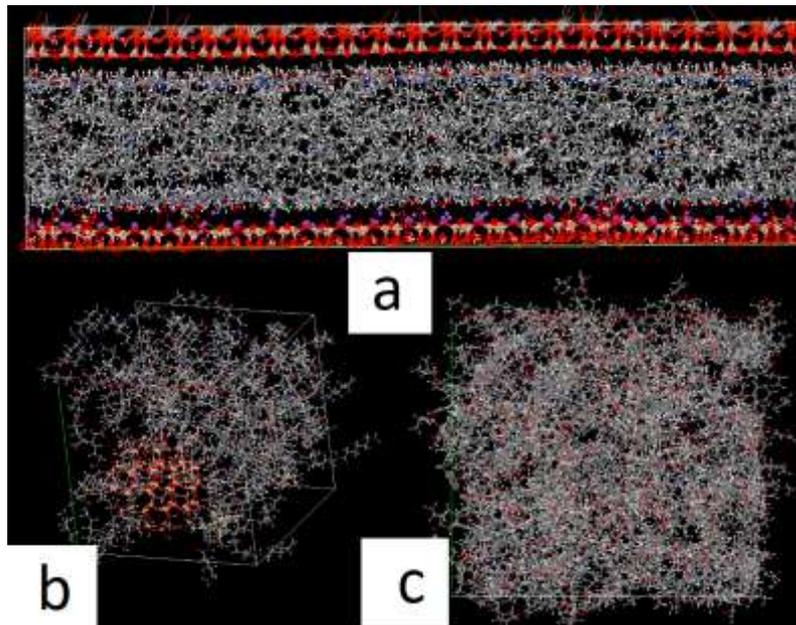


Рис. 1 – Результаты работы конструкторов: а – слоистых структур; б – на основе смешивания; с – сшитых матриц

Другой существенной сложностью при проведении атомистического моделирования является параметризация структуры, что особенно сильно проявляется при рассмотрении систем, типизированных различными наборами потенциалов. Такая ситуация является типичной для рассмотрения ПНК с неорганическими наполнителями: в литературе регулярно описываются расчеты с привлечением нескольких параметризаций [12]. Благодаря тому, что Multicompr имеет возможность независимой параметризации отдельных частей композита с дальнейшим их совмещением и проведением расчета с рассмотрением композита, состоящего из структур, описываемых разными силовыми полями, эта проблема не представляет практической трудности.

Свойства, изучение которых на атомистическом уровне реализовано в пакете Multicompr – структурные (включая радиальную функцию распределения, рентгеновскую дифракцию, электронную дифракцию, анализ пористости), механические (построение полного тензора упругих

постоянных на основе одноосных растяжений как для атомистической согласно методике из литературы [13], так и для макроскопической структур), диффузионные, а также коэффициенты вязкости и теплопроводности.

Поскольку основной причиной того, что наноразмерный наполнитель действует в ПНК более эффективным образом по сравнению с наполнителем в традиционных композитах, является большая объемная доля области взаимодействия матрицы и наполнителя [14], вопрос взаимодействия фаз представляет ключевой интерес, и именно на атомистическом уровне исследование переходного модифицированного слоя между матрицей и наполнителем возможно проводить наиболее подробно [13].

Важность расчета механических свойств нанокomпозиционных систем показана нами ранее на примере исследования матрицы из полиамида-6, наполненной органомодифицированным монтмориллонитом. При помощи молекулярной динамики было показано, что происходит модификация полимерной матрицы вблизи взаимодействия с наполнителем [15], из-за чего механические свойства переходного слоя вблизи наполнителя более чем вдвое отличаются от свойств матричного полимера. Это связано с наличием преимущественной ориентации полимерных цепочек, возникающих в результате взаимодействия с жесткой поверхностью наполнителя, а также существенным снижением подвижности полимерной фазы в переходном слое, что является следствием сильного электростатического взаимодействия между заряженной поверхностью наполнителя и органическим модификатором, несущим заряд противоположного знака.

Другой традиционной областью применения атомистического моделирования является рассмотрение сшитых полимерных матриц. Сшитые полимерные матрицы различаются по механическим свойствам в зависимости от степени сшивки: в литературе приводятся результаты, говорящие об изменении модуля Юнга полимерной матрицы, достигающем

сотен процентов [16]. Вследствие потребности в высокой точности рассмотрения явления оно представляет интерес для исследования на атомистическом уровне. При помощи Multicomr такие расчеты возможно проводить в автоматизированном виде для разных полимерных систем. Для эпоксидной матрицы, полученной на основе реакции полимеризации мономеров, модуль Юнга составил 2.1 ГПа для минимального количества сшивок, и 3.0 ГПа при максимальном количестве сшивок. Также наблюдалось сопутствующее увеличение теплопроводности на 10% с увеличением количества сшивок в матрице.

Полимерные матрицы имеют модуль упругости до 4 ГПа, в то время как наполнители (слоистые силикаты, графен или нанотрубки) могут иметь модуль упругости до сотен ГПа или единиц ТПа. При получении композита на основе таких наполнителей модуль упругости, согласно предсказаниям классических моделей, будет превышать модуль упругости матрицы в разы [4] при больших концентрациях наполнителя. На практике в ПНК часто наблюдаются отклонения от предсказаний моделей как в одну, так и в другую сторону, главной причиной чего может являться недостаточно детальное рассмотрение характера взаимодействия матрицы и наполнителя, например, вследствие функционализации последнего, приводящей к существенному усилению связи между матрицей и наполнителем [17]. Следует отметить, что микроскопический характер явления не позволяет проводить рассмотрение модельных систем реалистичных ПНК на одном уровне моделирования в силу ограниченности вычислительных ресурсов. Вследствие сильной анизотропии наноразмерных наполнителей (нанотрубки и слоистые наполнители могут иметь аспектное отношение порядка 1000) репрезентативный объем становится слишком большим. Главной возможностью преодоления вычислительных трудностей является использование многоуровневых процедур моделирования, в ходе которых

детальность модели снижается с увеличением масштаба рассматриваемых явлений.

### **Мезоскопический уровень**

На мезоскопическом уровне используется метод диссипативной динамики частиц [18]. Физическая структура рассматривается как совокупность бидов, каждый из которых ассоциируется с группой нескольких атомов. Благодаря такому огрублению и использованию большего по сравнению с молекулярной динамикой шага интегрирования по времени становится возможным моделирование процессов, происходящих на существенно больших временных и пространственных масштабах по сравнению с атомистическим рассмотрением. При этом, сохраняется возможность исследования динамического изменения структуры.

В пакете Multicompr реализовано построение различных форм наполнителя, на основании которого создается структура композиционного материала (частица наполнителя может иметь форму нанотрубки или структуры на основе обобщенного эллипсоида), а также задание различных параметров взаимодействия фаз (в т.ч. возможно моделирование функционализированных частиц, что приводит к сильному изменению их распределения в полимерной матрице по сравнению с нефункционализированными).

При помощи моделирования на мезоуровне проводится изучение конфигурации наполнителя в полимерных матрицах как следствие разных параметров взаимодействия фаз [19]. Вследствие сильной анизотропии, свойственной для многих наноразмерных наполнителей, размер системы для моделирования диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице при помощи молекулярной динамики оказывается слишком большим для получения результатов в ограниченные временные сроки.

Также существуют теоретические работы, в которых развита методика для рассмотрения диблок-сополимерных систем, в которых различные блоки

имеют попарно разные параметры взаимодействия друг с другом [20]. Различия в составе диблок-сополимеров приводят к получению различающихся фазовых картин: при равных долях обоих бидов в системе наблюдается слоистая структура, при различии долей фазовая картина получается менее упорядоченной. Проведенные нами расчеты подтверждают такое распределение фаз: на рис. 2 показаны упорядоченная слоистая структура, соответствующая равным долям блоков в диблок-сополимере, и неупорядоченная.

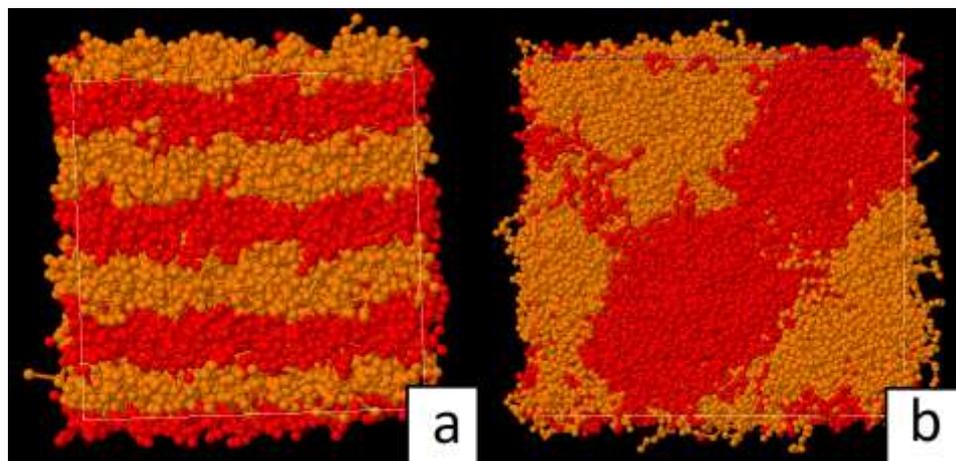


Рис. 2 – Фазовая структура диблок-сополимера, полученная в результате мезоскопического моделирования: а – слоистая; б – неупорядоченная

### Макроуровень

Для проведения расчетов на макроуровне используется метод конечных элементов. Построение модели базируется на результате мезоскопического моделирования, после чего при помощи метода шагающих кубов (англ. *marching cubes*) [21] производится построение адаптивной сетки для метода конечных элементов. Решение уравнений на сетке ведется при помощи библиотеки *libmesh* [22].

Основным предназначением моделирования на макроуровне является получение эффективных свойств материалов. В частности, влияние распределения наполнителя, являющееся результатом мезоуровневого моделирования, на макроскопические свойства материалов, измеримые в экспериментах, вычисляется на макроскопическом уровне. При этом,

входные данные (модули упругости различных фаз системы) могут быть получены на предыдущих этапах моделирования (в частности, это справедливо для наноразмерных наполнителей, чьи свойства не могут быть измерены экспериментально).

В литературе широко обсуждается вопрос зависимости механических свойств ПНК, наполненных частицами с сильной анизотропией от степени распределения наполнителя. Широко признается, что агрегация наполнителя приводит к наименьшему изменению механических свойств матрицы, при этом количественных результатов представлено мало. Проведение мезомоделирования для предсказания агрегации с последующим получением эффективных механических свойств на макроскопическом уровне является распространенной практикой.

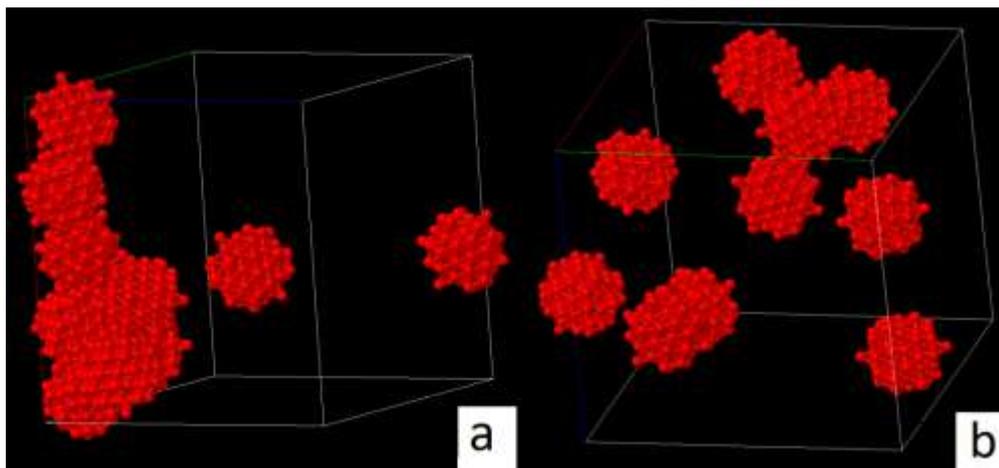


Рис. 3 – Различия в распределении частиц наполнителя в полимерной матрице в результате мезомоделирования: а – перколяция; б – равномерное распределение

На рис. 2 представлены различные распределения сферических частиц наполнителя, полученные при задании разных параметров взаимодействия частиц. Когда действует притяжение между частицами наполнителя, они могут образовывать протяженные структуры в полимерной матрице, что приводит к перколяции. В случае, когда частицы отталкиваются друг от друга, они распределяются равномерно. Перколяция приводит к анизотропии модуля Юнга в нанокомпозите: при использовании структур,

представленных на рис. 2, для вычисления модуля Юнга на макроскопическом уровне при модуле упругости матрицы 1 ГПа и модуле упругости наполнителя 200 ГПа в случае перколяции получено, что модуль Юнга в направлении перколяции составил 30 ГПа, а в перпендикулярных направлениях – 13 ГПа и 15 ГПа. Для структуры с равномерным распределением частиц наполнителя такая анизотропия не наблюдается, и значения модуля упругости находятся в диапазоне 14–18 ГПа для такого же объемного содержания наполнителя (для данных структур оно составило 8%).

При помощи диссипативной динамики частиц можно рассматривать также распределение наполнителя более сложных форм, в частности, изучать интеркалированные и эксфолиированные композиты на основе слоистых силикатов, включая монтмориллонит.

### **Заключение**

В работе описаны теоретические подходы, разработанные для описания механических, газодиффузионных и других свойств полимерных нанокомпозитов, а также показана реализация их работы в программном пакете Multicomp для расчетов свойств физических систем. Атомистическое моделирование позволяет детально исследовать взаимодействие матрицы и наполнителя в ПКМ, а также рассматривать сложные полимерные смеси на микроуровне. Получено изменение механических свойств эпоксидной матрицы более чем на 30% в результате разности степени сшивки. Моделирование на мезоуровне позволяет исследовать распределение наполнителя в полимерной матрице. В ходе рассмотрения диблок-сополимера получены разные по симметрии фазовые картины для разных по составу структур. Расчеты на макроуровне приводят к получению эффективных свойств материалов. Показано, что разное распределение наполнителя приводит к анизотропии и различию в модуле упругости до

двукратного. В результате теоретического исследования при помощи Multicomp возможно развить лучшее понимание наблюдаемых экспериментально процессов, что может быть полезно для получения новых материалов с улучшенными свойствами.

#### Литература

1. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials //Materials science and engineering: R: Reports. 2000. Т. 28. №. 1-2. С. 1–63.

2. Гуняева А.Г., Гуляев И.Н., Комарова О.А. Молниезащитные покрытия на основе углеродных наполнителей для ПКМ нового поколения // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. 2017. С. 45–55.

3. Егоров А. С. и др. Новые полиимидные материалы и композиты на их основе // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. 2018. С. 113–122.

4. Крестинин А.В. О перспективных применениях углеродных нанотрубок в конструкционных полимерах ОСНОВЕ //Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. 2019. С. 66–83.

5. Odegard G.M. et al. Constitutive modeling of nanotube–reinforced polymer composites //Composites science and technology. 2003. Т. 63. №. 11. С. 1671–1687.

6. Li C., Chou T.W. Multiscale modeling of carbon nanotube reinforced polymer composites //Journal of nanoscience and nanotechnology. 2003. Т. 3. №. 5. С. 423–430.

7. Dauber-Osguthorpe P. et al. Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor

system // *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*. 1988. Т. 4. №. 1. С. 31–47.

8. Sun H. et al. An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates // *Journal of the American Chemical Society*. 1994. Т. 116. №. 7. С. 2978–2987.

9. Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Т. 102. №. 38. С. 7338–7364.

10. Cygan R.T., Liang J.J., Kalinichev A.G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. Т. 108. №. 4. С. 1255–1266.

11. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of computational physics*. 1995. Т. 117. №. 1. С. 1–19.

12. Anderson R.L. et al. Determining materials properties of natural composites using molecular simulation // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Т. 19. №. 39. С. 7251–7262.

13. Suter J.L. et al. Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Т. 111. №. 23. С. 8248–8259.

14. Zaman I. et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength // *Polymer*. 2011. Т. 52. №. 7. С. 1603–1611.

15. Skomorokhov A. S., Knizhnik A. A., Potapkin B. V. Molecular Dynamics Study of Ternary Montmorillonite–MT2EtOH–Polyamide-6 Nanocomposite: Structural, Dynamical, and Mechanical Properties of the Interfacial Region // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019. Т. 123. №. 12. С. 2710–2718.

16. Li C., Strachan A. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA // *Polymer*. 2011. Т. 52. №. 13. С. 2920–2928.

17. Khare K. S., Khabaz F., Khare R. Effect of carbon nanotube functionalization on mechanical and thermal properties of cross-linked epoxy-carbon nanotube nanocomposites: role of strengthening the interfacial interactions // ACS applied materials & interfaces. 2014. Т. 6. №. 9. С. 6098–6110.

18. Hoogerbrugge P.J., Koelman J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics //EPL (Europhysics Letters). 1992. Т. 19. №. 3. С. 155.

19. Elliott J. A., Windle A. H. A dissipative particle dynamics method for modeling the geometrical packing of filler particles in polymer composites //The Journal of Chemical Physics. 2000. Т. 113. №. 22. С. 10367–10376.

20. Groot R. D., Madden T. J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation //The Journal of chemical physics. 1998. Т. 108. №. 20. С. 8713–8724.

21. Lorensen W. E., Cline H. E. Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm // ACM siggraph computer graphics. 1987. Т. 21. №. 4. С. 163–169.

22. Kirk B. S. et al. libMesh: a C++ library for parallel adaptive mesh refinement/coarsening simulations //Engineering with Computers. 2006. Т. 22. №. 3-4. С. 237–254.

УДК 678

**Разработка композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести и требований к механическим характеристикам ПКМ с учетом области применения**

Старков А.И.<sup>1</sup>; Куцевич К.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Тюменева Т.Ю.<sup>1</sup>;

Комаров В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» (Самарский университет)», г. Самара*

***Аннотация:***

*Затронуты важные проблемы, связанные со снижением веса изделий из ПКМ и повышением их огнестойкости и пожаробезопасности. Показаны основные преимущества полимерных композиционных материалов на основе клеевого связующего пониженной горючести. В статье содержатся сведения об особенностях технологического процесса изготовления конструкций панелей пола самолета из полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Приведены данные о физико-механических свойствах образцов трёхслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков.*

***Ключевые слова:***

*пониженная горючесть, клеевое связующее, угле-, стеклонаполнители, клеевые препреги, композиционные материалы, прочностные характеристики, сотовая конструкция*

В перспективных направлениях развития науки и техники в XXI веке важную роль занимает отрасль композиционных материалов. Тенденция по увеличению применения в современном самолетостроении материалов из ПКМ взамен традиционным металлам и сплавам обуславливается уникальными свойствами ПКМ: высокие упруго-прочностные характеристики в сочетании с низкой плотностью, неподверженность коррозии, широкие возможности переработки, высокие диэлектрические свойства, а также экономическая и весовая эффективность конечного изделия.

Вместе с тем, одной из важных задач является снижение веса изделия из ПКМ, которое достигается за счет исключения отдельного адгезионного слоя. Эта задача успешно реализуется за счет ранее разработанных в ФГУП «ВИАМ» композиционных материалов клеевых марок КМКС и КМКУ, которые нашли широкое применение в конструкции изделий авиационной техники. Отличительной особенностью препрегов на основе клеевых связующих по сравнению с препрегами на основе других расплавных и растворных связующих является возможность изготовить сложные слоистые сотовые конструкции из ПКМ за одну технологическую операцию и, как следствие, значительно снизить трудоемкость работ. Однако, существенным недостатком данных материалов является их низкая пожаробезопасность и токсичность, что исключает возможность их применения в интерьере самолета в связи с замкнутостью пространства. В связи с постоянным ужесточением требований к пожаробезопасности, важной задачей остается повышение огнестойкости изделий из ПКМ.

Трудности при создании пожаробезопасных ПКМ заключаются не только в различных требованиях к материалу в зависимости от области применения, но и в наличии разнообразных показателей огнестойкости и пожаробезопасности. При этом в условиях развития отечественного рынка ПКМ важно создавать материал с учетом использования компонентов

внутрирыночного производства сохранив независимость от западных производителей.

В ФГУП «ВИАМ» ведется создание нового класса полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести по уровню свойств, не уступающих мировым аналогам (материалы фирмы Hexcel (США)).

Был определен технический уровень и тенденции развития в области композиционных материалов клеевых (далее – КМК) пониженной горючести для интегральных и сотовых конструкций.

В процессе тематического поиска было изучено более 1000 охранных документов на изобретения, относящиеся к исследуемому объекту. Предварительный анализ проводился по каждой стране отдельно с целью оценки значимости изобретений и выявления фирм-разработчиков. Было выявлено, что лидером среди стран занимающихся данной проблематикой, является Российская Федерация (рис.1)

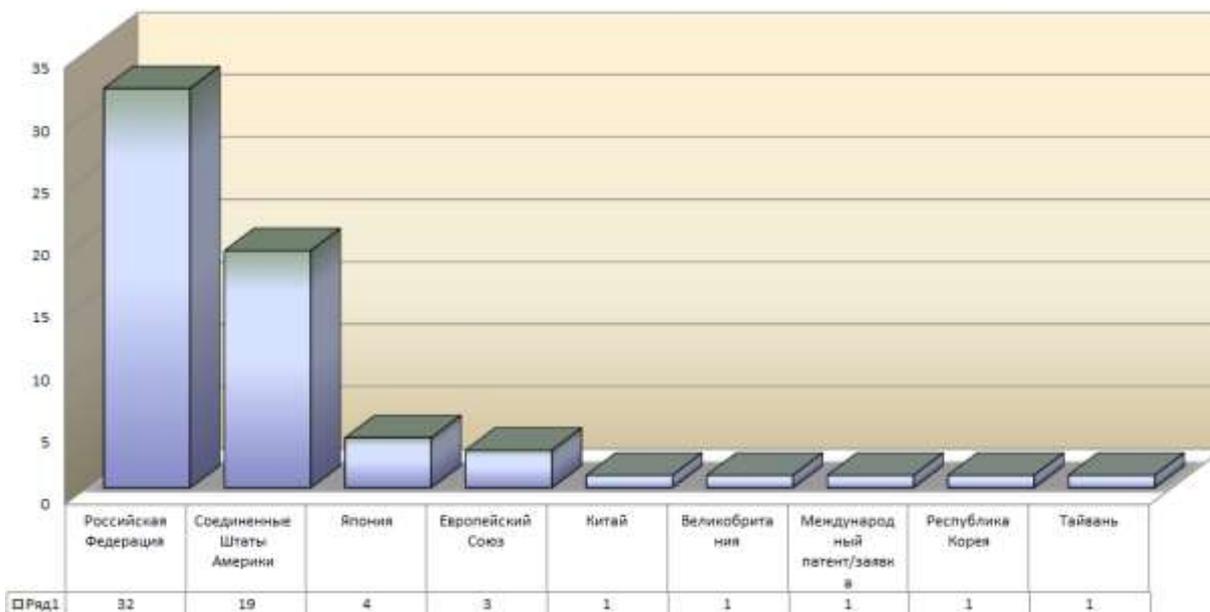


Рис.1 – Общее количество охранных документов по странам выдачи

Установлены следующие тенденции развития объекта исследования:

- снижение горючести ПКМ для интегральных и сотовых конструкций за счет применения синергетических пламезамедляющих систем в составе полимерных связующих и негорючих наполнителей;

- улучшение технологических свойств за счет возможности изготовления за одну технологическую операцию сложных слоистых сотовых конструкций из ПКМ;

- повышение экологической безопасности за счет использования расплавных связующих, что уменьшит количество выбросов вредных веществ в атмосферу;

- повышение огнестойкости при сохранении механических характеристик за счет применения бромированных эпоксидных смол вместо антипиренов.

При разработке ПКМ на основе клеевых препрегов пониженной горючести в качестве матрицы было выбрано клеевое связующее марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С. При этом в качестве наполнителя для КМК рассматривались стеклоткани Т-60(ВМП) и Т-10, и углеродные ткани Ст-11088, УОЛ-300Р а также высокопрочный углеродный жгутовой наполнитель марки SYT49(S)-12К. По результатам исследования комплекса свойств ПКМ были выбраны образцы КМК на основе высокопрочного углеродного жгутового наполнителя марки SYT49(S)-12К и стеклоткани Т-60(ВМП) со средними значениями при растяжении >1400 МПа и >1300 МПа соответственно.

Разработаны составы препрегов для изготовления КМК и получен патент на изобретение № 2676634 от 09.01.2019 г.

Подобные ПКМ могут быть применены для изготовления деталей и агрегатов монолитной и сотовой конструкции как в салоне самолета (панели пола), так и для агрегатов наружного контура, что обеспечит снижение пожароопасности изделия.

Требования к конструкциям со стороны потребителей композиционных материалов формулируются довольно просто: конструкция должна иметь необходимую прочность и жёсткость при минимуме массы. Причем, типовые конструкции, такие как трёхслойные композитные панели должны быть конкурентоспособны по сравнению с зарубежными аналогами. Требования к панелям пола самолёта в салоне формулируется так: масса квадратного метра должна быть меньше 3 кг при заданной нормированной нагрузке. Для того, чтобы это лаконичное требование превратить в требование к механическим характеристикам композита, необходима разработка научно-обоснованных методов.

В виду отсутствия опыта в разработке технических требований к композиционным клеевым материалам применительно к конструкции трехслойных сотовых панелей пола (расчет и выбор критериев прочности конструкции сотовых панелей пола) к данной работе был привлечен соисполнитель – «Самарский университет».

По результатам проведенных исследований организацией-соисполнителем были разработаны математические модели типовых конструкций трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из композиционного материала клеевого на основе связующего марки ВСК-14-6 для четырех зон (проход пассажирского салона, багажно-грузовой отсек, под креслами пассажирского салона, входов/выходов пассажирского салона).

Разработаны технические требования к композиционным клеевым материалам для трехслойных сотовых панелей пола с целью снижения их весовых характеристик.

Вместе с тем, были исследованы технологические режимы и разработана нормативно-техническая документация на изготовление препрегов на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С и стекло-, угленаполнителей для КМК.

В соответствии с разработанными технологическими инструкциями на автоматизированной установке Coatema BL-2800 изготовлены опытные партии клеевых препрегов на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 и стекло-, угленаполнителей с присвоением следующей маркировки КМКУ-6.80.SYT49(S) и КМКС-6.80.T60(ВМП).

Из опытных партий клеевых препрегов автоклавным методом формования изготовлены плиты и образцы углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68.

Исследования показали, что прочность при растяжении при 20 °С для углепластика ВКУ-59 на основе клеевого препрега КМКУ-6.80.SYT49(S) составила >1400 МПа, для стеклопластика ВПС-68 на основе клеевого препрега КМКС-6.80.T60(ВМП) - >1300 МПа, при этом сохранение прочности образцов ПКМ при температуре испытания 80 °С составило 90%.

Для определения жизнеспособности разработанных КМК были проведены повторные испытания на определение прочностных характеристик после хранения препрегов в течение 3 месяцев при температуре от +8 °С до +25 °С, которые показали сохранение свойств в пределах 97%. При этом необходимо отметить, что жизнеспособность зарубежных аналогов (например фирмы Нехсел (США)) при тех же условиях хранения составляет не более 1 месяца.

Для обеспечения поставки материалов были разработаны технические условия на клеевые угле- и стеклопрепреги:

– ТУ 1-595-11-1775-2018 «Препрег клеевой марки КМКУ-6.80.SYT49(S) углепластика марки ВКУ-59»,

– ТУ 1-595-11-1776-2018 «Препрег клеевой марки КМКС-6.80.T60(ВМП) стеклопластика марки ВПС-68».

Технические условия на клеевые препреги регламентируют показатели качества, представленные в таблице 1.

Таблица 1 - Технические требования к клеевым препрегам

Наименование показателя	Марка материала			
	КМКУ-6.80. SYT49(S).45	КМКС-6.80. T60(ВМП).37	КМКУ-6.80. SYT49(S).65	КМКС-6.80. T60(ВМП).55
1. Содержание клеевого связующего в препреге, %	35–45	37–45	55–65	55–65
2. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ или Д19АТ при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	-	-	20,0	20,0
3. Предел прочности при равномерном отрыве обшивки от сот из фольги АМг2Н ячейка 2,5 мм, при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	-	-	3,9	3,9
4. Предел прочности при растяжении при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	1400	1300	-	-
5. Предел прочности при сжатии при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	900	550	-	-

Разработана программа по общей квалификации (паспортизации) полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести и исследованы следующие свойства образцов углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 со схемой армирования [0°]n: прочность, модуль упругости и относительное удлинение растяжении, прочность и модуль упругости при сжатии, прочность и модуль упругости при статическом изгибе, кажущийся предел прочности при межслоевом сдвиге. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Механические свойства углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 со схемой армирования  $[0]_n$  при температуре испытаний 20 и 80 °С

Наименование характеристики, НД	Марка материала			
	ВКУ-59		ВПС-68	
	Температура испытаний, °С			
	20	80	20	80
Прочность при растяжении, $\sigma_B$ , МПа, ГОСТ Р 56785-2015	2550	2385	1430	1275
Модуль упругости при растяжении, $E$ , ГПа, по ГОСТ Р 56785-2015	125	126	46	45
Относительное удлинение при растяжении, $\delta$ , %, по ГОСТ Р 56785-2015	2,0	1,9	3,1	2,8
Предел прочности при сжатии, $\sigma^c_B$ , МПа, по ГОСТ 33519-2015	1050	850	770	635
Модуль упругости при сжатии, $E^c$ , МПа, по ГОСТ 33519-2015	128	124	58	54
Прочность при изгибе, $\sigma^II_B$ , МПа, по ГОСТ 56810-2015	1380	910	1345	760
Модуль упругости при поперечном изгибе, $E^II_{и}$ , ГПа, по ГОСТ 56810-2015	123	106	53	51
Прочность при межслоевом сдвиге, $\tau_n$ , МПа по ГОСТ 32659-2014	49	47	77	49

Проведены испытания образцов углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) на горючесть и по АП-25 Приложение F Часть V п. 853(d) на дымообразование согласно программе паспортизации (таблицы 3, 4).

Таблица 3 - Результаты испытаний на горючесть углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68

Наименование материала	Толщина образца, мм	Классификация
Углепластик ВКУ-59	1,11	отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I
	2,10	
	3,99	
Стеклопластик ВПС-68	1,23	отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I
	2,28	
	4,18	

Установлено, что образцы углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по горючести отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а).

Таблица 4 - Результаты испытаний на дымообразование углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68

Наименование материала	Толщина образца, мм	Режим испытания	Д max	Классификация
Углепластик ВКУ-59	1,10 2,07 4,39	Горение	344	V сильнодымящий
			405	
			655	
	Пиролиз	319		
		303		
		445		
Стеклопластик ВПС-68	1,18 2,22 4,20	Горение	451	V сильнодымящий
			639	
			818	
	Пиролиз	345		
		473		
		639		

Установлено, что образцы углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по дымообразованию относятся к классу V – сильнодымящие.

Исследованы технологические режимы (варьировались давление, температура и время формования) изготовления методами автоклавного и прямого прессового формования интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых препрегов на основе связующего марки ВСК-14-6: углепрепрега КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе наполнителя – углеродного жгута SYT49(S) и стеклопрепрега КМКС-6.80.T60(ВМП) на основе наполнителя - стеклоткани Т-60(ВМП).

Температура формования конструкций панелей пола определялась по диапазону температур переработки клеевого связующего ВСК-14-6. Давление и время выдержки, необходимые для образования галтелей в сотовом наполнителе и для качественного совмещения обшивок с наполнителем, определяли по результатам значений равномерного отрыва обшивки конструкций панелей пола от полимерных сот марки ПСП-1.

По результатам исследований для изготовления за один технологический цикл интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопрепрегов на основе клеевого связующего марки ВСК-14-6 выбран многоступенчатый технологический режим с конечной температурой формования 140 °С.

По полученным данным разработана технология изготовления за один технологический цикл интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых препрегов (КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе наполнителя – углеродного жгута SYT49(S) и КМКС-6.80.T60(ВМП) на основе наполнителя – стеклоткани Т-60(ВМП)), работоспособных в интервале температур от минус 60 до плюс 80 °С. На разработанную технологию выпущена ТР.

Таблица 5 - Основные свойства образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола (средние значения)

Свойства	Трехслойная сотовая конструкция с обшивками из углепластика марки ВКУ-59		Трехслойная сотовая конструкция с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68	
	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 96 кг/ м <sup>3</sup>	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 144 кг/м <sup>3</sup>	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 96 кг/ м <sup>3</sup>	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 144 кг/ м <sup>3</sup>
Разрушающая нагрузка при 4-х точечном изгибе при 20 °С, Н (ГОСТ Р 56791)	2775	2435	1340	1585
Разрушающая нагрузка при 3-х точечном изгибе при 20 °С, Н (ГОСТ Р 56798)	3780	3830	3590	4680
Прочность при сжатии трехслойной сотовой панели при 20 °С, МПа (ГОСТ Р 56816)	5,7	13,5	6,8	14,1
Усилие отслаивания обшивки от сотового заполнителя при 20 °С, Н/76 мм (ГОСТ Р 56792)	450	121	411	365

По разработанной ТР на оборудовании УНТЦ ФГУП «ВИАМ» изготовлены образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола и исследованы их свойства.

Прочность при сжатии трехслойных сотовых панелей при 20 °С от 5,7 до 14,1 МПа обусловлена прочностью сотозаполнителя ПСП-1. Установлено, что усилие отслаивания обшивки от сотового заполнителя при 20 °С составило от 121 до 450 Н/76 мм. Характер разрушения – расслоение слоев обшивки говорит о том, что прочность клеевого соединения обшивки с сотозаполнителем выше межслоевой.

Организацией-соисполнителем «Самарский университет» разработана программа испытаний и исследован комплекс физико-механических свойств полученных образцов трёхслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков (прочность и модуль упругости при сжатии; прочность при четырехточечном изгибе, прочность при отслаивании обшивки от сотового заполнителя, прочность при сдвиге в плоскости слоев обшивки, прочность при четырехточечном изгибе при циклическом нагружении, прочность при отслаивании обшивки от сотового заполнителя при циклическом нагружении). Испытания проводились при температуре +20 °С, +80 °С, -60 °С и при +20 °С после циклического воздействия температур (по режиму: в течение 60 мин равномерный подъем температуры от +20 до +80 °С, выдержка при +80 °С в течение 180 мин, равномерное понижение температуры от +80 до -60 °С в течение 120 мин, выдержка при минус 60 °С в течение 180 мин, равномерный подъем температуры от -60 до +20 °С в течение 60 мин).

Установлено, что прочностные характеристики при температуре испытаний +20 °С образцов трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 удовлетворяют поставленным требованиям.

Исследования показали работоспособность обшивок из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 в интервале температур от минус 60 °С до плюс 80 °С и возможность их применения для изготовления трёхслойных сотовых панелей пола.

Определены параметры повреждаемости полученных образцов трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков при воздействии повторно-статического нагружения. Установлено, что трёхслойные сотовые панели пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 обладают пластичностью за счет образования микротрещин в связующем, и устойчивы к воздействию повторно-статического нагружения.

Сравнительная оценка трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 в сопоставлении с существующими панелями пола (изделий Ил-114, Ил-96, Ту-204, Ту-214) показала их высокую весовую эффективность (масса 1 м<sup>2</sup> панелей пола 2,5–3,6 кг вместо 2,6–5,6 кг) в совокупности с обеспечением требуемых характеристик.

#### Литература

1. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии, 2017. №5. С. 379–387. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.

2. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4. С. 51–55. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.

3. Валуева М.И., Гуляев И.Н., Сидорина А.И. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня. Обзор // Новости материаловедения.

Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 4. С. 77–87.  
URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 20.09.2018).

4. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии, 2012. №5. С. 231–242.

5. Дементьева Л.А., Серезенков А.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Клеи. Герметики. Технологии, 2012. №6. С. 19–24.

6. Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Серезенков А.А., Куцевич К.Е. Основные свойства и назначение ПКМ на основе клеевых препрегов // Тез. докл. XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: ОНПП «Технология», 2010. С. 11–12.

7. Дементьева Л.А., Серезенков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 19–21.

8. Препрег на основе клеевого связующего пониженной горючести и стеклопластик, углепластик на его основе: пат. № 2676634 Рос. Федерация; опубл. 09.01.2019 г.

9. Комаров В.А., Кишов Е.А., Чарквиани Р.В. Опыт проектирования и испытаний агрегата механизации крыла из углепластика // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2016. №5. С. 102–110.

УДК 678.072, 678.078

**Расплавные терморреактивные связующие и ПКМ на их основе,  
изготавливаемые безавтоклавным формованием**

Ткачук А.И., к.х.н.<sup>1</sup>; Донецкий К.И.<sup>1</sup>, к.х.н.;

Караваев Р.Ю.<sup>1</sup>; Терехов И.В.<sup>1</sup>, к.х.н.;

Долгова Е.В.<sup>1</sup>, к.х.н.; Ахмадиева К.Р.<sup>1</sup>

admin@viam.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*В настоящей работе рассмотрены технологические и эксплуатационные характеристики разработанных во ФГУП «ВИАМ» эпоксидных марки ВСЭ-20, ВСЭ-30, ВСЭ-33, бисмалеимидного марки ВСТ-57 и цианэфирных ВСТ-1210 и ВСТ-60 связующих перерабатываемых по безавтоклавным технологиям. Данные связующие позволяют получать композиционные материалы конструкционного назначения с различной рабочей температурой. В работе также приведены упруго-прочностные и теплостойкие свойства угле-, и стеклопластиков получаемых на их основе.*

**Ключевые слова:**

*безавтоклавное формование, эпоксидные, бисмалеимидные и цианэфирные связующие, вакуумная инфузия (VaRTM), пленочная технология (RFI), полимерные композиционные материалы*

## **Введение**

В мировой промышленности широко используются разнообразные технологии для переработки реактопластичных связующих в ПКМ, среди которых следует отметить такие основные методы переработки как [1–3]:

- автоклавное формование;
- контактное формование;
- намотка;
- безавтоклавные методы (RTM, VaRTM, RFI и др.).

Задачей, стоящей перед производителями композитных материалов, является разработка технологий производства с более низкими затратами, которые сделали бы композиты конкурентоспособными по отношению к легким сплавам металлов и маталлокомпозитам, тоже участвующим в борьбе за ведущую роль в производстве будущих самолетов [4–6]. Технологии автоклавного изготовления конструкционных изделий из ПКМ для аэрокосмической отрасли стала уже давно «золотым стандартом», однако, несмотря на совершенствование автоматизированных систем проектирования программ (САПР), лазерных технологий автоматизированной выкладки образцов ATL (Automated Tape Laying) позволяющим сократить технологические цикл на производстве и минимизировать трудозатраты, на смену длительное время доминирующим в технологии изготовления конструкционных ПКМ методам препрегово-автоклавного и горячего прессования препрегов, которые обеспечивали высокий уровень физико-механических свойств и низкую пористость получаемых пластиков, но характеризующихся повышенной энергоемкостью и стоимостью из-за использования дорогостоящих автоклава, оснастки и технологических материалов, пришли "прямые" более экономичные безавтоклавные процессы пропитки наполнителя. [7–8].

Все современные инжекционные и инфузионные технологии пропитки наполнителя под давлением и/или в вакууме за рубежом называют общим термином Liquid Composite Molding (LCM, жидкое формование композитов)

Основной целью безавтоклавных технологий заключается в достижении равномерного распределения полимерной матрицы между волокнами и пучками волокон. Движущая сила пропитки достигается обычно в результате разницы давлений, в случае метода RTM (пропитка под давлением) используется положительное рабочее давление, в то время как для метода VaRTM (вакуумной инфузии) давление ниже атмосферного.

В настоящее время существуют три основных технологии получения деталей из ПКМ таким способом:

- пропитка под давлением (Resin Transfer Molding – RTM);
- пропитка под вакуумом (Vacuum Infusion);
- пропитка плёночным связующим (Resin Film Infusion – RFI).

Потенциальными преимуществами, которыми обладает жидкостное формование по сравнению с традиционным способом получения препрега, являются: снижение отходов, уменьшение времени укладки, независимость от направления движения и вытяжки, и увеличение срока годности при хранении связующего. На практике жидкостное формование находит наибольшее применение в операциях, при которых формируются сложные и многокомпонентные крупногабаритные (например, в судостроении) композитные конструкции [9, 10].

ФГУП «ВИАМ» обладает многолетним опытом по созданию композиционных материалов конструкционного назначения, в институте разработана целая серия термореактивных связующих на основе эпоксидных, бисмалеимидных смол и циановых эфиров обладающих комплексом ценных свойств [13, 14]. Данные полимерные связующие марок ВСЭ-20, ВСЭ-30, ВСЭ-33, ВСТ-57, ВСТ-1210 и ВСТ-60 используются для изготовления угле- и стеклопластиков методами пропитки под давлением, инфузией и

препреговой технологией, а композиционные материалы на их основе обладают рабочей температурой вплоть до 250 °С [15–19].

В данной работе приводятся технологические и эксплуатационные характеристики связующих марки ВСЭ-20, ВСЭ-30, ВСЭ-33, ВСТ-57, ВСТ-1210 и ВСТ-60 производства ФГУП ВИАМ, и свойства стекло- и углепластиков на их основе.

### Результаты и обсуждение

Одним из перспективных методов изготовления крупногабаритных деталей большой толщины является технология RFI. Применение данной технологии позволяет получать материалы с минимальными значениями объемной пористости и нормированным объемным составом даже в условиях отсутствия высокого избыточного давления в технологическом пакете в процессе переработки. С этой целью во ФГУП «ВИАМ» было разработано однокомпонентное эпоксидное связующее марки ВСЭ-20 для переработки по безавтоклавной пленочной технологии. Переработка связующего ВСЭ-20 в ПКМ проводится при температуре 105 °С. Данное связующее характеризуется длительным сохранением вязкости интервале 0,5–0,7 Па·с при температуре переработки в ПКМ (рис. 1).

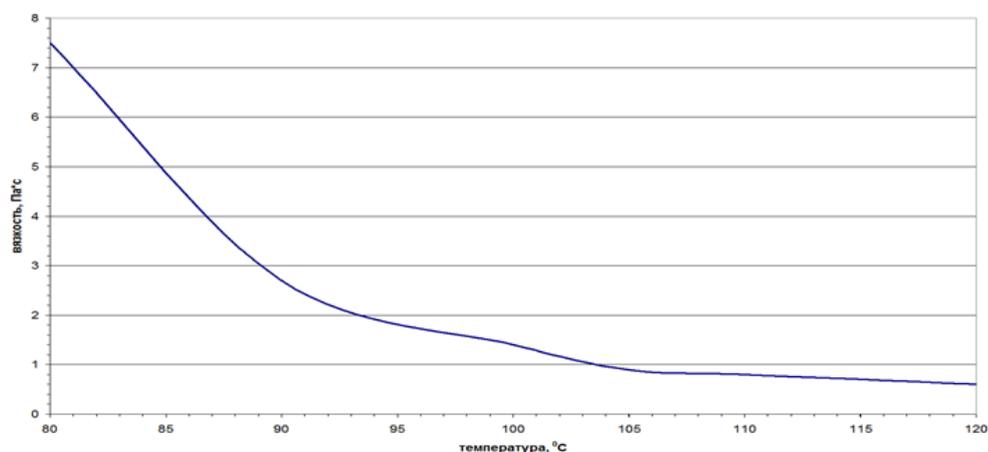


Рис. 1 – Зависимость вязкости эпоксидного связующего марки ВСЭ-20 от температуры 105 °С

Физико-химические и механические характеристики пленочного связующего ВСЭ-20 представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики связующего ВСЭ-20

Наименование показателя	Показатель
Время гелеобразования при температуре 145 °С, мин	38
Жизнеспособность препрега при 20 °С, сут	15
Температура доотверждения, °С	180 -3 ч
Температура стеклования, $T_{gdry}$ , °С	175
Температура стеклования полимерной матрицы после влагонасыщения, $T_{gwet}$ °С	132
Влагонасыщение отвержденного связующего, %	2,0
Прочность при растяжении, $\sigma_B$ , МПа при 20 °С	93
Удлинение при растяжении, $\varepsilon$ , % при 20 °С	2,6
Прочность при статическом изгибе, $\sigma_{II}$ , МПа при 20 °С	156

Используемая безавтоклавная пленочная технология при переработке связующего ВСЭ-20 дает возможность получения конструкционных деталей для ПКМ на различных волокнистых наполнителях с заданным объемным содержанием наполнителя в пластике.

Наряду с пленочной технологией во ФГУП «ВИАМ» разработана широкая номенклатура термореактивных связующих с различной типом полимерной матрицы на основе эпоксидных (ВСЭ-30, ВСЭ-33), бисмалеимидных (ВСТ-57) смол и циановых эфиров (ВСТ-1210, ВСТ-60) для изготовления ПКМ методами пропитки под давлением и вакуумной инфузии. Оптимально подобранные вязкости связующих и их технологическая жизнеспособность обеспечивают эффективную инъекцию связующего в форму в течение всего технологического цикла пропитки. Для выполнения этих требований вязкость связующего не превышает 0,5 Па·с. При этом связующие отверждаются в процессе формования ПКМ без саморазогрева, способного вызывать дефекты и деформацию изделия. При разработке связующих для безавтокавных методов формования применялись химически-активные разбавители, жидкие низковязкие отвердители и/или комбинации

олигомеров различной вязкости, которые и обеспечили требуемые технологические характеристики.

Для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения с рабочей температурой до 80 °С, в том числе и авиационного назначения, из полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии во «ФГУП ВИАМ» было разработано связующее марки ВСЭ-30, которое характеризуется сочетанием высоких показателей прочностных, термомеханических и технологических свойств [17]. Одним из основных плюсов связующего является энергоэффективный режим отверждения до 120°, в то время как формообразование происходит уже при температурах 15÷30 °С.

На рисунке 2 показан характер изменения кажущейся вязкости связующего ВСЭ-30 при изотермической выдержке при температуре 25 °С. Как видно из реологической кривой связующего, она имеет достаточно пологий характер и постепенно набирает вязкость, достигая значения выше 1 Па·с спустя ~ 1,5 часа после совмещения компонентов.

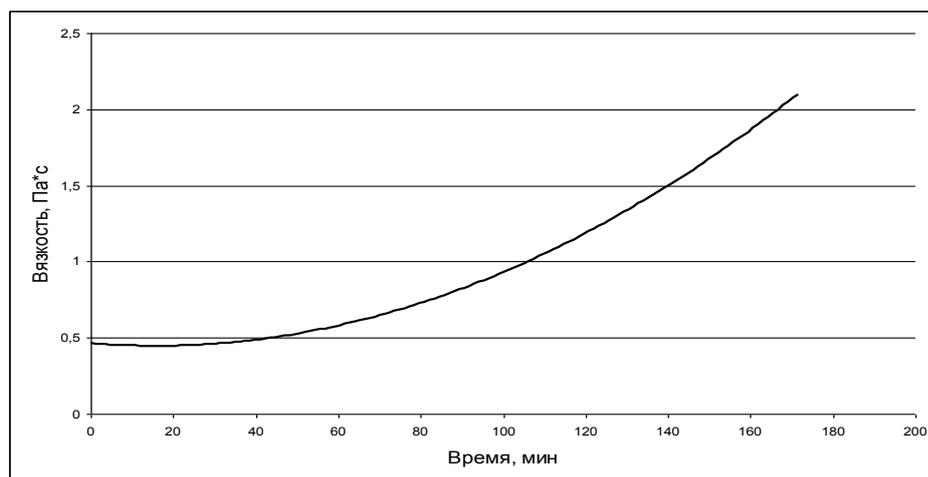


Рис. 2 – Зависимость вязкости эпоксидного связующего марки ВСЭ-30 от времени при изотермической выдержке при температуре 25 °С

Таблица 2 - Характеристики связующего ВСЭ-30

Наименование показателя	Значение
Свойства связующего	
Вязкость при 25 °С, Па·с	0,45
Время гелеобразования (при 60 °С), мин	45
Жизнеспособность (при 25 ±5) °С, мин	100
Температура доотверждения	120 °С - 4 ч.
Температура стеклования $T_{gdry}^{\circ C}$	115
Температура стеклования $T_{gwet}^{\circ C}$	103
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,12
Прочность при растяжении при температуре 20 °С, МПа	75
Относительное удлинение при растяжении при температуре 20 °С, %	2,9
Прочность при статическом изгибе при температуре 20 °С, МПа	145
Свойства углепластика	
Прочность при растяжении, МПа	535
Остаточная прочность после удара, МПа	265
Прочность при сжатии, МПа	390
Изгибающее напряжение, МПа	870
Пористость, %	0,6

Были проведены испытания по комплексу механических характеристик связующего ВСЭ-30. Как видно из таблицы 2 механические характеристики связующего находятся на высоком уровне для инфузионных связующих.

По инфузионной технологии были изготовлены образцы ПКМ на основе триаксиальной плетёной преформы и связующего марки ВСЭ-30 и исследованы их физико-механические и термомеханические свойства. Углепластик характеризуется повышенной остаточной прочностью после удара – 265 МПа и низкой пористостью, менее 0,6%, что позволяет изготавливать крупногабаритные бездефектные изделия.

Для получения изделий из ПКМ с рабочей температурой до 120 °С методом вакуумной инфузии во «ФГУП ВИАМ» было разработано связующее марки ВСЭ-33 со свойствами на уровне зарубежного аналога – расплавленного эпоксидного связующего PRISM (компания «Cytec», США) [18]. Свойства данного связующего представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристики связующего ВСЭ-33

Наименование показателя	Показатель
Время гелеобразования (при 145 °С), мин	168
Вязкость при 100 °С, Па·с	0,2
Время сохранения кажущейся вязкости связующего при 100 °С ниже 1 Па·с, минут	420
Температура доотверждения	180 °С -3ч.
Температура стеклования, $T_{g \text{ dry}}$ , °С	167
Температура стеклования, $T_{g \text{ wet}}$ , °С	150
Влагонасыщение отвержденного связующего, %	1,8
Плотность отвержденного связующего, г/см <sup>3</sup>	1,21
Прочность при статическом изгибе, МПа при 20 °С	145
Прочность при статическом изгибе, МПа при 120 °С	88

За рубежом достигнуты значительные успехи и в разработке высокотехнологичных эпоксидных связующих расплавно-го типа, предназначенных для экономически эффективных методов переработки по вакуумной инфузионной технологии фирм «Hexcel» (США), «Cytac» (США), «Hexion» (Германия) и др.

Для изготовления высоконагруженных конструкций с автоматизированным процессом выкладки наполнителя за рубежом широко применяется специальный полимерный состав – binder (биндер), существующий в виде высоковязкого при комнатной температуре полимерного расплава, который при повышенной температуре наносится тонким слоем (до 20% масс.) на волокнистый наполнитель, который в процессе формования изделия легко совмещается с инфузионным связующим. Использование подобного технологического приема облегчает процесс сборки пакета наполнителя и дает возможность получать изделия по инфузионным технологиям с повышенной точностью геометрических размеров и прочностными характеристиками [7].

Для обеспечения процесса изготовления преформы из углеволокна

(наполнителя необходимой формы для изготовления углепластика), был разработан полимерный биндер ВПБ-45 для соединения углеродного наполнителя в технологическом пакете и проведена оптимизация его количества в материале. Исследовано несколько способов нанесения полимерного биндера на углеволокно, в итоге был выбран способ порошкового наноса. С его использованием изготовлена широкая углеродная лента для автоматизированной выкладки. Свойства образцов углепластика имеют следующие средние значения:

- прочность при растяжении – 2810 МПа,
- модуль упругости при растяжении – 1855 ГПа,
- пористость – 0,83% (среднее значение),
- прочность при сдвиге – 94 МПа,
- прочность при сжатии – 1100 МПа,
- плотность – 1,53 кг/см<sup>3</sup>.

Таким образом, связующее ВСЭ-33 позволяет изготавливать детали из ПКМ конструкционного назначения с характеристиками не уступающими изделиям на основе импортного связующего PRISM производства компании «Cytac», кроме того в комплекте с углеродным армирующим наполнителем с нанесенным полимерным биндером марки ВПБ-45 может быть использовано для изготовления нагруженных изделий, в том числе конструкций крыла методом вакуумной инфузии.

Для изготовления по инъекционным технологиям размеростабильной полимерной оснастки из ПКМ с многократной выдержкой циклов нагрев-охлаждение при температурах до 250 °С во «ФГУП ВИАМ» было разработано бисмалеимидное связующее марки ВСТ-57, которое характеризуется сочетанием высоких показателей прочностных, термомеханических и технологических свойств [19]. Одним из основных плюсов связующего является его высокая термостойкость, и низкое значение ТКЛР для углепластиков на его основе (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики связующего ВСТ-57

Наименование показателя	Значение
Вязкость при 120 °С, Па·с	0,32
Вязкость связующего после изотермической выдержки при температуре 120 °С в течение 1 ч, Па·с	0,61
Вязкость связующего при температуре 120 °С после выдержки 30 сут при температуре 25 °С, Па·с	0,4
Температура доотверждения °С	250 °С -4 ч.
Температура стеклования $T_{gdry}$ , °С	276
Температура стеклования $T_{gwet}$ , °С	260
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,25
Температура начала разложения отвержденного связующего на воздухе, °С	407
Прочность при растяжении при температуре 20°С, МПа	70
Прочность при статическом изгибе при температуре 20°С, МПа	62

Исследование свойств (ТКЛР, температура стеклования, прочность при изгибе, прочность при сдвиге) образцов углепластика на основе углеродной ткани ВТкУ-2.200 и связующего марки ВСТ-57 после многократной выдержки циклов нагрев-охлаждение при температурах до 250 °С (не менее 100 – имитация формования и съема изделий) показало сохранение свойств на уровне 73–88% относительно исходных образцов (до воздействия), что подтверждает возможность использования ПКМ для получения размеростабильной полимерной оснастки при температуре до 250 °С.

В номенклатуре продукции ФГУП «ВИАМ» представлены две марки цианэфирных связующих, пригодных для безавтоклавных методов, – связующие марок ВСТ-1210 и ВСТ-60. Их свойства приведены в таблице 5. Материалы на связующем ВСТ-1210 паспортизованы на рабочие температуры до 200 °С, а новое связующее ВСТ-60 работоспособно до 300 °С.

Таблица 5 - Свойства связующих марок ВСТ-1210 и ВСТ-60

Наименование показателя	Значение	
	ВСТ-1210	ВСТ-60
Вязкость, Па·с	не более 0,5*	не более 0,5**
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	240 ± 5	405 ± 5
Плотность отвержденного связующего, г/см <sup>3</sup>	1,21 ± 0,05	1,26 ± 0,05
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	120 ± 10	100 ± 10
Модуль упругости при изгибе при 20 °С, ГПа	3,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Прочность при растяжении при 20 °С, МПа	70 ± 5	75 ± 5
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,0 ± 0,1	4 ± 0,1
Относительное удлинение при растяжении, %	2,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Равновесное водопоглощение, %	2,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1

\* при 70 °С;

\*\* при 90 °С.

Все представленные связующие могут найти применение для изготовления конструктивных ПКМ узлов и агрегатов авиационной техники. Так, к примеру, способом VaRTM был изготовлен образец-демонстратор крышки капота двигателя вертолета марки «Ка» из углепластика ВКУ-48 на основе связующего марки ВСТ-1210. При исследовании образца-демонстратора методами неразрушающего контроля дефектов конструкции выявлено не было.

### Заключения

В работе представлены технологические и эксплуатационные характеристики полимерных связующих марки ВСЭ-20, ВСЭ-30, ВСЭ-33, ВСТ-57, ВСТ-1210 и ВСТ-60 и пластиков на их основе перерабатываемые по безавтоклавным технологиям.

Эпоксидное связующее марки ВСЭ-20 обеспечивает получение конструктивные изделия из ПКМ по пленочной технологии на различных волокнистых наполнителях эксплуатируемых при рабочих температурах до 120 °С.

Эпоксидные связующие марки ВСЭ-30 и ВСЭ-33 могут перерабатываться по технологиям VaRTM и RTM для получения

композиционных материалов с рабочими температурами 80 °С и 120 °С. Благодаря формообразованию при комнатной температуре двухкомпонентное связующее марки ВСЭ-30 удобно в применении при выполнении различных технологических задач, кроме того оно характеризуется повышенными значениями прочности при статическом изгибе.

Связующее марки ВСЭ-33 по свойствам находится на уровне импортного аналога эпоксидного связующего PRISM компании «Сутес», кроме того в комплекте с углеродным армирующим наполнителем с нанесенным полимерным биндером марки ВПБ-45 может быть использовано для изготовления конструкций крыла методом вакуумной инфузии.

Бисмалеимидное связующее марки ВСТ-57 может быть рекомендовано, для изготовления инъекционными методами (VaRTM и RTM) термостойкой размеростабильной полимерной оснастки с рабочей температурой до 250 °С. Разработанные в ФГУП «ВИАМ» цианэфирные связующие характеризуются высокими значениями теплостойкости и сохранением физико-химических свойств при повышенных температурах эксплуатации. ПКМ на основе полученных связующих перспективны для применения теплонагруженных конструкций и агрегатах авиационной техники.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 3–33. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.08.2020). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии, 2016. №2. С. 16–22.

3. 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.

4. Вешкин Е.А. «Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них», Диссертация. 2016 г. С. 146.

5. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксиангидридного связующего и полупроницаемой мембраны // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.

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

7. Постнова М.В., Постнов В.И. "Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ" // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. № 4. URL: <http://www.viam-works.ru>.

8. Michelsa J., Widmann R., Czaderski C., Allahvirdizadeh R., Motavalli M. Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications // Composites Part B: Engineering 2015. V. 77. 2015. P. 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.053>.

9. Щепотова А., Райхлин Л., Яценко С. Некоторые аспекты инфузии крупногабаритных конструкций // Композитный мир, №4 2013. С. 44–51.

10. Arulappan C., Duraisamy A., Adhikari D. and Gururaja S. Investigations on pressure and thickness profiles in carbon fiber-reinforced polymers during vacuum assisted resin transfer molding, Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2015. V. 34. Is. 1. P. 3–18.

13. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // Труды ВИАМ, № 12 (84) 2019. С. 67–79. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.08.2020).

14. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеимидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.

15. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.

16. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии, 2014. №4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.

17. Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Григорьева К.Н., Гуревич Я.М., Использование связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии, для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения// Труды ВИАМ, № 1 (74) 2019. С. 31–39 [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39) URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.08.2020).

18. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетеных преформ // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 54–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-54-59.

19. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Кудрявцева А.Н. Применение бисмалеимидного связующего марки ВСТ-57 для получения теплостойких размеростабильных оснасток из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии, 2020. №2. С. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.

УДК 667.637.232.2

## **Высокопрочные термостойкие эпоксидные матрицы для изготовления оснастки и нанесения покрытий**

Лапицкая Т.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Лапицкий В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.

info@epital.ru

<sup>1</sup>АО ЭНПЦ «ЭПИТАЛ»

### ***Аннотация:***

*Проведены исследования термостойкости при выдержке при  $T=200$  °С в течение 1500–2000 часов эпоксидных полимеров, полученных различными отверждающими системами. Оценены свойства новых жидких технологичных отверждающих систем на основе ароматических аминов, которые позволяют получать термостойкие материалы с применением циклоалифатических диоксидов при отверждении в интервале температур 25–60 °С. Впервые разработаны материалы холодного отверждения на основе циклоалифатических диоксидов.*

### ***Ключевые слова:***

*вакуумная инфузия; деформационная термостойкость; холодное отверждение; изготовление форм; оснастка.*

## **Вводная часть**

В последние десятилетия мировое потребление полимерных материалов в объемных единицах существенно превысило потребление металлов и их сплавов. Однако дальнейшее наступление полимерных материалов на традиционные позиции металлов сдерживается высокой трудоемкостью изготовления оснастки, применяемой для их переработки.

Наиболее перспективным направлением для решения проблемы снижения трудоемкости изготовления оснастки, является применение эпоксидных систем, которые позволяют формировать изделия любых конфигураций, с высокими прочностными показателями, превосходящие таковые для любых видов полимеров, а при использовании специальных армирующих наполнителей конкурирующие со многими металлами.

В то же время специалисты по переработке термопластов и композиционных материалов на основе реактопластов выдвигают повышенные требования к системам, используемым для изготовления оснастки. При изготовлении оснастки для формования крупногабаритных изделий из композиционных материалов, возникает потребность создания составов, отверждающихся при сравнительно низких температурах, но при этом обеспечивающих устойчивость к температуре 180–200 °С в течение длительного времени. Обычно такой уровень термостойкости обеспечивает применение либо ди-, три- и тетра глицидиламинов, либо использование циклоалифатических диоксидов. Глицидиламины обладают высокой вязкостью и чрезвычайно активны, что сильно затрудняет возможность их применения для формования крупногабаритных изделий. Циклоалифатические диоксиды не отверждаются при температурах ниже 100 °С с отвердителями ангидридного типа, а с аминными отвердителями ниже 140–150 °С и требуют длительного режима отверждения

Специалистами «ЭПИТАЛ» в результате многолетних исследований получены положительные результаты, позволяющие получать эпоксидные

составы, удовлетворяющие большинству требований, предъявляемых к рабочим элементам оснастки для переработки большинства композитных материалов.

### **Экспериментальная часть**

Исследования термостойкости производились с помощью термогравиметрического анализа на приборе типа TGA 55

Определение температуры тепловой деформации (HDT) производилось на приборе JJ Test HDT/V-1104 по методу ВИКА

Определение температуры стеклования производилось на приборе TA Instruments 2920 MDSC, программа TA Instruments Universal Analysis 2000, v. 3.9A по договору с ИНХС РАН им. А.В. Топчиева.

Определение физико-механических свойств отвержденных полимеров до и после выдержки при высоких температурах проводилось на приборе Разрывная машина JJ Test UTM-1432.

На первом этапе исследований была проведена разработка отверждающих систем, обеспечивающих повышенную устойчивость отвержденных составов к высоким температурам. Наиболее перспективными компонентами для этих целей являются ароматические амины и их производные, которые, как было показано в работах авторов и во многих публикациях в отечественной и зарубежной технической литературе, обеспечивают самые высокие прочностные показатели отвержденных эпоксидов.

В таблице 1 и на рис. 1, 2 приведены результаты исследований свойств эпоксидных полимеров в процессе теплового старения при 200 °С в течение 1500 часов на основе эпоксидно-диановой смолы и различных ароматических аминов.

Таблица 1 - Изменение прочностных показателей полимеров на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной ароматическими аминами после термостарения при 200 °С в зависимости от вида отвердителя

Вид отвердителя	Предел прочности при сжатии (МПа) после термостарения, часов						
	0	10	80	250	500	1000	1500
Диаминодифенилсульфид	121	124	115	100	94	87	85
М-фенилендиамин	140	142	148	150	132	128	110
4,4'-диаминодифениловый эфир	131	115	123	128	130	115	111
4,4'-диаминодифенилметан	129	124	135	140	165	145	130
Бензидин	134,8	115,7	133	163,6	161	150	135
4,4'- диаминодифенилсульфон	151,7	158	163	169	175	159	150
3,3'-диаминодифенилсульфон	161	169	172	175	175	167	160

Вид отвердителя	Предел прочности при статическом изгибе (МПа) после термостарения, часов						
	0	10	80	250	500	1000	1500
Диаминодифенилсульфид	113	69,7	70,9	37	29	200	Разрушился
М-фенилендиамин	72	73	53	48	30,5	16,5	»
4,4'-диаминодифениловый эфир	85	74	42	38	31	25	»
4,4'-диаминодифенилметан	116	60	68	59	30	45,8	31
Бензидин	86	86	66,7	60	50	41	32
4,4'- диаминодифенилсульфон	86	76,6	57,8	64,7	58	47,9	30
3,3'-диаминодифенилсульфон	86	73,6	82	73	55	40	28

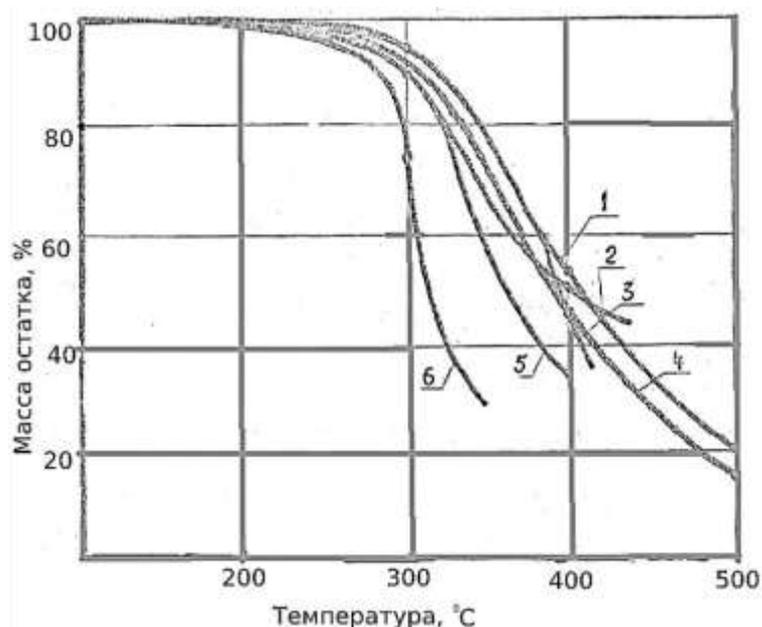
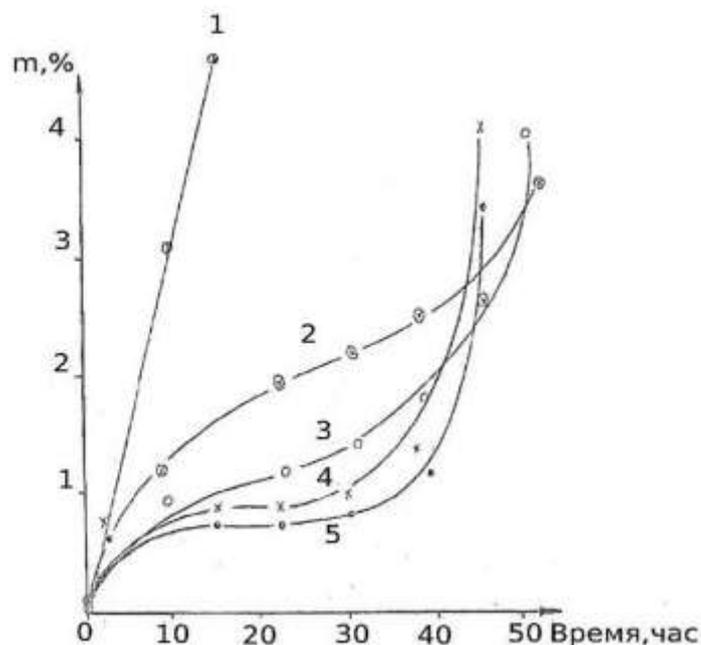

 1 - 4,4<sup>1</sup> - диаминодифенилсульфон; 2 - 4,4<sup>1</sup> - диаминодифенилсульфид; 3 - 4,4<sup>1</sup> - диаминодифенилкетон;  
 4 - 4,4<sup>1</sup> - диаминодифенилоксид; 5 - бензидин; 6 - 4,4<sup>1</sup> - диаминодифенилметан

Рис. 1 – Термогравиметрические кривые полимеров на основе ЭД-20 и ароматических диаминов, содержащих различные мостиковые заместители



1 – МФДА; 2 – ТАБА; Производные ароматических аминов 3 – Этал-1570; 4 – Этал-1575; 4 – Этал-1580

Рис. 2 – Зависимость термостабильности полимеров при температуре 280 °С от строения полифункциональных отвердителей

Приведенные на рис. 1, 2 и в таблице 1, данные показывают, что полимеры на основе смолы ЭД-20 и ароматических аминов устойчивы к воздействию температуры +200 °С в течение 1000 часов. После воздействия указанной температуры в течение 1500 часов эпоксидные полимеры, содержащие в качестве отвердителей м-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифениловый эфир и диаминодифенилсульфид разрушаются. Максимальную прочность при статическом изгибе после старения при +200 °С в течении 1500 часов (62,5 суток) сохраняют полимеры, содержащие в качестве отвердителей диаминодифенилметан, бензидин, 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфоны, – на уровне 30МПа. Значительно лучше сохраняется показатель прочности при сжатии после старения при +200 °С в течение 1500 часов. Причем, при применении в качестве отвердителей 3,3'- и 4,4'- диаминодифенилсульфонов, этот показатель в течение первых 500 часов термостарения возрастает со 160 МПа до 175 МПа, а затем снижается до исходной величины.

Однако применение ароматических аминов затруднительно в виду низкой технологичности таких систем, т. к. большинство приведенных аминов имеют довольно высокую температуру плавления. С этой точки зрения, некоторые ангидридные системы являются более предпочтительными.

Результаты исследования термостойкости смолы ЭД-20, отвержденной различными ангидридами показывают, что несмотря на удобство их применения, моноангидриды обеспечивают сравнительно невысокие прочностные показатели и деформационную теплостойкость и существенно уступают по этим показателям любому ароматическому диамину.

Значительное повышение деформационной теплостойкости полимеров на основе эпоксиангидридных систем достигается при использовании в качестве отвердителей диангидридов тетракарбоновых кислот.

Влияние химического строения ангидрида на деформационную теплостойкость и термостойкость отвержденной диановой смолы ЭД-20 показано в таблице 2.

Таблица 2 - Зависимость тепло-и термостойкости отвержденной диановой смолы ЭД-20 от типа ангидрида

Название ангидрида	НТД, °С	Потери веса при 300 °С, %
Янтарный (ЯА)	65	20
Малеиновый (МА)	120	5
Метилтетрагидрофталевый (МТГФА)	100	8
Эндометилтетрагидрофталевый (ЭТГФА)	150	3,4
Фталевый (ФА)	130	5,1
Гексагидрофталевый (ГГФА)	110	17
Пиромеллитовый (ПМДА)	225	1,2
Диангидрид циклопентантетракарбоновой кислоты (ЦПДА)	230	1,1

Приведенные данные показывают неоспоримые преимущества диангидридов тетракарбоновых кислот при разработке эпоксидных

полимерных материалов, устойчивых к воздействию высоких температур по сравнению с любыми видами отвердителей органического происхождения.

Описано большое количество диангидридов, но все они имеют высокую температуру плавления, причем наиболее распространенный из них – пиромелитовый диангидрид имеет  $T_{пл.} 286\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Поэтому ввести диангидрид в виде расплава в эпоксидную смолу невозможно. Авторами установлено, что диангидриды практически нерастворимы в эпоксидных смолах и в большинстве органических растворителей. Они обладают более высокой отверждающей способностью, чем жидкие или низкоплавкие моноангидриды. Применение диангидридов возможно только в виде дисперсии или смеси с жидкими ангидридами. Но в последнем случае отвержденные ими эпоксидные полимеры в значительной степени теряют главное преимущество – *устойчивость* к воздействию высоких температур.

Таким образом, с точки зрения, сочетания технологичности и повышенной устойчивости к высоким температурам, эпоксиаминные системы значительно превосходят ангидридные.

Разработанный нами способ модификации отвердителей на основе ароматических аминов позволил получить низковязкие отверждающие системы, позволяющие проводить отверждение при температуре 25–60 °С, как модифицированных диановых, так и циклоалифатических эпоксидных смол (ЦАЭС). Обычно отверждение циклоалифатических эпоксидов аминами происходит при температурах свыше 150 °С.

Нами были разработаны эпоксидные связующие на основе ЦАЭС, отверждающиеся при 25–60 °С. При последующей ступенчатой термообработке изготовленных образцов при применении циклоалифатических эпоксидных смол был достигнут показатель деформационной теплостойкости свыше 200 °С.

Большинство производителей эпоксидных систем применяют для оценки теплостойкости показатель «температура стеклования», т.е.

температура , при которой материал переходит в вязкотекучее состояние, тогда как на практике, для оценки применимости композита значительно более информативным является показатель деформационной теплостойкости, т.е. фактически температура потери прочности. В таблице 3 приведены значения температуры стеклования (Tg) и температуры тепловой деформации (HDT) для серийно выпускаемых нами материалов. Как видно из приведенной таблицы разница в значениях Tg и HDT составляет 25–30 °С.

Таблица 3 - Сравнение температуры HDT и Tg для полимерных матриц Этал

Марка	HDT, °С	Tg, °С
Этал-370VT	134	161
Этал-370VT(K)	136	161
Этал-0638T	155	182
Этал-200T	167	200

В таблице 4 приводятся показатели деформационной теплостойкости отвержденных литых образцов на основе разработанных нами новых отверждающих систем ароматического типа с связующими различного типа:

- 1) на основе модифицированных диановых смол;
- 2) на основе смесей эпоксиаминных и циклоалифатических смол;
- 3) на основе модифицированных циклоалифатических смол.

Таблица 4 - Показатели деформационной теплостойкости образцов

Вид смоляной части	Вязкость смеси см.ч.+отв.25 °С, СПз	Режим отверждения	HDT, °С
Модифицированная эпоксидиановая смола	550–600	25°С-24 часа + 3ч 60°+4ч 150°	150
Смесь ЭХД+ЦАЭС	200–250	25°С-24часа+ 3ч 60°+4ч 150°	185
Модифицированная циклоалифатическая эпоксидная смола	190–200	25°С-72часа+ 4ч 60°+4ч 120°	205

Во всех случаях вязкость связующих позволяет использовать их для изготовления композитов методом вакуумной инфузии и проводить отверждение при низких температурах. Конечные значения деформационной теплостойкости были получены после ступенчатой температурной обработки отвержденных образцов. Жизнеспособность разработанных эпоксидных смол позволяет производить крупногабаритные изделия.

Применение аналогичного способа модификации циклоалифатических аминов позволяет получить термостойкие покрытия с повышенной устойчивостью к УФ, обладающее деформационной теплостойкостью до 175 °С.

### **Выводы и рекомендации**

Применение новых жидких отверждающих систем на основе ароматических и циклоалифатических аминов позволяет проводить отверждение циклоалифатических эпоксидных смол при низких температурах (20–60 °С), что позволяет использовать их для изготовления термостойкой оснастки и термостойких покрытий.

### Литература

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
2. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова Думка, 1986. 96 с.
3. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г.. Полимерные композиционные материалы. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 7 с.
4. Гарбара М.И., Акутина М.С., Егорова Н.М.. Справочник по пластическим массам. М.: Химия. 1976. Т.1. 463 с.; 1969. Т.2. 517 с.
5. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А., Кученёва М.Д.. Инновационные эпоксидные системы для конструкционных композитов и покрытий в авиастроении. Изд-во «Композитный мир». «Авиация и космос». 2011.

УДК 678

## **Применение технологии 3D-печати для изготовления деталей сложной геометрии из термопластичных композиционных материалов**

Максимова А.Г.<sup>1</sup>; Мовчун П.А.<sup>1</sup>;  
Минькова А.А.<sup>1</sup>; Бояршинов М.В.<sup>1</sup>

maksimova-ag@avid.ru

<sup>1</sup>АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь

### ***Аннотация:***

*В докладе представлены преимущества использования термопластичных полимерных композиционных материалов, описаны основные особенности технологии 3D-печати термопластичными полимерными композиционными материалами, представлены основные разновидности данной технологии.*

### ***Ключевые слова:***

*3D-печать, термопластичный композиционный материал, полиэфирэфиркетон*

В настоящее время все более широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ), особенно перспективно применение данных материалов в авиационной отрасли. Повсеместное распространение получили ПКМ на основе реактопластичных связующих, которые, однако, обладают рядом особенностей: в процессе формования изделий проходят химические реакции, для протекания которых требуются определенные условия процесса, особые условия хранения препрегов и т. д. При изготовлении деталей сложной геометрии из композиционных материалов на основе реактопластов применяется специальная оснастка, трудоемкость обслуживания и изготовления которой может составлять более половины трудоемкости изготовления всей детали. К тому же такая оснастка не является адаптивной и при малейшем изменении геометрии детали требуется изготовление новой оснастки.

Вариантом развития полимерных композиционных материалов является применение в качестве связующих термопластичных полимеров. Особый интерес для авиационной отрасли представляют так называемые суперконструкционные полимеры, например, полифениленсульфид, семейство полиарилкетонов различного строения, в частности полиэфирэфиркетон. Данные полимеры имеют отличные от терморезистивного связующего свойства:

- высокая ударная вязкость, способствующая повышению трещиностойкости материала готового изделия;

- высокая стойкость к внешним воздействующим факторам, в том числе стойкость к УФ излучению, высокая химическая стойкость ко всем эксплуатационным жидкостям, применяемым в авиации, и низкое влагопоглощение;

- способность термопластичных полимеров обратимо переходить при нагревании в вязкотекучее состояние позволяет применить новые технологии изготовления и ремонта. Но при этом термопласты, в отличие от

терморезактивных 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.

Одной из перспективных технологий изготовления деталей сложной геометрии из полимерных композиционных материалов с использованием термопластичного связующего является 3D-печать.

На данный момент существуют несколько направлений технологии 3D-печати термопластичными полимерными композиционными материалами (ТПКМ):

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

Все вышеперечисленные технологии не имеют принципиальных ограничений по использованию термопластичных полимеров, поэтому многие фирмы разрабатывают направление печати высокотемпературными термопластами, включая полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид, полиэфиримид и др.

Технология селективного лазерного спекания SLS основана на последовательном спекании слоев порошкового материала с помощью лазеров высокой мощности. В качестве сырья используется порошок, армированный рубленым волокном, использование непрерывного волокна и, следовательно, получение высоких физико-механических характеристик при применении данной технологии невозможно.

Технология поэтапного сплавления листов пластика с одновременной обрезкой позволяет использовать непрерывное волокно и ткань, но существуют ограничения по геометрии (невозможно изготовление тонких элементов).

Наплавка композитной нити при помощи специальной головки (FDM) на данный момент является наиболее перспективной технологией, так как она позволяет использовать непрерывное волокно и производить детали больших размеров со сложной геометрией.

В настоящее время применение 3D-печати в авиационной технике ограничено изготовлением оснастки. При изготовлении оснастки используется технология ВААМ, разработанная ORNL совместно с Cincinnati Incorporated и CMS совместно с Fraunhofer. 3D-печать при изготовлении силовых конструкций не применяется, но развиваются технологии, способные в перспективе обеспечить необходимые требования.

Сводные данные по разработчикам технологий 3D-печати ПКМ представлены в таблице 1.

Наиболее перспективной технологией для изготовления деталей является послойное наплавление нити термопласта, армированной непрерывным углеродным волокном, или 3D-печать по модифицированной FDM технологии. Послойное наплавление термопластичного композитного материала в перспективе позволяет формировать детали сложной геометрии на специализированном оборудовании без применения сложной оснастки, свойственной при формировании изделий из традиционных полимерных композиционных материалов, и без последующей термообработки.

Таким образом, основными преимуществами применения данной технологии являются:

- отсутствие необходимости использования сложной оснастки;
- снижение трудоемкости и себестоимости изготовления детали;
- исключение операции автоклавного отверждения;
- быстрая переналадка при изменении геометрии;
- высокая повторяемость.

Таблица 1 - Разработчики технологий 3D-печати

Фирма	Технология	Возможность изготовления ДСЕ	Возможность изготовления оснастки	Примечания		
Markforged	Наплавка нити	CFF	-	-	– невозможность печатать ПЭЭК – недостаточная область печати	
Анизопринт		CFC	-	-	– невозможность печатать ПЭЭК – недостаточная область печати	
Ф2 Инновации		F2	+	-	– технология в разработке	
Arevo Labs		RFF	+	-	– технология в начале разработки	
ORNL, Cincinnati Incorporated		BAAM	-	+	– использование коротких волокон	
CMS, Fraunhofer		BAAM	-	+	– использование коротких волокон	
CEAD		CFAM	+	-	– технология в начале разработки	
Orbital Composites	Коаксиальная экструзия	-	-	-	– представлены только печатные головки – ограниченная точность печати – проблема пропитки	
Impossible Objects		Термаль-ная печать	-	-	-	– использование коротких волокон – недостаточная область печати – КИМ <0,9
EnvisionTEC	Сплавление листов	SLCOM	-	-	-	– высокая шероховатость наклонных и вертикальных поверхностей – область печати меньше требуемой – КИМ <0,9 – использование однонаправленных и равнопрочных тканых композитов

Технология 3D-печати термопластом, армированным непрерывным углеродным волокном, как и FDM процесс, имеет ряд недостатков. В процессе печати нанесенный слой материала находится в расплавленном состоянии и для удержания формы требуется его быстрое охлаждение, что приводит к неполной взаимной диффузии молекул полимера и слабому сцеплению слоев. Также FDM процесс характеризуется высоким значением пористости, что приводит к сильному снижению физико-механических

характеристик получаемого материала. На рисунке 1 представлен вид среза напечатанного по FDM технологии изделия.

Учитывая особенности данной технологии, требуется тщательный подбор технологических параметров, включая температуры экструдера и камеры печати, скорость процесса, оптимальную вязкость используемого термопласта и т.д.

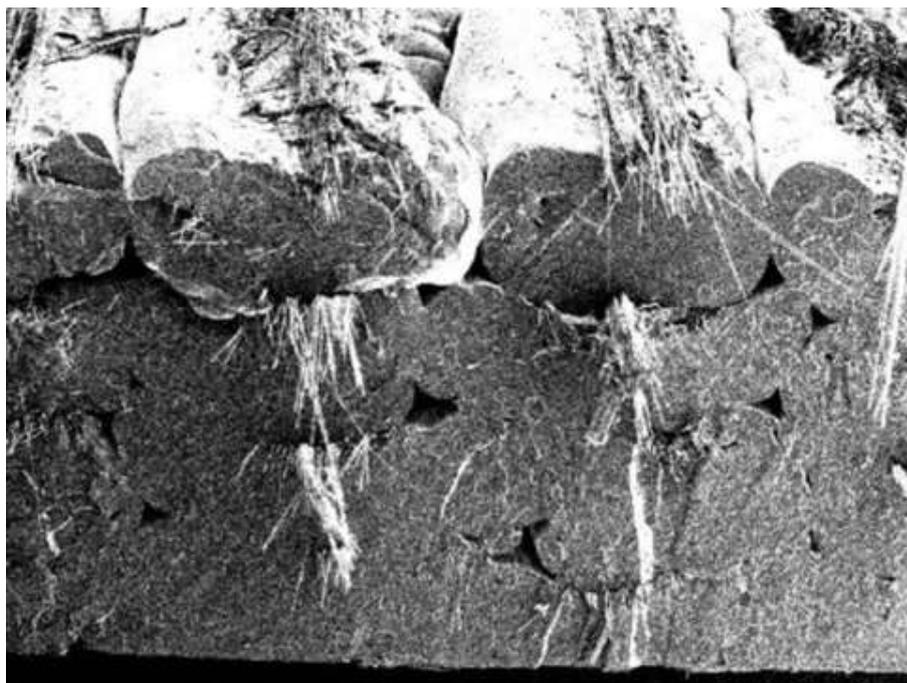


Рис. 1 – Вид среза напечатанного изделия

Кроме этого, при послойном наплавлении нити на поверхности готового изделия появляется характерный слоистый или ступенчатый рельеф, не удовлетворяющий требованиям шероховатости. Существует несколько путей решения данной проблемы, включая использования нити оптимального диаметра, печать поверхности изделия чистым полимером с высокой точности и нанесение лакокрасочного покрытия.

Высокая пористость, низкие показатели межслоевого сдвига готового материала, высокая температура переработки, высокая вязкость расплава полимера, необходимость достижения равномерной степени кристалличности полимера (для полукристаллических полимеров) требует

разработки технических решений и подходов для процесса 3D-печати для устранения этих ограничений.

Основой технологии переработки ТПКМ, является способность термопластов при нагреве переходить в вязкотекучее состояние. На процесс образования соединения основное влияние оказывают температура, время и давление. Процесс состоит из следующих основных стадий:

- контакт поверхностей;
- формирование перешейка;
- увеличение перешейка и взаимная диффузия цепей полимеров;
- образование однородной структуры.

Для обеспечения адгезии между слоями выкладываемого материала (в горизонтальном и вертикальном направлении) требуется, чтобы температура верхнего слоя уже выложенного материала достигла температуры плавления, что достигается за счет тепла выкладываемой расплавленной нити и тепла обогреваемой камеры печати. Стоит учитывать, что высокая температура расплавленной нити положительно влияет на адгезию между слоями, но чрезмерное повышение температуры приводит к деструкции полимера и снижению прочности получаемого материала. Также чрезмерное выделение тепла в области печати может привести к потере формы получаемого изделия.

Несмотря на значительное сходство технологий печати чистым термопластом и армированной углеродным волокном нитью, есть значительные различия в структуре получаемого материала. Волокно является центром кристаллизации для полукристаллических полимеров, на поверхности волокна образуются сферолиты, которые прорастают друг в друга, образуя транскристаллитную структуру и обеспечивая внутреннее армирование полимерной матрицы (рисунок 2). Образование данной структуры возможно при хорошей адгезии термопласта к волокну и полной

пропитке углеродного жгута, что требует аппретирования используемого волокна.

Также на характеристики получаемого материала оказывает влияние размер образующихся кристаллов. Оптимальной с точки зрения получения наиболее высоких физико-механических характеристик является мелкокристаллическая структура полимерной матрицы, которая образуется при кристаллизации в диапазоне от 160 до 240 °С (для полиэфирэфиркетона).

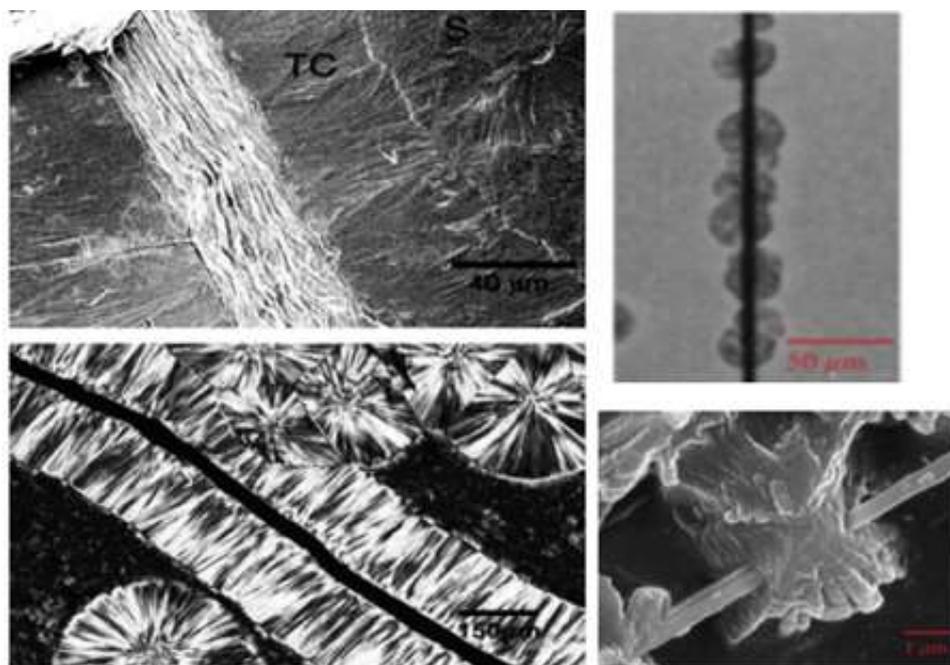


Рис. 2 – образование кристаллитов на поверхности углеродного волокна

При использовании полукристаллических полимеров важным вопросом является достигаемая степень кристалличности конечного изделия, так как каждый выложенный элемент проводит в камере различное время.

Для ответа на данный вопрос возможно использовать диаграмму Температура-Время-Превращение (рисунок 3), полученную на основании исследований ДСК полимера в режиме изотермической кристаллизации при разных температурах.

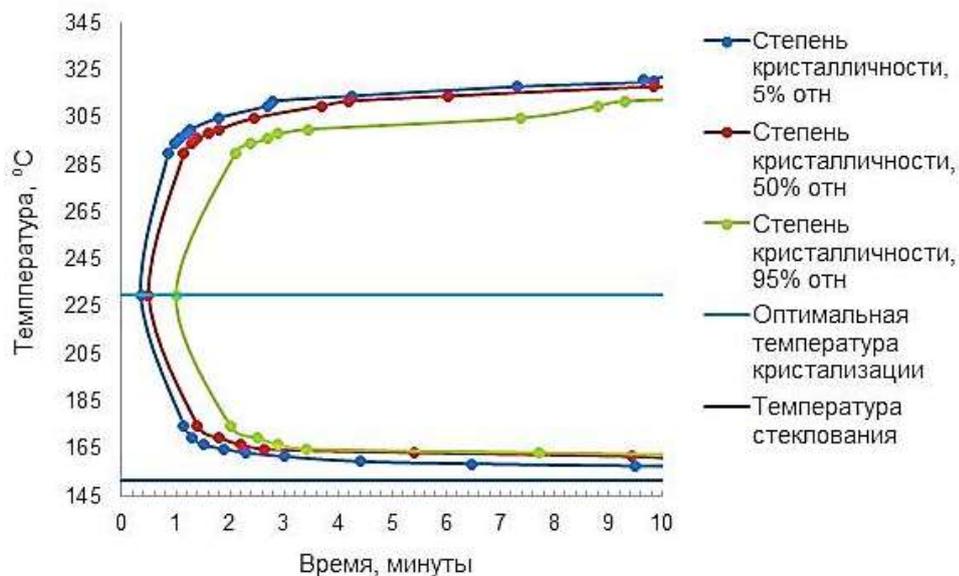


Рис. 3 – Диаграмма Температура-Время-Превращение для PEEK

Исходя из данной диаграммы максимальная скорость кристаллизации достигается приблизительно при температуре 230 °C, при этом для получения относительной степени кристалличности 95% требуется около 2 мин. Для достижения той же степени кристалличности в диапазоне температур обогреваемой камеры потребуется от 2 до 12 мин, из чего следует, что в процессе печати материал полностью закристаллизуется.

В общем случае установка для 3D-печати ТПКМ по технологии FDM состоит из корпуса (обогреваемой камеры), рабочего стола, направляющих, электронного блока управления и основного элемента – печатающей головки (экструдера), который выполняет нагрев и экструзию материала через сопло на рабочую поверхность. Также отличием от базовой технологии FDM печати является обязательное наличие механизма обрезки композитной нити в процессе печати.

Для печати данным методом требуется специальное сырье – леска – пропитанный термопластом углеродный жгут, получение которого должно осуществляться на отдельной установке, так как иначе усложняется конструкция печатающей головы и скорость печати может не соответствовать скорости изготовления лески.

Для обеспечения требуемых свойств материала, получаемого методом 3D-печати, необходимо, чтобы леска удовлетворяла следующим требованиям:

- содержание волокна не менее 50% об;
- равномерность распределения волокна по сечению;
- постоянство диаметра по всей длине;
- пористость не более 0,5%.

На рисунке 4 представлен вид сечения армированной углеродным волокном лески для 3D-печати.

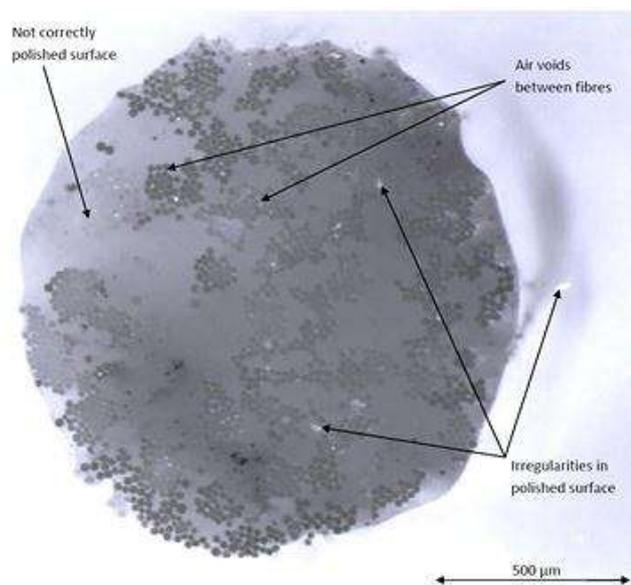


Рис. 4 – Вид сечения армированной углеродным волокном лески для 3D-печати

Таким образом, для изготовления методом 3D-печати деталей с требуемыми в авиации физико-механическими характеристиками требуется решение многих вопросов, как материаловедческих, так и конструкторско-технологических. На данный момент ведутся конструкторско-технологические работы по проектированию установки, отвечающей всем требованиям. При грамотном подходе и должном внимании технология 3D-печати ТПКМ будет освоена уже в ближайшем будущем.

## Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. 624 с., ил.
2. Design of a prototype machine for 3d printing with continuous fibre reinforcement/ Menno-Jan Rietema // OPM – 1285, 2015.
3. The crystallisation of poly (aryl ether ether ketone) (peek) and its carbon fibre composites/ Andrew Herrod-Taylor// University of Birmingham, 2011.
4. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) / D.J. Blundell, B.N. Osborn // Imperial Chemical Industries PLC, Petrochemicals and Plastics, 1983.

УДК 678

## **Разработка и исследование защитного полиуретанового покрытия в условиях эксплуатации**

Поликарпова И.А.<sup>1,2</sup>; Орлов М.А.<sup>1</sup>;  
Богачёв В.В.<sup>1</sup>; Сторожук И.П.<sup>1,3</sup>, д.х.н.

IPolikarpova@emtc.ru  
oma@emtc.ru  
vbogachev@emtc.ru  
storozhuk-ip@inbox.ru

<sup>1</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

<sup>2</sup> ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

<sup>3</sup> ИНЭОС РАН, г. Москва

### ***Аннотация:***

*В статье представлены результаты исследований разработанного защитного покрытия, представляющего собой двухкомпонентный состав на основе полиуретана, в условиях эксплуатации. Была определена устойчивость покрытия к эрозионному износу, а также влияние морской воды и отрицательной температуры на свойства углепластиков с защитными покрытиями. Показано, что разработанное покрытие обладает высокими эксплуатационными свойствами и стойкостью к эрозионному износу по сравнению с существующими зарубежными покрытиями.*

### ***Ключевые слова:***

*защитное полимерное покрытие, полиуретан, эрозионный износ, углепластик, эксплуатационные свойства*

## 1. Введение

В различных отраслях промышленности и, главным образом, в современном авиастроении с каждым годом увеличивается область применения полимерных защитных покрытий, которые отличаются высокой стойкостью к разным агрессивным средам, термическим и механическим нагрузкам [1–7]. Широкое распространение получили полиуретановые покрытия, структура и необходимые целевые свойства которых достигаются путем целевого модифицирования исходных компонентов [8–12]. Разработка покрытий особенно актуальна для защиты от эрозионного износа, который считается одним из основных повреждающих факторов полимерных композиционных материалов [13–16] и углепластиков, в частности. Также на эксплуатацию покрытий существенно влияет вода, которая может приводить к их досрочному разрушению [17–19].

Целью работы являются сравнительные испытания полиуретановых покрытий разных производителей с разработанным защитным составом для определения эрозионной стойкости и исследование углепластиков с нанесенными защитными покрытиями (МГТУ им. Н.Э. Баумана) в условиях эксплуатации.

## 2. Материалы и методы

Экспериментальные образцы представляли собой прессованные пластины углепластика на основе углеродной биаксиальной ткани СВХ 300 (G. Angeloni, Италия) с направлением волокон  $+45^\circ/-45^\circ$  и однонаправленной углеродной ткани UC 230 (Carbon Studio, г. Санкт-Петербург) на основе нити Toray T700 и эпоксидной смолы ЕС 57 (Elantas, Италия) с отвердителем W 61 (Elantas, Италия). Толщина пластин составляла 3, 4 и 6 мм. Режим отверждения 8ч. при  $25^\circ\text{C}$  и 6ч. при  $80^\circ\text{C}$ .

Полученные пластины разрезали на образцы  $4\times 100\times 100$  мм для испытаний на эрозионную стойкость,  $3\times 10\times 60$  мм – для испытаний на трехточечный изгиб и  $6\times 10\times 50$  мм – на короткобалочный сдвиг. На часть

образцов наносили разработанный защитный полиуретановый состав: немодифицированный и модифицированный гидрофобной добавкой. Дополнительно на образцы, предназначенные для испытаний на эрозионную стойкость, наносили коммерческие покрытия, которые показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Типы защитных покрытий

Защитное покрытие	Вид покрытия	Толщина покрытия, мм
Покрытие МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва, Россия)	Двухкомпонентный состав на основе полиуретана	0,18
Модифицированное покрытие МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва, Россия)	Двухкомпонентный состав на основе полиуретана + 7% гидрофобной добавки	0,18
8681HS (3M™, США)	Защитная полиуретановая плёнка	0,36
8B6A Laminar® X-500 (Akzo Nobel Aerospace Coatings, Нидерланды)	Двухкомпонентный состав на основе полиуретана	0,1
BT1-0 (эталонное)	Фольга из титанового сплава	0,1

Перед нанесением покрытий все образцы углепластиков предварительно очищались с помощью обезжиривателя Reoflex (Германия). Защитная полиуретановая плёнка 8681HS, представляющая собой одностороннюю ленту-скотч, непосредственно приклеивалась к обезжиренной поверхности углепластика. Титановая фольга была приклеена к образцу углепластика с помощью клея фирмы 3M Scotch-Weil 9323. Полиуретановый состав 8B6A Laminar® X-500 наносили с помощью кисти. Модифицированный и немодифицированный состав МГТУ им. Н.Э. Баумана, представляющий собой двухкомпонентную вязкую полиуретановую систему, разбавляли органическим растворителем Р4 (ООО "Химторгпроект", г. Москва, Россия) в соотношении 1:1 и наносили напылением с помощью пульверизатора.

Для определения эрозионной стойкости покрытий, указанных в таблице 1, применяли эрозионную установку сверхзвукового напыления на основе ускорителя частиц «Димет». Расстояние от выхода среза сверхзвукового сопла до образца составляло 25 мм. Испытания каждого

покрытия проводили поэтапно. Перед началом испытаний и в промежутках между этапами (после того, как в бункере заканчивалась очередная доза песка) с помощью электронных весов отмеряли порцию кварцевого песка, которую засыпали в приёмный бункер пневматического ускорителя. Частицы песка подхватывались потоком сжатого осушенного воздуха и ускорялись в расширяющемся сопле до скорости 340 м/с. После того, как в бункере заканчивался песок, состояние поверхности образцов контролировали визуально и фотографировали. Испытания проводили до момента сквозного разрушения покрытий. Стойкость покрытия к износу оценивали по суммарной массе израсходованного песка, вызвавшей образование сквозного отверстия.

Перед испытаниями на сдвиг и изгиб часть образцов с разработанными покрытиями и без них выдерживали в морской воде 16 суток. Во время выдержки контролировали изменение массы образцов.

Изменение массы определялось по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где  $\Delta m$  – количественная мера изменения массы, выраженная в процентах;  $m$  – масса образца после воздействия среды;  $m_0$  – исходная масса образца.

Испытания на сдвиг и изгиб при трехточечном изгибе проводили на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z10 (Zwick Gmb H&Co. KG, Германия). Скорость нагружения составляла 10 мм/мин. Температура испытаний +25 °С и -50 °С.

Прочность  $\tau_M$  (МПа) при сгибе определяли по формуле:

$$\tau_M = \frac{3F_{max}}{4bh},$$

где  $F_{max}$  – нагрузка, соответствующая разрушению образца,  $b$  – ширина образца,  $h$  – толщина образца.

Прочность  $\sigma_s$  (МПа) при изгибе определяли по формуле:

$$\sigma_s = \frac{3F_{max}l}{2bh^2},$$

где  $F_{max}$  – нагрузка, соответствующая разрушению образца,  $b$  – ширина образца,  $h$  – толщина образца,  $l$  – расстояние между опорами.

Модуль упругости  $E_b$  при изгибе рассчитывали по формуле:

$$E_b = \frac{0,21 \Delta FL^3}{bh^3 \Delta \omega},$$

где  $\Delta \omega$  – разность прогибов  $\omega'$  и  $\omega''$ ,  $\Delta F$  – приращение нагрузки на упругом участке нагружения, соответствующее изменению прогиба  $\Delta \omega$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показаны фотографии рабочей зоны образца с покрытием на основе полиуретановой пленки 3М 8681 HS толщиной 0,36 мм на различных этапах испытания. На фотографиях видно, что разрушение полиуретановой плёнки сопровождалось процессом её теплового размягчения или даже оплавления. Повреждение зарождалось на первых же секундах испытания и постепенно прогрессировало до сквозного разрушения покрытия, которое наступило при массе израсходованного песка в 152 г.

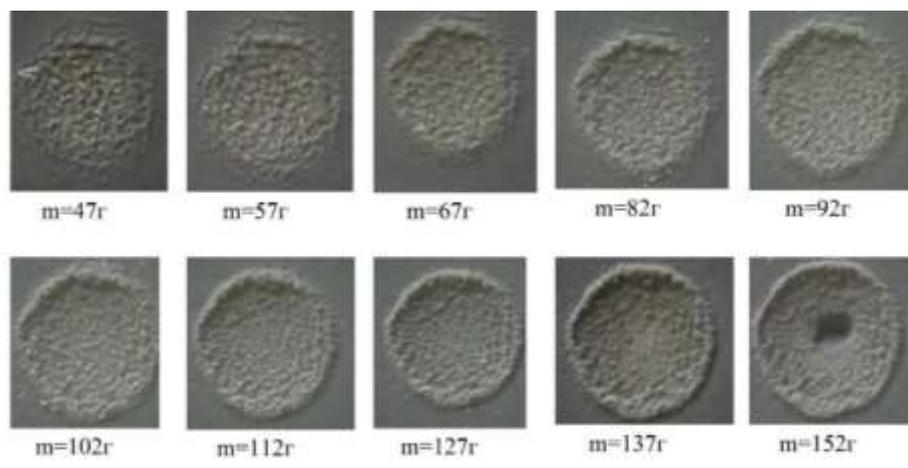


Рис. 1 – Фотографии рабочей зоны образцов углепластиков с нанесенным покрытием 8681 HS (3МТМ)

На рисунке 2 показаны фотографии рабочей зоны образца углепластика с титановым покрытием. Видно, что разрушение начинается с процесса

«выпучивания» фольги. Скорее всего низкая теплостойкость клея ( $T_g=80\text{ }^\circ\text{C}$ ) стала причиной начала разрушения образца по механизму перегрева и отслаивания от поверхности углепластика. Сквозное отверстие образовалось при подаче 27 г песка.

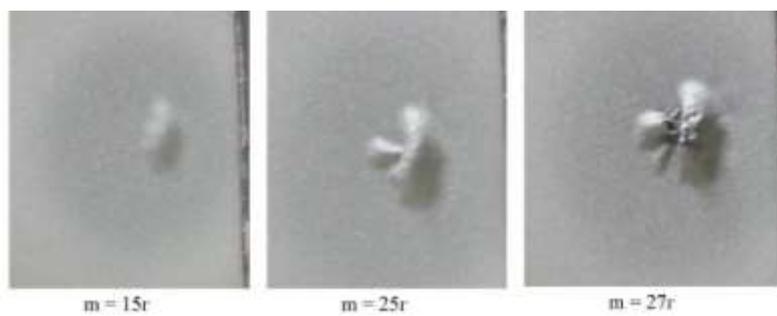


Рис. 2 – Фотографии рабочей зоны образцов углепластиков с нанесенным покрытием из титановой фольги марки ВТ1-0

На рисунке 3 показаны фотографии рабочей зоны образца с покрытием, разработанным в МГТУ им. Н.Э. Баумана.

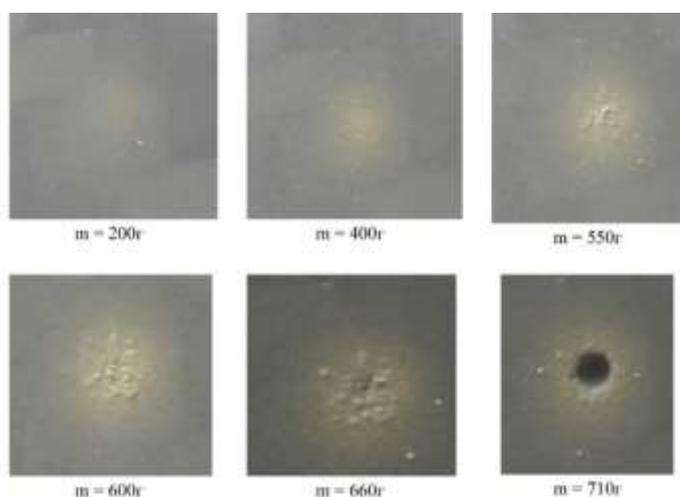


Рис. 3 – Фотографии рабочей зоны с покрытием МГТУ им. Н.Э. Баумана

Хорошо заметно, что покрытие относительно долго остаётся целым без признаков износа. В ходе испытаний проявились лишь точечные дискретные

очаги изменения покрытия, предположительно связанные с его возможным локальным тепловым разрушением. Сквозное разрушение наступило при израсходывании 710 г абразива. Признаков объёмного термического повреждения также не обнаружилось в ходе эксперимента до самого последнего момента.

Полиуретановое токопроводящее покрытие Akzo Nobel Aerospace Coatings 8V6A Laminar® X-500 показало относительно небольшую стойкость: для образования сквозного отверстия потребовалось всего 3 г песка. Наблюдался механизм хрупкого разрушения покрытия.

У всех исследуемых аналогов при соударении частиц песка с углепластиковой мишенью на сверхзвуковых скоростях наблюдались процессы разрушения материалов, связанные с нагревом поверхности. Так, механизмы разрушения, обусловленные недостаточной теплостойкостью материалов, были выявлены как в случае отслоения титановой фольги от углепластиковой подложки, так и в процессе оплавления покрытия 3М 8681 HS. Разработанное покрытие, первоначально прозрачное, в ходе разрушения немного мутнело и не отслаивалось от углепластикового образца.

На рисунке 4 представлена зависимость изменения массы образцов углепластиков от времени выдержки в морской воде.

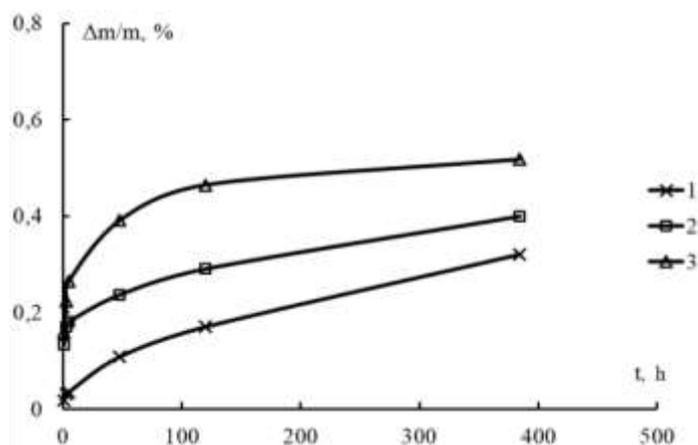


Рис. 4. Изменение массы образцов углепластиков после воздействия морской воды: 1 – образцы без покрытия; 2 – образцы с модифицированным покрытием; 3 – образцы с немодифицированным покрытием

Из рисунка видно, что изменение массы образцов происходит по кривой с насыщением. Образцы углепластиков с немодифицированным полиуретановым покрытием демонстрируют большую скорость водопоглощения на начальной стадии эксперимента (до 100 ч.), чем углепластики с модифицированным покрытием и без него. После 384 ч. выдержки в морской воде углепластики без покрытия имеют водопоглощение 0,3%, с немодифицированным покрытием – 0,4%, с модифицированным покрытием – 0,5% относительно массы ненабухшего образца. Следует отметить, что все показатели водопоглощения углепластиков имеют низкие значения, сопоставимые со значениями для неармированных реактопластичных матриц.

В таблице 2 показано, как изменяется прочность при сдвиге углепластиков в зависимости от условий испытаний.

Таблица 2 - Прочность при сдвиге углепластиков с нанесенным защитным покрытием и без него до и после выдержки в морской воде и испытанных при разной температуре

Вид покрытия	Время выдержки в морской воде, ч.	Температура испытания, °С	Прочность при сдвиге, МПа
Без покрытия	0	25	66±2
Без покрытия	0	-50	67±2
Без покрытия	384	-50	68±6
С немодифицированным покрытием	384	-50	78±6
С модифицированным покрытием	384	-50	57±8

Из таблицы видно, что прочность при сдвиге углепластиков практически не зависит от температур испытания и выдержки в воде. Полученные значения сопоставимы с разбросом данных. Несколько отличающиеся значения прочности при сдвиге, полученных для углепластиков с покрытиями, вероятно, связаны с повышенной методической погрешностью.

В таблице 3 показано, как изменяются прочность и модуль упругости при изгибе углепластиков в зависимости от условий испытаний.

Таблица 3 - Прочность и модуль упругости при изгибе углепластиков с нанесенным защитным покрытием и без него до и после выдержки в морской воде и испытанных при разной температуре

Вид покрытия	Время выдержки в морской воде, ч.	Температура испытания, °С	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
Без покрытия	0	25	1326±57	77±3
Без покрытия	0	-50	1405±93	92±4
Без покрытия	384	-50	1196±36	76±3
С немодифицированным покрытием	384	-50	1647±42	69±3
С модифицированным покрытием	384	-50	1665±140	75±3

Из таблицы видно, что прочность углепластиков без покрытия при изгибе при -50 °С имеет тенденцию к увеличению (на 6% от начальной прочности). Выдержка углепластиков в морской воде с последующим испытанием при -50 °С, напротив, приводит к снижению прочности при изгибе на 10%. Прочность при изгибе углепластиков с покрытием при -50 °С после выдержки в воде увеличивается на 25%. Такое увеличение прочности материалов с покрытиями требует дальнейшего исследования. Модуль упругости исследованных углепластиков мало зависит от условий совместного действия воды и отрицательной температуры. Следует отметить, что после воздействия воды и низкой температуры на углепластики, покрытые защитными составами, модуль упругости остается на уровне значений модуля для контрольных образцов. Повышенное (на 20%) значение модуля упругости для ненабухших образцов углепластиков связано с пониженной температурой испытания.

## **Заключение**

Исследование прочности углепластиков в условиях низких температур и действия морской воды показало, что прочность при сдвиге остается практически неизменной для всех исследованных образцов. Повышенные значения прочности показали углепластики с нанесенными на них защитными составами. Прочность при изгибе углепластиков с покрытием при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  после выдержки в воде увеличилось на 25%. При этом модуль упругости остается практически неизменным. Также разработанные покрытия проявили наибольшую стойкость к абразивному износу. При толщине покрытия в 0,18 мм для образования сквозного отверстия потребовалось 710 г песка. Зарубежное пленочное покрытие 3М 8681 NS получило сквозное разрушение от действия 152 г песка, притом, что его толщина была в два раза больше (0,36 мм).

## **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на основании Соглашения о предоставлении субсидии от «22» ноября 2019 г. №075-11-2019-039.

## **Литература**

1. Кузнецова В.А., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №11(71). С. 74–84
2. Семенова Л.В., Козлова А.А. Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2013. №4. с. 8
3. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 393–404

4. Нефедов Н.И., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Эрозионностойкие покрытия для защиты изделий из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S3. С. 25–27.

5. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4. С. 41–48.

6. Omid Ashrafiyan, Mohsen Saremi, Amir Pakseresht, Ehsan Ghasali. Oxidation-Protective Coatings for Carbon-Carbon Composites // *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*. 2018. Chapter 16. pp. 429–446.

7. Lifanov I.P., Yurishcheva A.A., Astapov A.N. High-Temperature Protective Coatings on Carbon Composites // *Russian Engineering Research*. 2019. Volume 39. Issue 9. pp 804–808.

8. Bilyi L.M., Zin' Ya.I. Inhibited protective coatings based on polyurethane // *Materials Science*. 2012. Vol. 2. Issue 48(2). pp. 162–170.

9. Ping L., Kaiyuan C., Mingliang M., Xiaofei J. and Weibo H. Advance in Research on Modification of Polyurethane Coating // *Proc. of IEEE International Conference on Advanced Manufacturing (ICAM)*. 2018. pp. 354–358.

10. Румянцев Л.Ю. Оптимизация полиуретановых составов для покрытий / Л.Ю. Румянцев, Л.И. Головкин, А.П. Борисов // *Лакокрасочные материалы*. 1987. № 5. С. 20–21.

11. Chen A.T., Wojcik R.T. Polyurethane Coatings for Metal and Plastic Substrates // *Metal Finishing*. – 2000. Vol. 98. Issue 6. pp. 143–154.

12. Squiller E.P. and Best K. 2-Component polyurethane topcoats: Formulating variables affecting weathering performance // *Paint and Coatings Industry*. 2008. №24(10). pp. 70–76.

13. Kotnarowska D., Przerwa M., Wojtyniak M. Effect of epoxy and polyurethane coating modification with nanofillers on their resistance to erosive wear // *Journal of Vibroengineering*. 2011. Volume 13. Issue 4. pp. 870–875.

14. Зубарев П.А., Лахно А.В. Износостойкие полиуретановые покрытия // *Молодой ученый*. 2014. № 20 (79). С. 143–146.

15. Ashrafizadeh H., McDonald A., & Mertiny, P. Erosive and Abrasive Wear Resistance of Polyurethane Liners // *Aspects of Polyurethanes*. 2017. V.6. pp. 131–154.

16. Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G., Selivanova N.V., Chukhlanova N.V. Development and investigation of the properties of the protective coating on the base of modified polyurethane // *Fundamental research*. 2014. № 6 (7) – P. 1365–1368.

17. Кияненко Е.А., Зенитова Л.А. Влияние структуры антикоррозионных уретановых покрытий на стойкость к средам нефтехимпродуктов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011 . №2. С.13.

18. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г., Чесноков Д.В. Полимерные составы для защиты от контактной коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). pp. 70–76.

19. Ochsner W.P., Bergk B., Fischer E., Gaszner K. Corrosion protection. Water absorption of coatings. Sorption isotherms for water in organic coatings and their influence on the coating properties // *Farbe und Lack*. 2005. V.111(7). pp. 42–51.

УДК 67.02

## **Разработка стержневого заполнителя из композитов с направленным армированием и складчатой структурой**

Халиулин В.И.<sup>1</sup>, д.т.н.; Петрунина Е.С.<sup>1</sup>; Шабалин Л.П.<sup>1</sup>, к.т.н.

pla.kai@mail.ru

e-petrunina96@mail.ru

leonid.shabalin@gmail.com

<sup>1</sup> *Казанский национальный исследовательский технический университет им.  
А.Н. Туполева – КАИ*

### ***Аннотация:***

*Представлена технологическая схема изготовления стержневых заполнителей многослойной панели объединением трех технологий: направленной укладки волокна (Tailored fiber placement), формированием складчатой структуры и трансферного формования. Проведено сопоставление напряженно-деформированного состояния стержневой и сотовой панели в условиях неравномерного нагрева по толщине.*

### ***Ключевые слова:***

*стержневой заполнитель, складчатая структура, направленная укладка волокна*

## **Введение**

В настоящей работе демонстрируется возможность создания стержневых заполнителей с подготовки преформы направленной укладкой волокна, приданием геометрии технологическими приемами складывания и с применением трансферного формования.

Первые исследования по использованию стержневых структур в сэндвич-панелях относятся к концу прошлого столетия и принадлежат профессору МАИ Аскольду Ивановичу Ендогуру [1, 2].

В публикациях и патентах нередко отмечаются достоинства стержневых заполнителей такие как: обеспечение достаточно высоких механических характеристик, возможность оптимизации структуры под нерегулярную и, в том числе, сосредоточенную нагрузку, создание панелей с криволинейной поверхностью, реализация транзита газа между обшивками и т.д. [3–7].

Тем не менее, стержневые панели пока не получили широкого применения. Причину этого можно искать в отсутствии технологий, обеспечивающих их качественное изготовление.

## **Возможности стержневых структур**

Разработка и применение стержневых схем способствует реализации топологической оптимизации конструкции с распределением стержней по объему в соответствии с рациональным восприятием нагрузки.

Очевидно, применение волокнистых композитов является наиболее перспективным направлением развития стержневых сэндвич-панелей. При совмещении направления армирующих волокон с осями стержней будут реализованы максимально возможные механические характеристики композита. Примером такого подхода может служить работа [8], где жгут в виде косы, пропитанный связующим, укладывается на гофрированную поверхность с образованием стержневой структуры пирамидального типа. К сожалению, такое решение ограничивает возможность построения

стержневых структур различной конфигурации, к тому же, ввиду малой площади контакта заполнителя с обшивкой, низка прочность их соединения.

В настоящей работе представлены результаты исследования возможностей новой технологической схемы изготовления стержневых заполнителей многослойных панелей. Предлагаемая схема основана на объединении технологий складчатых конструкций, направленной укладки волокна и трансферного формования.

Показано, что с помощью приемов складывания появляются возможности получения стержневых заполнителей с широкой номенклатурой конструктивных решений, включая архитектуру типовых стержневых фрагментов, переменную толщину блока панели, одинарную или двойную кривизну его огибающих поверхностей.

В основе технологии лежит идея идентичности геометрических признаков стержневых конструкций и складчатых структур. В данной разработке стержневые структуры имеют свойство разворачиваться на плоскость так же, как и складчатые. Это свойство имеет неоценимое технологическое достоинство. Оно позволяет выкладывать волоконную преформу на плоскости с помощью прогрессивного метода направленной укладки волокна (Tailored Fiber Placement, TFP) [9].

На следующем этапе плоской преформе придают объемную конфигурацию, соответствующую стержневому заполнителю, путем складывания. Затем осуществляется пропитка объемной стержневой преформы одним из методов трансферного формования.

Используя рассматриваемую технологическую схему и широкий спектр существующих складчатых структур [10–12], представляется возможность генерации неограниченного многообразия архитектурных форм стержневых заполнителей (рисунок 1).

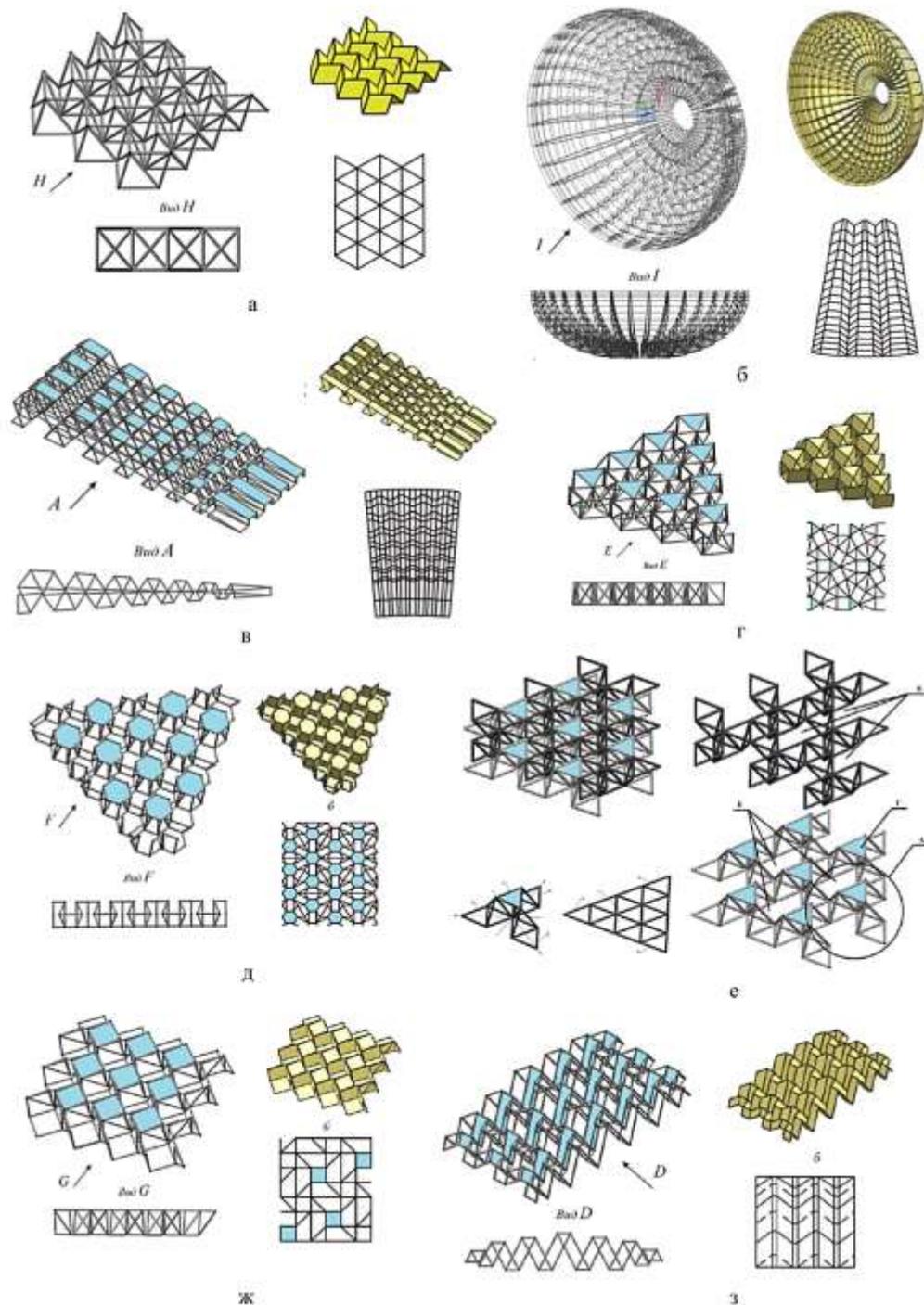


Рис. 1 – Возможности получения стержневых заполнителей: *а* – на базе зигзагообразного гофра; *б* – с параболическими огибающими поверхностями; *в* – клиновидный; *г* – триоструктура; *д* – гексаструктура; *е* – составной; *ж* – квадроструктура; *з* – с оживальной огибающей поверхностью

Кроме того, что данная технология обеспечивает максимально возможную прочность композита за счет расположения армирующих волокон вдоль стержней, а также большую площадь соединения с обшивками, имеется возможность создавать преформу из

консолидированного материала на основе объединения армирующего и термопластичного волокон.

### Конструктивная схема панели стержневого заполнителя с повышенной прочностью на отрыв обшивки

В качестве исходных данных был рассмотрен классический вариант стержневой пирамидальной структуры (рисунок 2а), который может быть выполнен в виде простейшего варианта складчатой структуры с геометрической базой линейного гофра (рисунок 2б). Схема плоской преформы для данного случая представлена на рисунке 2в.

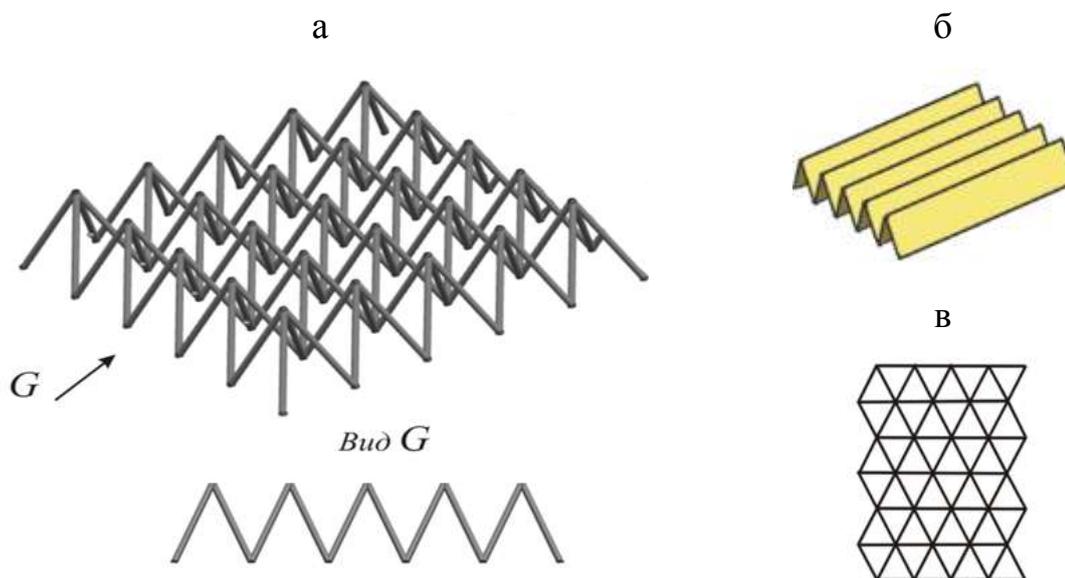


Рис. 2 – Пирамидальная стержневая структура на базе линейного гофра:  
а – стержневая структура; б – линейный гофр; в – развертка

Существенным недостатком такого пирамидального заполнителя является малая площадь контакта с обшивкой и, как следствие, низкая прочность соединения с обшивкой на отдир и отрыв.

Разработан вариант конструкции, основанный на вышеуказанном примере и направленный на устранение существующих недостатков. Повышение эффективности заполнителя достигается за счет повышения прочности соединения этого заполнителя с обшивками, путем увеличения их площадей контакта. На рисунке 3 представлено конструктивно-технологическое решение. Отличительной особенностью является то, что

основания пирамид вдоль каждого ряда заполнителя объединены в полосы. При этом стержни 1 и полосы 2 являются единым целым и выполнены из композита с непрерывным армированием волокна. За счет текстильно-армированных оснований пирамид увеличивается площадь соединения заполнителя с обшивками, в то время как у аналогов соединение происходит лишь по вершинам пирамид. Для реализации стержневого заполнителя плоская развертка, вышитая по одной из разработанных схем формируется в объемную структуру.

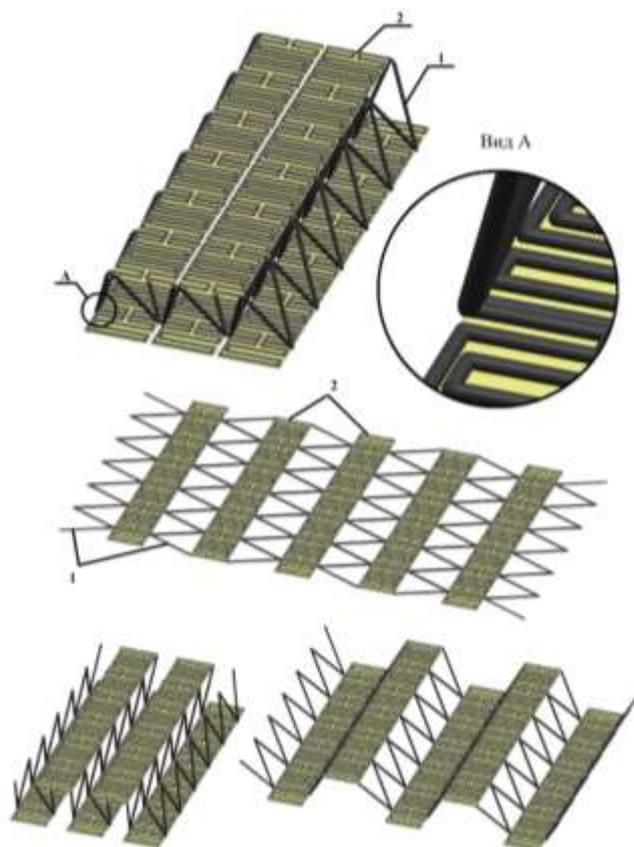


Рис. 3 – Стержневой заполнитель с повышенной прочностью на отрыв обшивки и этапы складывания, где 1 – стержни, 2 – полосы

### **Анализ напряженно-деформированного состояния панели в температурном поле**

Был произведен расчет модели стержневого заполнителя, выполненного из однонаправленной ленты, уложенной по траектории вышивки, а также сотового заполнителя, выполненного из однонаправленной

ленты, уложенной вдоль высоты заполнителя. Характеристики материала идентичны. Нагрев осуществляется по верхней обшивке панели до  $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4) и приводит к ее изгибу. Образующая геометрия поверхности имеет зависимость от направленности армирования обшивок.

Были рассмотрены 3 случая:

Случай 1: в стержневом заполнителе учитывается масса заполнителя совместно с рисунком вышивки, прилегающей к обшивке. Общая масса стержневой преформы равно массе сотового заполнителя.

Случай 2: в стержневом заполнителе масса рисунка вышивки, прилегающей к обшивке, сведена к минимуму. При этом общая масса стержневой преформы равно массе сотового заполнителя. Т. е. в сущности, стержни в заполнителе случая 2 имеют большую толщину относительно случая 1.

Случай 3: аналог случая 2. Однако здесь стержни смоделированы в виде жгутов с армированием  $[-45,0,0,+45]$ . При этом сотовый заполнитель выполнен из углеродной ткани с армированием волокон  $[0,90]$ .

Зонами локального исчерпания прочности являются точки перехода стержней на полосы. Для стержневой конструкции минимальный запас прочности достигается в местах перехода стержней на полосы.

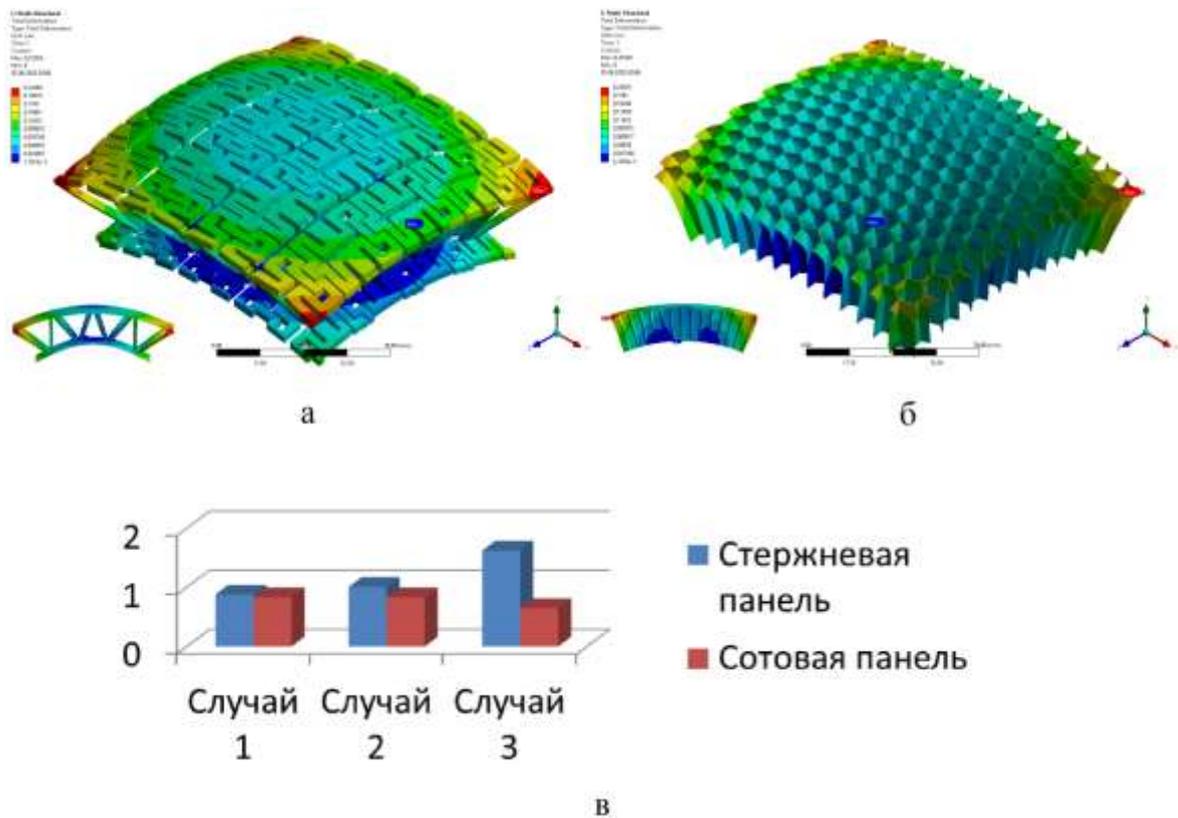


Рис. 4 – Расчет НДС, где а – НДС стержневого заполнителя, 4\*4 ячейки; б – НДС сотового заполнителя, 13\*13 ячейки; в – гистограмма сопоставления запаса прочности при тепловом воздействии

Согласно анализу расчетных случаев в температурном поле, минимальный коэффициент запаса прочности во всех случаях выше у панели со стержневым заполнителем, чем у панели с сотовым. Во всех случаях – и в панели со стержневым заполнителем и в панели с сотовым заполнителем, имеются значения коэффициента запаса прочности менее единицы. Это значит, что при воздействии температуры  $T = 220^{\circ}\text{C}$  происходит разрушение: в первом случае – в заполнителе и той и другой панели, во втором случае – в месте крепления обшивки со стержневым заполнителем и в сотовом заполнителе; в третьем случае – в сотовом заполнителе. Стоит отметить, что разрушения не происходит для третьего случая панели со стержневым заполнителем, т.е. армирование стержня в разных направлениях упрочняет конструкцию на данный вид нагружения.

В любом случае, это является предметом дальнейшего изучения, требует глубокого анализа и оптимизации конструкции.

### **Заключение**

Предложена технологическая схема изготовления стержневых заполнителей для многослойной панели. В основе схемы лежит технология складчатых структур в комбинации с направленной выкладкой волокна. Именно использование приемов складывания на стержневые конструкции позволяет:

- задействовать продуктивный метод направленной укладки волокна для получения преформ стержневых заполнителей. В этих преформах волокна совпадают с осями стержней, чем обеспечивается реализация максимальной прочности композита;
- технологическая схема позволяет реализовать широкую номенклатуру конструктивных решений, включая различную архитектуру периодически повторяющихся фрагментов, переменную толщину блока панели, одинарную и двойную кривизну;
- создание большой площади соединения с обшивками.

Предлагаемая технологическая схема была смоделирована в среде NX и рассчитана в среде ANSYS. Полученные результаты были соотнесены к сотовой конструкции.

Как следует из расчетов, неравномерный по толщине нагрев сэндвич-панели со стержневым заполнителем приводит к меньшим напряжениям, чем в панели с сотовым заполнителем.

Для стержневой конструкции минимальный запас прочности в местах перехода стержней на полосы. Именно в точках примыкания стержней к обшивкам находится наибольшая концентрация напряжений.

Немаловажное значение имеет направление армирования самого стержня. Согласно анализу расчетных случаев в температурном поле при армировании жгута  $[-45,0,0,+45]$  коэффициент запаса прочности в «слабой»

зоне увеличился в 1,6 раз. Тем не менее, раздел прочностного анализа требует дальнейших исследований, глубокого анализа и оптимизации конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения проекта с уникальным идентификатором RFMEFI61620X0126.

#### Литература

1. Ендогур А.И. Дисс. на соиск. уч. ст. д.т.н. – М.: МАИ, 1984.
2. Ендогур А.И., Жуков С.М., Колганов А.Ф. Проектирование трехслойных конструкций с объемно-стержневым наполнителем // Методы синтеза современных самолетов. – М.: МАИ, 1984.
3. Ming, Li Structural design of pyramidal truss core sandwich beams loaded in 3-point bending / Li Ming, Wu Linzhi, Li Ma, Bing Wang, Zhengxi Guan, 2011.
4. Sypeck, D.J. Cellular metal truss core sandwich structures / D.J. Sypeck, H.N.G. Wadley // Advanced Engineering Materials, 2002. Vol. 4. Pp. 759–764.
5. Deshpande, V.S. Collapse of truss core sandwich beams in 3-point bending / V.S. Deshpande, N.A. Fleck // Int. J. Solids & Structures, 2001. Vol. 38. Pp. 62–75.
6. Tian, J. The effects of topology upon fluid-flow and heat-transfer within cellular copper structure / J. Tian, T. Kim, T.J. Lu, H.P. Hodson, D.T. Queheillalt, D.J. Sypeck, et al. // J Heat Mass Trans, 2004. Vol. 47. Pp. 71–86.
7. Халиулин, В. И. Разработка складчатого наполнителя из ПКМ с замкнутой клиновидной ячейкой / В.И. Халиулин, И.В. Двоеглазов, В.В. Батраков, Д.Г. Меняшкин // Труды международной конференции «Теория и практика технологии композитов». М., Знание, 2004. С. 174–182.
8. US Patent 8176635, IPC B21D 47/00. Manufacture of lattice truss structures from monolithic materials / Douglas T. Queheillalt, Haydn N.G. Wadley, PCT Pub. Date: Oct. 23, 2008, PCT Pub. No.: WO2008/127301. p.23.

9. US Patent 0117315, IPC B32B 5/12, B32B 3/12. Truss type periodic cellular materials having internal cells, some of which are filled with solid materials / K.J. Kang, J.H. Byun, Pub. Date: May 19, 2011, PCT Pub. No.: PCT/KRO8/05672. p.14.

10. Халиулин В.И. О классификации регулярных рядовых складчатых структур I // Изв. вузов. Авиационная техника. 2003. №2. С. 7–12.

11. Халиулин, В.И. Федяев О.В. О классификации регулярных рядовых складчатых структур II // Изв. Вузов. Авиационная техника. 2004. №3. С. 7–11.

12. Wang Z., Khaliulin V., Gershtein E. Development of Composite Cellular Cores for Sandwich Panels Based on Folded Polar Quadra-Structures // Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics. 2016. Vol. 33(5). PP. 519–528.

УДК 678.844

## **Самозалечивающийся композит с внутренним функциональным слоем на основе соединений боросилоксана**

Хабибуллина И.А.<sup>1</sup>; Ситников Н.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Мащенко В.И.<sup>2</sup>, к.х.н.;  
Шеляков А.В.<sup>3</sup>, к.ф.-м.н.; Хабибуллин Э.Р.<sup>1</sup>; Высотина Е.А.<sup>1</sup>

irina-zaletova@mail.ru  
sitnikov\_nikolay@mail.ru  
mashchenko@genebee.msu.su  
AVShelyakov@mephi.ru  
elcerc@mail.ru  
evysotina@gmail.com

<sup>1</sup>ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

<sup>2</sup>МГОУ

<sup>3</sup>НИЯУ МИФИ

### ***Аннотация:***

*В работе представлен самозалечивающийся композит слоистого материала с внутренним функциональным слоем на основе соединений боросилоксана, показавший принципиальную работоспособность для надувных систем при залечивание сквозных повреждений.*

### ***Ключевые слова:***

*самовосстановление, самозалечивание, слоистые композиты, самовосстанавливающаяся матрица, боросилоксан*

## **Введение**

Самовосстанавливающиеся (самозалечивающиеся) материалы и системы – бурно развивающаяся область материаловедения. Искусственные самозалечивающиеся материалы открыли бы огромные возможности, в особенности в тех случаях, когда необходимо обеспечить работоспособность материалов в труднодоступных зонах на как можно более длительный срок. Способность искусственных материалов к самовосстановлению каких-либо свойств может позволить увеличить их срок службы, снизить затраты на поддержание их в рабочем состоянии и ремонт, а также повысить уровень безопасности конструкции или изделия в целом [1, 2].

Самовосстанавливающиеся полимеры и композиции на их основе являются наиболее развитым направлением самозалечивающихся материалов, восстановление механических повреждений в таких системах может быть достигнуто, как за счет использования ковалентных связей, так и с помощью нековалентных взаимодействий. В первом случае используются различные реакции сшивания, Дильса-Альдера и другие. Нековалентное заживление может быть реализовано за счет образования водородных связей и комплексных соединений, ароматического взаимодействия ( $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия), ионного взаимодействия, сил Ван-дер-Ваальса и др. Для заживления могут быть также использованы различные золь-гель процессы [2–4].

Большое число работ посвящено изучению самовосстанавливающихся композиционных материалов, которым в основную матрицу внедряют тонкостенные инертные хрупкие капсулы с залечивающим веществом. Размеры капсул составляют от 1 до 100 мкм. При возникновении какого-либо дефекта, например, трещины, капсула ломается, залечивающий агент высвобождается и распространяется в трещину. При этом он либо взаимодействует с матрицей или внешней средой или смешивается с катализатором – отвердителем, заранее внедренным в материал (отдельно от

капсул), затвердевает и герметизирует трещину. В качестве примера можно привести термореактивный эпоксидный полимер с микрокапсулами из дициклопентадиена и введенным в состав материала катализатором Граббса. Структура, образовавшаяся в процессе залечивания дефектов, зачастую отличается от материала матрицы, что накладывает ограничения на применение подобных самовосстанавливающихся систем. Заживление в одном и том же месте, как правило, однократное, повторное залечивание возможно при условии достаточного количества сохранившихся капсул после предыдущего восстановления целостности [1–5].

Развитие технологий капсульных систем для устранения проблемы однократного залечивания направлено на встраивание в материал матрицы вместо капсул полых волокон (капилляров) с жидкими наполнителями. Основной принцип залечивания в подобных системах аналогичен композитам с капсулами (например, волокна могут быть наполнены различными компонентами, при смешении которых на месте дефекта образуется «залечивающая пробка») и реализуется в соответствии с похожими схемами. В дополнение к схемам реализации можно отнести возможность различного 2D- и 3D-плетения капилляров для повышения способности композита к самовосстановлению [1–3, 5].

Самовосстанавливающиеся системы с полыми волокнами также полностью не решают проблему получения многократности эффекта самозалечивания, связанную с тем, что компоненты, обеспечивающие заживление подобного композитного материала, расходуются и не поступают многократно в необходимом количестве. Следовательно, дальнейшее развитие этой технологии связано с обеспечением подвода необходимых компонентов. Такая система требует дополнительных устройств вне основного материала для прокачки реагентов, а именно насосов и баков с реагентами. Сосудистые системы позволяют реализовывать

многократное восстановление целостности исходного материала, однако являются сложными в практической реализации [1–3].

На основании проанализированной литературы и собственных экспериментальных данных авторы выработали следующий подход к оценке эффекта самозалечивания (самовосстановления) в искусственных материалах. Эффект самозалечивания наблюдается в материалах способных к полному или частичному уменьшению площади поверхности повреждения материала за счет направленного массопереноса и консолидации границ (связей) с полным или частичным восстановлением функциональных характеристик материала. Консолидация границ повреждения (отвечает за понятие «залечивание») происходит после их сведения, реализуемого посредством направленного массопереноса (отвечает за понятие «само») [6].

Для самозалечивания в материале должен присутствовать какой-либо внутренний или внешний механизм массопереноса в область разрушения (дефекта) для его заполнения или сведения границ. Массоперенос осуществляется под каким-либо воздействием (сила тяжести – растекание; давление – расплющивание, прокачка реагентов и т. д.) или при взаимодействии с окружающей средой. Для быстрого самозалечивания необходим направленный массоперенос за счет сведения границ дефекта (упругие материалы под напряжением) или вязких (жидких) наполнителей.

Вязкое состояние вещества, в которое большинство полимеров переходит при нагреве, априори способно к самозалечиванию, но в чистом виде не может претендовать на выполнение функциональных задач. Однако вязкий полимер может выполнять функцию в составе композиционных систем, обеспечивая направленный массоперенос и образование связей в области дефекта с полным или частичным восстановлением функциональных характеристик материала [6].

Одним из перспективных направлений самозалечивающихся материалов являются композиционные материалы, среди которых можно

особо выделить слоистые материалы и/или сэндвичные панели. Такие материалы, имеют в своем составе один или несколько слоев, обладающих каким-либо механизмом самозалечивания. В такой схеме каждый слой выполняет свою определенную функцию, а в общей системе слоистый композиционный материал способен минимизировать повреждения и восстанавливать свои исходные макрохарактеристики [7–10].

В качестве перспективной самозалечивающейся матрицы в составе слоистых композиционных материалов авторами были выбраны материалы на основе соединений боросилоксана, обладающих рядом уникальных свойств.

Боросилоксаны представляют собой олигомерные соединения, образованные из полиорганосилоксанов (силиконов, силоксанов), в составе которых присутствует группировка Si-O-B. Боросилоксаны обладают свойствами дилатантной (неньютоновской) жидкости, сочетая в себе такие характеристики, как пластичность и текучесть при статической нагрузке (например, под действием силы тяжести) и упругость при кратковременной или ударной нагрузке. Предполагается, что эти свойства обусловлены межмолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями атомов бора и кислорода [11–13].

Боросилоксаны отличаются повышенной адгезией к другим материалам, а также аутогезией (самослипанием, самосклеиванием). Характерную особенность самослипания боросилоксанов и подобных полимеров трудно объяснить иначе, чем их способностью постепенно консолидировать разрушенные связи и срастаться в одно целое. Здесь как бы наблюдается холодное сваривание при контакте разъединенных поверхностей [14]. Таким образом, реализуется эффект залечивания разъединенных границ. Материал способен полностью самозалечиться после разреза без использования внешних стимулов за несколько минут при комнатной температуре.

Из написанного выше следует, что использование боросилоксана (БС) в качестве самозалечивающейся матрицы является перспективным направлением создания самозалечивающихся композитных материалов. Задачей предлагаемой работы является получение композиционного материала (композита) с быстрой реализацией самозалечивания.

### **Материалы и методы**

Используемый в работе боросилоксан был получен из каучука синтетического термостойкого низкомолекулярного марки А (СКТН) при реагировании с борной кислотой. Мелкодисперсный порошок борной кислоты брали в количестве 10 мас.ч. на 100 мас.ч. СКТН. Борная кислота помещалась на дно реакционного сосуда, сверху был налит слой СКТН. Синтез проходил при температуре 150–220 °С в течении 20 часов. Готовность проверялась по полноте реагирования борной кислоты (прозрачности реакционной массы), появлению материалом упругих свойств (отскока от поверхности). Пластификатор вводили на конечном этапе синтеза. Пластификатор (стеариновая кислота, растворенная в вазелиновом масле в соотношении 1:10 соответственно) был взят в количестве 3 мас.ч. на 100 мас.ч. боросилоксана.

Вводимая добавка стеариновой кислоты, растворенной в вазелиновом масле, позволяет снизить вязкость и улучшает эластичность и пластические свойства боросилоксана.

Боросилоксаны обладают гигроскопичностью, поэтому для стабилизации свойств по всему объему образца после остывания в боросилоксан вводили около 2 масс.ч. воды. Смещение полученного боросилоксана с силиконовым высокопрочным безусадочным двухкомпонентным компаундом Юнисил-9628 на последней стадии приготовления материала проводилось для контролируемого снижения пластических свойств и повышение эластичности. Механическая смесь БС с Юнисилом-9628 изготавливалась в массовом соотношении 1:1. Через сутки в

образце боросилоксана появился видимый возврат формы при растяжении, данные явления указывают на частичное прохождение процесса вулканизации. При этом сшивания молекул в единую пространственную сетку не происходит, благодаря чему в материале сохраняются массоперенос и аутогезия.

Направленный массоперенос залечивающего вещества непосредственно к месту дефекта или деструкции, обеспечивающий быстроту самозалечивания в упругих и вязкотекучих материалах, может быть реализован формированием напряженного состояния в самозалечивающейся матрице. В данной работе это осуществляется созданием разницы давлений между внутренней и внешней сторонами композита, при которой внутренний слой (слой боросилоксана) находится в сдавленном состоянии.

Предлагаемая принципиальная схема самозалечивающегося материала имеет преимущество в простоте исполнения. Данная схема представляет собой слоистую систему – композит, имеющий три функциональных слоя (рисунок 1).

- Слой 1 является внутренним слоем со стороны избыточного давления ( $P_2$ ), он выполняет силовую и давящую функцию. В качестве материала данного слоя выбран монолитный вакуумноплотный листовой силикон толщиной 1 мм. Данный материал обладает достаточной прочностью и упругостью, для того чтобы поддавливать внутренний самозалечивающим слой при напуске газа в камеру.

- В качестве внутреннего самозалечивающегося слоя 2 композита был выбран материал на основе боросилоксана (БС), являющегося неньютоновской жидкостью, в которой олигомерные силоксановые молекулы соединены координационными связями, способными к быстрому восстановлению после разрыва. Толщина данного слоя была около 1,5 мм.

- Слой 3 является внешним слоев со стороны атмосферного давления ( $P_1$ ) и выполняет функцию опорного силового слоя. В качестве

материала данного слоя была использована армированная плетеным стекловолокном силиконовая ткань толщиной 0,3 мм. Этот слой силикона дополнительно армирован, чтобы выдерживать избыточное давление в камере, он гибкий, но менее растяжимый, чем внутренний слой 1.

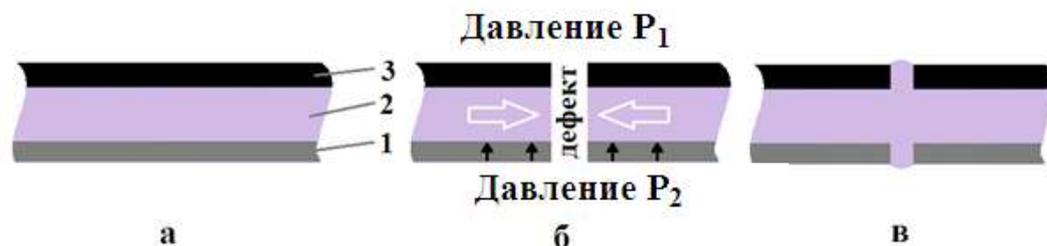


Рис. 1 – Схематическое изображение композита, где 1–3 – номера слоев (а), реализация заполнения дефекта (б), залеченный дефект (в)

В такой схеме внутренний слой (слой 2) будет находиться в напряженном состоянии из-за давления газа на слой 1. При возникновении пробоя слой 2 будет стремиться уменьшить напряжения за счет заполнения образовавшегося дефекта (пустого пространства), тем самым свести и прижать друг к другу поврежденные области. В этом случае область разрушения будет минимизирована, а в местах контакта ранее разъединенных поверхностей боросилоксана наблюдается залечивание дефекта.

Выбор внешних слоев из материалов на основе силикона, обосновывается тем, что эти материалы являются достаточно температуростойкими, гидрофобными, химически инертными. Кроме того материалы на основе БС при контакте с силиконами проявляют хорошую адгезию, которая обусловлена однотипными связями.

Общая технология изготовления макета заключается: в подготовке слоя БС (слой 2) – его раскатке или прессовании до слоя заданной толщины (1,5 мм), соединения слоя 2 со слоями 1 и 3 (вырезанными заданного размера) наложением слоев друг на друга с раскаткой прижимным валиком до плотного прилегания слоев композита друг к другу.

Для изучения рабочих характеристик композита была разработана установка для изучения характеристик самозалечивания тонких плоских материалов после их пробоя каким-либо объектом. Установка представляет собой металлическую камеру, выполненную из нержавеющей трубы, одна сторона которой (лицевая часть установки) представляет собой фланец («окошко»), в который вакуумноплотно с помощью винтов зажимается композит. Другая сторона трубы заварена (задняя часть установки), таким образом, чтобы образовывался закрытый объем. В задней части установки находятся клапаны для напуска и выпуска газа, создающего избыточное давление ( $P_2$ ) в объеме установки, давление отслеживается по манометру.

После воздействия на композит каким-либо объектом, происходящего с нарушением его сплошности и с помощью перепада давления по манометру отслеживался момент залечивания: когда давление после пробоя снижается, а затем останавливается и остается постоянным, принимаем, что отверстие от повреждения затянулось.

### **Результаты и их обсуждение**

Интенсивный массоперенос в область дефекта с одной стороны ускоряет самозалечивание материала, а с другой стороны может провоцировать дальнейшее вытекание залечивающего вещества за пределы композита через повреждения в других функциональных слоях. В связи с этим возникает задача, заключающаяся в необходимости обеспечить локальный массоперенос, ограничивающийся областью дефекта.

Полученный образец композитного материала БС с Юнисилом-9628, характеризуется частичным сшиванием. Следовательно, смешение компаунда с БС полностью не препятствует протеканию реакции сшивания по механизму полиприсоединения. При соотношении 1:1 полученный материал легко удерживает придаваемую форму тонкого слоя, то есть практически не обладает макротекучестью. На РЭМ-изображениях поверхности образца наблюдаются области с ярко выраженной

структурированностью (рисунок 2). В тоже время нанесенные сквозные повреждения достаточно легко залечиваются. Такое явление, по-видимому, связано с формированием молекулярной трехмерной сетки материала, сшившегося по механизму полиприсоединения в массе БС. Сетка получается достаточно редкая и подвижная, что не препятствует молекулярной подвижности БС, позволяя осуществлять самозалечивание повреждений.

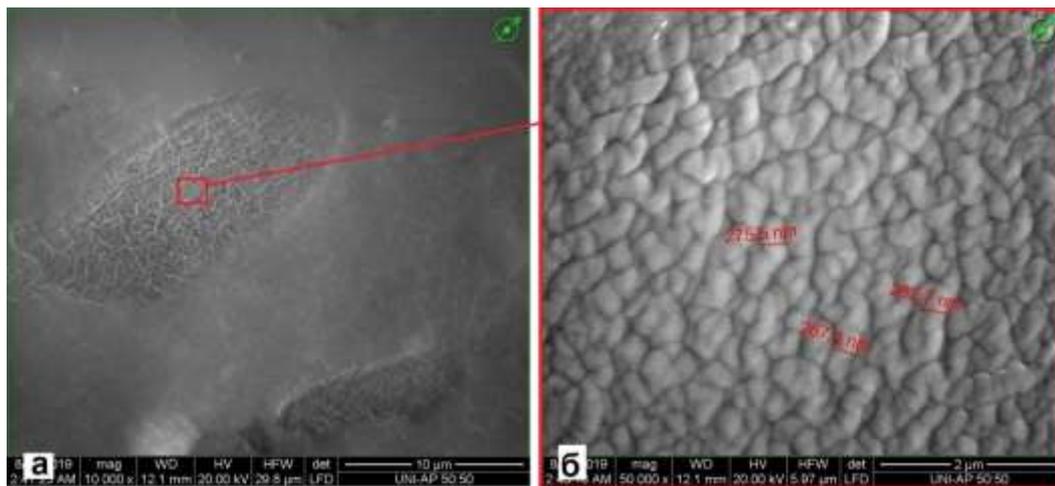


Рис. 2 – РЭМ изображение реза поверхности образца БС, смешанного с Юнисил-9628 в массовом соотношении 1:1.

Испытания самозалечивающихся свойств композита осуществлялись посредством его сквозного пробоя различными по диаметру тупыми пробойниками (диаметр 0,8; 1; 1,5; 2 и 2,5 мм), прореза скальпелем (длина пореза составила 9 мм, глубина проникновения лезвия 20 мм), прокола спицами (диаметром 2 и 2,5 мм; кончик округлый), прокола шилом (максимальный диаметр которого 5 мм). В случае пробоя пробойниками диаметрами 0,8–2,5 мм давления в камере быстро стабилизировалось (за время около 1 с), а его снижение было не значительным. При прорезе скальпелем и при проколе спицей диаметром 2 мм давление стабилизировалось за 2 с, а перепад давления в камере составил около 0,02 ат. Проведение испытаний продемонстрировано на рисунке 3.

На внешнюю поверхность композита в фланцевое окошко наливалась вода, которая дополнительно позволяла визуально отслеживать степень

залечивания отверстия по пузырькам просачивающегося газа. Эксперимент показал, что через залеченные отверстия от пробойников диаметром 0,8–2,5 мм и сквозной порез газ не просачивается.

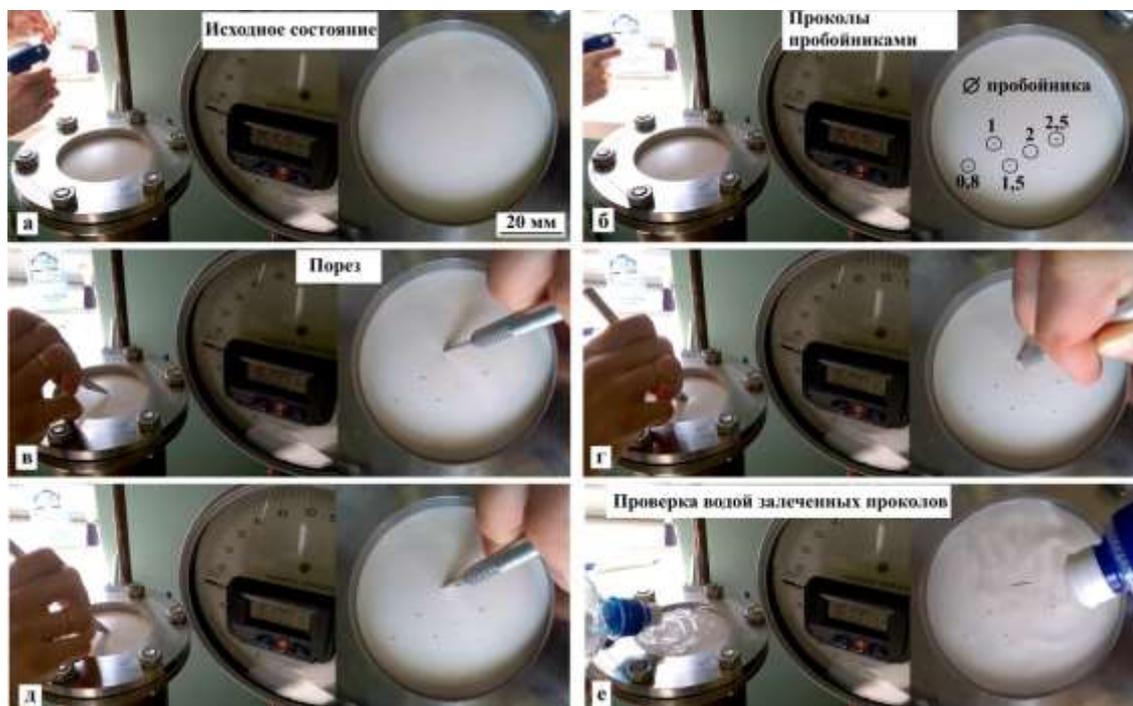


Рис. 3 – Демонстрация залечивающих свойств БС: исходное состояние (а); залечивание пробоа (б); залечивание пореза (в-д); проверка водой степень залечивания дефектов (г)

При залечивание прокола от спицы диаметром 2,5 мм с налитой на внешнюю поверхность композита водой. При извлечении спицы вырывалась струя газа, что сопровождалось перепадом давления в камере около 0,03 ат. Давление в камере стабилизировалось за 1–2 с и на поверхности налитой воды газовых пузырей уже не наблюдалось. При проколе острым шилом с максимальным диаметром 5 мм давление в камере снизилось на 0,05 ат и стабилизировалось за время около 2 с.

Отмечено, что через залеченные отверстия от пробойников диаметром 0,8–2,5 мм, спицы, острого шила диаметром 5 мм и сквозного пореза не наблюдалось заметного просачивания боросилоксана из внутреннего слоя.

Композит успешно прошел испытания самозалечивающихся свойств, показав эффективное восстановление герметичности объема камеры после проколов и прореза. Отмечено, что на скорость залечивания заметное влияние оказывает характер повреждения: прокол острым или тупым

пробойником, формирование после пореза лезвием ровной или рваной кромки. Острый прокол или прорез оставляет аккуратную кромку и при таком повреждении скорость залечивания минимальная.

### **Выводы**

Как показывают данные испытания, композит демонстрирует устойчивый эффект самозалечивания: отверстия залечились практически мгновенно, давление в камере после пробоя стабилизировалось за несколько секунд и в дальнейшем оставалось постоянным. Тем самым подтверждается возможность получения быстрого эффекта самозалечивания в композитах с самозалечивающим слоем на основе боросилоксана при использовании в надувных системах.

Предлагаемая структура слоистого самовосстанавливающегося композита с матрицей из боросилоксана способна обеспечить получение как свойств самозалечивания, так и необходимых физико-механических характеристик, позволяющих использовать данные конструкции в жестких внешних условиях, например, когда необходима защита от повреждений, а оперативный ремонт затруднителен или невозможен.

Одной из перспективных областей применения подобных слоистых композитов с самозалечивающейся матрицей на основе боросилоксана являются космическая отрасль, в которой такие материалы могут обеспечить защиту от пробоя микрометеороидами в перспективных разворачиваемых модулях КА и лунных станциях. Самозалечивающиеся материалы также необходимы для обшивки самогерметизирующихся емкостей и трубопроводов; надувных камер, шин автомобилей, велосипедов, аэростатов, а также в различных интеллектуальных конструкциях и «умных» материалах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18095 (мк).*

## Литература

1. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И., Ризаханов Р.Н. Оценка перспектив применения самовосстанавливающихся материалов и технологий на их основе // Перспективные материалы. 2018. № 2. С. 5–16.
2. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И. Самовосстанавливающиеся материалы: обзор механизмов самовосстановления и их применений // Видеонаука. 2018. № 1 (9). С. 1–29.
3. Aïssa B., Therriault D., Haddad E., Jamroz W. Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies // Advances in Materials Science and Engineering. 2012. P. 1687–1705.
4. Zhua D.Yu., Rong M.Z., Zhang M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation // Progress in Polymer Science. 2015. № 49-50. P. 175–220.
5. Lee H.I., Vahedi V., Pasbakhsh P. Self-healing polymer composites: Prospects, challenges, and applications // Polymer Reviews. 2016. V. 56. P. 225–261.
6. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И. и др. Слоистые самозалечивающиеся композиты с внутренним функциональным слоем на основе боросилоксана // Перспективные материалы. 2020. № 4. С. 11–23.
7. Keller M.W., Sottos N.R. Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer // Experimental Mechanics. 2006. V. 46 (6). P. 725–733.
8. Zhang H., Wang P., Yang J. Self-healing epoxy via epoxy–amine chemistry in dual hollow glass bubbles // Compos. Sci. Technol. 2014. V. 94. P. 23–29.
9. Patrick J., Sottos N., White S. Microvascular based self-healing polymeric foam // Polymer. 2012. V. 53. P. 4231–4240.
10. Rule J.D., Sottos N.R., White S.R. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers // Polymer. 2007. V. 48 (12). P. 3520–3529.
11. Мащенко В.И., Шашкова Ю.О., Соломатин А.С., Беляев В.В., Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических

композитов на основе боросилоксана // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2017. № 2. С. 34–45.

12. Wang J., Xu W., Li Z., Zhou Z. Damping and Self-Healing Properties of Polyborosiloxane Composites // Polymeric Materials Science and Engineering. 2018. V. 34 (10). P. 84–90.

13. Ситников Н.Н., К.С. Мостовая, Хабибуллина И.А., Мащенко В.И. Многослойные композиты с эффектом самовосстановления на основе соединений боросилоксана. // Видеонаука. 2019. № 2 (14). С. 1–13.

14. Шетц М. Силиконовый каучук // Перевод с чешск. Клебанский А.Л., Долгов О.Д., Л.: «Химия», Чехословакия. 1975. 192 с.

УДК 678

## **Электроэрозионная обработка полимерных композитных материалов с наложением токопроводящих слоев**

Абляз Т.Р.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ширяев В.В.<sup>1</sup>;

Шлыков Е.С.<sup>1</sup>, к.т.н.

lowrider11-13-11@mail.ru  
vlad2117@gmail.com  
lowrider11-13-11@mail.ru

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО ПНИПУ

### ***Аннотация:***

*В докладе изложены результаты экспериментального исследования процесса электроэрозионной обработки полимерного композитного материала ВКУ-29 без использования специальных средств, с использованием сплошных листов «масок», а также «масок» с отверстием. В качестве материала электрода-инструмента выбрана медь марки М1. Установлено, что наилучшие показатели качества обработанной поверхности без дефектов и структурных изменений достигаются при обработке с помощью «маски» с отверстием. Показано, что при копировально-прошивной электроэрозионной обработке ВКУ-29 с применением «масок» на обработанной поверхности отсутствуют следы разорванных слоев и ворсистости.*

### ***Ключевые слова:***

*технология электроэрозионной обработки, электрод-инструмент, композитный материал, качество поверхности*

Работа является продолжением цикла работ в области исследования процесса электроэрозионной обработки полимерных композитных материалов.

Отмечено [1, 2], что повышение технологических возможностей производства и создание новых изделий превосходящих по своим характеристикам существующие аналоги является актуальной задачей современного машиностроения. В настоящее время при создании перспективных изделий авиационного и специального машиностроения широкое применение находят композитные полимерные материалы (ПКМ). В соответствии со «Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в Российской Федерации на базе ФГУП «ВИАМ» ГНЦ разработаны конструкционные ПКМ с высоким сопротивлением статическим, повторно-статическим и динамическим нагрузкам. Данные материалы обладают специальными свойствами, с широким температурным диапазоном эксплуатации. Российские ПКМ нового поколения, благодаря использованию связующих с различной теплостойкостью и прочностью, способны обеспечивать повышенные требования к упруго-прочностным характеристикам и их эксплуатационной стабильности, необходимым для обеспечения работоспособности конструкций [1, 2].

Одним из сдерживающих факторов в применении данных материалов для изготовления перспективных изделий является ограниченность технологических возможностей по их обработке [3]. ПКМ является трудно обрабатываемым, так как покрыт связующим – эпоксидной смолой, которая в процессе обработки при возвратно- поступательном перемещении электрода-инструмента (ЭИ), разрушается на кромках отверстий за счет скалывания, развития высоких температур и неэффективного охлаждения поверхности в зоне обработки [3-4]. При этом открывается доступ к ткани углеволокна или стекловолокна, распушая его в открытой части кромки,

делая зону обработки в – и вокруг отверстия дефектной, а изделие с ухудшенными эксплуатационными свойствами (рисунок 1) [5].

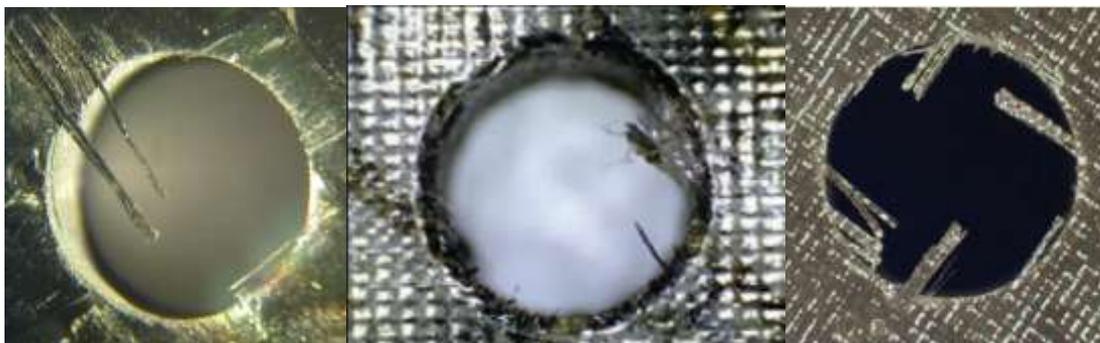


Рис. 1 – Обработанные поверхности ПКМ после КПЭЭО

Актуальной задачей является исследование и разработка альтернативных технологий позволяющих обеспечить заданные показатели качества при обработке ПКМ. Адекватным решением является применение технологии электроэрозионной обработки (ЭЭО).

Согласно ГОСТ 25331-82, электроэрозионная обработка заключается в изменении формы, размеров, шероховатости и свойств поверхности заготовки под действием электрических разрядов в результате электрической эрозии [6]. Процессы, протекающие в канале электрического разряда, представлены на рисунке 2.



Рис. 2 – Взаимосвязь основных физических процессов при ЭЭО

Для большинства конструкционных токопроводящих материалов получены закономерности позволяющие описать основные физические процессы при ЭЭО. Однако, в настоящее время процесс ЭЭО ПКМ не изучен в полной мере.

Актуальной задачей является исследование способов КПЭЭО, позволяющих обеспечить заданные показатели качества и точности при обработке отверстий в ПКМ.

Выдвинута гипотеза, что степень качества и точности создаваемых отверстий возможно регулировать за счет предварительной защиты обрабатываемого углепластика, или стеклопластика сплошным тонким листом маской–накладкой токопроводящего материала, или же маской с отверстием, путем создания в нем качественных сквозных отверстий заданного профиля, аналогично отверстию в обрабатываемом материале.

Целью работы является повышение качества и точности процесса копировально-прошивной электроэрозионной обработки полимерного композитного материала ВКУ-29.

В качестве обрабатываемого материала в работе выбран ПКМ ВКУ-29 – композиционный слоисто-волоконный материал в виде листа, в котором в качестве наполнителя используют углеволокно в виде ткани, в качестве связующего – эпоксидное связующее типа ВСЭ-12-1.

Для обработки заготовок использовали копировально-прошивной электроэрозионный станок Electronica Smart CNC. Рабочая жидкость - масло И-20А. Обработка производилась на режиме  $T_{on}=150$  мкс – время включения импульсов (мкс),  $U=100$  В – напряжение,  $I=2$  А – сила тока,  $q=26\%$  – коэффициент заполнения. ЭИ выполнен из меди марки М1 по ГОСТ 1173–2006.

В работе проведен эксперимент по обработке поверхности ПКМ без применения специальных средств, с применением специальной «маски» без отверстия и «маски» с отверстием.

В первом случае, обработка ПКМ характеризуется стабильным протеканием искрообразования на заданном режиме. Обработанная поверхность представлена на рис. 3.



Рис. 3 – Поверхность ВКУ-29 после ЭЭО медным ЭИ на режиме мед

По результату обработки наблюдаются частичные дефекты в виде вырванного волокна ПКМ.

Во втором случае, до обработки поверхность ПКМ плотно закрывают сплошным листом (рис. 4) – накладкой из токопроводящего и интенсивно теплопроводящего материала (кремнистая сталь, алюминий и т.д.) толщиной 1–1,5 мм для обеспечения сохранения поверхности с обеих сторон листа в исходном состоянии без прижогов и деформации и для увеличения скорости обработки, а, следовательно, и производительности. Более тонкий лист легко деформируется, а более толстый требует большее время на обработку в целом, т. к. вначале получают отверстия в листе-накладке, затем продолжают прошивку и задают отверстия уже по шаблону с этим отверстием. В обрабатываемом диэлектрике получают задаваемые параметры отверстия.

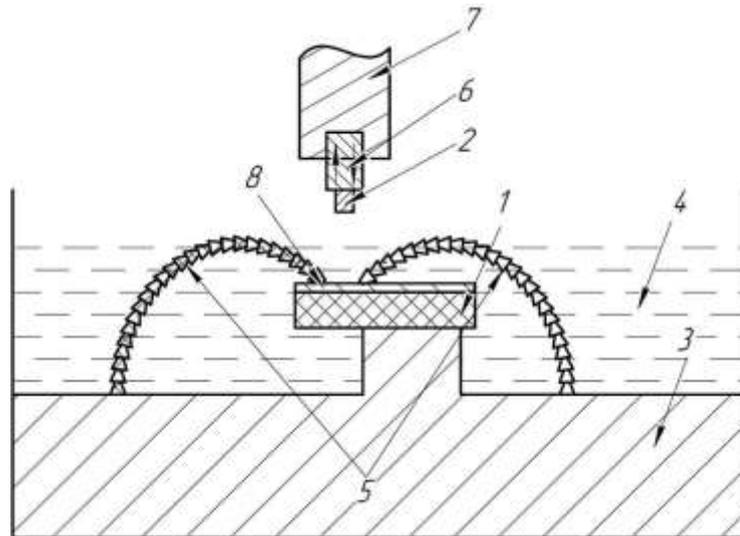


Рис. 4 – КПЭЭО ПКМ с помощью плотного закрепления на нем сплошного листа – маски, где 1 – композитный материал, 2 – электрод, 3 – опора, 4 – масло, 5 – сопло, 6 – державка, 7 – патрон, 8 – сплошной лист маски

Обработка, проводимая данным способом, позволяет получить поверхности кромок с обеих сторон листа композита без прижогов бездефектную, сохранившую исходную структуру, а поверхность отверстия с минимальной шероховатостью (рис. 5).

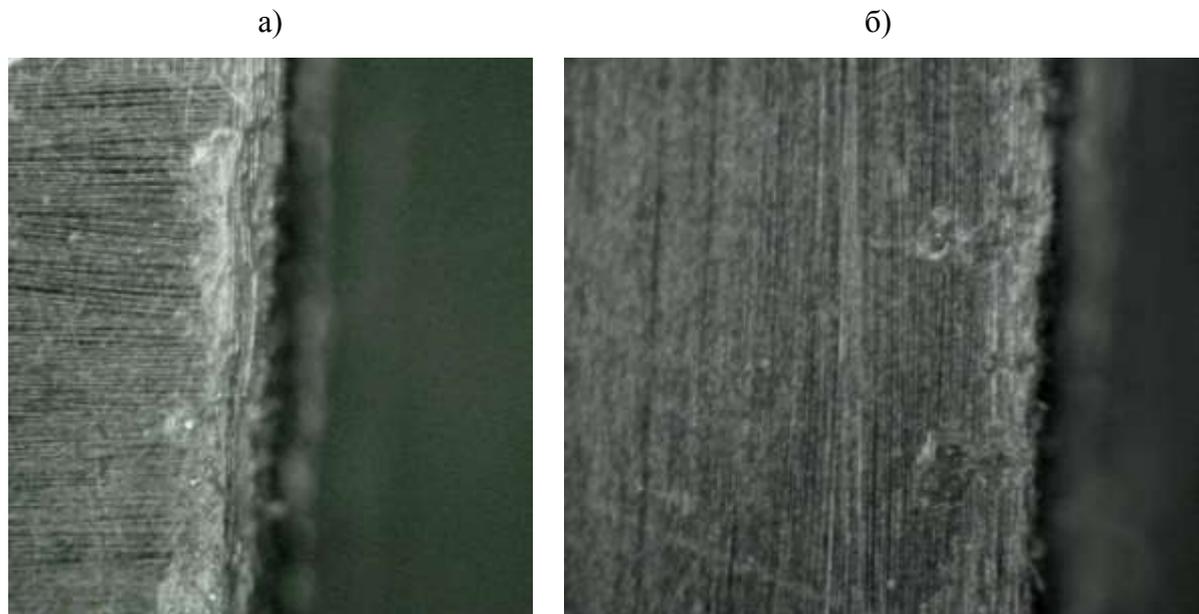


Рис. 5 – Поверхности ПКМ после обработки через маску:  
 (а) – поверхность листа в зоне обработки (кромка) после прошивки отверстия;  
 (б) – в отверстии, общий вид

Экспериментально установлено, что толщина маски в пределах 1–1,5 мм ускоряет процесс и повышает гарантию получения бездефектной поверхности обеих сторон обрабатываемого листа и повышение качества и точность профилирования обработки отверстия..

В третьем случае на лист обрабатываемого ПКМ плотно закрепляют тонкий лист – маску с отверстием из токопроводящего, теплопроводного материала, толщиной 1–1,5 мм, после предварительно созданных сквозных отверстий в нем, с заданным электродом профилем (рис. 6). Прошивку проводят, заглубляя вначале электрод-инструмент в отверстие шаблона, а затем создают сквозное или глухое отверстие в обрабатываемом листе ПКМ.

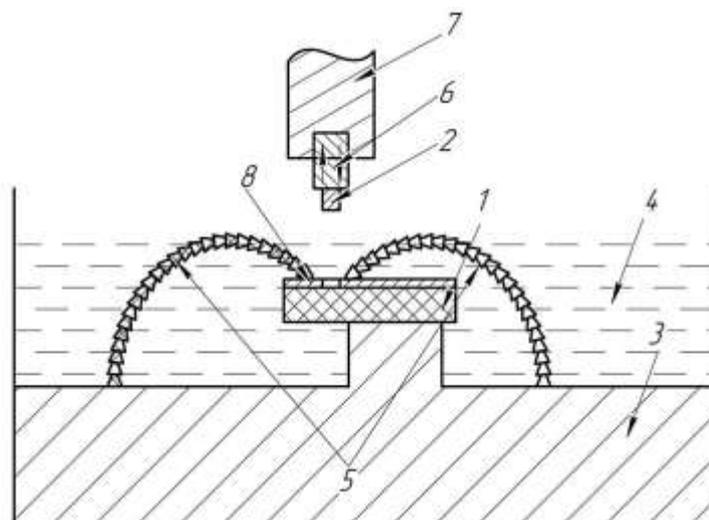


Рис. 6 – КПЭЭО ПКМ с помощью плотного закрепления на нем сплошного листа – маски, где 1 – композитный материал, 2 – электрод, 3 – опора, 4 – масло, 5 – сопло, 6 – державка, 7 – патрон, 8 – сплошной лист маска с отверстием

Установлено, что данный способ позволяет получить поверхность изделия с обеих сторон обрабатываемого листа ПКМ в исходном состоянии, края отверстия ровными, кромку отверстия – без дефектов (рис. 7), поверхность отверстия с минимальной шероховатостью.

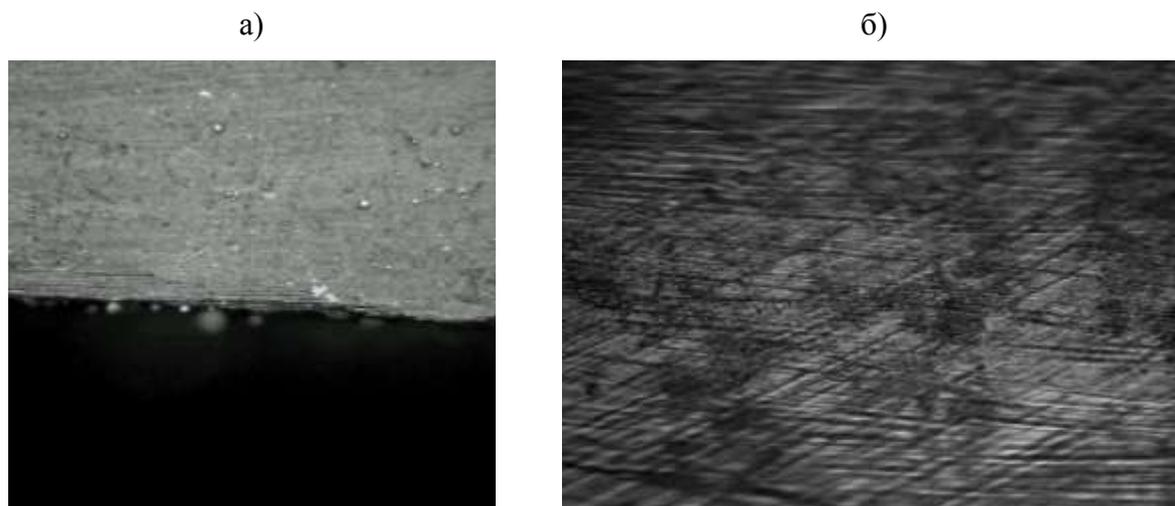


Рис. 7 – Поверхности ПКМ после обработки через маску с отверстием:  
 (а) – поверхность листа в зоне обработки (кромка) после прошивки отверстия  
 (пример 3); (б) – в отверстии, общий вид.

Такой способ позволяет получить повышенное качество поверхности ПКМ в зоне обработке (без реакции связующего на температуру). Можно наблюдать ровную поверхность отверстия без структурных и других нарушений в слоях волокнисто-слоистого труднообрабатываемого материала. В данном варианте с использованием маски с отверстием, процесс длится, в зависимости от глубины прошивки, близко ко времени, затрачиваемом на обработку с использованием сплошной маски.

#### **Выводы:**

1. Способ КПЭЭО ПКМ с применением сплошного листа «маски» и «маски» с отверстием позволяющий повысить качество обработанной поверхности изделия.
2. Отмечено, что предложенные способы позволяют получать поверхность без структурных и других нарушений после КПЭЭО.

#### **Литература**

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к

журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7–17.

2. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии») М.: ВИАМ. 2012. С. 231–242.

3. Рычков Д.А., Янюшкин А.С., Лобанов Д.В., Базаркина В.В. Совершенствование технологии формообразования высокопрочных стекловолоконистых композиционных материалов на полимерной основе / Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2012. № 3. С. 150–153.

4. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.

5. Абляз Т.Р., Муратов К.Р., Шлыков Е.С., и др. Исследование процесса электроэрозионной обработки полимерных композитных материалов / СТИН – 2019. № 9. С. 29–32.

6. Абляз Т.Р. Современные подходы и технологии электроэрозионной обработки материалов / Т.Р. Абляз, А.М. Ханов, О.Г. Хурматуллин. Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2012. 126 с.

УДК 621.78

**Влияние дозвуковых газовых потоков  
на свойства полимерных композиционных материалов,  
используемых в гражданской авиации**

Иванов Д.А.<sup>1</sup>; к.т.н.; Колосков А.А.<sup>1</sup>

ivanov.denis.71@mail.ru

koloskov16@gmail.com

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации*

***Аннотация:***

*В данной работе представлены результаты исследования влияния обработки пульсирующим дозвуковым газовым потоком на свойства полимерных композиционных материалов используемых в авиастроении.*

***Ключевые слова:***

*полимерные композиционные материалы, механические свойства, газовый поток*

## **Введение**

Полимерные материалы в большей степени поглощают энергию механических колебаний по сравнению с металлическими.

Внешнее воздействие может оказывать влияние на структуру полимеров, так, для полимера с линейной макромолекулярной структурой в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга.

Известно, что прочность торцового контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта и макромолекулы могут ориентироваться параллельно направлению приложения нагрузки. При этом механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются до 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцового и бокового контактов макромолекул полимера.

Кроме того, влияние на свойства полимеров могут оказывать процессы старения, интенсифицирующиеся под действием механических напряжений.

В терморезактивных смолах, являющихся матрицей полимерных композиционных материалов, под действием механических колебаний могут протекать процессы устранения воздушных пузырьков, доотверждения и модификации физико-механических свойств.

## **Экспериментальная часть**

Исследовалось влияние нестационарных дозвуковых воздушных потоков – газоимпульсной обработки [1–5] на механические и эксплуатационные свойства некоторых композиционных полимерных материалов. Обдув осуществлялся в течение 15 минут без использования нагрева при частоте пульсаций воздушного потока порядка 1130 Гц и звуковом давлении до 120 дБ. Все образцы располагались поперек газового потока. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Воздействие пульсирующего газового потока на свойства полимерных композиционных материалов

Материал	Положение относительно газового потока	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	КС кДж/м <sup>2</sup>
Текстолит	Поперек	129	1	36,7
	Вдоль	то же	то же	то же
	Без обдува	95	1	33,6
Гетинакс	Поперек	35	0	15
	Без обдува	80	0	15
Стеклотекстолит	Поперек	480	0	175
	Без обдува	360	0	170
Углепластик КМУ-4Л	Поперек	214	-	85
	Без обдува	160	-	81

Газоимпульсная обработка текстолита дала результаты увеличения ударной вязкости при поперечном направлении обдува, совпадающем с направлением динамического нагружения. Так, у необдутых образцов ударная вязкость КС в среднем составила 33,6 кДж/м<sup>2</sup>, у обдутых образцов ударная вязкость составила 36,7 кДж/м<sup>2</sup>, что на 9,2% больше. Текстолитовый лист, из которого были вырезаны образцы квадратного сечения, имел толщину 11,8 мм. Предел прочности текстолита при расположении обдуваемых образцов поперек газового потока в среднем составил 129 МПа, что на 35,8% больше, чем у необдутых (95 МПа). Такое же упрочнение наблюдалось при продольном расположении образца относительно газового потока. Относительное удлинение во всех случаях около 1%.

В случае гетинакса ударная вязкость при обдуве поперек потока совпадает у обдутых и необдутых образцов. Предел прочности обдутых поперек потока образцов составил в среднем 35 МПа, что на 56% ниже, чем у необдутых (80 МПа).

Плоские образцы из стеклотекстолита обдували с широкой стороны. Стеклотекстолитовый лист (марка СТЭФ-НТ), из которого были вырезаны образцы, имел толщину 2 мм. У необдутых образцов ударная вязкость составила в среднем 170 кДж/м<sup>2</sup>, в случае обдутых в течение 15 минут образцов ударная вязкость составила 175 кДж/м<sup>2</sup>, что всего на 3% больше.

Вместе с тем, если при статическом изгибе необдутые образцы полностью разрушались по достижении угла 45 градусов, то в случае обдутых образцов полного разрушения не происходит даже при складывании вдвое. При этом предел прочности стеклотекстолита может повышаться с 360 до 480 МПа или на 33%.

В случае стеклотекстолитового листа (марка СТЭФ-III) толщиной 5,2 мм снижение продолжительности обдува до 10 минут при поперечном расположении образца относительно пульсирующего воздушного потока приводит к более значительному росту ударной вязкости с 89 кДж/м<sup>2</sup> на до 114 кДж/м<sup>2</sup> или на 28%. Также были проведены испытания образцов из стеклотекстолита на изгиб. Обдув и изгиб осуществлялись перпендикулярно слоям. Результаты испытаний представлены в таблице 2. Эти данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на изгибную прочность стеклотекстолита, рост которой превышает 9%, причем имеется оптимальная продолжительность обработки, по превышении которой положительный эффект уменьшается.

Таблица 2 - Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на изгибную прочность стеклотекстолита

Продолжительность обработки	Без обработки	2,5 мин	5 мин	10 мин
$\sigma_{изг}$ МПа	458	462	500	469

При обдуве углепластика КМУ-4Л в течение 10 минут и поперечном расположении образцов относительно пульсирующего воздушного потока наблюдается рост ударной вязкости с 81 кДж/м<sup>2</sup> до 85 кДж/м<sup>2</sup> или на 5% и рост предела прочности с 160 МПа до 214 МПа или на 34%.

Обдув в течение 15 минут углепластика КМУ-4Л привел к снижению ударной вязкости с 81 кДж/м<sup>2</sup> до 75,5 кДж/м<sup>2</sup> при расположении образцов как в продольном, так и в поперечном направлении относительно

пульсирующего воздушного потока. Удары наносились со стороны торцов слоев. Предел прочности при поперечном направлении обдува снизился с 160 МПа до 120 МПа при поперечном направлении обдува и до 110 МПа при продольном.

В случае обдува ударных образцов в течение 10 минут перпендикулярно слоям, поперек потока, и направлении удара, совпадающем или противоположном направлению обдува, наблюдается рост ударной вязкости в сравнении с образцами, не подвергавшимися обработке пульсирующим воздушным потоком с 103 кДж/м<sup>2</sup> до 113 кДж/м<sup>2</sup> или на 9,7%. При снижении продолжительности обдува до 2,5 мин. рост ударной вязкости в сравнении с образцами, не подвергавшимися обработке пульсирующим воздушным потоком с 103 кДж/м<sup>2</sup> до 130 кДж/м<sup>2</sup> или на 26,2%. Обдув в течение 15 минут углепластика КМУ-4Л привел к снижению ударной вязкости до 109 кДж/м<sup>2</sup> при том же расположении образцов. С момента обдува и до испытания промежутки времени был одинаков и составил 10 суток (табл. 3).

Таблица 3 - Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на ударную вязкость КМУ-4Л при обдуве перпендикулярно слоям

Продолжительность обработки	Без обработки	2,5 мин	5 мин	10 мин	15 мин
КС кДж/м <sup>2</sup>	103	130	97	113	109

Дальнейшие исследования влияния продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на свойства КМУ-4Л осуществлялись путем испытаний на изгиб. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

В таблице 5 приведены результаты исследования изгибной прочности подвергнутого газоимпульсной обработке КМУ-4Л при различных временных интервалах между обработкой и испытанием. Поперечное

сечение образцов составляло  $2,5 \times 13 \text{ мм}^2$ . Положение образца при обдуве и динамическом нагружении поперек потока перпендикулярно слоям.

Таблица 4 - Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на изгибную прочность КМУ-4Л

Время обдува, мин	Положение образца при обдуве	$\sigma_{\text{изг}}$ перпендикулярно слоям, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$ параллельно слоям, МПа
0	Без обдува	258	281
5	Поперек потока перпендикулярно слоям	344	357
	Поперек потока параллельно слоям	381	427
	Вдоль потока	362	373
10	Поперек потока параллельно слоям	323	351
	Вдоль потока	295	311
15	Поперек потока параллельно слоям	196	229

Таблица 5 - Свойства подвергнутого газоимпульсной обработке КМУ-4Л при различных временных интервалах между обработкой и испытанием

Время обдува, мин	Положение образца при обдуве	$\sigma_{\text{изг}}$ перпендикулярно слоям, МПа	Интервал между обработкой и испытанием, сут.
2,5	Поперек потока перпендикулярно слоям	308	0
		297	6
		307	12
		306	19
		298	30
5	Поперек потока перпендикулярно слоям	203	3
		218	11
		286	19
0	Без обдува	211	-

Результаты испытаний показали, что механические свойства КМУ-4Л, подвергнутого газоимпульсной обработке, практически не меняется со временем.

Эти и ранее полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на комплекс механических свойств КМУ-4Л при условии ее продолжительности, не

превышающей определенное время, зависящее от размера обрабатываемого изделия и амплитудно-частотных характеристик газового потока (отношение частоты колебаний газового потока к частоте собственных колебаний изделия).

Также при обдуве полимерных авиационных материалов использовался малошумный (не более 40 дБ) генератор пульсирующих газовых потоков на основе вентилятора осевого типа. В результате обдува дозвуковым потоком с частотой колебаний 500 Гц образцов из органического стекла, ударная вязкость КС, составлявшая без обдува  $14,3 \text{ кДж/м}^2$ , после обдува в течение 15 минут составила  $11,1 \text{ кДж/м}^2$ , (на 22,5% меньше). При аналогичном обдуве образцов другой марки полиметилметакрилата ударная вязкость снижается с  $8,6 \text{ кДж/м}^2$  до  $5,7 \text{ кДж/м}^2$ , (33,7%). Направление обдува во всех случаях совпадало с направлением динамической нагрузки. Результаты исследования показывают, что продолжительное воздействие нестационарных газовых потоков, даже при условии низкого звукового давления может приводить к охрупчиванию элементов конструкции воздушных судов из органического стекла.

При обработке текстолита с помощью малошумного генератора пульсирующих газовых потоков на основе вентилятора осевого типа (рис. 1) ударная вязкость КС без обдува составлявшая  $19,6 \text{ кДж/м}^2$ , после 5 минут обработки возрастает до  $20,5 \text{ кДж/м}^2$ , а после 15 мин – до  $27,6 \text{ кДж/м}^2$  (или на больше, чем у необработанного). Удар и обдув осуществлялся перпендикулярно волокнам.

Результаты показывают ведущую роль пульсаций давления газового потока в сравнении с звуковым давлением в газоимпульсной обработке как комбинированной обработке для полимерных материалов так же, как и в случае металлических.

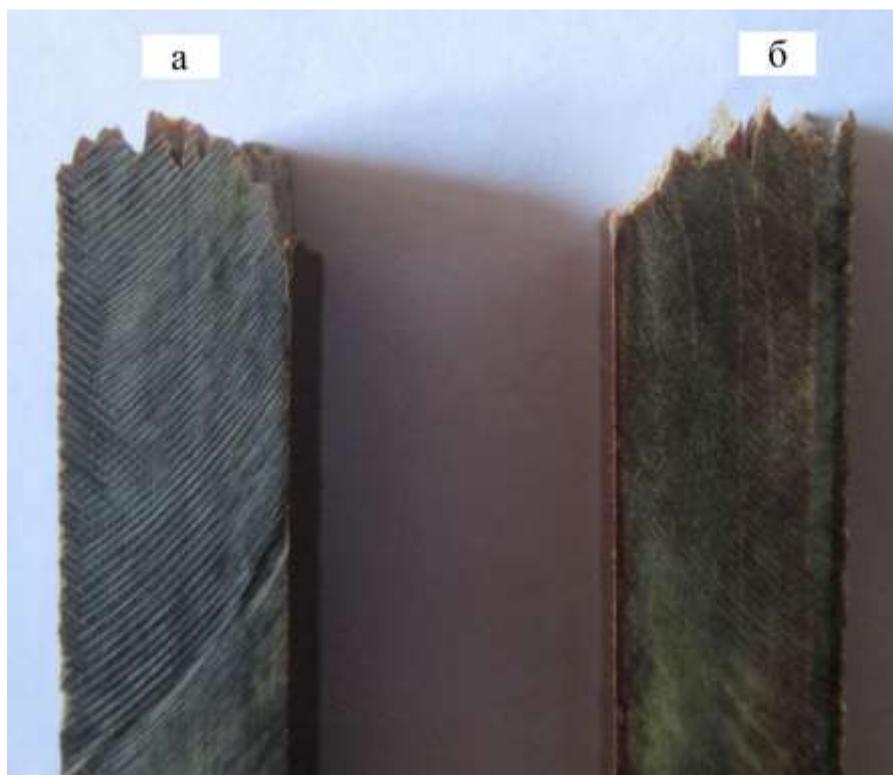


Рис. 1 – Текстолит *а* – без обдува, *б* – обдув 15 мин с помощью малошумного генератора (удар справа)

### **Выводы**

Таким образом, воздействие пульсирующих газовых потоков на терморезистивные полимерные материалы, включая слоистые композиционные, может вызывать существенные, в том числе положительные изменения их механических и эксплуатационных свойств.

### **Литература**

1. Иванов Д.А. Повышение конструктивной прочности материалов за счет воздействия пульсирующих дозвуковых низкочастотных газовых потоков. Монография. – СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2008. 123 с.
2. Булычев А.В., Иванов Д.А. Воздействие газоимпульсной обработки на структуру, свойства и напряженное состояние металлических изделий // Технология металлов. 2013. №11. С. 30–33.

3. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Использование пульсирующего дозвукового газового потока для повышения эксплуатационных свойств металлических изделий // Технология металлов. 2015. № 1. С. 34–38.

4. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение коррозионной стойкости конструкционных сталей газоимпульсной обработкой // Технология металлов. 2015. №10. С. 27–31.

5. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Обработка инструментальных сталей пульсирующими газовыми потоками // Технология металлов. 2016. №9. С. 39–43.

УДК 629.067

## **Метод экспресс-определения организмов-биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах**

Лаптев А.Б.<sup>1</sup>, д.т.н.; Турова Т.П.<sup>2</sup>, д.б.н.; Д.Ш. Соколова<sup>2</sup>, к.б.н.;  
Т.Н. Назина<sup>2</sup>, д.б.н.; Д.С. Груздев<sup>2</sup>, Е.В. Куршев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва*

### ***Аннотация:***

*Расширение производства, применения и утилизации полимерных композиционных материалов связано с их высокой стойкостью в природных средах. Однако уже сейчас на биологических очистных сооружениях активно развиваются бактерии, способные к биодеструкции полимеров. С течением времени и с появлением большого количества полимерных изделий все большее количество микроорганизмов приспосабливается к данному материалу и использует его в качестве питательного субстрата. Для предотвращения биодegradации ПКМ необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов для обеспечения длительных сроков эксплуатации.*

### ***Ключевые слова:***

*acidovorax, биоповреждение, полимерные композиционные материалы, полиэтилентерефталат, Pseudomonas, секвенирование 16S RN*

Создание новых конструкционных материалов на основе полимерных композитов является приоритетным направлением развития материаловедения в последние годы. Процесс замены во многом связан с низкой коррозионной стойкостью металлических материалов и необходимостью для защиты металлов использования специальных технологий и экологически вредных тяжелых металлов. Пока полимерные композиционные полимерные материалы (ПКМ) имеют достаточно высокую стабильность свойств в природных средах, они не подвержены коррозии и не требуют дополнительных средств защиты. Высокая стабильность материала в естественных условиях подразумевает использование конструкций с меньшими толщинами, весом и с большими удельными нагрузками. Однако для ПКМ сравнительно сложно подсчитать коэффициенты запаса прочности, Практически ручная укладка слоев, недостаточное перемешивание, образование внутренних дефектов и, кроме того, значительное снижение свойств при насыщении влагой, подверженность старению и биоповреждению создают труднопрогнозируемые риски использования данного вида материала, приводят к увеличению коэффициентов запаса и увеличению веса конструкций и снижению экономической эффективности технологий и производимых изделий [1–5].

В данной работе исследован риск биоповреждения ПКМ при эксплуатации в природных средах. Он связан с такими признанными процессами, как глобальное потепление климата, при котором постоянно размножается и увеличивается объем микроорганизмов, микрогрибов, водорослей и растений; таяние ледников приводит к высвобождению из льда реликтовых форм бактерий и вирусов, механизмы жизнедеятельности которых слабо изучены и могут приводить как к заболеваниям людей и животных, так и к ферментативному разложению материалов.

1. Риск биоповреждения связан с повсеместным использованием экологически чистых систем биологической очистки стоков, в которых

биологически активный ил, состоящий из бактерий, водорослей, беспозвоночных и простейших организмов разрушает сложные органические соединения и яды и либо использует их в качестве питательного субстрата, либо превращает их в экологически безопасные вещества. Микроорганизмы наиболее легко приспосабливаются к изменению условий (температуры, давления, влажности, минерализации, pH и др.) и источника получения питательных веществ организмов за счет короткого жизненного цикла, постоянных мутаций, изменений и быстрого размножения. Постепенно иловые организмы приспосабливаются к веществам, поступающим на биологическую очистку, и специализируются на специфических химических соединениях. Большое количество нефтехимических и фармакологических предприятий создает условия для появления микроорганизмов, способных усваивать такие соединения как полиэтилен, фенол, парафиновые углеводороды, а также антибиотики и другие препараты, утилизируемые в стоках.

На рисунке 1 приведено распределение предприятий фармакологической и химической промышленности по территории РФ, из которого видно, что наиболее густонаселенные районы Центрального, Приволжского, Уральского и Западно-Сибирского региона имеют наибольшее количество предприятий и соответствующее количество загрязненных вод.

Сточные воды промышленных предприятий сбрасываются после предварительной очистки в открытые водоемы. Качество воды при этом оценивается по показателям содержания опасных химических веществ и содержанию патогенных микроорганизмов, опасных для людей. При этом микроорганизмы-биодеструкторы в сточных водах не учитываются и сливаются в реки в неограниченном количестве.



Рис. 1 – Расположение предприятий химической и фармакологической промышленности в Российской Федерации

На сегодняшний день широко используются только три метода утилизации пластмасс: захоронение, сжигание и рециркуляция (переработка). Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Свалки и сжигание отходов приводят к выбросу опасных вторичных загрязнителей в окружающую среду, и свалки требуют больших участков земельного пространства. Рециркуляция решает экологические проблемы свалки и сжигания, однако этот процесс является относительно неэффективным и ограничивающим фактором является снижение качества получаемого полимера. Этот процесс также менее рентабелен, и, следовательно, меньше стимулов для инвестиций в предприятия по переработке.

Биодеградация, по мнению авторов, является привлекательным вариантом для экологически чистого и эффективного удаления пластмассовых отходов. На сегодняшний день еще не разработаны технологии, позволяющие реально утилизировать ПЭТФ путем биодеградации в коммерческих масштабах; однако в области биодеградации по-прежнему проводятся активные исследования в этой области, и, учитывая огромный метаболический потенциал микроорганизмов, ожидается, что это

просто вопрос времени, прежде чем будут разработаны эффективные способы биодegradации полимеров.

Глобальное потепление, что бы ни говорили, в значительной степени отражается на таянии ледников и повышении температуры на арктическом побережье Российской Федерации [6–9]. Повышается влажность и облачность на большей территории страны, то есть становится более тепло и более сыро, что приводит к значительному ускорению процессов роста и размножения бактерий, которые еще и дополнительно культивируются БОС. Постепенно меняется флора и фауна. О чем мы можем только догадываться по отдельным сообщениям об исчезновении какого-то вида животных и появлении в реках средней полосы пираний и крокодилов.

В некоторых современных публикациях отражено воздействие климата и микроорганизмов на сохранение свойств материалов, конструкций и технических изделий. Так в [10] приводятся данные расчетов статической прочности для ПКМ после реальной экспозиции в умеренном климате и подсчитанные с учетом метеорологических параметров усредненных за последние пятьдесят лет. Воздействие современного климата гораздо губительнее для ПКМ, чем несколько десятилетий назад. Снижение несущей способности ПКМ в климатических условиях связано, прежде всего, с влагонасыщением, которому способствуют повышение влажности, снижение количества солнечных дней и появление на поверхности пленок микроорганизмов, постоянно увлажняющих поверхность и разрыхляющих ее продуктами своей жизнедеятельности (углекислота, муравьиная, уксусная, малеиновая и другие кислоты).

Одной из наиболее коррозионноопасных групп организмов по отношению к металлам в Черном море являются морские губки класса *Calcispongiae*. Продукты их жизнедеятельности приводят к подкислению приповерхностных слоев воды выдыхаемой губками углекислотой, что вызывает коррозию и образование карбонатных отложений.

Постепенно течением рек бактерии в сточных водах предприятий распространяются по всей акватории и благоприятном стечении обстоятельств – наличии в воде субстрата для питания (полимерные материалы, углеводороды и др. органические вещества) начинают активно размножаться.

При выполнении работ по гранту РФФИ «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах» в рамках конкурса: «Воздействие организмов-деструкторов на материалы (металлы и сплавы, полимеры, полимерно-композиционные материалы, керамика, бетоны, лакокрасочные покрытия, резины, герметики) и топлива, изучение процессов биологической коррозии и деструкции в различных климатических зонах» была проведена экспозиции образцов стали, полистирола и ПЭТФ в воде различной минерализации и в различных климатических зонах. Исследование образцов полимерных материалов позволили на основании анализа прочностных свойств, отложений на поверхности позволили оценить стадийность процесса биообрастания и биодеструкции на начальном этапе – до 60 суток экспонирования.

Установлено, что по мере обрастания поверхности происходит образование отложений механических примесей и водорослей (рис. 2). Затем постепенное зарастание поверхности бактериями и отложениями солей кальция (как в морской, так и оборотной воде) до практически полного заполнения поверхности. На первом этапе под действием водорослей происходит окисление выделяемым водорослями в процессе фотосинтеза кислородом поверхности образцов и ее упрочнение. На втором этапе после 30-40 суток экспонирования происходит насыщение образцов полимера влагой и деструкция поверхности продуктами метаболизма и ферментами бактерий (рис. 3), что приводит к падению, как прочности, так и пластичности образцов полистирола и полиэтилентерефталата.

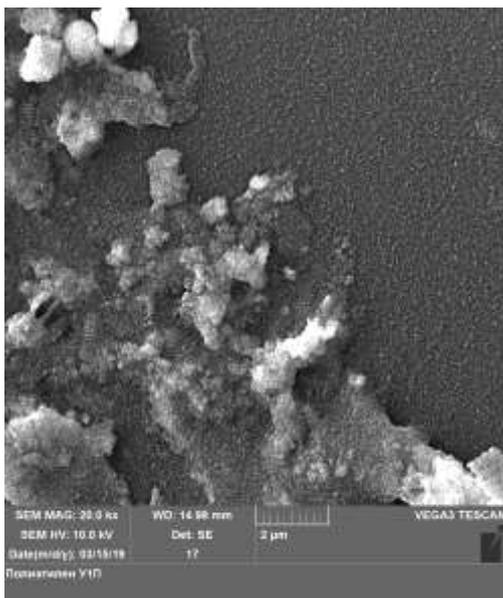


Рис. 2 – Обрастание поверхности ПЭТФ биопленкой и солями кальция

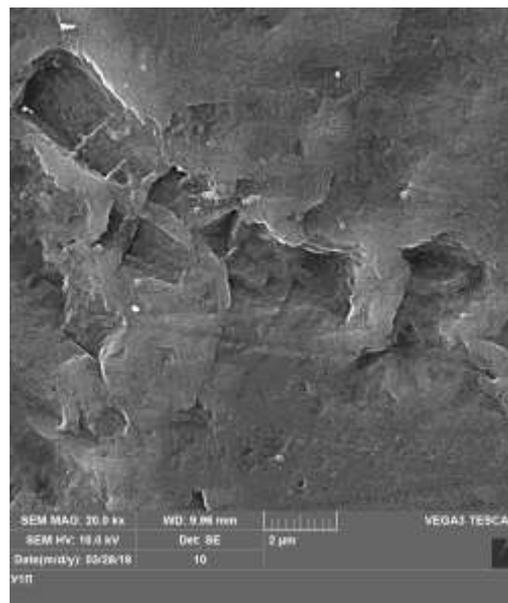


Рис. 3 – Повреждение ПЭТФ под биопленкой

В результате применения высокопроизводительного секвенирования V3–V4 региона гена 16S рНК были получены библиотеки фрагментов гена 16S рНК для каждой из 9 проб бактериальных обрастаний на подложке ПЭТФ из различных сред обитания: промышленной оборотной воды (группа «industrial»), морской воды (группа “marine”) и пресной воды (группа “fresh”). Группирование библиотек на родовом уровне приведено на графике PCA, построенном с помощью программы ClustVis (рис. 4) для 50 наиболее обильных родов, выявленных в библиотеках. Результаты графика PCA свидетельствуют о том, что бактериальные сообщества исследуемых групп образцов достоверно различаются между собой на родовом уровне. Таким образом, каждый водоем продуцирует свою уникальную микрофлору на подложке ПЭТФ, особенности которой определяются источниками питания и условий жизнедеятельности.

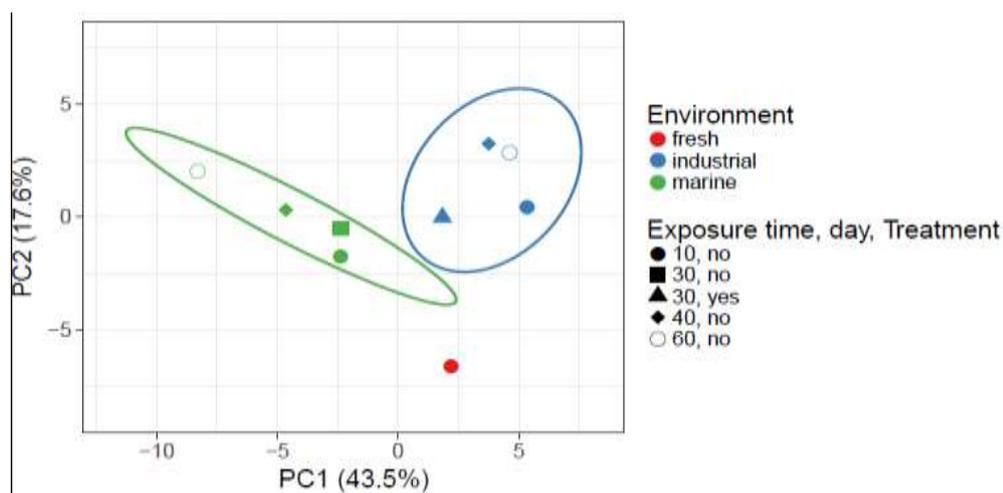


Рис. 4 – Распределение видов микроорганизмов по типам воды

Применение некоторых современных компьютерных программ позволяют *in silico* проследить потенциальные пути метаболизма и состав ферментов, их осуществляющих, на основании выявленного родового состава бактериальных сообществ. Так, с помощью модуля “Local Mapper” программы iVikodak был проведен анализ ферментов пути метаболизма “Дегградация полициклических ароматических углеводов”, присутствующих в исследуемых природных сообществах. В результате этого анализа среди ферментов этого пути, присутствие которых предсказано в исследуемых бактериальных сообществах, были обнаружены оба фермента, осуществляющие катаболизирование терефталевой кислоты до протокатеховой кислоты, причем эти ферменты были наиболее представлены в группе “industrial”. Эти данные подтверждают возможность осуществления бактериями группы “industrial” катаболизации, по крайней мере, промежуточного метаболита дегградации ПЭТФ – терефталевой кислоты. Этот же модуль программы iVikodak позволяет оценить вклад различных таксонов бактерий в осуществление анализируемого пути метаболизма. По результатам анализа этот вклад различался для исследуемых групп сообществ. В биологических пробах, взятых с образцов материалов в оборотной воде, наиболее активными были представители родов

гаммапротеобактерий *Pseudomonas* и *Aeromonas*, а также родов бетапротеобактерий *Acidovorax* и *Hydrogenophaga*; в пробах, взятых с образцов в Геленджике – родов альфапротеобактерий *Erythrobacter*, *Marivita* и *Altererythrobacter*; в пробах, взятых с образцов в Горетово – род бетапротеобактерий *Aquabacterium*. Поскольку именно для представителей рода *Pseudomonas*, согласно литературным данным, показана способность к деградации ПЭТФ, именно они, а возможно, и *Acidovorax*, могут быть бактериями-деструкторами ПЭТФ в исследуемых сообществах (рис. 5).

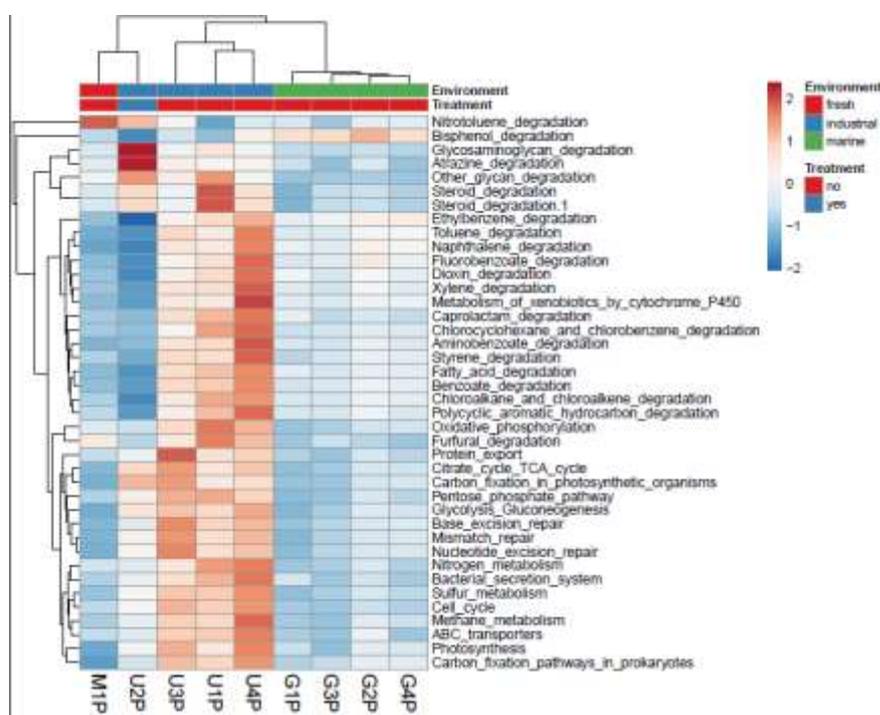


Рис. 5 – Активность микроорганизмов-биодеструкторов в отобранных пробах (где M1P – проба, отобранная после 10 дней экспозиции в Можайском водохранилище (Fresh), U1H, U2P U3P U4P – после 10, 20, 40 и 60 дней в оборотной воде нефтехимического предприятия (Industrial), G1P G2P G3P G4P – после 10, 30, 40 и 60 дней в воде Черного моря (Marine))

Размножение и распространение таких организмов, как обнаруженные в оборотной воде представители рода *Pseudomonas* и *Acidovorax*, может привести к разрушению на окружающей территории не только пластикового мусора, но и изделий длительной эксплуатации — трубопроводов, зданий и

сооружений, при изготовлении которых используются полимерные материалы [12–17].

В настоящее время значительное количество исследователей занимается выделением и использованием вновь открытых штаммов, осуществляющих биологическую деструкцию полимерных материалов [18–21]. Авторами приведенных статей дискутируются вопросы модификации и использования ферментативного механизма этого процесса у выявленных штаммов бактерий. Однако никто не задумывается о последствиях повсеместного распространения подобного вида биодеструкторов, способных в течение короткого промежутка времени привести в негодность не только изделия из пластика в виде буюв, перегородок, корпусов судов, но и привести к разрушению лакокрасочных покрытий, защищающих практически все металлические конструкции.

Для обеспечения работоспособности технических изделий, объектов инфраструктуры и сооружений необходимо учитывать возможность биологического заражения штаммами-биодеструкторами, ранее не встречавшимися в данной местности. Исследование биоценозов в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных отличающихся условиями окружающей среды, объектов позволит в значительной мере предотвратить преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологической деградаци и деструкции материалов.

### **Выводы:**

Отсутствие контроля в сточных водах промышленных предприятий микроорганизмов – биодеструкторов может привести к распространению данного типа микрофлоры и снижению сроков безопасной эксплуатации сложных технических систем из ПКМ.

Захоронение отходов ПКМ может привести к развитию микроорганизмов-биодеструкторов в регионах захоронения и дополнительному распространению микроорганизмов-биодеструкторов.

Для предотвращения биодegradации ПКМ необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов для обеспечения длительных сроков эксплуатации.

### **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\19 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах".

### **Литература**

1. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61–65.
2. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовых вод // Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44–46.
3. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547–561.
4. Shosuke Yoshida, Kazumi Hiraga, Toshihiko Takehana, Ikuo Taniguchi, Hironao Yamaji, Yasuhito Maeda, Kiyotsuna Toyohara, Kenji Miyamoto, Yoshiharu Kimura, Kohei Oda. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // Science. 11 Mar 2016: Vol. 351, Issue 6278, pp. 1196-1199. DOI: 10.1126/science.aad6359.
5. Rani, M., Shim, W.J., Jang, M., Han, G.M., Hong, S.H. Releasing of

hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater -field and laboratory experiments // *Chemosphere*. 2017. 185, P. 798-805.

6. Palm, G.J., Reisky, L., Böttcher, D., Bornscheuer, U.T., Weber, G. Structure of the plastic-degrading *Ideonella sakaiensis* MNETase bound to a substrate // *Nature Communications*. 2019. 10 (1), 1717.

7. Теремова М. И., Воробьева С. В., Романченко А. С. Углерододокисляющие бактерии как потенциальные деструкторы полиэтилена высокого давления // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. Выпуск № 11. 2011. С. 133–138.

8. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.

9. Gregory M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions // *Philosophy Transaction Rich Society London Bay Biology Science*. 2002. 364. PP. 2013–2025.

10. Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko N. A., Proskurowski, G., Peacock E. E., Hafner, J., Reddy, C. M. (2010). Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre // *Science* 3. PP. 1185–1188.

11. Carson, H. S., Colbert, S. L., Kaylor, M.J., McDermid K. J. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. 62. PP. 1708–1713.

12. Hadad D., Geresh S., Sivan A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis* // *Jornal Application Microbiology*. 2005. 98. PP. 1093–1100.

13. Maeda Y., Nakayama A., Iyoda J., Hayashi K., Yamamoto N. Synthesis and biodegradation of the copolymers of succinic anhydride with various oxiranes // *Kobunshi Ronbunshu*. 1993.50. PP.723–729.

14. Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в Черноморской воде // Электронный журнал «Труды ВИАМ». №6 (78) 2019. С. 83–94. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-9442 (дата обращения 08.07.2019 г.).

15. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). С. 100–107. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.

16. Коган А.М., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Биообрастание и биокоррозия стали в морской воде. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 217–222.

17. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш. Деструкция полиэфиров микроорганизмами – обрастателями в водных средах. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 212–216.

18. Куршев Е.В., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах различной минерализации. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 227–232.

19. Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М. Анализ биодеструкции поверхности материалов в системе охлаждающей воды нефтехимического предприятия. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 112–124. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-112-124.

20. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С.

Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 84–91. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.

21. Няникова Г.Г., Царовцева И.М., Бухарев Г.М., Лаптев А.Б. Определение состава микробного сообщества, выделенного с поверхности типовых образцов материалов, экспонированных в прибрежной зоне Баренцева моря. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 49 (75). С. 101–107.

УДК 678.019.31

## **Оценка печатных свойств офсетного резинотканевого полотна и форм для флексографической печати**

Ямилинец С.Ю.<sup>1</sup>; Арутюнян А.Р.<sup>1</sup>

4067885@gmail.com

arutyunya.3d@gmail.com

<sup>1</sup>*Московский Политехнический Университет*

### ***Аннотация:***

*В статье критерием качества формы для флексографской печати (флексоформ) и офсетного резинотканевого полотна (ОРТП) предлагается использование «скважности», которая позволяет оценить материалы в работе, то есть при высокочастотной нагрузке в агрессивной среде.*

### ***Ключевые слова:***

*флексография, офсет, полимеры, скважность*

## **Вводная часть**

Один из самых распространенных способов печати – традиционная офсетная печать. Офсетная печать относится к косвенным способам плоской печати, то есть, когда изображение переносится с первичного носителя на запечатываемый субстрат через промежуточную поверхность.

Традиционная офсетная печать осуществляется путем поочередного увлажнения офсетной печатной формы увлажняющим раствором и краской с последующей передачей получившегося изображения на косвенную поверхность. С косвенной поверхности, которая представляет собой офсетный цилиндр с установленным на его поверхности офсетным резиноканевым полотном (ОРТП), изображение переносится на запечатываемый субстрат. Для передачи изображения необходимо давление, которое обеспечивается печатным (нижняя печатная пара) и формным (верхняя печатная пара) цилиндром, как указано на рисунке 1.

Пробельные элементы гидрофильные и олеофобные, а печатные элементы, наоборот, олеофильные и гидрофобные. Увлажняющая система наносит увлажняющий раствор, который обычно состоит из воды, добавки в увлажнение и спирта. В последнее время использование спирта уменьшается, а добавки в увлажнение становятся все более многокомпонентными и сложными. Офсетная краска наносится красочными валами по уже увлажненной форме. Краска имеет в своей основе минеральные и растительные масла. Пробельные элементы, увлажненные водой, защищают участки формы от попадания краски.

Таким образом, офсетное резиноканевое полотно (ОРТП) контактирует с увлажняющим раствором и краской под давлением. Для очистки ОРТП от изображения используются регулярные смывки. При потере свойств ОРТП используются глубокие очистители/восстановители. Очистители наносятся без давления на холостом ходу [1].

Офсетный цилиндр, как видно из рисунка 1, имеет две контактные зоны: с формным цилиндром и с субстратом (печатным цилиндром). Существуют разные схемы расположения этих пар цилиндров. На рисунке представлена классическая схема машин Гейдельберг М-Offset, где пара формный-офсетный цилиндр расположена на 75 градусов, а пара офсетный-печатный расположены на 310 градусов.

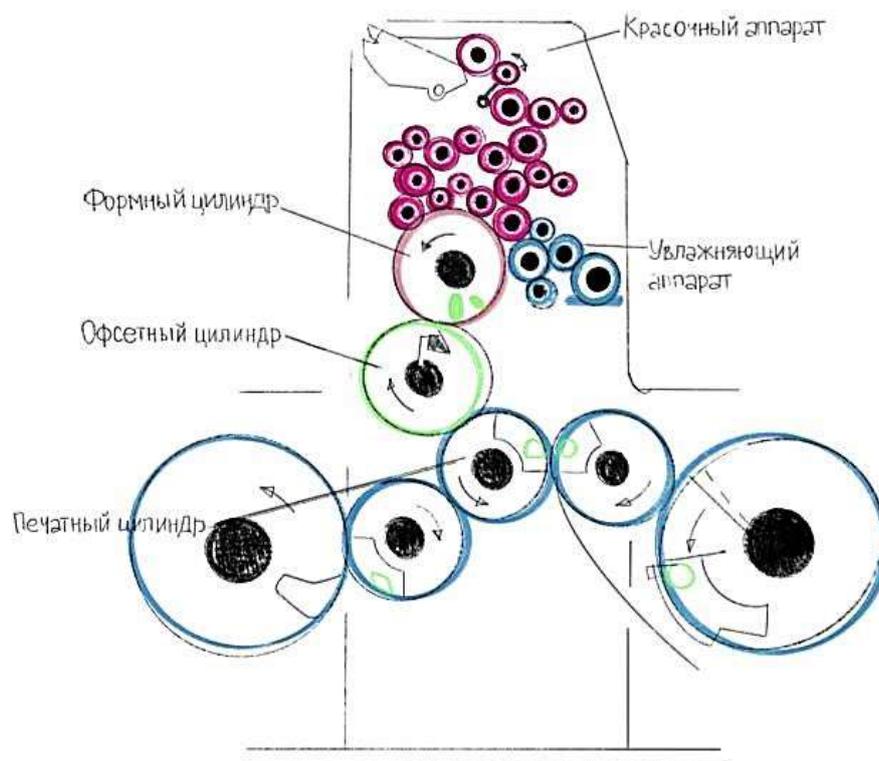


Рис. 1 – Печатная секция офсетной печатной машины

Офсетная печатная машина M-Offset Heidelberg — однокрасочная печатная машина А2 формата. Обладает производительностью — 8000–12000 листов/в час. Нормальная рабочая скорость печатной машины 10000 оттисков в час. Мы имеем 12 тысяч циклов в час, где каждый цикл состоит из следующих циклов сжатия и релаксации, что видно на диаграмме рис. 2.

Сжатие в верхней паре – 0,00254 с., релаксация после верхней пары – 0,44809 с., сжатие в нижней паре – 0,00254 с., релаксация после нижней пары

– 0,74682 с. Как видно частота циклов крайне высока, что накладывает достаточно большие требования к нашему ОРТП.

Регулировка давления ОРТП осуществляется путем превышения его над контактными кольцами цилиндров. Эта величина регламентируется производителем оборудования и составляет 0.05-0.15 мм. Давление, оказываемое на ОРТП, не регламентируется и зависит от жесткости используемого ОРТП и подложек. Согласно статье [2] давление составляет 11 Мпа.



Рис. 2 – Цикл сжатия/релаксации ОРТП

Качество офсетной печати зависит от многих факторов, вплоть до температуры увлажняющего раствора. Эластичность ОРТП и его постоянное равномерное – давление немаловажный фактор, влияющий на качество печати. Для сохранения свойств ОРТП производители полотен, резиновых

композиций, красок, смывок, очистителей и добавок в увлажняющий раствор постоянно совершенствуют свои формулы и технологии [3, 4].

В разработке смывок используют математические модели проектирования и практические испытания. Определены лучшие смывочные вещества с точки зрения экологичности, очищающей силы, органолептическим свойствам [5].

Под действием красок, увлажнения и бумажной пыли, поры ОРТП забиваются и меняется шероховатость и жесткость резины, что влияет на краскоперенос и качество печати [6, 7].

Основное назначение офсетного резинотканевого полотна (ОРТП) – перенос изображения с печатной формы на запечатываемый материал. Для этого поверхность полотна должна быть однородной, упругой и обладать хорошим показателем краскопереноса.

Шероховатая поверхность облегчает отделение листа, но снижает печатные свойства, а гладкая затрудняет освобождение запечатываемого материала, сохраняя высокие печатные характеристики.

Твердая поверхность верхнего рабочего слоя дает меньшее растискивание, хорошо воспроизводит полутона, но плохо печатает плашки, особенно на шероховатых бумагах.

Химическое сродство поверхности с краской обеспечивает хороший краскоперенос, но осложняет отделение листа и очистку полотна.

Для улучшения отделения запечатываемого материала от ОРТП, в состав верхнего рабочего слоя вводят смесь полисульфида с полимером акрилонитрилом. Еще в состав резины входят специальные полимеры и наполнители (порошки). Последние устойчивы к воздействию краски и растворителей, соответственно, липкость поверхности меньше. Но если изготовить полотно исключительно из подобных полимеров, пострадает сродство с печатной краской [8–11].

Не последнюю роль в получении качественного оттиска играет компрессионный резиновый слой. Компрессионная резина содержит закрытые поры. Плотна меньше деформируются, обеспечивают равномерное давление по всей полосе контакта и подходят для разнообразного спектра работ [12, 13].

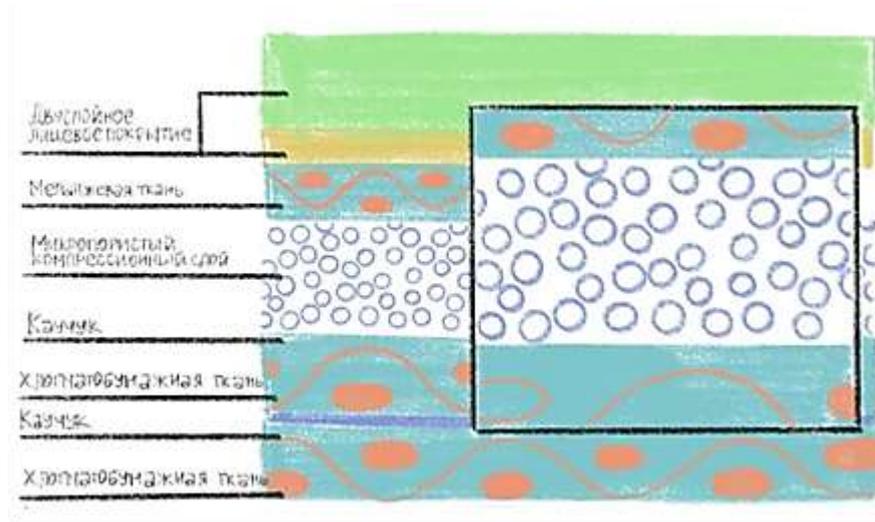


Рис. 3 – Строение ОРТП

Таким образом, качество ОРТП характеризуется несколькими основными понятиями, описанными в стандарте ISO12636, DIN16621. Описанные в стандарте критерии качества не имеют количественного показателя упругости формы.

На данный момент упругие качества ОРТП и форм для флексографской печати описываются модулем Юнга или использованием обратной величины относительной деформации восстановления. [12]. Стандарты ISO12636, DIN16621 не регламентируют упругость хотя и отмечают ее высокое значение для качества печати.

Модуль Юнга не несет в себе информации о поведении ОРТП при высокочастотной нагрузке и не может использоваться для оценки.

Обратная величина относительной деформации восстановления позволяет нам сравнить два полотна между собой, но не дает количественного параметра для оценки и стандартизации.

От упругости ОРТП зависит его работоспособность и качество печати. ОРТП не является абсолютно упругим телом, и его кривая деформации/релаксации описывается графиком на рисунке 4. При этом общая эластичность складывается из упругой, эластичной и остаточной деформации [14, 15].

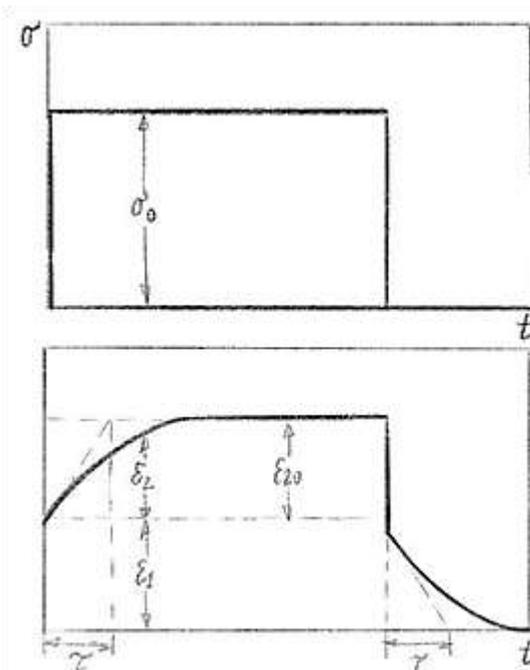


Рис. 4 – Иллюстративное описание упругого последствия. Приложение постоянной нагрузки  $\sigma_0$  приводит к мгновенному возникновению упругой деформации  $\epsilon_1$ , и, в течение времени  $\tau$  устанавливается дополнительная деформация  $\epsilon_2$ , которая постепенно достигает максимальной величины  $\epsilon_{20}$ .

Мы имеем дело с высокочастотной нагрузкой (рис. 5), ограниченной по сжатию, что позволяет применить для ОРТП модель Гука и определить параметры упругости тела, как показано на рисунке 5в.

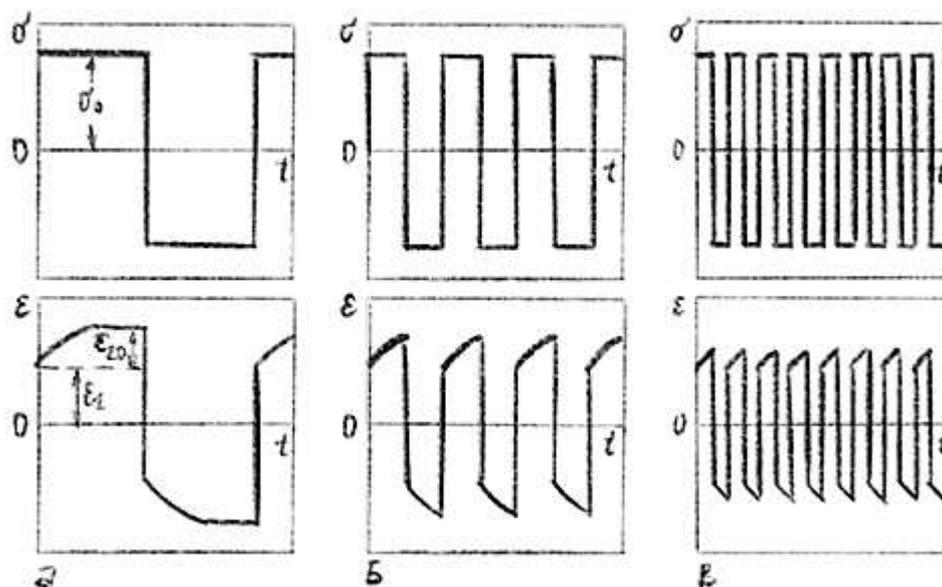


Рис. 5 – Изменение деформации при прямоугольном переменном напряжении для трех различных частот: а) низкая частота: упругое последствие развивается полностью; б) средняя частота: нагрузка продолжается в течение времени, точно равному времени адаптации  $\tau$ ; в) высокая частота: последствие практически не успевает развиваться

Рассмотрим эластичную деформацию разных частот (рис. 6):

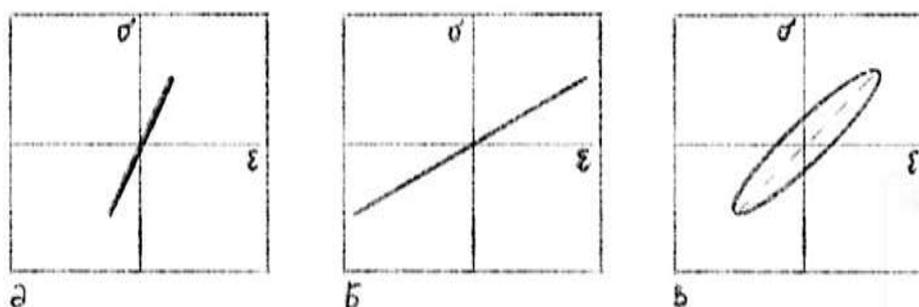


Рис. 6 – Диаграммы напряжений – деформация для трех различных частот, иллюстрирующие упругое последствие: а) высокая частота: нерелаксационный модуль упругости может быть рассчитан из наклона прямой (закон Гука); б) низкая частота: релаксационный модуль упругости может быть оценен точно так же – отмечен меньший наклон прямой; в) средняя частота: кроме упругой деформации, имеется неупругая составляющая, различная при нагрузке и разгрузке. Это приводит к возникновению эллиптической кривой гистерезиса

Нас интересует только эластичная деформация, которая может быть рассчитана из формулы [14]:

$$E_u = \sigma_0 / \epsilon_1 \text{ (Формула 1),}$$

При очень высоких частотах измеряется не релаксационный модуль (Рисунок 6а). Нагрузка никогда не совпадает по фазе с деформацией и опережает ее. При частоте колебаний  $\nu$ , соответствующей круговой частоте  $\omega=2\pi\nu$ , зависящая от времени часть напряжения и деформации выражаются как

$$\varepsilon=\varepsilon_0 \sin \omega t, \text{ (Формула 2),}$$

$$\sigma =\sigma_0 \sin(\omega t +\delta), \text{ (Формула 3),}$$

где  $\delta$  – разность фаз между напряжением и деформацией, которая и определяет, насколько напряжение опережает деформацию. Математически наиболее удобно оперировать уравнениями, выразив их в комплексной тригонометрической форме

$$\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i\omega t}, \text{ (Формула 4),}$$

$$\sigma =\sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)}, \text{ (Формула 5),}$$

По определению  $e^{i\omega t}=\cos \omega t+i \sin \omega t$ . (Формула 6).

Соответственно, можно определить комплексный модуль  $E^*$  как

$$E^* =\sigma/\varepsilon=e^{i\delta} \sigma_0/\varepsilon_0=(\sigma_0/\varepsilon_0)(\cos \delta+i \sin \delta)\equiv E_1+iE_2, \text{ (Формула 7),}$$

или

$$\sigma_0 \cos \delta=E_1 \varepsilon_0, \text{ (Формула 8),}$$

$$\sigma_0 \sin \delta=E_2 \varepsilon_0, \text{ (Формула 9),}$$

где  $E_1$  носит название модуля сохранения, а  $E_2$  – модуля потерь.

ОРТП и формы для флексографской печати в ходе печатного процесса имеют ярко выраженный высокочастотный процесс сжатия и релаксации, представленный на рисунке 7:

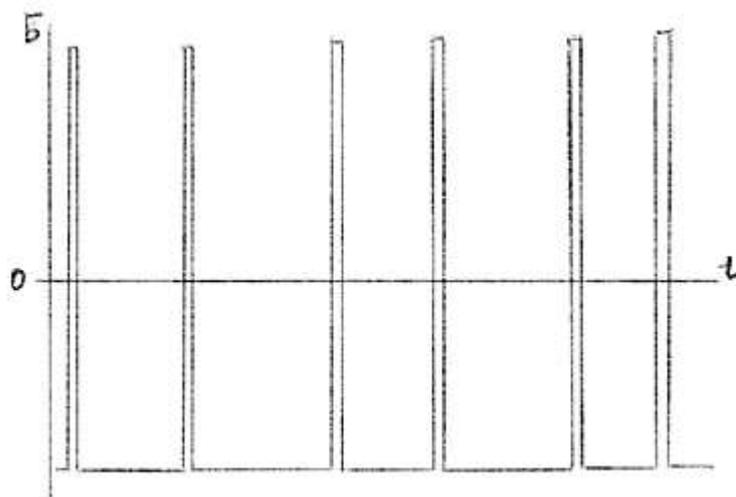


Рис. 7 – Изменение деформации при прямоугольном переменном напряжении для высокой частоты печатного процесса.

При этом величина дополнительной деформации  $\varepsilon_{20}$  должна быть больше сжатия ОРТП, которое обычно составляет 0,05–0,15 мм (рис. 8).

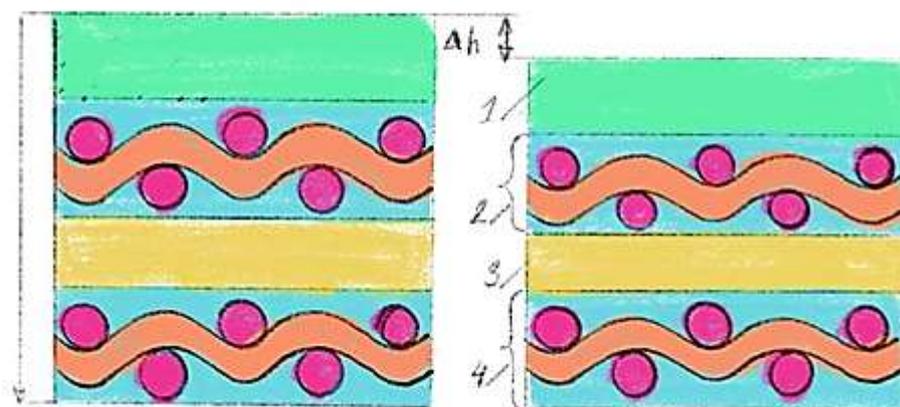


Рис. 8 – Схема сечения офсетного резинотканевого полотна (ОРТП) под нагрузкой, а – без нагрузки (h); б – под нагрузкой. 1 – поверхностный (печатный) слой; 2 – стабилизирующий слой; 3 – компрессионный слой; 4 – тканевый каркас

Если  $\varepsilon_{20}$  будет превышать эти значения в ОРТП будет работать в зоне эластичных и остаточных деформаций, что приведет к изменению давления и краскопереноса.

Знание деформационных свойств резины позволяет оценить качество ОРТП и согласно методикам, разработанным в статьях [8–15] оценить влияние красок, смывок, очистителей и технических жидкостей на

деформационные свойства ОРТП. Также можно оценить сорбцию веществ на поверхности ОРТП.

### Объекты и методы

В работе был проведен ряд экспериментов. Для оценки быстротекущих процессов сжатия и восстановления полимерных материалов резинотканевых полотен была собрана установка, включающая модернизированный толщиномер марки ТИБ-1 и видеокамеру, продемонстрированные на рисунке 9.

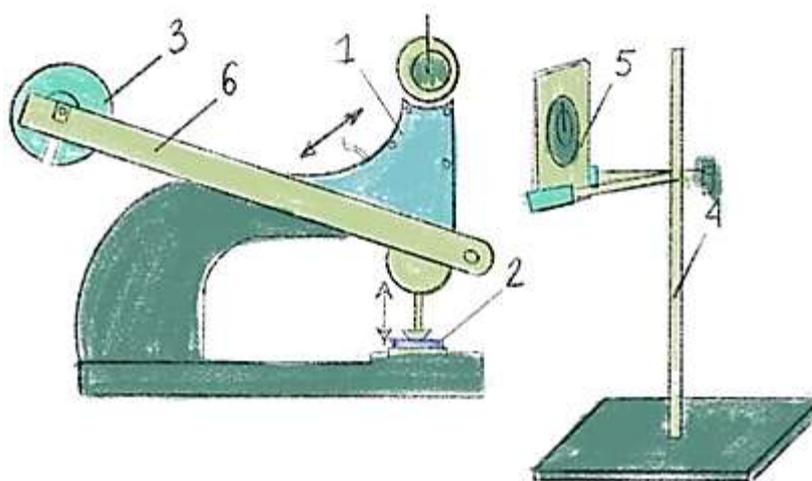


Рис. 9 – Схема установки для видеорегистрации сжатия и восстановления полимерных материалов: 1 – толщиномер с индикатором часового типа; 2 – образец материала; 3 – гиря; 4 – штатив; 5 – видеокамера замедленной съемки; 6 – рычаг

Современные технологии дают возможность получать цифровые изображения с высоким разрешением и, в итоге этого определять изменения линейных размеров предметов с высокой точностью. Сжимающая нагрузка на образцы эластичных материалов, соответствующая давлению в зонах печатного контакта машин для офсетного способа печати 0,4–4 МПа обеспечивается установкой на рычаг гирь разной массы. Восстановление образцов в свободном состоянии, после прекращения действия давления, производится путем перемещения рычага в нейтральное состояние, что мгновенно удаляет груз.

Следует подчеркнуть, что при применении цифровой техники автоматически фиксируется время съемки с точностью до 240 кадров в секунду, что позволяет с высокой точностью определять временные параметры.

Обработка цифровых изображений осуществлялась с помощью программного пакета специально предназначенного для работы с видео «Lightworks».

Вырезание резиновых полотен происходит при помощи набора ручных сверл (рис.10, а), представляющих собой металлические тонкостенные трубки с ручкой или отверстием на одном конце, в которое вставляют стержень. Другой конец трубки заточен. Для заточки трубки ее надевают плотно на коническую часть специального ножа (рис.10, б), нож прижимают большим пальцем левой руки к сверлу, а правой рукой поворачивают трубку сверла вокруг конуса (рис.10, в), не нажимая сильно на нож, в противном случае возможно образование на сверле зазубрин. Для точки сверла можно использовать также брусок или напильник с мелкой насечкой. Во всех случаях затачивается только внешняя часть сверла.

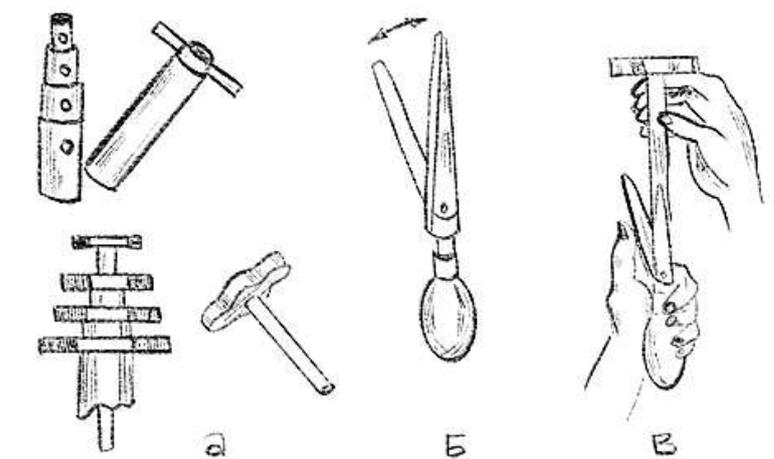


Рис. 10 – Наборы сверл (а), нож для точки сверл (б) и заточка сверл (в)

Вначале при сверлении, сверло поворачивают в резиновом полотне со слабым нажимом, поддерживая его в направлении, перпендикулярном к просверливаемому основанию. Когда большая часть полотна просверлена, ее устанавливают на дощечку и прорезают более сильным нажимом при

поворачивании, при этом нужно следить, чтобы сверло не врезалось в дощечку. Затем из сверла вынимают вырезанную часть полотна при помощи стержня, входящего в комплект сверл.

В качестве объектов исследования использованы офсетные резиноканевые полотна следующих марок:

- «DayGraphica® 36»
- «DayGraphica® 3610»
- «DayGraphica® 4100 UltraredUV».

### Результаты и обсуждения

Используя программные средства Excel® по результатам измерения деформации ОРТП строится график зависимости  $\varepsilon = f(t)$ , показанный на рисунке 11. В его описании предоставлены данные линий тренда различных ОРТП.

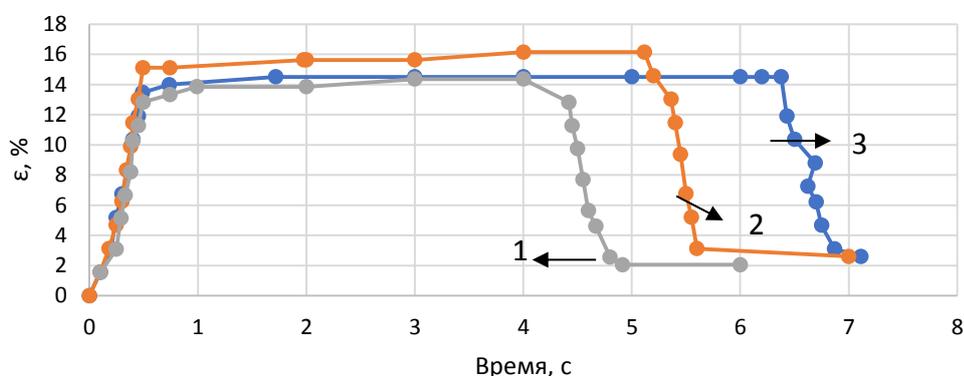


Рис. 11 – Динамика относительной деформации сжатия и восстановления толщины нового ОРТП (1 – «DayGraphica® 36», 2 – «DayGraphica® 3610», 3 – «DayGraphica® 4100 UltraredUV») на лабораторной установке

Исходя из графика мы можем определить  $\varepsilon_1$ , и, кроме того, в течение времени  $\tau$ ,  $\varepsilon_{20}$ , зная, что наша нагрузка  $\sigma_0$  составляет 11 МПа.

Отсюда мы можем рассчитать нерелаксационный модуль  $E_u$ , используя формулу 1, и соответственно, можно определить комплексный модуль  $E^*$  по формуле 7.

$$E_u = \sigma_0 / \varepsilon_1 = 0.03 / 10 = 10 / 0.03 = 333 \text{ МПа}$$

$$E^* = (\sigma_0 / \varepsilon_0)(\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = (0,03/0,14)(\cos 0,001 + i \cdot \sin 0,001) = 0,214(0,999 + i \cdot 1,745 \times 10^{-5})$$

Где  $i$  – меняется от 0 (снятие нагрузки) до 1 (полностью нагружена).

### Выводы

Изучив режимы работы ОРТП и форм для флексографской печати, мы пришли к выводу о применимости использования «скважности» как количественного и качественного критерия оценки эластичности – одного из важнейших критериев качества полимерных полотен. Предлагаем использовать «Скважность» в качестве дополнительного критерия оценки, помимо описанных в стандартах и используемых сегодня на производстве.

### Литература

1. Барковский Е.В., Медяк Д.М. Труды БГТУ. 2014 №9 Издательское дело и полиграфия. Влияние Процесса изнашивания на параметры шероховатости поверхности офсетного полотна.
2. Мелешко К.Ю. Метод исследования динамических явлений в зоне печатного контакта РПМ. 2012 / Вестник Московского государственного университета печати. 18-28 с.
3. Manish Sinha, Luke E. K. Achenie 2001 Systematic design of blanket wash solvents with recovery considerations Advances in Environmental Research 5 239–49.
4. Барковский Е.В., Медяк Д.М., Кулак М.И. Моделирование износа офсетного полотна. Труды БГТУ. 2013 №8 Издательское дело и полиграфия. 8–11 с.
5. Zhao R. and Cabezas H. 1988. Molecular thermodynamics in the design of substitute solvents Ind. Eng. Chem. Res. 37 3268–80.

6. Барковский Е.В., Медяк Д.М. Исследование модели краскопереноса с учетом закономерностей износа офсетного полотна. Труды БГТУ. 2016. №9. Издательское дело и полиграфия. 58–61 с.
7. ГОСТ 2789-73 «Шероховатость поверхности. Параметры, характеристики и обозначения».
8. Байдаков Д.И., Комарова Л.Ю. Качество офсетных резинотканевых полотен по параметрам релаксационного процесса // Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 9. Тула: Изд-во ТулГУ, 2019, с. 16.
9. Байдаков Д.И., Оценка качества офсетных резинотканевых полотен по параметрам обратного упругого последействия, International Scientific-Practical Conference. Innovations in Publishing, Printing and Multimedia Technologies, 2019. Kaunas, 2019. с. 16.
10. Park B. and Hamed G.R. 2000 Anisotropy in gum and black filled SBR and NR vulcanizates due to large deformations Korea Polym. J. 8 268–75.
11. Salisbury C., Cronin D., Lien F. 2015 Deformation Mechanics of a Non-linear Hyper-viscoelastic Porous Material, Part I: Testing and Constitutive Modeling of Non-porous Polychloroprene J. dynamic behavior mater 1 237–48.
12. Ямилинец С.Ю., Черкасов Е.П., Журавлева Г.Н. Материалы международной научно-практической конференции «Полиграфия: состояние и перспективы ее развития» // Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими. Душанбе. - 2020. Оценка циклических деформаций полимерных печатных форм и офсетного резинотканевого полотна - 488 с.
13. Rickaby S.R. and Scott N.H. 2013. A cyclic stress softening model for the Mullins effect International Journal of Solids and Structures 50 111–20.
14. Yousaf Z., Smith M., Potluri P. and Parnell W. 2020 Compression properties of polymeric syntactic foam composites under cyclic loading Composites Part B 186 107764.

15. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. / Готтштайн Г. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 403 с. ISBN 978-5-9963-1327-3.

16. Ogden R.W. 1972 Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubber like solids Proc R Soc Lond Ser A 326 565–84.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**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:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

