

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

ЕВДОКИМОВ АНТОН АНДРЕЕВИЧ

**ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ,
ИЗГОТАВЛИВАЕМЫЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ
С ФОРМООБРАЗОВАНИЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 40°С**

Специальность 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и
КОМПОЗИТОВ»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук,
профессор Петрова А.П.

Москва, 2022 г.

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Способы формования изделий из ПКМ	11
1.1.1. Контактное формование	11
1.1.2. Вакуумная инфузия	12
1.1.3. Пропитка под давлением	15
1.1.4. Пропитка расплавом плёночного связующего	16
1.2. Полимерные связующие, используемые при изготовлении ПКМ способом вакуумной инфузии	17
1.2.1 Эпоксивинилэфирные связующие	23
1.2.2 Использование эпоксивинилэфирных смол в промышленности	26
Глава 2. Объекты и методы исследования	28
2.1. Объекты исследования	28
2.2. Методы исследования	29
2.2.1. Термоаналитические методы	29
2.2.2. Физико-механические методы испытаний	29
2.2.3. Методы проведения климатических испытаний	30
2.2.4. Микроструктурные исследования	32
Глава 3. Исследование технологических свойств эпоксивинилэфирного связующего для разработки ПКМ.	34
3.1. Технологические характеристики	34
3.2. Исследование влияния режимов отверждения эпоксивинилэфирного связующего на его физико-механические и термомеханические характеристики	38
3.3.3. Исследование влияния тепловлажностного старения и агрессивных сред на термомеханические и физико-механические характеристики отвержденного эпоксивинилэфирного связующего	44
Глава 4. Исследование технологических особенностей метода радиального плетения и выбор плетёного наполнителя для изготовления арочных строительных конструкций	50
4.1 Анализ и выбор армирующего наполнителя для изготовления преформы методом радиального плетения	50
4.2. Определение оптимального угла армирования углеродной преформы	58
Глава 5. Разработка и исследование свойств углепластика	62
5.1. Разработка углепластика на основе эпоксивинилэфирного связующего и исследование его свойств	62
5.2. Исследование влияния термовлажностного старения и агрессивных сред на физико-механические и термомеханические свойства углепластика	65
5.3. Исследование влияния структуры армирования углепластика на его упруго-прочностные свойства	71
5.4. Влияние факторов внешней среды на физико-механические характеристики углепластика	75
Глава 6. Технология изготовления крупногабаритных арочных конструкций из углепластика и оценка их работоспособности	86
6.1. Изготовление преформы из углеродного волокна	87
6.2. Подготовка преформы к изготовлению пакета-заготовки	87
6.3. Изготовление пакета-заготовки	90
6.4. Пропитка арочного элемента и его термообработка	94
6.5. Исследование работоспособности арочного элемента из углепластика с	95

бетонным сердечником	
Глава 7. Практическая реализация полученных в работе результатов	101
Заключение и основные выводы	106
Список литературы	108

Введение

Актуальность работы: В настоящее время применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) не ограничивается созданием сложных технических систем специального назначения. В ходе многолетнего опыта использования они зарекомендовали себя перспективными материалами при создании продукции как для оборонной, так и гражданской отраслей промышленности. Особенное развитие ПКМ получили в авиастроении благодаря своей малой массе и высоким удельным показателям упруго-прочностных свойств относительно других традиционно используемых в этой отрасли конструкционных материалов. И именно благодаря этим преимуществам в настоящее время наблюдается рост использования ПКМ в строительстве и строительных технологиях ремонта: для восстановления, защиты и усиления несущих конструкций, армированных композитной арматурой, и использование совместно с бетоном в качестве системы внешнего армирования и т.д. [1-5].

Одним из ценных свойств ПКМ по сравнению с другими видами конструкционных материалов является простота их переработки и обработки, что позволяет придавать изделиям из них разнообразные сложные формы.

Наиболее широко применяется в настоящее время технология изготовления изделий из ПКМ на основе термореактивных полимерных матриц – «препрегово-автоклавный» способ формования деталей на основе полимерных связующих горячего отверждения. Это обусловлено прежде всего высоким качеством получаемых изделий по сравнению с другими способами переработки ПКМ. Однако изготовление изделий из ПКМ по данной технологии достаточно энергозатратно вследствие того, что требуется продолжительный промежуток времени для её выполнения (6-9 ч). Для процесса характерно наличие стадии медленного нагревания деталей в автоклаве с последующей продолжительной выдержкой формируемых деталей в заданном интервале температур и давлений. Особо стоит отметить, что осуществление переработки ПКМ по данной технологии требует специального дорогостоящего автоклавного оборудования. Благодаря этому получаемые таким способом изделия имеют высокое качество, однако себестоимость их изготовления тоже высока [6].

Поиски альтернативных безавтоклавных технологий получения ПКМ, позволяющих повысить технологичность и исключить большинство вспомогательных операций, привели к созданию целого ряда способов формования ПКМ, не требующих использования автоклавного оборудования. Так, к настоящему времени наибольшее распространение получили следующие перспективные безавтоклавные технологии: препрегово-вакуумное формование, пропитка под давлением (RTM, Resin transfer

molding), вакуумно-инфузионный способ (VaRTM, Vacuum assisted resin transfer molding) и пропитка связующими пленочного типа (RFI, Resin film infusion) [7, 8]. Переработка ПКМ данными технологиями значительно снижает конечную стоимость изготавливаемых изделий, а также позволяет существенно минимизировать количество отходов производства [7, 9].

Ещё одним преимуществом безавтоклавных способов формования изделий из ПКМ является отсутствие необходимости приобретения дорогостоящего автоклавного оборудования. Все вышеперечисленные факторы позволяют уменьшить себестоимость получаемых изделий из ПКМ, однако качество получаемых изделий оказывается ниже. По этой причине для изготовления надёжных конструкций из ПКМ безавтоклавными способами, в частности крупногабаритных конструкций, требуется разработка новых материалов и технологий.

Использование вакуумных способов формования ПКМ, которые относятся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям переработки, для производства деталей конструкционного назначения стало возможным, благодаря разработке новых высокопрочных волокнистых наполнителей и созданию новых связующих с требуемыми реологическими характеристиками и физико-химическими свойствами [10, 11].

В зависимости от применяемой для изготовления изделий из ПКМ технологии используются полимерные связующие различной химической природы. Помимо этого, использование различных армирующих материалов, называемых «наполнителями», также лимитируется применяемым способом изготовления ПКМ.

Применение ПКМ в той или иной отрасли народного хозяйства сопряжено с использованием определенной технологии изготовления изделий из этих материалов, что даёт определённые преимущества. Так, применение ПКМ в строительстве позволяет уменьшить вес строительных конструкций, повысить коррозионную стойкость и стойкость к воздействию неблагоприятных климатических факторов, продлить межремонтные сроки, выполнять ремонт и усиление конструкций с минимальными затратами ресурсов и времени. Наиболее распространёнными строительными конструкциями, изготавливаемыми из ПКМ, являются арматура и профильные изделия (уголок, швеллер, двутавр), изготавливаемые способом пултрузии, или же крупногабаритные конструкции круглого сечения, изготавливаемые способом намотки (сухой или мокрой) [3]. В настоящем исследовании предложено отказаться от технологий изготовления строительных конструкций, подразумевающих использование дорогостоящего специализированного оборудования.

При разработке технологии изготовления крупногабаритных строительных конструкций, в качестве примера была взята разработанная в США специалистами из Университета штата Мэн [12-14] инновационная технология создания быстровозводимых легковесных мостов с арочными элементами малой и средней величины. Эта технология предусматривает использование несъёмных опалубок арочного типа на основе армированного пластика («FRP» – Fiber reinforced plastic), в которые заливают быстро отверждаемый бетон. Для усиления бетона допустимо применение различных армирующих материалов: волокон, тканей, жгутов и др. при изготовлении внешней оболочки из ПКМ. При формировании армированного пластика по инфузионной технологии или методом контактного формования используют термореактивные полимерные связующие, способные к формообразованию при относительно невысоких температурах ($15\div 40^{\circ}\text{C}$), без подвода дополнительного тепла. Изготавливаемые таким образом композитные арочные конструкции трансформируют возникающие во время их последующей эксплуатации вертикальные нагрузки во внутренние аксиальные напряжения, а бетонная основа воспринимает сжимающие нагрузки. Неоспоримые преимущества использования данной перспективной технологии заключаются в простоте и возможности быстрого возведения мостовых сооружений, которое не требует сложного оборудования и большого количества обслуживающего персонала. Используемые технологии способствуют повышению длительности эксплуатации сооружения, так как углепластиковая оболочка предохраняет бетон от разрушающих воздействий окружающей среды, снижая затраты на проведение ремонтно-профилактических работ и увеличивая межремонтные интервалы. В качестве покрытия для быстро возводимого арочного моста специалистами Университета Западной Вирджинии [15] был предложен профилированный настил из стеклопластикового композитного материала. Стеклопластиковые профили и углепластиковые арочные элементы изготавливают по инфузионной технологии (VaRTM) с использованием связующих на основе модифицированных химически стойких полиэфирных смол. Их поставляют в виде двух упаковочных композиций, для которых характерно продолжительное хранение, если исключена возможность контакта компонентов друг с другом. После совмещения компонентов происходят химические реакции поликонденсации или полимеризации, в результате чего связующие превращаются в твердые неплавкие соединения, характеризующиеся наличием трехмерной сетки из полимерных цепей. Отвержденные термореактопласты являются хрупкими материалами (если в них не введен специальный пластификатор), но при этом обладают высокой жесткостью, теплостойкостью и

стабильностью размеров, а также повышенной химической устойчивостью к воздействию растворителей.

В связи с вышеупомянутым, при проведении данного исследования ставилась задача разработать ПКМ, предназначенный для изготовления крупногабаритных строительных конструкций (длиной до 15 метров) круглого сечения диаметром 300 мм, пригодных для строительства малых мостов (автомобильных и пешеходных) длиной до 20 метров. Помимо этого, изготовление конструкций из ПКМ должно осуществляться без применения крупногабаритного специализированного оборудования в «полевых условиях» для возможности изготовления строительных конструкций в непосредственной близости от места строительства.

Еще одним требованием к ПКМ, предназначенным для использования в строительной отрасли, является устойчивость к химически агрессивным средам. Это обусловлено тем, что различные бетоны и строительные смеси на основе бетона обладают достаточно высоким уровнем щелочности неотвержденного раствора на протяжении всего времени, предшествующего отверждению. Их pH колеблется в пределах от 11,8 до 13,8 [16]. Такие значения pH характерны для сильнощелочных водных растворов, например, 0.1М раствора NaOH. При помещении ПКМ в среду подобного типа возможно протекание реакций щелочного гидролиза в молекулярных фрагментах, формирующих полимерную сетку отвержденного связующего. В результате при недостаточной химической устойчивости полимерной матрицы может происходить ее разрушение с последующим выходом из строя изделия из ПКМ на основе данного связующего.

В данной работе представлено описание проводимых исследований по разработке связующего с формообразованием в интервале температур 15-40 °С и углепластика на его основе, пригодных для изготовления крупногабаритных строительных конструкций, а также технологии изготовления этих конструкций, их испытаний для применения при строительстве мостового сооружения.

Цель работы:

Разработка композиционного материала и способа его переработки по технологии вакуумной инфузии при температурах формования не выше 40°С для применения при строительстве быстро возводимых сооружений.

Задачи работы:

- выбор компонентного состава для изготовления ПКМ при температурах формообразования не выше 40°С, применимого для формования крупногабаритных конструкций по технологии вакуумной инфузии;

- исследование технологических особенностей структуры плетеной преформы, выбор плетёного наполнителя с учетом нагрузок, воздействующих на ПКМ;
- исследование влияния температурно-временных параметров отверждения эпоксивинилэфирного связующего на его технологические и физико-механические свойства;
- исследование технологических особенностей формования ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего по технологии вакуумной инфузии;
- исследование структурной неоднородности и свойств ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего и плетеной углеродной преформы (в том числе и после воздействия внешних эксплуатационных факторов);
- исследование влияния структуры армирования на свойства ПКМ;
- разработка технологий изготовления строительных конструкций с применением разработанных ПКМ и оценка их работоспособности.

Научная новизна работы:

1. Экспериментально определены оптимальный температурный интервал переработки эпоксивинилэфирного связующего по технологии вакуумной инфузии - $20\div 25^{\circ}\text{C}$ и оптимальный режим отверждения связующего: 20°C – 24 ч., 80°C – 4 ч., позволяющие достигать максимальных характеристик при формовании ПКМ в «полевых» условиях.
2. С использованием компьютерной программы рассчитано и экспериментально подтверждено, что структура армирования углепластика под углом 30° к оси арочного элемента является оптимальной для изготовления крупногабаритных полых арочных конструкций по технологии вакуумной инфузии в «полевых» условиях и позволяет обеспечить увеличение прочности несущей конструкции.
3. Показано, что сочетание эпоксивинилэфирного связующего с формообразованием при температурах от 20°C до 40°C и технологии вакуумной инфузии позволяет изготавливать несущие конструкции в «полевых» условиях без применения крупногабаритного оборудования.

Практическая значимость результатов работы:

Решение научной проблемы подтверждается получением патента РФ № 2633719 «Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала».

На основе результатов исследования были разработаны:

- углепластик марки ВКУ-51, прошедший общую квалификацию (с оформлением паспорта № 1940);

- технологическая инструкция ТИ 1.595-11-668-2014 «Изготовление углепластика марки ВКУ-51»;
- технологическая инструкция ТИ 1.595-12-783-2015 «Изготовление связующего марки ВСВ-43»;
- технические условия ТУ 1-595-12-1508-2015 «Связующее марки ВСВ-43»;
- технологическая рекомендация ТР 1.2.2363-2014 «Изготовление композитной оболочки арочного элемента»;
- технические условия ТУ 1-595-11-1478-2014 «Оболочка композитная арочного элемента моста»;
- технологическая инструкция ТИ 1.595-11-691-2014 «Изготовление углепластика марки ВКУ-51И»;
- технологическая рекомендация ТР 1.2.2396-2014 «Изготовление композитной оболочки арочного элемента с интегрированными оптоволоконными сенсорными элементами»;
- методический материал ММ 1.2.167-2015 «Определение нагрузок и деформации конструкций по отклику от системы датчиков напряженно-деформированного состояния арочных конструкций из ПКМ в составе мостового сооружения»;
- технические условия ТУ 1-595-11-1526-2015 «Комплект для формования композитной оболочки арочного элемента моста».

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на конференциях:

- XLII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения-2016» Москва, 2016 г.
- конференции «Современное состояние и перспективы развития производства и применения композитных материалов в России», Москва, 2017 г.
- III Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», Москва, 2018 г.
- VIII Всероссийском Молодёжном форуме «Open Science 2021» с международным участием, Гатчина, 2021 г.

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 10 статей, 8 из которых опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Структура диссертации:

Работа состоит из введения, семи глав, заключения и основных выводов. Первая глава представляет собой литературный обзор. Во второй главе рассматриваются исследуемые в диссертационной работе материалы и используемые методы исследования с указанием нормативной документации.

Третья глава посвящена исследованию технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств выбранного эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43, способного к формообразованию при температуре не выше 40 °С, для оценки пригодности для изготовления крупногабаритных строительных конструкций из ПКМ на его основе.

В четвертой главе приводятся результаты исследований технологических особенностей метода радиального плетения. Обосновывается выбор типа армирующего волокна и угла ориентации волокон при изготовлении плетёной преформы для формования ПКМ, пригодного к изготовлению арочных строительных конструкций.

Пятая глава посвящена описанию технологии изготовления ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего и плетеной преформы способом вакуумной инфузии, а также исследованию зависимости упруго-прочностных свойств ПКМ от структуры его армирования и влиянию внешних воздействующих факторов (термовлажностного старения, агрессивных сред, факторов внешней среды) на его свойства.

Шестая глава посвящена разработке технологий изготовления строительных конструкций из разработанного ПКМ и оценке их работоспособности при различных видах нагружения.

Заключительная глава посвящена описанию внедрения разработанного ПКМ и технологии его изготовления. На разработанные технологии получено техническое свидетельство ТС №5012-16 «О пригодности для применения в строительстве новой продукции и технологий, требования к которым не регламентированы нормативными документами полностью или частично и от которых зависят безопасность зданий и сооружений» от ФАУ «Федеральный центр нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве» (ФАУ «ФЦС»). Данное свидетельство позволило использовать разработанный ПКМ при строительстве малых автомобильных мостов длиной до 20 метров. С применением разработанного материала и технологий построен двухполосный автомобильный мост с пешеходными тротуарами в посёлке Языково Корсунского района Ульяновской области длиной 20 м, шириной 11 м с максимальной нагрузкой до 100 тонн.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Способы формования изделий из ПКМ

Для выбора оптимального способа, пригодного для изготовления крупногабаритных изделий из ПКМ в «полевых условиях», были рассмотрены следующие безавтоклавные технологии: контактное формование, пропитка под давлением (RTM, Resin transfer molding), вакуумно-инфузионный способ (VaRTM, Vacuum assisted resin transfer molding) и пропитка пленочными связующими (RFI, Resin film infusion) [7, 8, 17-20]. При анализе их учитывали возможность изготовления изделий без применения громоздкого дорогостоящего оборудования.

Все вышеперечисленные технологии характеризуются тем, что процесс совмещения наполнителя со связующим происходит непосредственно в момент формования ПКМ, что позволяет использовать в качестве их наполнителя тканые преформы с различной схемой армирования [21].

1.1.1. Контактное формование

Наиболее простым с точки зрения использования специализированного оборудования для изготовления изделий из ПКМ является контактное формование. Эта технология изготовления изделий из ПКМ подходит преимущественно для изготовления единичных экземпляров или малых партий. Суть способа заключается в послойной укладке в формообразующую оснастку наполнителя и пропитке сухих армирующих материалов, при этом каждый последующий слой армирующего материала пропитывают связующим. Формование осуществляется вручную с использованием валиков или с помощью специальных прокаточных установок (рисунок 1).



Рисунок 1 - Схема процесса изготовления изделий из ПКМ способом контактного формования

Основными технологическими параметрами процесса являются температура и продолжительность отверждения связующего. Данные параметры зависят от свойств используемого связующего.

Данный метод имеет следующие преимущества:

- нет необходимости использования дорогостоящей оснастки;
- не требуется применения специализированного автоклавного или прессового оборудования;
- возможность использования объемно-армированных наполнителей плетеного типа, а также получения крупногабаритных конструкций (например, корпусов морских судов специального назначения).

Однако данный способ имеет и недостатки:

- отсутствие методов точного контроля распределения и перераспределения полимерного связующего по всему объему изготавливаемого изделия;
- трудность получения высокого качества поверхности со стороны нанесения связующего из-за сложности обеспечения равномерного давления со стороны прокатки валиком, а отсутствие возможности использования элементов цулаги в случае изготовления деталей криволинейной формы приводит к образованию высокой пористости получаемых изделий и относительно низких физико-механических характеристик;
- токсичность производства в связи с непосредственным контактом участника процесса со связующим;
- низкая воспроизводимость технологического процесса изготовления образцов сложной формы, в результате чего повышаются требования к квалификации персонала и к тщательной отработке технологии, позволяющей получать детали со стабильными геометрическими параметрами поверхности и физико-механическими характеристиками.

Несмотря на недостатки, способ контактного формования широко применяется при изготовлении деталей для слабонагруженных конструкций из ПКМ во многих отраслях промышленности. Особое применение данный способ получил при изготовлении оснасток и мастер-моделей для формования конструкций из ПКМ [8, 10].

1.1.2. Ваккуумная инфузия

Одним из наиболее часто используемых прямых способов формования изделий из ПКМ (Direct Process) [7] является инфузия, или вакуумная инфузия. В основе способа лежит процесс пропитки армирующего наполнителя связующим, движущимся за счет

разницы давления между атмосферным и давлением внутри пакета-заготовки. Эту разницу давлений обеспечивает разряжение, создаваемое в вакуумном мешке, в котором находятся формующая оснастка и наполнитель, с помощью вакуумного насоса. В результате возникновения градиента давлений связующее из емкости поступает в формующую полость и равномерно пропитывает находящийся там сухой армирующий материал (рисунок 2).

Сам технологический процесс состоит из нескольких стадий: выкладка на формующую полость сухого армирующего наполнителя, выкладка на него специальной сетки, обеспечивающей равномерное движение связующего внутри вакуумного пакета. В формовочном пакете может присутствовать разделительная ткань, отделяющая формующую часть наполнителя и связующего от непосредственно самой оснастки, но при определенных требованиях она может быть заменена на антиадгезионную смазку, которой предварительно промазывают формующую оснастку. Затем, когда связующее полностью пропитало наполнитель, начинается этап его отверждения. Зачастую процесс отверждения требует дополнительного нагрева изделия для обеспечения более высокой степени сшивки полимерной матрицы в ПКМ, поэтому для обеспечения температуры отверждения термореактивного связующего формообразующую полость с наполнителем, упакованную в вакуумный мешок, после процесса пропитки помещают в нагретый до необходимой температуры тепловой шкаф или добиваются нагревания другими способами.

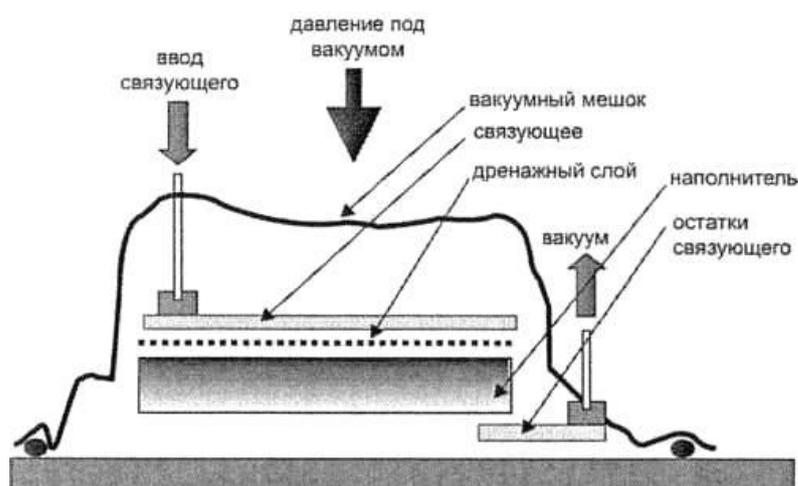


Рисунок 2 – Схема процесса изготовления изделий из ПКМ способом вакуумной инфузии.

Основными технологическими параметрами процесса являются температура и продолжительность пропитки. Как уже говорилось выше, температура процесса зависит от типа используемого связующего и выбирается, исходя из условий отверждения смолы,

являющейся основой связующего. Продолжительность процесса зависит от совокупности характеристик используемых компонентов: от вязкости связующего и проницаемости используемого наполнителя [22]. Предварительно оценить продолжительность процесса пропитки зная объём пропитываемого изделия возможно по закону Дарси [23]:

$$\vec{w}_x = -\frac{k}{\mu} * \left(\frac{dp}{dx} + \rho_{св}g \right), \quad (1)$$

где \vec{w}_x - скорость фильтрации, м/с

k – эффективная проницаемость наполнителя, м²;

μ – динамическая вязкость связующего, Па*с;

ρ – плотность связующего, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

p – давление, Па.

К преимуществам способа инфузии относят следующие:

- отсутствие необходимости использования дорогостоящей оснастки;
- связующее в пакет-заготовку поступает за счет разряжения, поэтому не требуется применения специализированного автоклавного или прессового оборудования, что обуславливает значительное уменьшение затрат при изготовлении конечных деталей из ПКМ;
- возможность исключить непосредственный контакт человека с компонентами связующего;
- возможность использования объемно-армированных наполнителей плетеного типа, а также получения крупногабаритных конструкций (например, корпусов морских судов специального назначения, высоконагруженных элементов трансмиссий и тяг управления, обечаек химических аппаратов, оболочек труб и различных элементов цилиндрической симметрии, которые представляют собой оболочки постоянного круглого сечения разного диаметра), в том числе и арочные элементы.

Тем не менее наряду с преимуществами следует отметить и некоторые достаточно важные недостатки способа инфузии:

- отсутствие методов точного контроля распределения и перераспределения полимерного связующего по всему объему изготавливаемого изделия;
- невозможность получения высокого качества поверхности со стороны подачи связующего из-за наличия отпечатка распределительной сетки на поверхности и отсутствие возможности использования элементов цулаги в случае изготовления деталей криволинейной формы;

- высокие требования к герметичности вакуумных пакетов и недопустимость начала пропитки в случае наличия течей воздуха в рабочее пространство вакуумного пакета;

- низкая воспроизводимость технологического процесса изготовления образцов сложной формы, в результате чего повышаются требования к квалификации персонала и тщательной отработке технологии, позволяющей получать детали со стабильными геометрическими параметрами поверхности и физико-механическими характеристиками.

Несмотря на недостатки, способ вакуумной инфузии широко применяется при изготовлении деталей для слабо- и средненагруженных конструкций из ПКМ во многих отраслях промышленности [8, 10].

1.1.3. Пропитка под давлением

RTM (инжекция) – способ, основной принцип которого состоит в перемещении связующего в замкнутую форму, предварительно оснащенную «сухим» выложенным армирующим наполнителем. Особенностью способа является применение закрытой жесткой оснастки, состоящей как минимум из двух частей, в зазор между которыми укладывается сухой наполнитель. Оснастка смыкается, и в полость подается под давлением связующее в жидком виде. Связующее протекает сквозь наполнитель, смачивает его, вытесняет воздух и полностью заполняет межволоконное пространство в полости оснастки (рисунок 3). Давление при пропитке может достигать 5...7 МПа, в связи с чем требуются высокая прочность и жесткость оснастки, а также герметичность. Далее связующее отверждается, в результате чего получается деталь из ПКМ, обладающая высокой повторяемостью размеров, высокой долей наполнителя в пластике, низкой пористостью [24, 25].

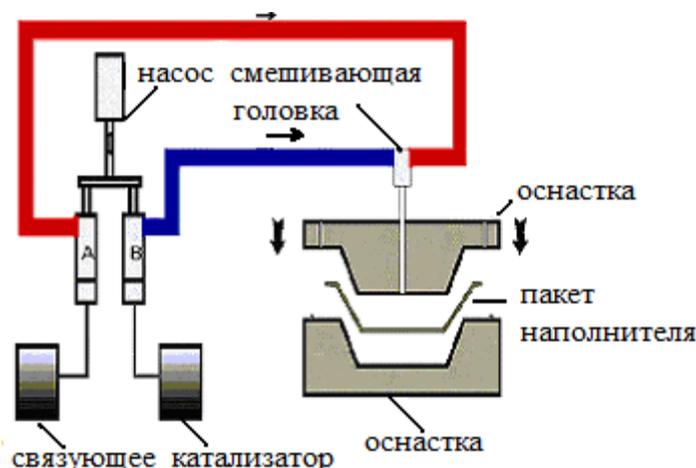


Рисунок 3 – Схема процесса изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением

Преимуществами способа RTM являются:

- высокое качество получаемых изделий и точная воспроизводимость геометрии изделия вследствие высокой автоматизации процесса;
- малое количество используемых вспомогательных материалов, что значительно сокращает себестоимость изделий при их производстве крупными партиями.

Недостатки способа RTM:

- необходимость использования дорогостоящего оборудования из-за сложности и высокой стоимости оснастки и необходимости применения специального оборудования для подачи связующего под давлением;
- необходимость изготовления новой оснастки для каждого изделия с уникальной геометрией.

1.1.4. Пропитка расплавом плёночного связующего

RFI (resin film infusion) – способ, при котором армирующий наполнитель выкладывается со слоем неотвержденного связующего в виде плёнки, после чего получившаяся таким образом преформа накрывается специальной вакуумной пленкой и подвергается нагреву и вакуумированию. За счёт вакуума в пакете связующее начинает пропитывать армирующий наполнитель. После формообразования изделие извлекается из формы и подвергается последующей обработке (рисунок 4).

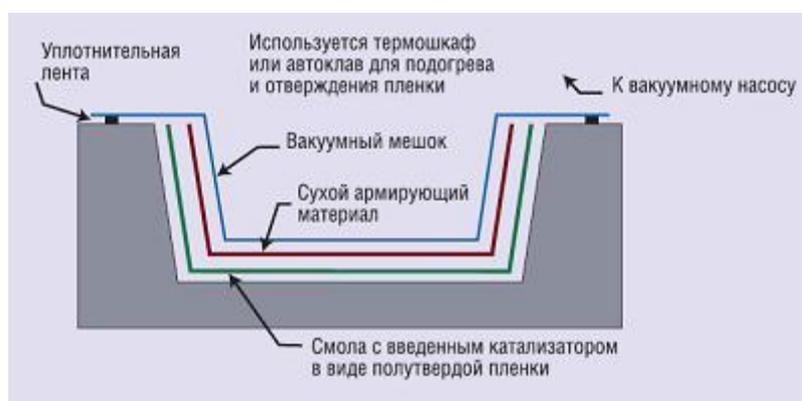


Рисунок 4 – Схема процесса изготовления изделий из ПКМ способом пропитки плёночным связующим

К преимуществам метода RFI можно отнести:

- высокое качество получаемых изделий (низкая пористость не более 3% об.) и точное распределение связующего в изделии;
- низкие затраты на формование изделий;

- возможность изготавливать крупногабаритные конструкции при низких затратах на оборудование и оснастку;
- исключить непосредственный контакт человека с компонентами связующего.

К недостаткам метода RFI следует отнести:

- для получения изделия с высокими физико-механическими характеристиками желательно использование автоклавного или прессового оборудования;
- длительное хранение связующего возможно только при отрицательной температуре, поэтому для изготовления изделий в условиях комнатной температуры требуется приготовление связующего непосредственно перед формованием изделия.

Рассмотрение безавтоклавных способов формования изделий из ПКМ позволяет заключить, что наиболее подходящими способами изготовления крупногабаритных строительных конструкций сложной геометрии являются вакуумная инфузия и контактное формование. Эти способы дают возможность изготавливать крупногабаритные конструкции из ПКМ без использования громоздкого и дорогостоящего технологического оборудования, то есть они наиболее пригодны для формования конструкций в «полевых условиях». Если сравнивать оба этих способа, то можно отметить более высокое качество изделий, полученных с помощью вакуумной инфузии. В частности можно констатировать меньшую пористость и более равномерное распределение связующего в объеме ПКМ, вследствие наличия более легко контролируемых технологических параметров процесса [26,27]. Поэтому способ вакуумной инфузии был принят в качестве основного при разработке материалов и технологий изготовления крупногабаритных строительных конструкций.

1.2. Полимерные связующие, используемые при изготовлении ПКМ способом вакуумной инфузии

Наиболее широко распространенными связующими для изготовления ПКМ строительного назначения являются полиэфирные, эпоксивинилэфирные, эпоксидные или их гибриды [28,29].

Эпоксидные смолы и связующие на их основе часто используются при производстве ПКМ строительного назначения и представляют собой самое универсальное семейство смол, применяемых для производства строительных композитных конструкций. В настоящее время разработаны смолы, не содержащие вредных для здоровья веществ и не выделяющие их при отверждении. Они представляют собой олигомеры, содержащие эпоксидные группы, способные под действием отвердителей образовывать трехмерные

структуры. Наиболее распространённые эпоксидные смолы - продукты поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами, чаще всего — с бисфенолом А. Смолы на основе бисфенола А часто называются эпоксидно диановыми (рисунок 5).

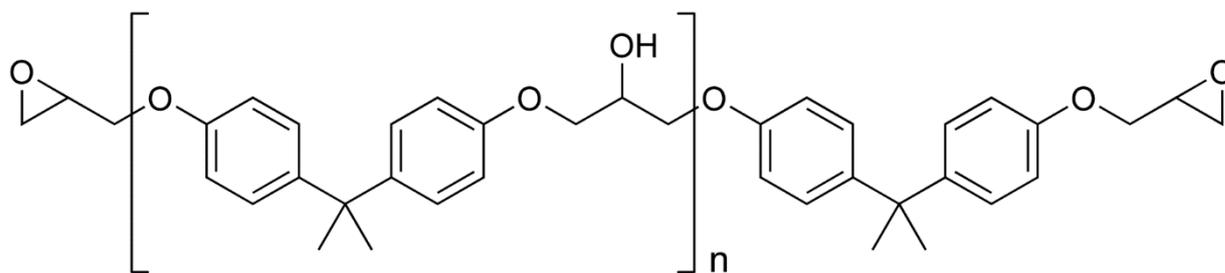


Рисунок 5 - Структура эпоксидной смолы — продукта конденсации эпихлоргидрина с бисфенолом А, $n = 1-25$

Их отличительными положительными характеристиками являются:

- высокая адгезия отвержденного связующего к поверхности наполнителя;
- возможность использования в качестве наполнителей стекло- и углеволокна в сочетании с повышенными прочностными характеристиками готовых изделий при применении наполнителей обоих типов, а также их сочетаний;
- отсутствие объемной усадки и, как следствие, улучшенная усталостная прочность и сопротивление к образованию микротрещин;
- относительно низкая вязкость смол и легко контролируемое время формообразования.

Однако, несмотря на широкое распространение, эпоксидные связующие обладают рядом недостатков, в числе которых:

- низкое сопротивление разрушению под воздействием химических агрессивных сред;
- относительно высокое влагопоглощение у связующих на основе эпоксидных смол общего назначения (дешевых и широкодоступных), приводящее к преждевременной потере упруго-прочностных и термомеханических свойств у изделий из ПКМ на их основе.

Данные особенности существенно ограничивают область использования композиционных материалов на основе эпоксидных связующих и не позволяют изготавливать из них средненагруженные конструкции, работающие в условиях повышенной влажности и (или) в агрессивной химической среде. Использование модификаторов, улучшающих химическую устойчивость эпоксидных ПКМ и сохранение их физико-механических характеристик при подобных видах воздействия, как правило, приводит либо к существенному удорожанию стоимости связующих, либо к изменению их реологических характеристик (возрастанию вязкости), что усложняет их переработку

способом вакуумной инфузии, основной смысл которого заключается в дешевизне технологической переработки [19].

Наряду с эпоксидными смолами в строительной индустрии для производства ПКМ находят широкое применение полимерные композиции на основе ненасыщенных полиэфирных смол [30,31]. Полиэфирные смолы получают поликонденсацией многоосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами (Рисунок 6).

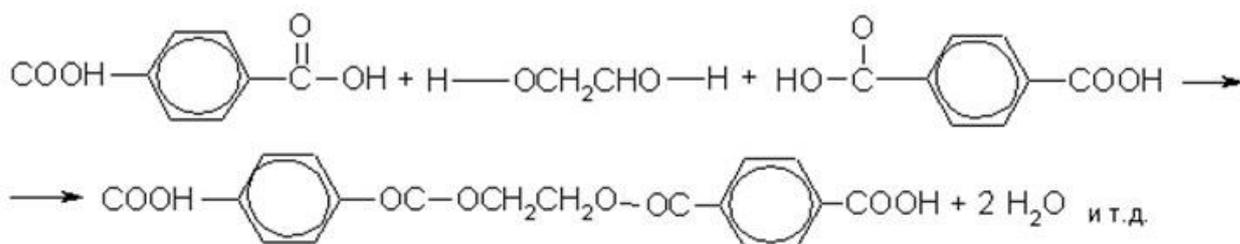


Рисунок 6 - Получение полиэфирных олигомеров

К положительным свойствам данных видов смол можно отнести следующие:

- на их основе можно формовать композитные материалы с оптимальным комплексом свойств и различными линейными размерами (длина, высота, толщина);
- они являются наиболее дешевыми из всех доступных классов смол, и их применение позволяет снизить стоимость конечных изделий из ПКМ;
- композиционные материалы на их основе представляют собой конструкционные материалы, которые обладают высокой прочностью при сжатии, твердостью, износостойкостью, отличными диэлектрическими свойствами и биологической безопасностью в процессе эксплуатации.

В некоторых случаях механические свойства ПКМ на основе полиэфирных смол приближаются к свойствам конструкционных сталей или даже незначительно превышают их [32].

Следует отметить, что в настоящее время производство ненасыщенных полиэфирных смол как в нашей стране, так и за рубежом продолжает увеличиваться, и эта тенденция сохранится в будущем [33]. Технология изготовления изделий из полиэфирных смол отличается простотой, дешевизной и энергоэффективностью, так как данный класс смол отверждается при комнатной температуре. Поэтому для изготовления изделий не требуются дорогостоящее автоклавное оборудование, подвод значительного количества тепловой энергии. Это позволяет быстро освоить и наладить производство небольших серий как малогабаритных, так и крупногабаритных изделий различной толщины на их основе.

Отрицательными сторонами полиэфирных смол являются:

- плохая адгезия и низкая способность противостоять растягивающим и изгибающим нагрузкам, что приводит к образованию микротрещин в готовом изделии. Они применяются при создании ПКМ преимущественно на основе стеклонеполнителей ввиду относительно невысоких физико-механических характеристик при растяжении;
- высокий уровень влагонасыщения при эксплуатации в атмосфере с повышенной влажностью. Для данных типов связующих характерно разрушение полимерной матрицы в ПКМ при их эксплуатации в химически агрессивных средах;
- сильная усадка отвержденных материалов, не позволяющая изготавливать на их основе изделия с криволинейными элементами и изгибами;
- относительно высокая токсичность неотвержденных материалов, их пожароопасность. Данные особенности связаны с тем, что отверждение протекает в результате сополимеризации ненасыщенных полиэфирных олигомеров с жидким мономером (стиролом или метилметакрилатом) под воздействием высокоактивных инициаторов и ускорителей (пероксиды и гидропероксиды органического типа), которые относятся к числу компонентов среднего уровня токсичности и взрывоопасности.

Связующие на основе полиэфирных смол, в силу своей низкой стоимости, применяются для изготовления крупногабаритных деталей относительно простых геометрических форм, которые способны работать в условиях знакопеременных нагрузок средней величины.

Одним из самых перспективных типов смол, которые используются для создания композиций, перерабатываемых по технологии VaRTM, являются эпоксивинилэфирные смолы. Они представляют собой продукт взаимодействия широкого спектра эпоксидных смол с непредельными одноосновными органическими кислотами, чаще всего – с метакриловой кислотой или ее гомологами. В ходе реакции получения (рисунок 7) непредельная кислота реагирует с эпоксидными группами, в результате чего образуется олигомер эпоксивинилэфирной смолы, в структуре которого присутствуют реакционно-способные двойные связи [34-37].

Эпоксивинилэфирные смолы обладают характеристиками и технологическими особенностями как эпоксидных смол, так и полиэфирных смол. К числу важных свойств эпоксивинилэфирных смол и композиций на их основе относятся физико-механические характеристики отвержденных эпоксивинилэфирных связующих, которые сопоставимы со свойствами образцов отвержденных эпоксидных связующих. При этом наиболее ценной и значимой особенностью данного класса смол и связующих на их основе является выдающаяся коррозионная и химическая устойчивость получаемых из них

композиционных материалов к воздействию агрессивных сред различной природы и низкие показатели влагопоглощения в широких интервалах температур. Это в существенно меньшей степени характерно для эпоксидных смол и связующих на их основе и практически нехарактерно для ПКМ на основе полиэфирных смол, которые отверждаются по механизму, аналогичному таковому для эпоксивинилэфирных смол. Различия в химической устойчивости указанных классов смол объясняются различиями в химическом строении полимерных матриц, которые формируются из эпоксидных, полиэфирных и эпоксивинилэфирных олигомеров [35].

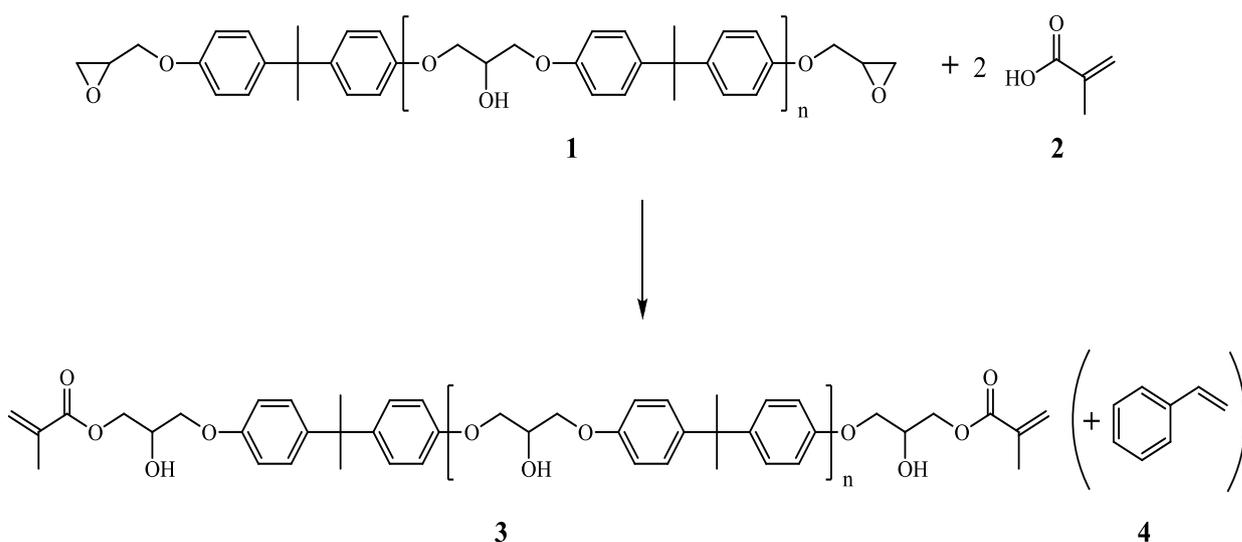


Рисунок 7. Получение эпоксивинилэфирных олигомеров на основе бисфенола-А и метакриловой кислоты

- 1 – олигомер эпоксидной смолы на основе бисфенола А;
- 2 – метакриловая кислота;
- 3 – олигомер эпоксивинилэфирной смолы на основе бисфенола А;
- 4 – активный разбавитель стирол (вносится в смесь после окончания процесса).

Так, в матрицах на основе эпоксидных олигомеров присутствуют полярные группировки, состоящие из аминного и гидроксильного фрагментов, которые образуются в процессе отверждения связующего после совмещения компонентов. Эти функциональные группы обеспечивают исключительно высокие показатели адгезии отвержденного связующего к элементам стекло- и угленаполнителя. В то же самое время, они подвержены разрушающему воздействию со стороны полярных растворителей (вода, нефтепродукты и т.д.) за счет реакций гидролиза и сольволиза, в результате чего происходит разобщение полимерных цепей, сопровождающееся деградацией структуры матрицы полимера.

Полиэфирные олигомеры в процессе отверждения образуют полимерные матрицы, которые содержат значительное количество двойных связей в структуре формирующихся полимерных цепей. Эти двойные связи не задействуются в процессах создания трехмерных сетчатых структур при протекании радикальной полимеризации, однако их реакционная способность по-прежнему остается достаточно высокой. Именно они вступают во взаимодействие с водой по реакции гидролиза и с кислородом воздуха по реакции окисления. Данные процессы приводят к химической деградации значительного числа полимерных цепей, в итоге разрушая полимерную матрицу в составе ПКМ на основе полиэфирных смол.

Эпоксивинилэфирные смолы и связующие на их основе так же, как и полиэфирные смолы, полимеризуются по механизму радикальной полимеризации. В процесс образования полимерных цепей и сетчатой структуры вовлекаются двойные связи олигомера и двойные связи активного разбавителя. Инициаторами полимеризации выступают соединения ряда органических пероксидов [37-40].

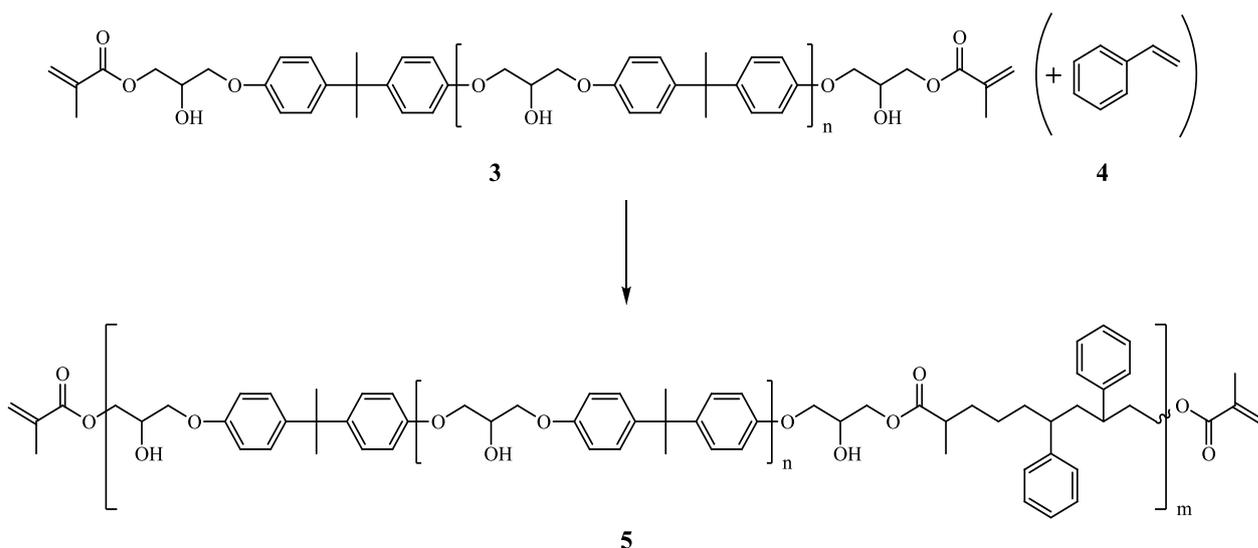


Рисунок 8. Полимеризация эпоксивинилэфирных олигомеров на основе бисфенола-А и стирола.

3 – олигомер эпоксивинилэфирной смолы на основе бисфенола А;

4 – активный разбавитель стирол (присутствует в смеси);

5 – структура полимерных цепей на основе эпоксивинилэфирной смолы и стирола.

В результате отверждения смолы (рисунок 8) формируются полимерные цепочки, содержащие гидроксильные группы и сложноэфирные фрагменты. Эти структурные фрагменты обеспечивают адгезию полимерной матрицы к наполнителю. Химическая природа данных групп такова, что они с трудом подвергаются разрушению при эксплуатации ПКМ в агрессивных средах. Частичному воздействию агрессивных сред по

реакциям гидролиза и (или) сольволиза подвержены только терминальные (концевые) двойные связи полимерных цепочек, сама же матрица отвержденного связующего при этом не затрагивается, сохраняя уровень физико-механических термомеханических характеристик. Это является самым важным отличием полимерных матриц на основе эпоксивинилэфирных олигомеров от полимерных матриц на основе полиэфирных и эпоксидных олигомеров.

1.2.1 Эпоксивинилэфирные связующие

Основой эпоксивинилэфирных связующих являются эпоксивинилэфирные смолы. Как было сказано выше, эти смолы сочетают преимущества как эпоксидных, так и полиэфирных смол. Так, физико-механические свойства отвержденных эпоксивинилэфирных связующих сопоставимы со свойствами отвержденных эпоксидных связующих, при этом главной особенностью данного класса смол является их выдающиеся коррозионная и химическая устойчивость к действию агрессивных сред различной природы и низкие показатели влагопоглощения. Различия в химической устойчивости указанных классов смол объясняется тем, что в эпоксивинилэфирных смолах воздействию агрессивных сред подвержены только терминальные (концевые) двойные связи, сама же матрица отвержденного связующего при этом не затрагивается. В полиэфирах при действии агрессивной среды разрушаются двойные связи, образующие полимерную матрицу отвержденного связующего, что приводит в итоге к её разрушению [41].

Эпоксивинилэфирные смолы представляют собой продукты взаимодействия широкого спектра эпоксидных смол с непредельными одноосновными органическими кислотами – чаще всего с метакриловой кислотой. Согласно происходящему химическому процессу, непредельные кислотные связи реагируют с эпоксидными группами, в результате чего образуется олигомер эпоксивинилэфирной смолы.

Реакция присоединения метакриловой смолы к эпоксидному олигомеру (этерификация) проходит с выделением тепла и образованием в структуре олигомера гидроксильных групп. В процессе или по окончании процесса этерификации в образующийся олигомер в качестве сополимера для эпоксивинилэфирных смол используют недорогой стирол. С целью придания конечному изделию улучшенных характеристик возможно использование более дорогих компонентов: метилметакрилата, дициклодипентадиена и дивинилбензола. Помимо основной функции сополимеры являются для эпоксивинилэфирных смол активными разбавителями, что позволяет получать связующие с низкой вязкостью и длительной технологической

жизнеспособностью при комнатной температуре. Двойные связи, которые появляются в структуре олигомера, в условиях радикальной полимеризации способны образовывать трехмерные высокосшитые полимерные матричные сетки как при использовании добавки сополимера, так и при полимеризации самих эпоксивинилэфирных олигомеров. Наиболее часто добавками стирола и дициклопентадиена добиваются снижения вязкости эпоксивинилэфирных смол до значений, приемлемых для переработки методом вакуумного формования [42].

Свойства эпоксивинилэфирных смол существенно зависят от типа эпоксидной смолы, применяемой при синтезе. Так, смолы, полученные с применением олигомеров на основе бисфенола-А имеют в отвержденном виде более высокую прочность, чем смолы на основе эпоксиноволачных олигомеров. Последние отличаются наиболее высокой теплостойкостью.

В составе связующих на основе эпоксивинилэфирных смол используют те же типы соединений, что и в винилэфирных связующих: отвердители (инициаторы полимеризации), активные разбавители, катализаторы и ингибиторы полимеризации, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и некоторые модификаторы.

К потребителям связующее поступает в виде двух упаковочных составов, одним из которых является отверждающая система. Окончательный состав связующего готовится непосредственно перед применением.

В качестве отвердителей для эпоксивинилэфирных смол применяют химические продукты, представляющие собой растворы пероксидов (дикумила, метилэтилкетона и др.) В качестве растворителей может применяться диаллиловый эфир изофталевой кислоты, диаллиловый эфир ортофталевой кислоты, стирол. Соотношение пероксида и растворителя может быть следующим 15÷30 пероксида, 85-70 растворителя (% масс.).

Помимо этого, для эпоксивинилэфирных смол обычно используют ускорители полимеризации, которые представляют собой либо кобальтовые или ванадиевые соли органических кислот, либо третичные ароматические амины, например, N,N-диметиланилин. Для каталитического цикла процесса отверждения эпоксивинилэфирных смол характерно образование реакционноспособных комплексов координационного типа между метилэтилкетонам (МЭК) и ускорителем. В результате становится возможным регулирование времени начала полимеризации связующего после его совмещения с отвердителем, а также получение образца отвержденного связующего с высокой степенью упорядоченности и сшивки при относительно невысоких концентрациях отвердителя.

Однако в процессе формования композиционного материала МЭК может разлагаться при контакте со стекло- и углеволокном с образованием микропузырьков

кислорода. Для того чтобы исключить падения прочности ПКМ после сшивки полимерной матрицы, в состав связующего вводят деаэраторы, представляющие собой поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной химической природы. Зачастую в составе связующих одновременно применяют сочетание двух и более ПАВ. Кроме того, деаэратор может выполнять дополнительную функцию смачивателя, обеспечивая существенное улучшение адгезии связующего к армирующим волокнам различных типов. Адгезия эпоксивинилэфирных смол ко всем типам наполнителей ПКМ значительно выше, чем полиэфирных.

В составе связующих на основе эпоксивинилэфирных смол используют ингибиторы отверждения, необходимые для снижения активности отвердителя. В качестве ингибиторов можно использовать соединения фенольного типа в виде растворов в органических растворителях. К ним относятся гидрохинон, пара-бензохинон, трет-бутилкатехол, резорцин и его производные и некоторые другие.

Приведенный перечень продуктов, которые можно использовать при создании эпоксивинилэфирных связующих, показывает широкие возможности для проведения исследований по их разработке.

Отверждение эпоксивинилэфирных олигомеров проходит за счет раскрытия концевых непредельных групп, а также вторичных гидроксильных групп, содержащихся в их молекулах. В отличие от ненасыщенных полиэфиров, при отверждении которых образуются поперечные сшивки за счёт большого количества эфирных групп, распределённых по основной цепи молекулы, в случае эпоксивинилэфирных олигомеров отверждение происходит по концевым непредельным группам. При этом большая часть структуры не затрагивается и остаётся свободной и может растягиваться и изгибаться под напряжением, поглощая таким образом значительную часть механической нагрузки или термоудара. Именно этим объясняется большая стойкость эпоксивинилэфирных связующих к воздействию факторов окружающей среды и более высокие физико-механические характеристики по сравнению с полиэфирными связующими [43,44].

При отверждении эпоксивинилэфирных связующих при комнатной температуре процесс образования сшитой структуры имеет автокаталитический характер, что подтверждается изменением вязкости.

Характер изотермического изменения вязкости эпоксивинилэфирного связующего во времени при образовании разветвлённого полимера по механизму радикальной полимеризации типичен для процессов, в которых реакция завершается образованием сшитых продуктов. Из рисунка 9 видно, что при приближении к точке гелеобразования наблюдается резкое увеличение вязкости (автокаталитический характер).

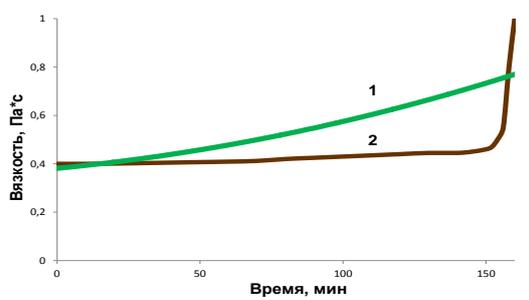


Рисунок 9 – Кинетическая кривая вязкости эпоксидного (1) и полиэфирного (2) связующего.

В отличие от технологической жизнеспособности нормируемым показателем оценки реакционной способности эпоксивинилэфирных композиций является время гелеобразования. Это время соответствует стадии перехода связующего из жидкого состояния в гель за счёт образования пространственной структурной сетки в объёме жидкой фазы.

1.2.2 Использование эпоксивинилэфирных смол в промышленности

Широкое использование связующих на основе эпоксивинилэфирных смол в промышленности началось с середины 60-ых годов прошлого века. В настоящее время они используются для получения ПКМ, эксплуатация которых подразумевает постоянный контакт с химически агрессивными средами. Например, ключевыми направлениями использования эпоксивинилэфирных смол являются химическое машиностроение (скрубберы, газгольдеры, емкости для хранения ГСМ), транспорт (пластики для автомобилей, ламинат, покрытия) и строительство (арматура и опалубки для железобетонных конструкций) [22,23, 35, 45]. В нашей стране, несмотря на достигнутые успехи в этом направлении, в строительной отрасли до сих пор предпочитают работать с традиционными материалами – железобетоном и деревом. Одной из главных причин, ограничивающей использование ПКМ в отечественном строительстве, является высокая стоимость конечных изделий из ПКМ, которая на стадии внедрения, как правило, в три-четыре раза выше стоимости конструкций, изготовленных традиционными методами. Кроме того, инженерному персоналу пока что не хватает опыта и квалификации в работе с новыми материалами и технологиями их переработки.

При анализе отечественных изобретений и достижений в области получения ПКМ для строительной индустрии обнаружено, что инженерами и исследователями из ООО "НТИЦ АпАТЭК-Дубна" была предложена негорючая композиция [46] на основе эпоксивинилэфирной смолы. Данная композиция характеризуется необходимыми технологическими характеристиками для переработки по технологии вакуумной инфузии и дополнительно содержит модификатор (соединения меди), который обеспечивает

повышенную огнестойкость полимерных материалов, изготовленных на ее основе. Данная композиция была использована при изготовлении композитной арматуры и элементов конструкций для пешеходных мостов.

Среди иностранных эпоксивинилэфирных связующих можно выделить следующие:

- разработка фирмы Swancor Shanghai Fire Chemical CO LTD (Китай), включающая соединение эпоксиакрилатуретана и имеющая высокую ударную прочность, повышенную механическую прочность и пригодная для изготовления различных высокопрочных изделий из ПКМ [47, 48];

- разработка фирмы Swancor IND CO LTD (Тайвань), включающая ненасыщенную дикарбоновую кислоту, мономеры акриловой и метакриловой кислоты. Композиция характеризуется улучшенными технологическими характеристиками благодаря значительному снижению образования пузырьков воздуха после введения отверждающего агента – пероксидного соединения [49];

- разработка фирмы Huachang Polymer CO LTD (Китай), которая характеризуется большой скоростью отверждения, высокими адгезионными характеристиками, низким уровнем усадки и значительной коррозионной стойкостью [50]

В результате рассмотрения безавтоклавных способов формования изделий из ПКМ можно заключить, что наиболее подходящим способом изготовления крупногабаритных строительных конструкций из ПКМ сложной геометрии в «полевых условиях» является вакуумная инфузия. Поэтому способ вакуумной инфузии был принят за рабочий при разработке материалов и технологий изготовления крупногабаритных строительных конструкций.

В ходе рассмотрения потенциально возможных классов связующих для производства ПКМ наиболее перспективным для изготовления конструкций из ПКМ в «полевых условиях», способным к переработке в интервале температур 15–40 °С, стойким к воздействию щелочной среды и иных агрессивных факторов является эпоксивинилэфирное связующее. Особым условием для обеспечения качественной пропитки наполнителя с использованием способа вакуумной инфузии при изготовлении ПКМ является необходимость использования связующего с низкой вязкостью (не более 1 Па·с при температуре 25 °С).

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

В ходе проведения исследования наиболее подходящего для изготовления ПКМ эпоксивинилэфирного связующего был сделан акцент на использование компонентов, широко представленных на рынке Российской Федерации и поэтому наиболее доступных.

Было выбрано связующее ВСВ-43, состоящее из компонентов, представленных в таблице 1. В качестве отвердителя для эпоксивинилэфирного связующего выбран перексид Butanox LPT-In – 2,0% масс.

Таблица 1 – Компонентный состав связующего ВСВ-43 (ТИ 1.595-12-783-2015)

Наименование компонента	Нормативный документ
Эпоксивинилэфирная смола Derakane 470-300	импорт
Толуилендиизоцианат (ТДИ)	ТУ 113-38-95
Ускоритель марки Norpol 9802	импорт
Ускоритель марки Norpol 9853	импорт
Активный разбавитель -диаллиловый эфир ортофталевой кислоты	импорт
Деаэратор ВУК А560	импорт
Модификатор поверхностного натяжения и адгезии ВУК-330	импорт
Модификатор смачивания ВУК-W909	импорт
Ингибитор гидрохинон	ГОСТ 19627
Отвердитель - раствор перекиси метилэтилкетона	импорт

Для изготовления плетеной радиальной преформы был выбран высокопрочный углеродный жгут, максимально возможной толщины, содержащий 48 000 филаментов в жгуте. Отечественные предприятия в настоящее время только осваивают технологию производства углеродных волокон большой толщины, поэтому выбор был сделан, исходя из волокон, доступных на рынке РФ. Выбраны жгуты Zoltek марки Panex 35 и Toho Tenax марки STS40. Количество филаментов в жгуте было выбрано исходя из того, что увеличение их количества ведет к увеличению толщины самого жгута и, как следствие, повышает степень укрывистости в объёмно-армированной преформе, изготовленной из него. При этом предел прочности жгута слабо зависит от количества филаментов в нем [51,52]. Характеристики углеродного жгута представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики углеродного жгутов марок Panex 35 и STS40

Наименование характеристики	Значение характеристики (среднее 3 замеров)	
	Panex 35	STS40
Прочность при растяжении*, МПа	4137	4300
Модуль упругости при растяжении*, ГПа	242	250
Удлинение при растяжении, %	1,50	1,70
Плотность, г/см ³	1,81	1,77
Линейная плотность, текс	3750	3200
Содержание аппрета, % масс.	1,50	1,50

* - характеристики приведены для микропластика, изготовленного из жгута

2.2. Методы исследований

2.2.1. Термоаналитические методы

Температуру стеклования отвержденного эпоксисивинилэфирного связующего и ПКМ на его основе исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) по СТО 1-595-36-464-2015 на приборе Netzsch ДМА 242С в температурном интервале 10–130°С, со скоростью сканирования 5°С/мин.

Определение общего теплового эффекта реакции отверждения связующего и ПКМ на его основе исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по ГОСТ Р 56755-2015 на приборе марки Netzsch DSC 204 F1 (Германия). Исследуемые образцы помещались в калориметр при комнатной температуре. Затем производили сканирование в процессе нагревания от 25°С до 250°С со скоростью 10°/мин в атмосфере азота.

2.2.2. Физико-механические методы испытаний

Исследования физико-механических свойств ПКМ проводили в соответствии с требованиями нормативных документов:

- определение плотности производили методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69 на весах НТР-220СЕ с погрешностью измерения 0,0001 г.;
- определение предела прочности, модуля упругости, относительного удлинения и коэффициента Пуассона при сжатии проводили по ГОСТ 25.602 80 на универсальной испытательной машине фирмы Walter+Bai модели LFM-100;
- определение предела прочности при изгибе проводили по ГОСТ 25.604-81 на универсальной испытательной машине фирмы Walter+Bai модели LFM-100;

- определение предела прочности, модуля упругости, относительного удлинения и коэффициента Пуассона при растяжении проводили по ГОСТ 25.601-83 на универсальной испытательной машине фирмы Walter+Bai модели LFM-250;
- определение длительной прочности на базе 500 ч. проводили по ОСТ 1 90068-79 на испытательной машине ZST 3/3;
- определение предела ползучести на базе 500 ч. проводили по ОСТ 1 90075-79 на испытательной машине фирмы ZST 3/3;
- разработан СТО 1-595-11-505-2016 «Метод испытаний на растяжение ПКМ на основе плетеных преформ с биаксиальным и триаксиальным направлением армирования», позволяющий корректно оценивать упруго-прочностные характеристики элементарных образцов ПКМ, изготовленных с применением плетеной преформы.

Исследования свойств связующего проводили в соответствии с требованиями нормативных документов:

- определение времени гелеобразования производили по ISO 8987:2005 на оборудовании «Brookfield LVDV-II+»;
- определение вязкости по Брукфильду производили по ГОСТ 25271-93 на оборудовании «Brookfield LVDV-II+»;
- определение плотности отвержденного связующего производили методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69 на весах HTR-220CE с погрешностью измерения 0,0001 г.;
- прочность при статическом изгибе исследовали по ГОСТ 4648-71 на универсальной испытательной машине фирмы Walter+Bai модели LFM-100;

2.2.3. Методы проведения климатических испытаний

Исследование стойкости углепластика к воздействию внешних воздействующих факторов при ускоренных климатических испытаниях проводили путем экспонирования образцов в автоматической климатической камере Climats (Франция) в стационарном режиме при температуре 60°C и относительной влажности 85%, а также в воде при температуре 60°C в соответствии с ГОСТ 9.707-81. Продолжительность испытаний составляла 30 суток для образцов связующего и 60 суток для образцов углепластика. В процессе экспозиции образцов определяли их влагопоглощение гравиметрическим методом по ГОСТ 4650-2014 и рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где: X – массовая доля влаги, поглощенная материалом в условиях экспозиции, %;

m_1 – исходная масса образца, г;

m_2 – масса образца после тепловлажностного воздействия, г.

Влагопоглощение считали равновесным, если масса исследуемого образца после двух последовательных взвешиваний отличалась не более чем на $\pm 0,1$ мг. За результат измерения принимали среднее арифметическое значение взвешивания 3 образцов.

Экспозиция связующего и углепластика на его основе в щелочном растворе с $\text{pH}=13$ проводилась в соответствии с ГОСТ 12020-72 в течение 7 суток.

Исследование стойкости углепластика к воздействию внешних воздействующих факторов при натуральных условиях на климатических испытаниях проводили путем экспонирования плит ПКМ габаритами 300x300 мм и толщиной 2,5 мм без нанесения защитного лакокрасочного покрытия согласно ГОСТ 9.906-83. Образцы были выставлены на экспозицию в сентябре 2015 г. с соблюдением требований к выставлению образцов на натурную экспозицию в двух климатических зонах:

- зону умеренного холодного климата с промышленной атмосферой (г. Москва – на климатической площадке НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) с метеорологическими параметрами согласно ГОСТ 16350-80:

минимальная годовая температура воздуха (T_{\min}) = -41°C ; максимальная годовая температура воздуха (T_{\max}) = 37°C ; средняя годовая температура воздуха ($T_{\text{ср.}}$) = $4,6^{\circ}\text{C}$; среднегодовая относительная влажность воздуха ($\varphi_{\text{отн.}}$) = 76% ; интегральное значение солнечной радиации за год (Q) = $3243,1 \text{ МДж/м}^2$; количество осадков за год – 582 мм; количество переходов через нуль за год – 55,9.

- зону умеренного климата (г. Геленджик – Геленджикский центр климатических испытаний имени Г. В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) с метеорологическими параметрами согласно ГОСТ 16350–80 (T_{\min} = -28°C ; T_{\max} = 37°C ; $T_{\text{ср.}}$ = $10,3^{\circ}\text{C}$; $\varphi_{\text{отн.}}$ = 76% ; Q = $3833,9 \text{ МДж/м}^2$); количество осадков за год – 374 мм; количество переходов через нуль за год – 55,9.

Экспозиция производилась на атмосферном стенде под углом 45° к горизонту в течение 5 лет с промежуточными съёмами после 1 года и 3 лет (рис. 10).

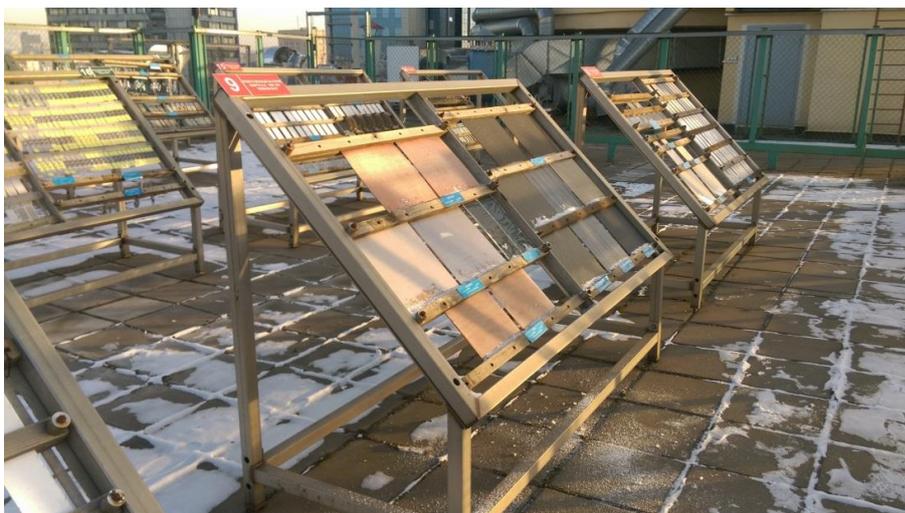


Рисунок 10 – Проведение экспозиции плит ПКМ на открытой площадке в Москве

2.2.4. Микроструктурные исследования

Исследования микрорельефа поверхности проводили на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS5000 при увеличении $\times 100$ (площадь поля зрения 1280×1280 мкм) и $\times 1000$ (площадь поля зрения 128×128 мкм) с применением систем двух типов: оптической системы цветного изображения и лазерной конфокальной оптической системы, схема которого приведена на рис. 11. Первая позволяет получить цифровое изображение образца с использованием светодиодного источника белого света и датчика изображения CMOS (КМОП), а вторая позволяет получать изображение с помощью полупроводникового лазерного источника света (длина волны: 405 нм) и высокочувствительного спектрального детектора (фотоумножителя).

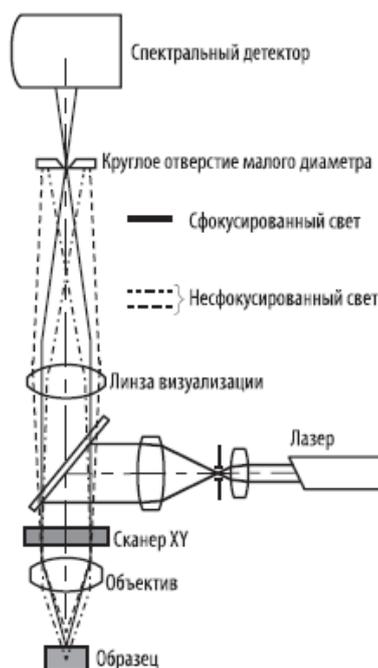


Рисунок 11 – Схема лазерной конфокальной оптической системы

Лазерная конфокальная оптическая система сканирует поверхность образца в направлении XY (горизонтально) с помощью сканера, испускающего лазерный луч, сфокусированный объективом в пятно минимального размера, на поверхность образца. Отраженный или рассеянный образцом свет снова собирается объективом и линзой визуализации, после чего пропускается спектральным детектором через круглое отверстие малого диаметра. Данные сигнала интенсивности спектрального детектора в соответствии с позицией сканирования в плоскости XY преобразуются в наблюдаемое изображение поверхности образца. Формируется изображение только сфокусированной зоны, которое называется конфокальным.

При измерении высоты формируется несколько последовательных конфокальных изображений с различными позициями фокуса. На основе зависимости между дискретной позицией фокуса (Z) и интенсивностью воспринятого излучения (I) строится кривая I-Z изменения интенсивности света для каждого пикселя. Позиции максимума для всех пикселей соответствуют неровности образца, получается трехмерное изображение (данные высоты) поверхности образца.

Компьютерную обработку данных и построения моделей поверхности проводили с применением программного обеспечения микроскопа. Она заключалась в удалении шумов и выравнивании наклона модели поверхности относительно эталонной плоскости. Результаты обработки представлены в виде трехмерной модели поверхности в режиме топографической цифровой кодировки и в виде цветного изображения.

Глава 3. Исследование технологических свойств эпоксивинилэфирного связующего для разработки ПКМ

3.1. Технологические характеристики

Исследования реологических характеристик образцов связующего ВСВ-43 показали, что вязкость связующего при изотермической выдержке при температурах 20, 25 и 30°C имеет следующую зависимость (рис. 12).

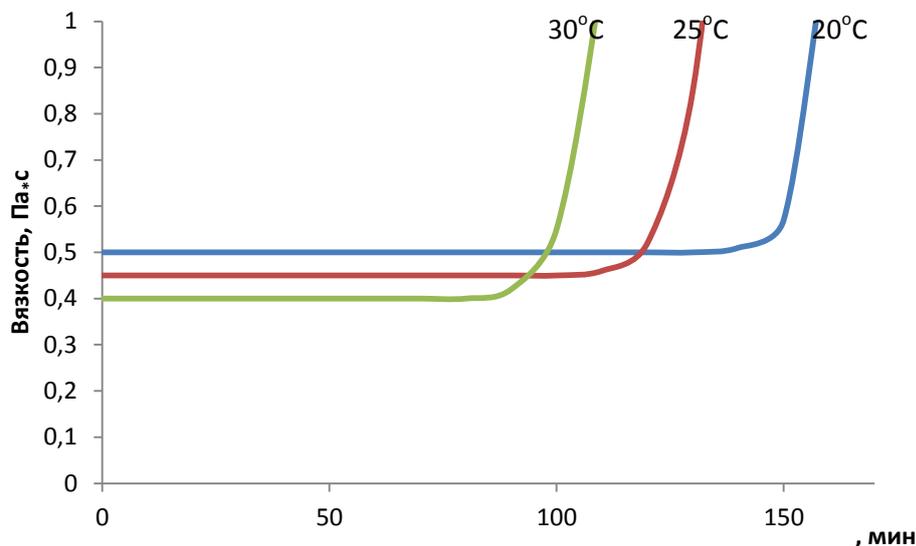


Рисунок 12. Зависимость кажущейся вязкости образцов связующего ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки при температурах 20, 25, 30°C.

Достаточно низкая вязкость связующего при температуре 25 °C (менее 0,6 Па·с) дает возможность использовать для его переработки технологию VaRTM. Начальная вязкость связующего при данной температуре составляет 0,45 Па·с и практически не возрастает в течение 120÷130 минут. Этот показатель времени следует считать технологической жизнеспособностью эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 при температуре 25°C. В этот период времени связующее остается полностью пригодным для переработки в ПКМ по технологии вакуумной инфузии.

Как уже было отмечено в главе 1, характер изотермического изменения вязкости эпоксивинилэфирного связующего во времени при образовании разветвленного полимера по механизму радикальной полимеризации типичен для процессов, в которых реакция завершается образованием сшитых продуктов. На основании кривых рис. 13 определены основные реокинетические закономерности данного процесса:

- инверсия зависимости вязкости от температуры при возрастании температуры от 20 до 30°C, обусловленная тем, что при повышении температуры вязкость исходного

образца связующего снижается, но при этом ускоряются химические реакции инициирования и роста полимерных цепей, приводящие к возрастанию вязкости;

- значительное увеличение вязкости, по-видимому, связано с автокаталитическим характером процесса полимеризации при приближении отверждаемой системы к точке гелеобразования.

Показателем оценки реакционной способности композиции является время гелеобразования. Это время соответствует стадии перехода связующего из жидкого состояния в гель за счет образования пространственной структурной сетки в объеме жидкой фазы полимерной композиции.

На рис. 13 и 14 приведены зависимости температуры связующего марки ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки при температурах $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ и $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ соответственно, необходимых для определения времени гелеобразования.

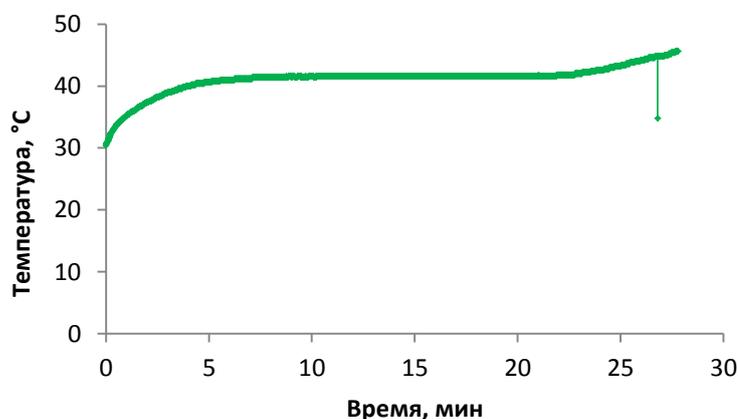


Рисунок 13. Зависимость температуры эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки (температура 40°C). Время гелеобразования: $\tau_{40^\circ\text{C}} = 27$ мин.

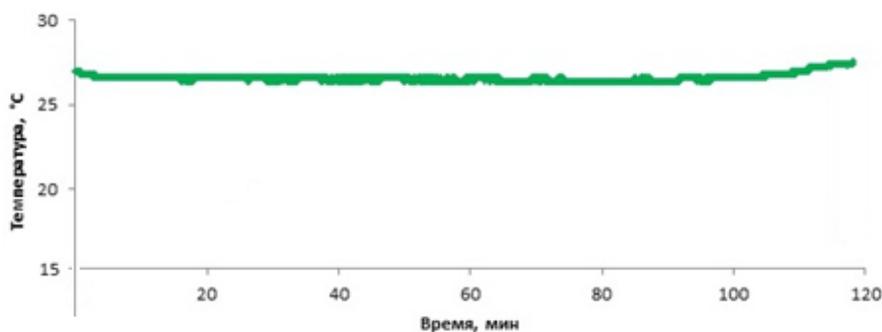


Рисунок 14. Зависимость температуры эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 от изотермической выдержки (температура 27°C). Время гелеобразования: $\tau_{27^\circ\text{C}} = 119$ мин.

Время гелеобразования связующего ВСВ-43 при температуре 27°C составляет 118 мин, при 40°C – 27 мин. Этот показатель является одним из основных технологических

параметров, используемых для характеристики полимерной композиции во время ее переработки при различных температурах. Зависимость времени гелеобразования при разных температурах для связующего ВСВ-43 представлена в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость времени гелеобразования связующего ВСВ-43 от температуры

Температура, °С	Время гелеобразования, мин
25	123
30	90
35	58
40	27

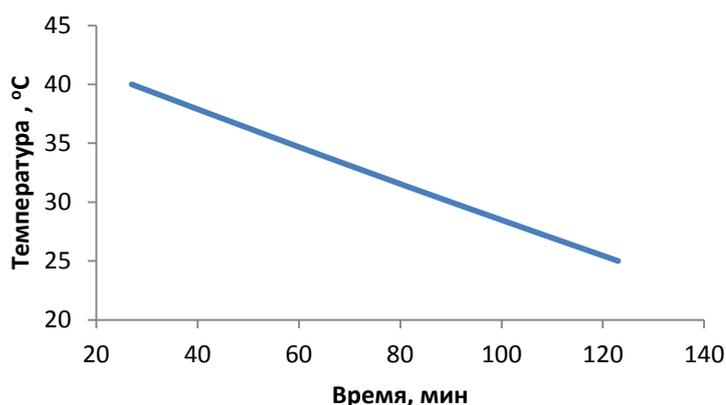


Рисунок 15. Графическая зависимость значений времени гелеобразования связующего ВСВ-43 от температуры.

Полученные данные о зависимости времени гелеобразования связующего ВСВ-43 от температуры необходимо учитывать при контроле и регулировании технологического процесса приготовления связующего, химических стадий переработки связующего и формировании изделий из него по технологии вакуумной инфузии с последующим термоотверждением (рис. 15). Оптимальным температурным интервалом переработки связующего ВСВ-43 по этой технологии является интервал 20÷25°С. Время технологической жизнеспособности связующего ВСВ-43 в указанном интервале температур составляет 120÷130 мин, что позволяет перерабатывать его в изделия из ПКМ достаточно больших габаритов при выборе правильной технологии процесса пропитки. Данный температурный интервал необходимо строго соблюдать, так как при повышении температуры на каждые 5°С время гелеобразования связующего существенно снижается.

Проведены исследования процессов структурирования опытного образца эпоксивинилэфирного связующего методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Формирование трехмерной структуры при отверждении эпоксивинилэфирных композиций представляет собой достаточно сложный многоступенчатый процесс, который, как правило, сопровождается экзотермическими

эффектами различной величины. Регистрация тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций, а также определение кинетических параметров процесса отверждения осуществляется с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При проведении исследований методом ДСК была использована методика, основанная на измерении скорости теплового потока (производной теплоты по времени), поступающего к образцу, находящемуся в атмосфере азота в динамическом режиме изменения температуры (рис. 16, табл. 4).

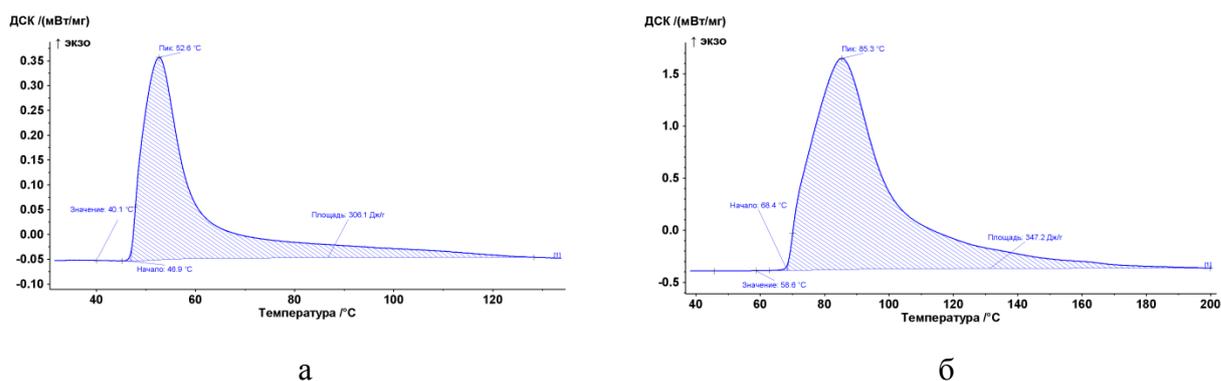


Рисунок 16. ДСК процесса отверждения образца эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43, атмосфера – азот: а - скорость нагрева образца 1 град/мин., б - скорость нагрева образца 10 град/мин

Таблица 4. Реакционная активность эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43

Характеристика		1 град/мин	10 град/мин
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г		306,1	347,2
Температурный интервал пика ДСК, °С	T_H	40,0	58,6
	T_M	52,6	85,3
	T_K	127,0	185,0

Исследование процесса отверждения образца эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1 град/мин показало, что процесс формообразования связующего начинается при температуре 40,0°С, максимальная скорость отверждения связующего наблюдается при температуре 52,6°С, процесс активного отверждения завершается при температурах выше 120°С. При исследовании методом ДСК со скоростью нагрева 10 град/мин были получены немного завышенные значения нормируемых показателей температуры начала реакции ($T_H = 58,6^\circ\text{C}$) и температуры активной стадии полимеризации ($T_M = 85,3^\circ\text{C}$), что связано, по-видимому, с неравновесным протеканием процессов, характерных для быстрого подвода тепла к образцу при таком режиме проведения исследования.

В соответствии с полученными данными был разработан оптимальный двухступенчатый режим отверждения связующего ВСВ-43: 1 ступень 20°C – 24 часа; 2 ступень 80°C – 4 часа. Степень конверсии образцов связующего, отвержденного по разработанному режиму, контролировали методом ДСК (рис. 17, табл. 5). Данный режим позволяет получать образцы связующего со степенью отверждения не менее 95%.

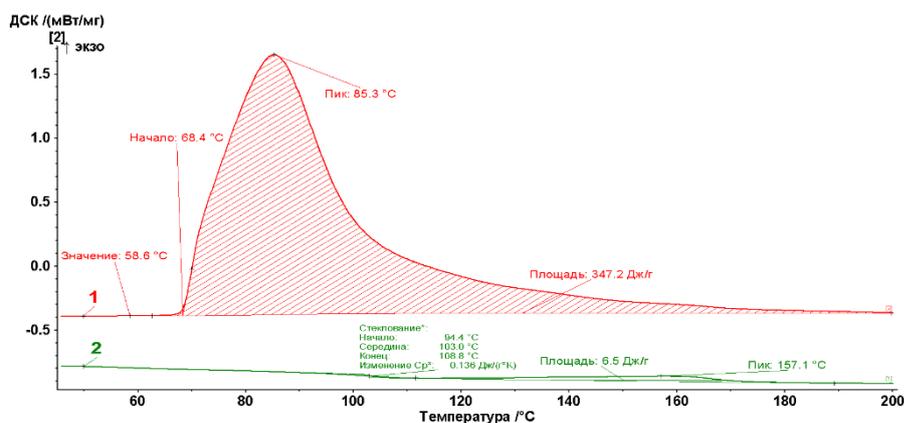


Рисунок 17. ДСК процессов отверждения образцов эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43. Условия исследования: скорость нагрева образца 10 град/мин, атмосфера – азот. 1 – исходный образец неотвержденного связующего ВСВ-43; 2 – образец отвержденного связующего ВСВ-43, режим отверждения: 20°C – 24 ч; 80°C - 4ч.

Таблица 5. Реакционная активность опытных образцов эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43

Характеристика	образец неотвержденного связующего ВСВ-43	образец связующего ВСВ-43, отвержденного по режиму: 20°C – 24 ч; 80°C - 4ч
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	347,2	6,5
Сохранение, %	100	98,2
Температурный интервал пика ДСК, °C	T_n	58,6
	T_m	85,3
	T_k	185,0

3.2. Исследование влияния режимов отверждения эпоксивинилэфирного связующего на его физико-механические и термомеханические характеристики

При аппаратурной и энергетической ограниченности проведения технологического процесса термодотверждения ПКМ (полевые условия, отсутствие мощных средств обогрева крупногабаритных деталей), важно иметь четкое представление

о том, как в зависимости от вида термической обработки получаемых крупногабаритных изделий из ПКМ будут изменяться их свойства.

С этой целью были исследованы различные режимы пост-отверждения образцов на основе эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 с целью определения их физико-химических, физико-механических и термомеханических свойств. Были выбраны следующие режимы (табл. 6):

Таблица 6 – экспериментальные режимы пост-отверждения образцов связующего ВСВ-43

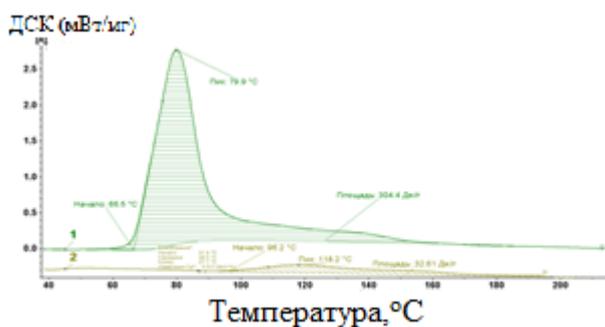
Обозначение режима	Температурные условия режима
1*	20°C -24 ч, 80°C – 4 ч
2	20°C -24 ч, 50°C – 8 ч
3	20°C -24 ч, 60°C – 8 ч
4	20°C -24 ч, 60°C – 12 ч

*- эталонный режим отверждения, определенный методом ДСК в п. 3.1

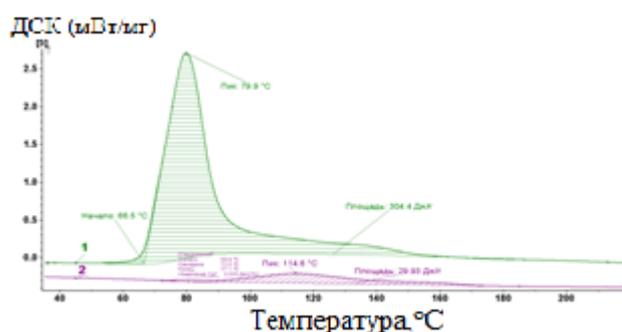
Выбор наиболее приемлемого режима отверждения связующего осуществлялся с учётом следующих свойств:

- степени конверсии образца связующего в сравнении с исходным образцом неотвержденного связующего ВСВ-43, определённой методом ДСК;
- температуры стеклования отвержденного связующего, определённой по термограммам ДМА;
- физико-механических свойств при испытаниях на статический изгиб отвержденных образцов связующего при температурах 20 и 60 °С.

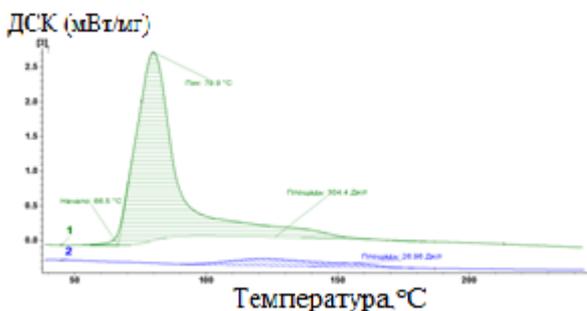
Результаты испытаний представлены на рис. 18,19 и в таблицах 7-11.



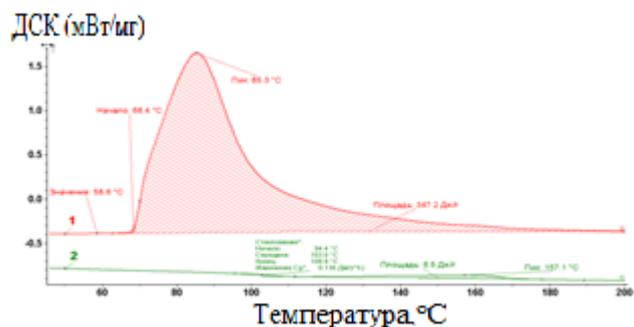
а



б

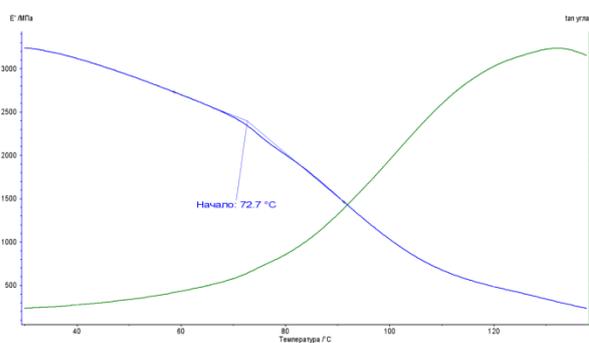


В

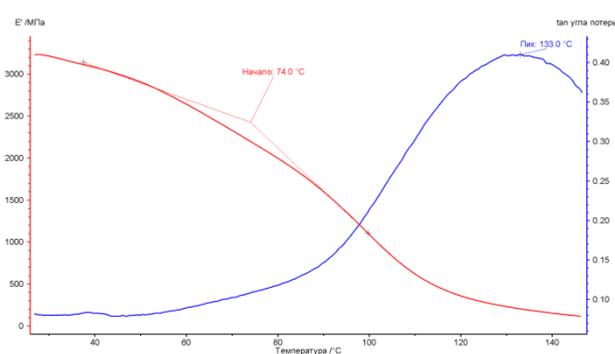


Г

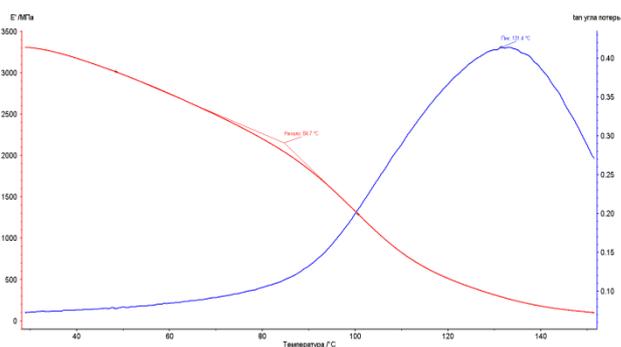
Рисунок 18 - ДСК процессов отверждения опытных образцов эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43. Скорость нагрева образца 10 град/мин, атмосфера – азот 1 - исходный образец неотвержденного связующего ВСВ-43, 2 - образец отвержденного связующего ВСВ-43 по режиму: а- 20°C – 24 ч; +50°C – 8ч (режим № 2); б- 20°C – 24 ч, +60°C – 8 ч (режим №3); в- 20°C – 24 ч; +60°C – 12 ч (режим № 4); г- 20°C – 24 ч; 80°C - 4ч (режим №1)



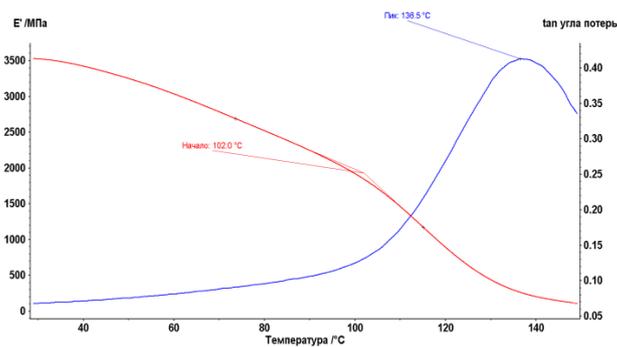
а



б



в



г

Рисунок 19 - Диаграммы определения температуры стеклования (T_g) образцов отвержденного эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 методом ДМА. Скорость нагрева образца при испытании - 5 град/мин: а - режим отверждения: 20°C – 24 ч; +50°C – 8 ч.; б - режим 20°C – 24 ч., +60°C – 8 ч.; в - режим: 20°C – 24 ч; +60°C – 12 ч.; г - режим 20°C – 24 ч.; 80°C – 4 ч.

Таблица 7. Реакционная активность эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43, отвержденного по различным режимам

Характеристика	Образец не отвержденного связующего ВСВ-43	Режимы отверждения связующего				
		№1: 20°C – 24 ч; +50°C - 8ч	№2: 20°C – 24 ч; +60°C – 8ч	№3: 20°C – 24 ч; +60°C – 12 ч	№4: 20°C – 24 часа; 80°C – 4 часа	
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	304,4	32,6	29,9	26,9	6,5	
Сохранение, %	100	89	91	92,3	98,2	
Температурный интервал пика ДСК, °C	T_n	66,5	89,0	89,0	96,0	110,8
	T_m	79,9	114,6	114,6	123,0	157,1
	T_k	185,0	185,0	185,0	178,0	178,0

Определены физико-механические характеристики образцов связующего ВСВ-43, отвержденного по различным режимам при 20 °C и при 60 °C (табл. 7–10).

Таблица 8. Свойства отвержденных образцов эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 при статическом изгибе (режим отверждения 20°C – 24 ч., +50°C – 8 ч)

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °C	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,86	4,06	51,2	20	190	90	2,2
2	9,91	3,95			195	92	2,3
3	9,86	3,95			180	89	2,2
4	10,07	4,41			210	89	2,2
5	9,97	3,71			185	92	2,2
Среднее значение						91	2,3
6	10,23	4,17	51,2	60	115	50	1,1
7	10,11	4,41			125	50	1,2
8	10,47	4,44			120	49	1,2
9	9,87	3,87			95	51	1,1
10	9,98	4,01			105	49	1,1
Среднее значение						50	1,1
Сохранение свойств относительно 20 °C, %						55	48

Таблица 9. Свойства отвержденных образцов эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 при статическом изгибе (режим отверждения 20°C – 24 ч., +60°C – 8 ч)

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	10,15	4,07	51,2	20	225	105	2,4
2	10,05	4,30			240	100	2,4
3	10,01	3,98			190	98	2,2
4	10,10	4,21			235	101	2,4
5	10,15	4,25			210	97	2,4
Среднее значение						100	2,4
6	10,14	3,90	51,2	60	120	60	1,3
7	10,03	4,12			135	61	1,4
8	10,17	4,23			140	59	1,4
9	9,98	4,36			145	59	1,4
10	9,90	4,25			140	58	1,3
Среднее значение						59	1,4
Сохранение свойств относительно 20 °С, %						59	58

Таблица 10. Свойства отвержденных образцов эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 при статическом изгибе (режим отверждения: 20°C – 24 ч., +60°C – 12 ч)

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	10,03	3,69	51,2	20	185	107	2,7
2	10,18	3,63			170	104	2,6
3	9,98	3,46			165	100	2,6
4	10,01	3,60			160	100	2,6
5	10,04	3,45			145	102	2,7
Среднее значение						103	2,4
6	10,13	3,48	51,2	60	100	71	1,7
7	10,07	3,61			115	69	1,7
8	9,94	3,42			100	69	1,6
9	9,98	3,61			105	70	1,7
10	9,97	3,49			100	69	1,7
Среднее значение						70	1,7
Сохранение свойств относительно 20 °С, %						68	65

Таблица 11. Свойства отвержденных образцов эпоксивинилэфирного связующего ВСВ-43 при статическом изгибе (режим отверждения: 20°C – 24 ч, +80°C – 4 ч)

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °C	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,86	4,37	51,2	20	290	123	3,3
2	9,92	4,10			250	119	3,3
3	9,80	4,19			255	120	3,2
4	9,92	4,22			255	118	3,2
5	10,00	3,80			225	121	3,3
6	9,85	3,75			215	120	3,3
7	9,98	4,07			245	121	3,3
Среднее значение						120	3,3
8	9,90	3,75	51,2	60	160	90	2,3
9	9,86	4,10			180	89	2,2
10	9,85	3,75			165	91	2,3
11	9,93	3,74			155	89	2,3
12	9,86	4,05			190	92	2,2
13	9,89	3,96			180	89	2,3
14	9,84	3,73			170	90	2,3
Среднее значение						90	2,3
Сохранение свойств относительно 20 °C, %						75	70

Данные по физико-химическим, физико-механическим и термомеханическим свойствам образцов связующего ВСВ-43, отвержденных по различным режимам, представлены в таблице 12.

Таблица 12. Физико-механические свойства при испытаниях на статический изгиб отвержденных образцов эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 при различных режимах отверждения

Режим отверждения	Tg, °C (ДМА)	Степень отверждения, %	Прочность при изгибе, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	
			20°C	60°C	20°C	60°C
20°C -24 ч, 80°C – 4 ч	102,0	98,2	120	90	3,3	2,3
20°C -24 ч, 50°C – 8 ч	72,7	89,0	91	50	2,3	1,1
20°C -24 ч, 60°C – 8 ч	74,0	91,0	100	59	2,4	1,4
20°C -24 ч, 60°C – 12 ч	84,7	92,3	103	70	2,4	1,7

Из данным, представленных в таблице 12, видно, что наилучшим режимом отверждения связующего ВСВ-43 является режим 20°C – 24 ч. 80°C – 4 ч. При отверждении по данному режиму образцы обладают максимальной температурой стеклования ($T_g = 102^\circ\text{C}$) и значительной прочностью при механических испытаниях на статический изгиб при 20°C (120 МПа) и при 60°C (90 МПа).

Исходя из диаграммы ДМА, представленной на рис. 34, и из таблицы 12 был выбран режим отверждения 20°C – 24 ч. 60°C – 12 ч., являющийся минимально допустимым режимом, при котором термомеханические свойства падают не столь значительно по сравнению с оптимальным режимом (20°C – 24 ч +80°C – 4 ч). При отверждении по данному режиму образцы обладают относительно высокой температурой стеклования ($T_g = 84,7^\circ\text{C}$) и умеренной прочностью при механических испытаниях на статический изгиб при 20°C (103 МПа) и 60°C (70 МПа). Однако максимальная рабочая температура изделий должна быть ниже 60°C на 10-15°C, так как в данном случае полимерная матрица отвержденного связующего ВСВ-43 расстекловывается при более низкой температуре.

Дальнейшие исследования связующего проводились при соблюдении условий отверждения 20°C – 24 ч, +80°C – 4 ч., которые применимы для климатических условий большинства регионов России.

3.3.3. Исследование влияния тепловлажностного старения и агрессивных сред на термомеханические и физико-механические характеристики отвержденного эпоксивинилэфирного связующего

Проведена оценка влияния климатических и эксплуатационных факторов окружающей среды на свойства связующего ВСВ-43 (по ГОСТ 4650-80). Наиболее существенными климатическими факторами, влияющими на свойства ПКМ в процессе хранения и эксплуатации изделий из них, являются влажность и повышенная температура [53,54]. По результатам измерений были построены графики зависимости влагопоглощения ($X, \% \text{ масс.}$) от продолжительности выдержки (t , сутки), представленные на рис. 20.

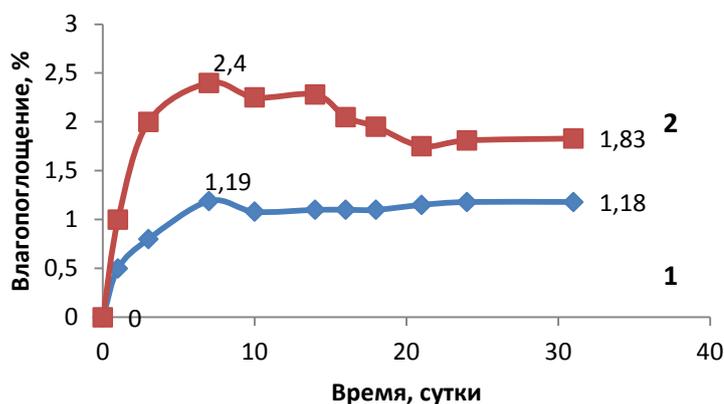
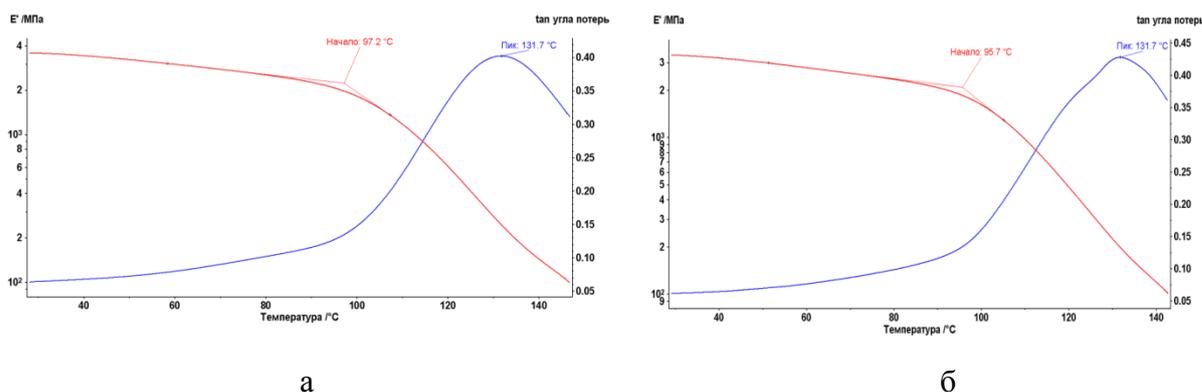


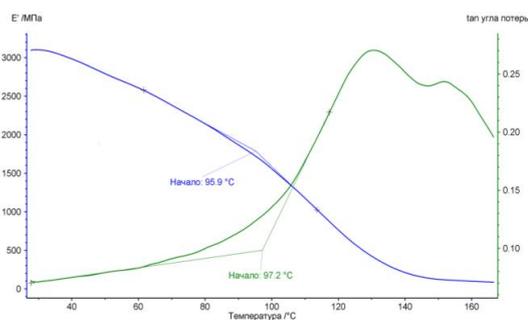
Рисунок 20. Влагопоглощение образцов отвержденного связующего ВСВ-43 в процессе экспозиции в камере Climats в течение 30 суток:

- 1) при температуре 60°C и влажности 85% ($X = 1,18\%$ масс.);
- 2) в воде при температуре 60°C ($X = 1,83\%$ масс.).

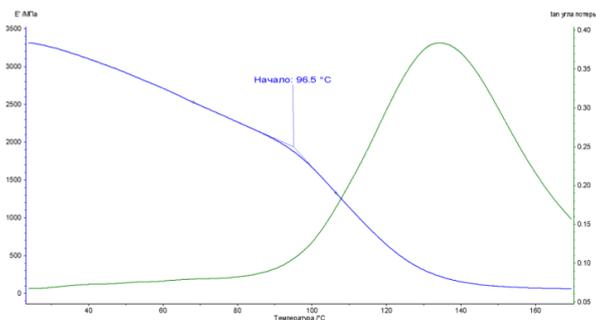
Как видно из рис.20, влагопоглощение при выдержке в климатических камерах достигло равновесного значения через 25÷26 суток экспозиции. Максимум влагопоглощения достигается через 6÷8 суток экспозиции, после чего, по-видимому, в условиях экспериментов из структуры отвержденных образцов связующего ВСВ-43 растворяется в воде максимально возможное количество ПАВ и модификаторов не прореагировавших в процессе отверждения связующего (в случае экспозиции в воде). Данный процесс длится ещё 17÷19 суток, после чего дальнейшего влагопоглощения не происходит. Через 30 суток экспозиции при 60°C и влажности 85% влагопоглощение составило 1,18% масс., а в случае экспозиции в воде при 60°C – 1,83% масс.

Образцы для исследований методом ДМА и образцы для испытаний на статический изгиб (табл. 13-16) выдерживали на воздухе при температуре 60°C и влажности воздуха 85%, в воде при 60°C в течение 30 дней, в кипящей воде при 100°C в течение 24 ч. и в щелочной среде (в водном растворе NaOH с pH = 13) при температуре 60°C в течение 7 суток (рис. 21).





В



Г

Рисунок 21. Диаграмма определения значения температуры стеклования (T_g) методом ДМА связующего ВСВ-43 после экспозиции. Скорость нагрева образца при испытании - 5 град/мин.: а - выдержка при 60°C и влажности 85% в течение 30 суток; б - выдержка в воде при 60°C в течение 30 суток; в - выдержка в кипящей воде при 100 °C в течение 24 часов; г – выдержка в щелочной среде (в водном растворе NaOH с pH = 13) при температуре 60°C в течение 7 суток.

Таблица 13. Свойства связующего ВСВ-43 при статическом изгибе после экспозиции при 60°C и влажности 85% в течение 30 суток

№ образца	ширина, мм	Толщина, мм	расстояние между опорами, мм	температура испытаний, °C	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,84	3,96	51,2	20	185	107	3,2
2	9,92	4,04			200	112	3,3
3	10,38	4,01			195	105	3,2
4	9,97	3,55			160	105	3,2
5	9,93	3,72			160	108	3,3
6	9,91	3,62			155	108	3,2
Среднее значение						108	3,2
7	9,92	4,03	51,2	60	145	78	2,2
8	10,07	3,80			125	80	2,3
9	10,13	3,96			145	81	2,3
10	10,12	3,93			140	79	2,2
11	9,92	3,61			115	82	2,3
12	9,91	3,98			135	79	2,3
Среднее значение						80	2,3
Сохранение свойств относительно 20 °C, %						74	72

Таблица 14. Свойства связующего ВСВ-43 при статическом изгибе после экспозиции в воде при 60°С в течение 30 суток

№ образца	ширина, мм	Толщина, мм	расстояние между опорами, мм	температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	10,27	4,02	51,2	20	190	104	3,2
2	9,90	3,76			165	102	3,3
3	9,91	3,77			175	100	3,2
4	9,96	3,70			170	102	3,2
5	10,00	3,83			170	100	3,2
6	9,91	4,13			185	103	3,2
Среднее значение						102	3,2
7	9,91	3,99	51,2	60	125	71	2,2
8	9,96	3,61			110	74	2,3
9	10,12	3,68			115	72	2,2
10	9,92	4,10			125	72	2,2
11	9,96	4,05			125	70	2,2
12	10,08	3,62			115	71	2,2
Среднее значение						72	2,2
Сохранение свойств относительно 20 °С, %						71	69

Таблица 15. Свойства связующего ВСВ-43 при испытаниях при статическом изгибе после экспозиции в кипящей воде в течение 24 ч.

№ образца	ширина, мм	Толщина, мм	расстояние между опорами, мм	температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,97	3,65	51,2	20	170	100	3,1
2	10,06	3,47			160	103	3,3
3	10,00	4,00			190	103	3,2
4	9,92	3,98			185	100	3,2
5	10,25	3,72			195	102	3,3
Среднее значение						102	3,2
6	9,99	3,68	51,2	60	130	73	2,2
7	10,32	3,94			155	75	2,3
8	10,03	3,54			120	74	2,2
9	10,11	3,57			115	72	2,3
10	10,08	3,56			125	74	2,2
Среднее значение						73	2,2
Сохранение свойств относительно 20 °С, %						72	69

Таблица 16. Свойства связующего ВСВ-43 при испытаниях при статическом изгибе после экспозиции в водном растворе pH = 13 при 60°C в течение 7 суток

№ образца	ширина, мм	Толщина, мм	расстояние между опорами, мм	температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	10,05	3,56	51,2	20	195	112	3,2
2	10,03	3,57			190	111	3,3
3	10,27	3,46			180	110	3,2
4	9,98	3,89			200	108	3,3
5	10,14	3,75			195	107	3,2
6	10,18	3,97			235	112	3,2
Среднее значение						110	3,2
7	9,90	4,02	51,2	60	175	82	2,3
8	9,96	3,72			155	79	2,2
9	10,03	3,54			135	83	2,3
10	10,05	3,74			150	82	2,2
11	10,13	3,96			170	82	2,2
12	9,86	4,00			165	80	2,2
Среднее значение						81	2,2
Сохранение свойств относительно 20 °С, %						74	69

Испытания показали, что в ходе всех проведенных исследований и при различных режимах экспозиции полимерная матрица связующего подвергается деградации и разрушению под воздействием разнообразных факторов термовлажностного старения и щелочной среды, моделирующей pH бетонной смеси. Количественная сравнительная оценка снижения термомеханических и физико-механических свойств после термовлажностного старения приведена в таблице 17.

Таблица 17. Физико-механические свойства при статическом изгибе и термомеханические свойства связующего марки ВСВ-43 после экспозиции в условиях термовлажностного старения и воздействия щелочной водной среды (pH = 13).

Образцы ВСВ-43, тип испытания	Характеристики, среднее значение					
	Tg, °C* (ДМА)	Влагопоглощение, %	σ _и , МПа *		E _и , ГПа *	
			20°C	60°C	20°C	60°C
Исходные	102,0	-	120	90	3,3	2,3
Температура 60°C, влажность 85%, 30 суток	97,2 (95)	1,18	108 (90)	80 (89)	3,2 (96)	2,2 (96)
Выдержка в воде при температуре 60°C, 30 суток	95,7 (94)	1,83	102 (85)	72 (80)	3,2 (96)	2,2 (96)
Вода при 100°C, 24 ч	95,9 (94)	~ 1,65	102 (85)	73 (80)	3,2 (96)	2,2 (96)
Водный раствор pH = 13 при 60°C, 7 суток	96,5 (94)	-	110 (91)	81 (90)	3,2 (96)	2,2 (96)

* - в скобках указано сохранение свойств по сравнению со свойствами исходных образцов (в %).

Как видно из данных, представленных в табл. 17, в условиях термовлажностного старения и взаимодействия со щелочными водными растворами, имитирующими по уровню pH бетонные смеси, происходит небольшое снижение термомеханических и физико-механических свойств образцов отвержденного связующего ВСВ-43. Температура стеклования образцов после завершения испытаний практически не изменяется (сохранение свойств порядка 94%). В то же самое время уровень сохранения прочности при испытаниях на статический изгиб по отношению к значениям прочности исходных отвержденных образцов ВСВ-43 достаточно высок и составляет от 80 до 96% в зависимости от вида и температуры испытаний. Также следует отметить, что для столь высоких значений сохранения физико-механических свойств отвержденных образцов ВСВ-43 характерны относительно высокие значения влагопоглощения образцов: 1,18% масс. в воде при 60°C и 1,83% масс. при 60°C и влажности 85%, что, в свою очередь, можно объяснить вымыванием исходных продуктов синтеза связующего (ПАВ и модификаторов), не прореагировавших в процессе отверждения.

В результате проведенных исследований связующего ВСВ-43, отвержденного по режиму 20°C – 24 часа +80°C – 4 часа, при воздействии климатических и эксплуатационных факторов показали хорошую сохраняемость физико-механических характеристик. На этом основании можно сделать вывод о его пригодности для изготовления крупногабаритных строительных несущих конструкций по технологии вакуумной инфузии.

Глава 4. Исследование технологических особенностей метода радиального плетения и выбор плетёного наполнителя для изготовления арочных строительных конструкций

4.1 Анализ и выбор армирующего наполнителя для изготовления преформы методом радиального плетения

Ряд физико-механических свойств, создаваемых ПКМ, обеспечивается используемыми наполнителями. Монолитность и равномерное распределение деформирующих нагрузок, защита от атмосферных и химических воздействий окружающей среды в первую очередь определяют свойства применяемого связующего. Основную долю нагрузок, воздействующих на композиционный материал, принимает на себя армирующий наполнитель [55, 56].

Армирующие наполнители, используемые при изготовлении изделий из ПКМ, должны удовлетворять следующим требованиям [7,8,57]:

- обеспечивать необходимый уровень физико-механических характеристик ПКМ, изготовленных с их применением, а именно модуль упругости при растяжении должен быть не менее 40 ГПа, прочность при растяжении не ниже 50 МПа. Это обусловлено тем, что при работе строительной конструкции совместно с бетоном удельные физико-механические характеристики ПКМ должны быть выше;

- иметь стойкость в щелочной среде бетона;

- обладать наилучшей укрывистостью для минимизации необходимого количества слоев наполнителя и как следствие, максимального снижения массы конструкции;

- иметь наименьшую стоимость для минимизации затрат на производство.

Свойства полимерных композиционных материалов на основе волокнистых армирующих наполнителей во многом определяет природа армирующего наполнителя (углеродные волокна, стеклянные волокна, арамидные волокна) и используемая форма армирующего наполнителя (непрерывные волокна в виде различных тканых и нетканых форм, рубленые волокна). Правильный выбор армирующих наполнителей позволяет создавать ПКМ и изделия из них с оптимальными прочностными и эксплуатационными свойствами, а также конкурентоспособной стоимостью.

Среди различных классов ПКМ, отличающихся составом и свойствами полимерных матриц и наполнителей, особого внимания заслуживает класс непрерывно армированных ПКМ. Такие материалы способны обеспечить максимальную реализацию прочностных характеристик при создании уникальных изделий и конструкций нового поколения применительно к ответственным сооружениям и сложным техническим системам.

В настоящее время для изготовления ПКМ и изделий из них в таких отраслях, как промышленное и гражданское строительство и транспортная инфраструктура наибольшее распространение получили армирующие наполнители на основе стеклянных и углеродных волокон[3,56,58].

Применение углеродных волокон в качестве армирующих наполнителей позволяет получать ПКМ с высокими физико-механическими свойствами, высокой стойкостью к агрессивным факторам окружающей среды и высокой весовой эффективностью по сравнению с традиционными конструкционными материалами (сталь, алюминий, бетон и железобетон). Как в России, так и за рубежом в строительной индустрии углеродные волокнистые наполнители применяют в системах внешнего армирования для ремонта и восстановления несущей способности различных конструкций (бетонных, железобетонных, стальных), для изготовления композитной арматуры [3,59]. Основным недостатком углеродных волокнистых наполнителей, сдерживающим их применение в строительной индустрии, является высокая стоимость.

Стеклянные волокнистые наполнители также позволяют получать ПКМ с достаточно высокими прочностными характеристиками и весовой эффективностью по сравнению с традиционными конструкционными материалами, но уступают по данным показателям углепластикам. Стеклянные волокнистые наполнители значительно дешевле углеродных, кроме того, позволяют получать ПКМ с диэлектрическими свойствами. ПКМ на основе стеклянных наполнителей в строительной индустрии применяют для изготовления композитной арматуры, несъемной опалубки, анкеров, элементов мостовых конструкций (настилы, балки, элементы ограждений, пролетные части пешеходных мостов). К недостаткам стеклянных волокнистых наполнителей можно отнести более низкие значения модуля упругости стеклопластиков по сравнению с углепластиками и сталью (специальные стеклянные волокна с высокими значениями модуля упругости в настоящее время сопоставимы по цене с некоторыми марками углеродных наполнителей), не позволяющие получить ПКМ с необходимым значением модуля упругости. Кроме того ПКМ, изготовленные с применением стеклянных волокон на основе алюмоборосиликатного сырья обладают более низкой стойкостью к УФ старению и химической стойкостью (в том числе щелочестойкостью), чем ПКМ на основе углеродных волокон, что очень важно при изготовлении конструкций, находящихся в непосредственном контакте с бетоном, обладающим $pH=11-13$.

Перспективным является применение в конструкциях из ПКМ сочетания углеродных и стеклянных армирующих наполнителей, однако алюмоборосиликатный ровинг обладает отличными от углеродного волокна теплофизическими

характеристиками, например температурным коэффициентом линейного расширения, благодаря чему в арочной оболочке могут возникать значительные термические напряжения в процессе формообразования связующего из-за высокого экзотермического эффекта, образуются дефекты, вследствие которых арочная оболочка не сможет воспринимать поперечные нагрузки, образующиеся при сжатии бетонного сердечника.

На основании проведенного анализа научно-технической литературы в области ПКМ, применяемых в строительстве [3,13,58-61], можно сделать вывод о целесообразности применения углеродных армирующих наполнителей для изготовления композитной оболочки арочного элемента мостового сооружения, поскольку композитные оболочки арочных элементов выполняют как функцию несъемной опалубки при возведении арочных элементов, так и функцию внешнего армирования, что обуславливает достаточно высокие требования к упруго-прочностным характеристикам ПКМ, превосходящие упруго-прочностные характеристики бетона. Характеристики бетона при осевом растяжении в 10-20 раз ниже, чем при сжатии. При сжатии, происходит его расширение в поперечном направлении, а с учётом того, что коэффициент Пуассона бетона составляет 0,17-0,2, то значение этих растягивающих напряжений достаточно велико [16]. В связи с этим для компенсации свойств бетона целесообразна разработка ПКМ с минимальными характеристиками, превосходящими характеристики бетона при сжатии, а именно: модуль упругости не ниже 36 ГПа, прочность не менее 45 МПа. Наиболее целесообразно при разработке ПКМ использовать углеродные волокна.

Следующим шагом в выборе армирующих наполнителей является выбор формы наполнителя (тканые формы или нетканые формы). Форму применяемого наполнителя определяют условия и степень нагружения изделия или элемента конструкции, и, в свою очередь, влияют на выбор технологии изготовления изделия или элемента конструкции. Для изготовления высоконагруженных изделий и элементов применяют однонаправленные материалы, слои которых расположены под определенным углом, в определенной последовательности в зависимости от направления нагрузок, воздействующих на конструкцию. Для изготовления средне нагруженных и слабо нагруженных изделий и элементов применяют различные тканые формы наполнителя (ткани, полотна и объёмно-армирующие преформы). Применяемые ткани, полотна и преформы отличаются типом используемых непрерывных волокон и структурой их переплетения. Для их изготовления применяются непрерывные армирующие наполнители. В качестве объёмно-армирующих преформ могут использоваться плетеные преформы и преформы, выполненные по технологии 3D ткачества.

Необходимо отметить, что плетеные преформы и преформы, полученные по технологии 3D ткачества, могут использоваться при изготовлении не только средне и слабо нагруженных элементов конструкций, но и при изготовлении высоконагруженных деталей и элементов конструкций (элементы рам грузовых автомобилей, стойки вертолетных шасси) [62].

Поскольку арочный элемент представляет собой полую трубу заданного радиуса кривизны и диаметра, стенки которой выполнены из ПКМ, наиболее целесообразно использовать армирующий наполнитель в виде плетеных преформ (плетеного рукава заданного диаметра) для его изготовления.

В настоящее время за рубежом существует большое количество компаний, производящих или реализующих плетеные рукава и ленты на основе различных наполнителей. Однако большая часть производителей специализируется на выпуске плетеных рукавов с диаметрами до 3 – 4 дюймов (75 – 100 мм). Это связано с большим объемом рынка изделий такого диаметра, а кроме того, с большей доступностью и меньшей стоимостью оборудования, применяемого для изготовления преформ малого и среднего размера. Основными изготовителями плетеных преформ больших диаметров (более 150 мм) являются компании A&P Technology (США) и Siltex (Германия). В таблице 18 представлена номенклатура стандартных марок плетеных преформ рукавного типа, наиболее подходящих для изготовления арочного элемента диаметром не менее 300 мм.

Таблица 18. Номенклатура стандартных марок биаксиальных плетеных рукавов компаний A&P Technology и Siltex

Марка	Диаметр при угле плетения $\pm 45^\circ$, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Используемый жгут	Толщина монослоя, мм
MM56L1200R	305	589	Toho Tenax HTS-40 12K	0.66
XM56L1400R	356	596		0.69
ZM56L1900R	483	596		0.66
6594 (Siltex)	300	596	Toray T300-6000	0,7

Как видно из таблицы 18, плетеные рукава изготавливают из углеродных волокон компаний Toray и Toho Tenax (одни из ведущих мировых производителей углеродных волокон), характеристики которых представлены в таблице 19.

Таблица 19. Физико-механические характеристики волокон марок Т300-6000 (Toray) и HTS40-48К (Toho Tenax)

Марка	Число филаментов	Прочность при растяжении, МПа*	Модуль упругости при растяжении, ГПа*	Удлинение, %	Линейная плотность , текс (г/1000м)	Плотность, г/см ³
Т300-6000	6000	3530	230	1,5	396	1,76
HTS40-12К	12 000	4200	240	1,8	400	1,76

*- при испытаниях микропластика

Из таблицы 19 следует, что прочность при растяжении волокон марки HTS40-12К выше прочности волокон марки Т300-6000. Кроме этого, у волокон HTS40-12К большее количество филаментов в жгуте, чем у волокон Т300-6000, а следовательно, больше укывистость поверхности, что позволит использовать меньшее количество слоёв рукава при изготовлении преформы из него с одинаковой обеспеченностью полного перекрытия всей площади арочного элемента во избежание вытекания из него бетона при заполнении. Это в конечном итоге позволит минимизировать затраты на изготовление арочного элемента. С учётом того, что данные плетеные рукава представляют собой однослойную углеродную преформу, не способную обеспечить необходимый уровень укывистости и физико-механических характеристик для работоспособности арочной конструкции, использование их для изготовления арочного элемента сопряжено с необходимостью подготовки преформы требуемой толщины. Это осуществляют путем послойного натягивания слоёв рукава на оснастку вручную. Это неминуемо ведет к искажению угла ориентации волокон в рукаве, а также делает процесс изготовления арочного элемента чрезвычайно трудоёмким и неэффективным ввиду того, что углеродные волокна очень сильно пушатся при изготовлении преформы, что негативно сказывается на их физико-механических характеристиках.

Кроме того, существуют также определённые риски отсутствия возможности закупки преформ в будущем ввиду иностранных торговых санкций в отношении РФ. По этим причинам для проведения дальнейшего исследования был сделан выбор в пользу многослойных преформ, изготавливаемых на территории РФ из легкодоступного волокна (желательно, отечественного производства) для достижения максимальной локализации производства исходных компонентов отечественными компаниями.

Для обеспечения максимальной укывистости преформы были использованы при её изготовлении углеродные волокна с количеством филаментов в жгуте 48 000 шт. (48К).

Отечественными предприятиями пока не освоен выпуск волокон номиналом 48К. Жгут с максимальным количеством филаментов, который могут предложить в настоящее время российские компании, - УМТ 42 - имеет номинал 24К, а у изготовленного путём переплетения двух жгутов номиналом 24К жгута марки УМТ 40 нет стабильности свойств. Поэтому в качестве сырья для производства преформы были рассмотрены волокна компаний Toho Tenax (марка STS40) и Zoltek (марка Panex 35). Свойства этих волокон представлены в таблице 20 [51,52, 63,64].

Таблица 20. Физико-механические характеристики волокон с количеством филаментов 48 000

Марка	Число филаментов	Прочность при растяжении, МПа*	Модуль упругости при растяжении, ГПа*	Удлинение, %	Линейная плотность, текс (г/1000м)	Плотность, г/см ³	Стоимость за 1 кг, тыс. руб.
STS40	48000	4300	250	1,7	3200	1,77	3,9
Panex 35	48000	4137	242	1,5	3750	1,81	0,2

*- при испытаниях микропластика

Из таблицы 20 видно, что жгут марки STS40 превосходит жгут марки Panex 35 по физико-механическим характеристикам, однако и стоимость его тоже значительно выше. Для изготовления преформы был выбран жгут марки Panex 35.

Принципиальная схема радиального плетения представлена на рис. 22.

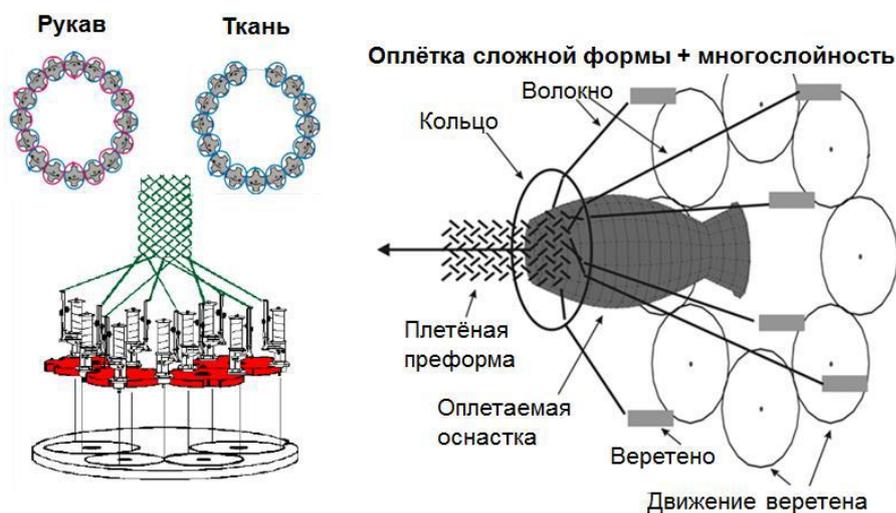


Рисунок 22 – Схема получения плетёных преформ, как рукава (ленты), так и объёмной или многослойной оплётки с использованием специализированной оснастки

В настоящее время в Российской Федерации для изготовления объёмно-армированной преформы диаметром 300 мм из углеродного жгута с количеством филаментов, равным 48 000, подходит лишь одна машина радиального плетения модели Herzog RF 1-144-120. Изображение машины радиального плетения представлено на рис.

23.

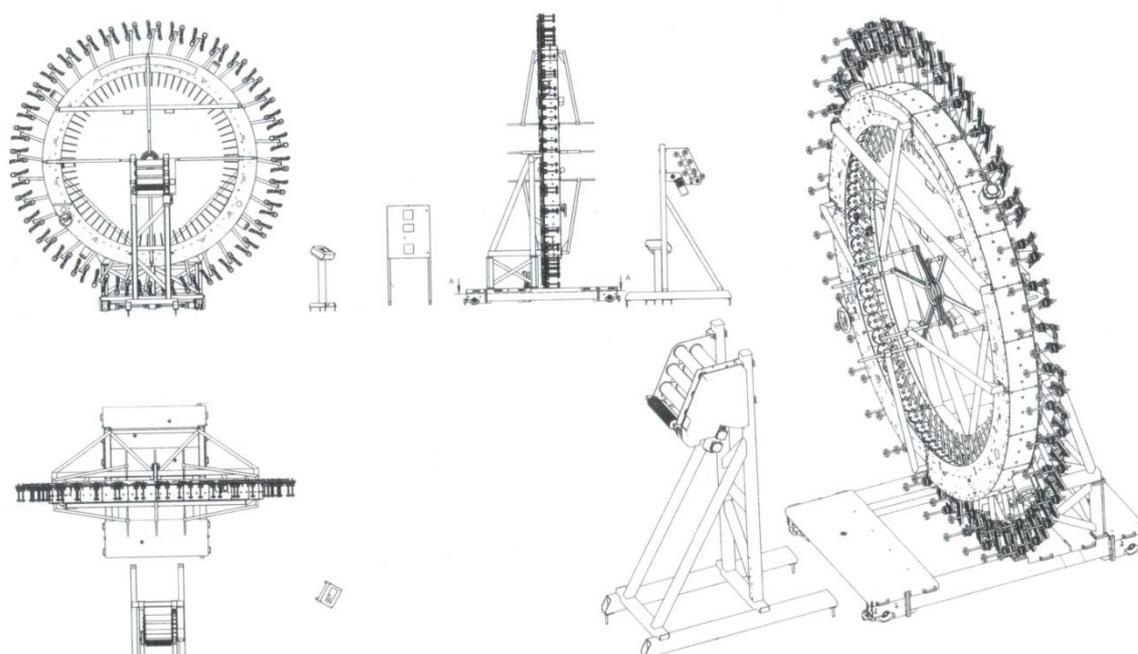


Рисунок 23 – Чертёж машины радиального плетения модели Herzog RF 1-144-120

Данная машина расположена на направляющих рельсах и дополнительно оснащена роботизированной подвижной «рукой». Благодаря этому появляется возможность многократно проводить оплетаемую волоками оснастку через плетельную машину и изготавливать многослойные преформы путем оплетки оснастки (гибкой или жесткой), закрепленной между неподвижной опорой и роботизированной «рукой» и проходящей через кольцо, расположенное в центре, замыкая или размыкая линию движения веретён. Максимальные габариты преформ, возможных к изготовлению на данной машине, - диаметр до 300 мм и длина до 15 метров.

Существуют две основные схемы армирования, применяемые при изготовлении плетёных преформ: биаксиальная и триаксиальная (рис. 24). Угол армирования плетёной преформы напрямую влияет на будущие свойства ПКМ, изготовленного на основе этого материала.



Рисунок 24 – Схемы армирования плетеных преформ: а – биаксиальное плетение, б – триаксиальное плетение

На рис. 25 представлены возможные схемы расположения армирующих волокон в преформе, исходя из движения веретен в процессе оплетения.

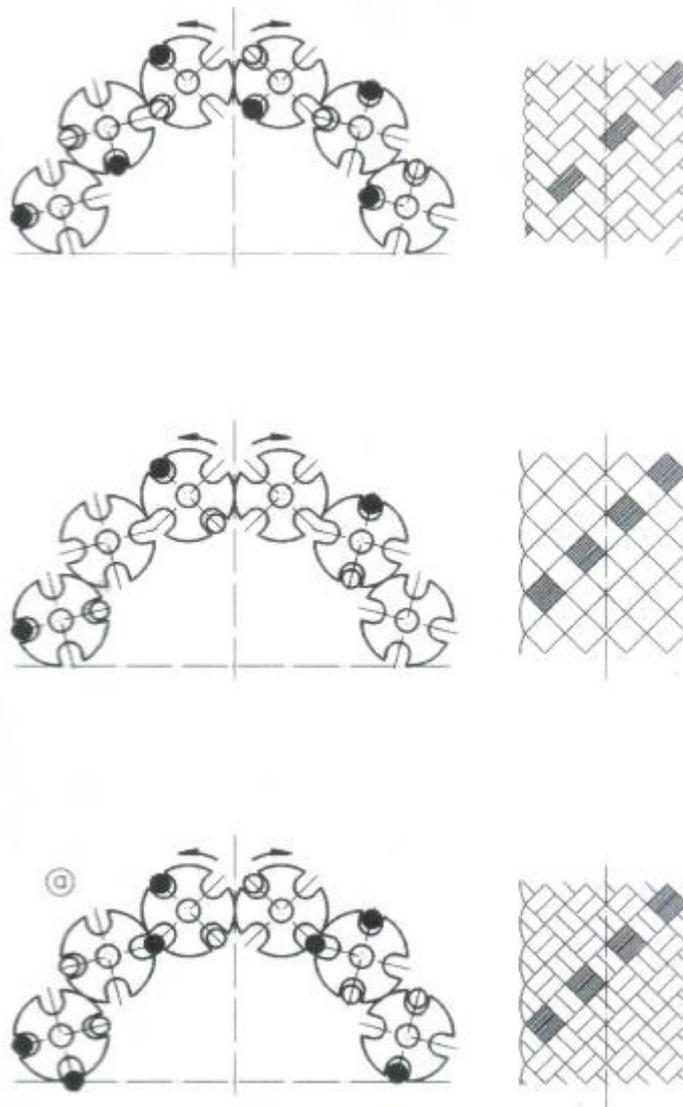


Рисунок 25 - Возможные схемы расположения армирующих волокон в преформе, исходя из движения веретен в процессе радиального оплетения на машине модели Herzog RF 1-144-120

Ещё одним важным параметром, влияющим на изготовление плетеных преформ, является скорость вытяжки, которая напрямую влияет на угол армирования. В случае изготовления однослойной плетёной преформы одинакового диаметра (рукава), в том числе и многослойного, скорость вытяжки должна быть постоянной. В случае изготовления многослойной преформы сложной геометрии, очень важно заранее так запрограммировать скорость вытяжки готовой преформы (она может быть и нелинейной в

зоне изменения толщины), чтобы выдержать оптимальный угол по всей длине оснастки с учётом её разнотолщинности (рис. 26).

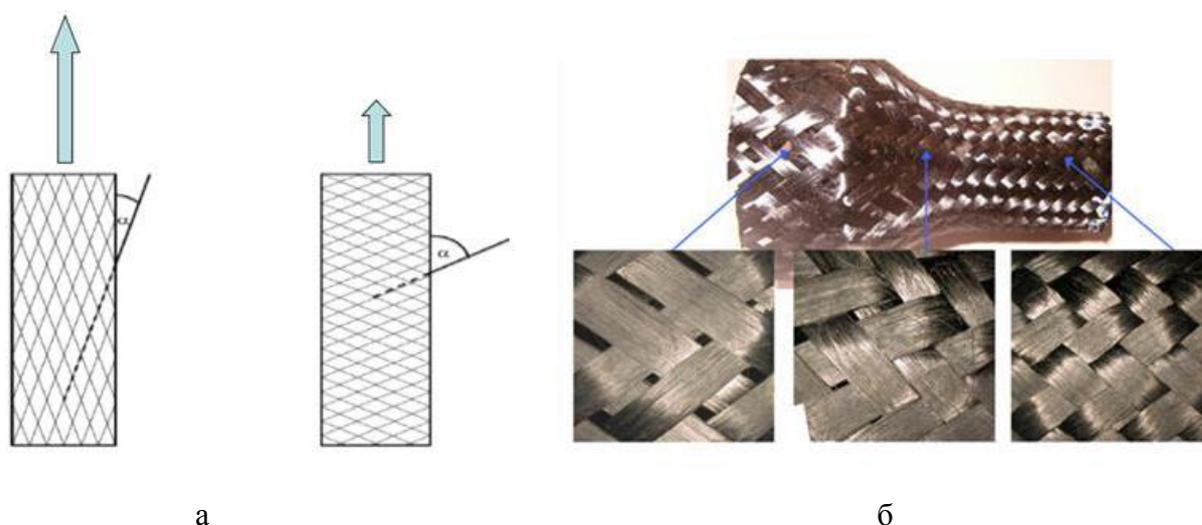


Рисунок 26 - Влияние технологических параметров изготовления плетёной преформы на угол армирования и укрывистость: а – влияние скорости вытяжки на угол армирования, б – влияние диаметра оплетаемой оснастки на укрывистость и угол армирования.

Наглядно видно, как влияет изменение диаметра оправки и скорость вытяжки на угол укладки нитей. В ряде случаев это может привести к неоднородности физико-механических свойств готового изделия. Для избежания этого машина Herzog RF 1-144-120 оснащена системой программируемого управления, определяющей скорость вытяжки волокон в зависимости от задаваемого диаметра оснастки и угла укладки жгутов в преформе. Поэтому важнейшей задачей является определение оптимального угла армирования углеродной преформы для установления технологических режимов её изготовления.

4.2. Определение оптимального угла армирования углеродной преформы

Ещё одним важным вопросом является определение оптимального угла армирования (плетения), необходимого для получения углепластика с требуемым уровнем свойств.

Ввиду того, что использование углепластика предусмотрено в арочной конструкции моста, которая наилучшим образом воспринимает сжимающие напряжения, в качестве заполнителя арочного элемента используется строительный материал, имеющий наилучшие характеристики при данном виде нагружения, а именно бетон [16,65]. Для создания эффекта обоймы в арочной трубобетонной конструкции, позволяющего в процессе её нагружения компенсировать в оболочке из ПКМ

образующиеся в бетоне поперечные напряжения, необходимо обеспечить упруго-прочностные характеристики ПКМ, превышающие характеристики бетона. Причём арочная оболочка при данном типе нагружения будет воспринимать растягивающие нагрузки, вызванные расширением бетона при сжатии (коэффициент Пуассона при сжатии бетона равен 0,17-0,2). Так, прочность бетона на сжатие достигает 45 МПа, а модуль упругости 36 ГПа [16]. Напряжения, передаваемые от бетона, будут иметь растягивающий характер и, следовательно, чтобы арочная оболочка была способна обеспечить эффект трубобетона, углепластик должен иметь модуль упругости при растяжении не ниже 36 ГПа, а прочность при растяжении при этом, с учетом удлинения при разрушении в 1,2% по закону Гука не ниже 430 МПа. Исходя из этого и с учётом коэффициента запаса упруго-прочностных характеристик в 10-15%, были установлены минимальные требования к прочности при растяжении – 500 МПа и модулю упругости при растяжении – 40 ГПа.

Было проведено математическое моделирование для оценки характеристик композиционного материала при растяжении с использованием высокоуровневого языка программирования Python (версия 3.8.3). Для этого была написана расчетная программа на основе уравнения правила смесей с применением гипотезы Фойгта, предполагающая, что для осреднённого композиционного материала при нагружении элементарный объем тела подвержен однородной деформации. Среднее значение модуля упругости композиционного материала в этом случае рассчитывают, как линейную комбинацию модулей наполнителя и связующего, взятых пропорционально своим объемным долям в материале (с учетом пористости). Для слагаемого, соответствующего доле наполнителя, применен понижающий коэффициент, равный 0,5 (ввиду того, что расчет ведется для равнопрочной схемы армирования). Первоначальное уравнение соответствует однонаправленному композиционному материалу, в случае для равнопрочной ткани при совпадении направления нагружения с одним из направлений волокон используется соответствующий понижающий коэффициент согласно работе [66]. Величину прочности осреднённого композиционного материала определяли как произведение рассчитанного модуля упругости и предельного удлинения (бралось из данных по предельным значениям удлинения связующего при растяжении) с учётом экспериментальных данных о зависимости влияния угла отклонения волокна при выкладке на изменение упругих характеристик, приведенных в работе [67]. Результаты моделирования приведены в таблице 21.

Таблица 21. Результаты математического моделирования физико-механических характеристик ПКМ на основе волокон марок STS40 и Panex 35 и связующего марки ВСВ-43

Марка волокна	Угол армирования, град	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение, %	Плотность, г/см ³
STS40	0	1290	75	1,2	1,542
	30	775-900	67	-	
	40	650-750	43	-	
Panex 35	0	1250	73	1,2	1,566
	30	750-875	65	-	
	40	625-720	40	-	

Следует также отметить, что результаты математического моделирования коррелируют с зависимостями прочности углепластиков от угла ориентации армирующего волокна в них (описаны в литературе [68] и представлены на рис. 27).

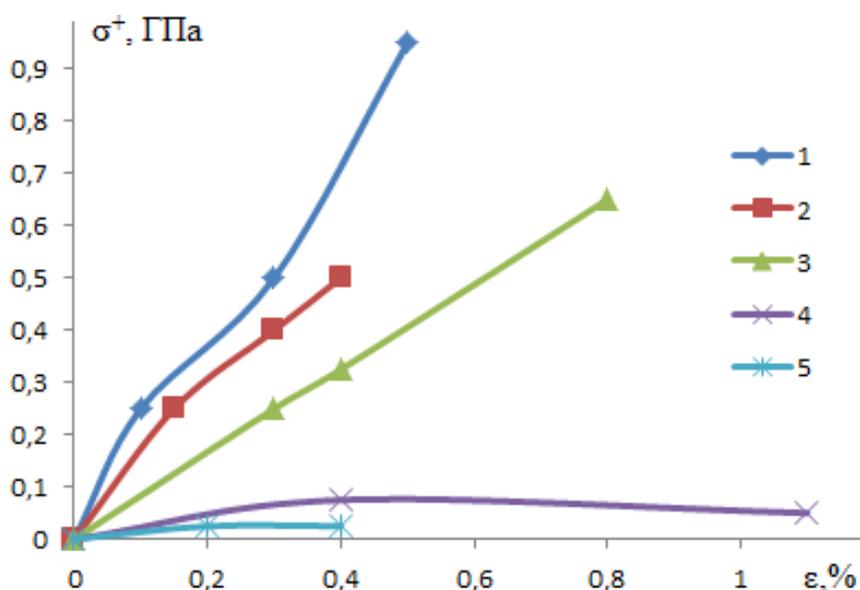


Рисунок 27 – Зависимость прочности углепластика от угла армирования при угле приложения нагрузки к образцу [0]: 1- угол армирования 0°; 2 - угол армирования 10°; 3 - угол армирования 0° и 90°; 4 - угол армирования 45°; 5 - угол армирования 90°

В ходе проведения математического моделирования установлено, что прочность углепластика с укладкой армирующего наполнителя [30°] (минимально возможный угол армирования преформы, изготовленной с использованием волокна с количеством филаментов 48 000), полученного с использованием обоих типов волокон (табл. 10) превышает минимальную прочность, необходимую для работоспособности конструкции (500 МПа). При расчётах принималось, что упруго-прочностные характеристики разрабатываемого углепластика должны быть максимальными в осевом направлении арочного элемента, т. е. укладка армирующего наполнителя должна быть максимально

приближена к однонаправленной. В результате выбор был сделан в пользу углеродного волокна марки Panex 35 ввиду его меньшей стоимости.

В работах [69,70] показано, что с увеличением угла плетения уменьшаются прочность и модуль при растяжении и при сжатии, при приложении нагрузки в нулевом направлении, в то же время при приложении нагрузки в направлении 90° наблюдается увеличение прочности и модуля упругости при растяжении и сжатии. Это позволяет изготавливать преформу, схема армирования которой оптимально адаптирована к виду нагрузки в будущей конструкции.

В ходе проведения исследования технологических особенностей метода радиального плетения было выявлено, что для изготовления плетёного наполнителя наилучшим образом подходят углеродные жгуты Zoltek (марка Panex 35) номиналом 48К. Оптимальным углом армирования (плетения) плетёной преформы, необходимым для получения углепластика с требуемым уровнем свойств, является угол 30° .

Глава 5. Разработка и исследование свойств углепластика

5.1. Разработка углепластика на основе эпоксивинилэфирного связующего и исследование его свойств

Для изготовления ПКМ методом вакуумной инфузии были использованы эпоксивинилэфирное связующее ВСВ-43 и плетеная преформа, изготовленная из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35) с углом армирования $\pm 30^\circ$. Было использовано следующее оборудование: вакуумный насос, создающий вакуумное разряжение минус 1,00 кгс/см², производительностью не менее 30 л/мин, оснащенный герметичным металлическим приемным бачком–ловушкой с вакуумметром, объемом от 5 до 30 л и сушильный шкаф с диапазоном рабочих температур от 20 до 250°C. Используемое оборудование имеет небольшие габариты и для его транспортировки нет необходимости в использовании крупногабаритных транспортных средств, а значит оно применимо для изготовления крупногабаритных арочных элементов в полевых условиях.

Технологический процесс изготовления углепластика заключался в следующем:

1. Подготовка плетеной преформы для пропитки связующим: проведение расчета количества слоев преформы, необходимых для изготовления углепластика. Количество слоев N определяли по формуле

$$N = \frac{H}{\delta_m}, \quad (3)$$

где H – толщина формируемого образца, мм;

δ_m – толщина монослоя в углепластике, равная 1,05 мм.

2. Подготовка связующего к пропитке плетеной преформы:

- расчёт массы связующего P , г, необходимого для пропитки заготовок плетеных рукавов, проводили по формуле

$$P = (\gamma \cdot V + 0,4 \cdot g) \cdot 1,2, \quad (4)$$

где γ – плотность связующего, равная 1,17 г/см³;

V – внутренний объем трубки, который будет заполняться связующим в процессе пропитки, равный 500 см³;

g – масса взвешенной заготовки рукава, г;

0,4 – коэффициент, учитывающий содержание связующего в плетеном рукаве;

1,2 – коэффициент, учитывающий остаток связующего в емкости для связующего после пропитки.

- совмещение компонентов А и Б связующего для получения рассчитанного по формуле (2) количества, необходимого для пропитки.

- вакуумирование связующего при уровне разряжения не менее 0,6 МПа в течение не менее 5 минут.

3. Сборка технологического пакета для формования углепластика: металлическая цулага покрывалась антиадгезионным составом марки Chemlease в один слой, на которую затем выкладывались углеродная преформа, слои распределительной сетки и разделительной ткани. С противоположных сторон обеспечивался отвод вакуума и подвод связующего, после чего формировался вакуумный пакет при помощи вакуумной плёнки и герметизирующего жгута фирмы Stevik. Пропитка углеродной преформы проводилась при величине разрежения не менее 0,90 МПа при комнатной температуре, а отверждение по режиму 20°C в течение 24 ч, +80°C в течение 4 ч.

Массовая доля связующего в полученном ПКМ составила порядка 39÷40% масс (по ММ 1.595-25-253-2005). Пористость составила до 3% (по ММ 43/25-97). Полученному таким способом углепластику была присвоена марка ВКУ-51. Степень отверждения углепластика оценивалась методом ДСК сравнением площади пика на кривой ДСК (тепловому эффекту) разных образцов (рис. 30, табл. 22). В качестве исходного эталона была выбрана кривая ДСК образца неотвержденного связующего ВСВ-43 (см. рис. 17).

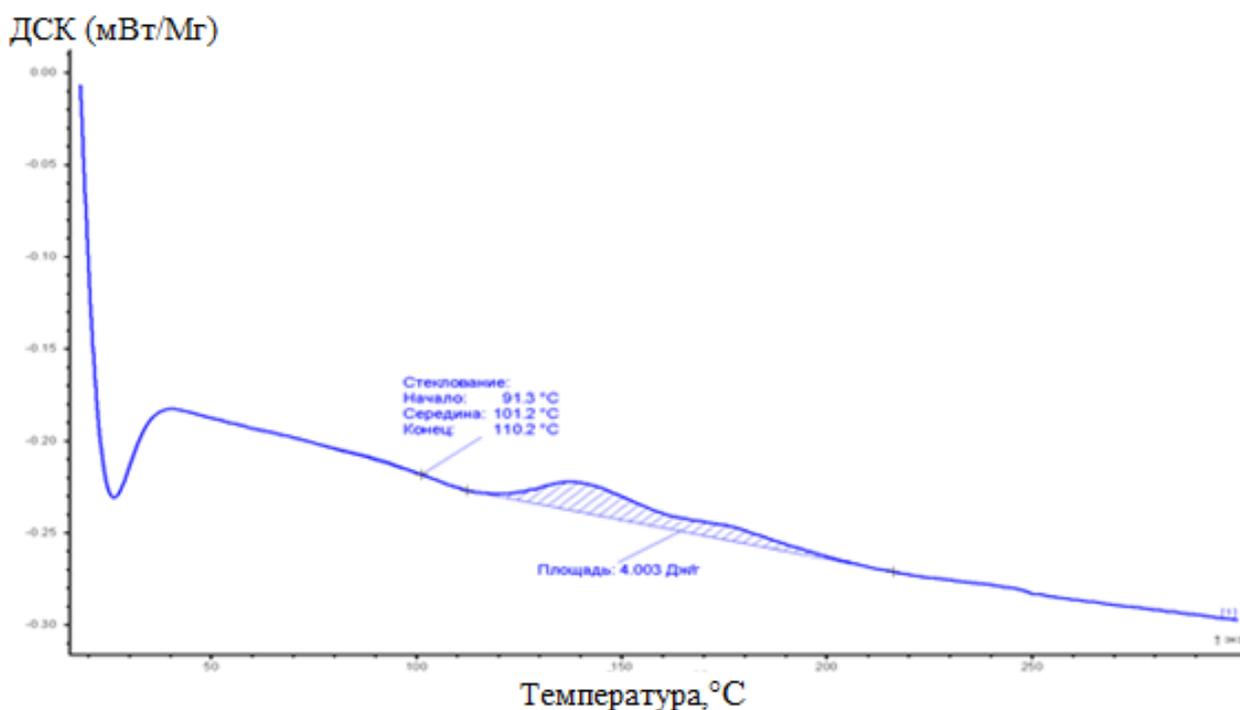


Рисунок 30 - ДСК углепластика ВКУ-51. Условия исследования: скорость нагрева образца 10 град/мин, атмосфера – азот.

Таблица 22. Реакционная активность образцов связующего ВСВ-43 и углепластика ВКУ-51

Характеристика	не отвержденное связующее ВСВ-43	связующее ВСВ-43, отвержденное по режиму 20°C – 24 ч; 80°C – 4 часа	углепластик ВКУ-51
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	347,2	6,5	4,0
Степень конверсии, %	0	98,2	98,8
Температурный интервал пика ДСК, °C	T_n	58,6	112,0
	T_m	85,3	145,0
	T_k	185,0	205,0

В результате исследований выявлено, что степень конверсии углепластика ВКУ-51 составляет 98,8 %, что превышает степень конверсии отвержденного связующего ВСВ-43, составляющую 98,2% что является достаточно высоким показателем, превышающим минимально допустимое значение 95% [71].

Исследованы термомеханические и физико-механические характеристики углепластика ВКУ-51 (рис.31 и табл. 23). Диаграмма, полученная в ходе исследований методом ДМА ($T_{g \text{ dry}}$), приведена на рис. 31.

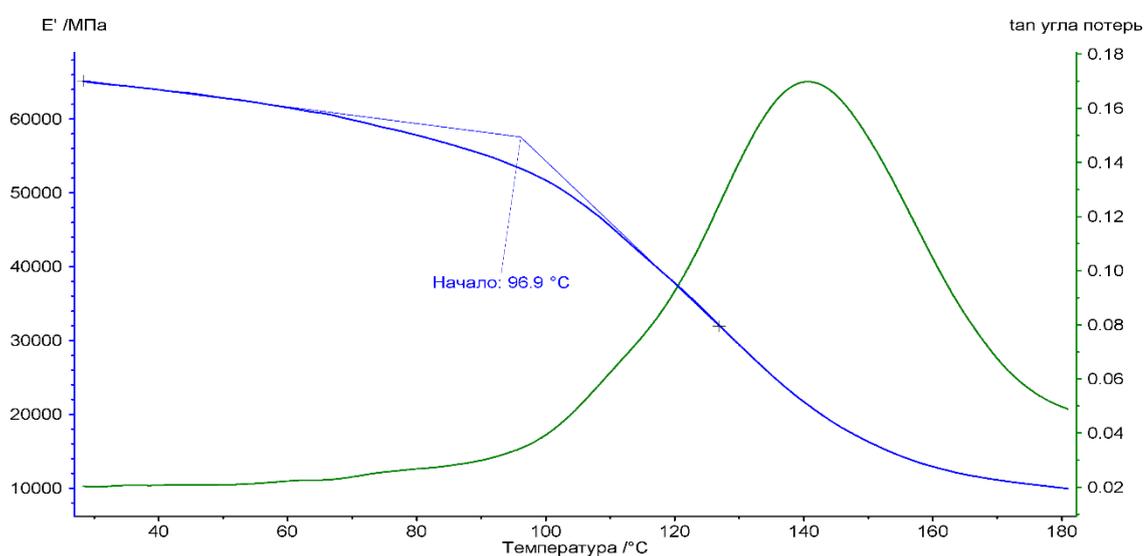


Рис. 31. Диаграмма определения значения температуры стеклования (T_g) углепластика ВКУ-51 методом ДМА. Скорость нагрева образца при испытании - 5 град/мин.

Таблица 23. Свойства углепластика ВКУ-51 при испытаниях на статический изгиб

№ образца	ширина, мм	Толщина, мм	расстояние между опорами, мм	температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,90	3,29	125	20	200	345	34
2	9,92	3,47			215	340	33
3	9,93	3,74			260	340	34
4	9,90	3,36			200	335	34
5	9,95	3,70			240	345	33
Среднее значение						340	34
6	9,84	3,34	125	60	170	280	30
7	9,87	3,72			195	275	29
8	9,90	3,56			190	285	30
9	9,91	3,73			190	270	29
10	9,97	3,74			195	280	30
Среднее значение						278	30
Сохранение свойств, %						82	88

5.2. Исследование влияния термовлажностного старения и агрессивных сред на физико-механические и термомеханические свойства углепластика

В общем случае сорбция влаги композиционным полимерным материалом достаточно хорошо характеризуется скоростью и величиной предельного (равновесного) влагопоглощения. При этом температура, в основном, определяет скорость процесса сорбции влаги в объем вещества, а относительная влажность – величину предельного (равновесного) влагопоглощения.

В реальных климатических условиях эксплуатации скорость сорбции влаги в материал изделия невелика, поэтому теоретическое предельное влагопоглощение практически никогда не бывает достигнуто за весь срок службы изделий. Однако для определения расчетных значений прочностных свойств конструкционных ПКМ, оценки их стабильности и определения влияния на них климатических факторов, необходимо знание предельных значений снижения характеристик прочности в заданных климатических условиях эксплуатации.

Тепловлажностное старение ПКМ обусловлено комплексом физико-химических процессов, происходящих в материале, как обратимых, так и необратимых. Существенные изменения при протекании этих процессов претерпевают упруго-прочностные и структурно-чувствительные температурные характеристики полимеров, такие как

температуры текучести, стеклования, деструкции, изменения теплоемкости, тепло-, термо- и морозостойкости и т. д.

Наиболее интенсивно снижаются показатели прочностных свойств в начальный период влагопоглощения. На этой стадии, вследствие физического процесса сорбции влаги, не сопровождающегося химическими превращениями, происходит заполнение микродефектов влагой, растрескивание полимерной матрицы в местах концентрации внутренних напряжений, ослабление адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз, десорбция из полимера стабилизаторов, пластификаторов и некоторых других компонентов, происходит снижение прочности и эксплуатационной температуры.

Кроме того, в процессе термовлажностного старения полимерной матрицы могут протекать химические реакции, приводящие к изменению молекулярной массы и структуры материала. К ним, в первую очередь, относятся деструкция, обусловленная гидролизом полимера, взаимодействие с водой, сопровождающееся образованием дополнительных химических связей, химические реакции, сопровождающиеся выделением побочных продуктов и т.п., что также может сопровождаться изменением температур фазовых превращений.

Методы термического анализа дают возможность выявить, а также качественно и количественно оценить теплофизические процессы и превращения, которые происходят в материале при различных температурных воздействиях. Учитывая эти возможности методы термического анализа используют на протяжении всего цикла разработки и изготовления материала – от входного контроля компонентов, контроля качества полуфабрикатов и готовых изделий, до исследования процессов полимеризации связующих и процессов формования полимерных материалов.

Изменение свойств полимерных материалов при нагревании и охлаждении обусловлено двумя различными процессами. Первый процесс сопровождается изменением деформации от действия напряжений, т.е. размягчением материала по мере повышения температуры. Вторым процессом является необратимое термическое разложение полимера. Среди различных механических свойств полимеров важнейшей характеристикой является устойчивость к воздействию деформаций. По деформированию полимеров в широком температурном интервале чаще всего оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства. Значение деформирования определяют по термомеханическим кривым. Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

Сочетание методов исследования прочностных характеристик, чувствительных к воздействию влаги, в частности прочности при изгибе, со структурно-чувствительными

термоаналитическими методами, определяющими T_g , дает наиболее полную и научно обоснованную картину изменения свойств полимерных матриц и ПКМ.

Проведена оценка влияния климатических и эксплуатационных факторов окружающей среды на свойства углепластика ВКУ-51 (по ГОСТ 4650-80). По результатам измерений были построены графики зависимости влагопоглощения ($W, \%$) от продолжительности выдержки (t , сутки), представленные на рис. 32.

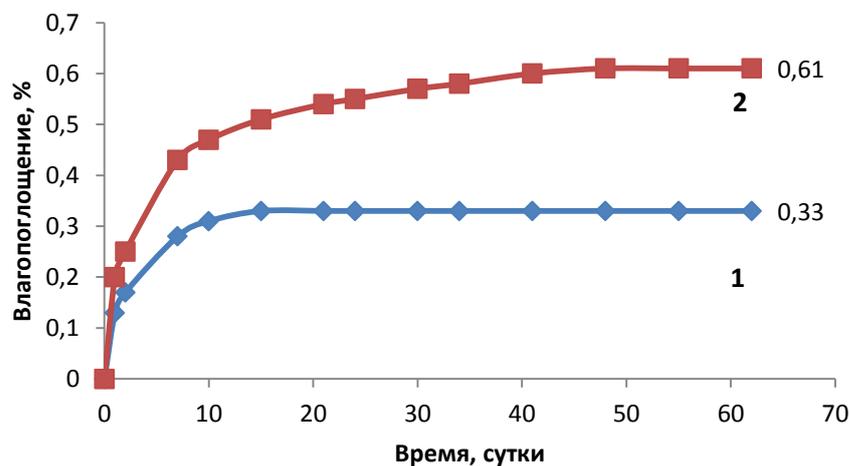


Рис. 32. Влагопоглощение образцов углепластика ВКУ-51 в процессе экспозиции в камере Climats (Франция) в течение 62 суток:

- 1) при температуре 60°C и влажности 85% ($X = 0,33\%$);
- 2) в воде при температуре 60°C ($X = 0,61\%$).

Из рис. 32 видно, что влагонасыщение в условиях 60°C и влажности 85% наступает через 20 суток от начала проведения испытаний, а влагонасыщение в воде при 60°C достигает равновесных значений через 50 суток от момента начала проведения испытаний.

Более низкие значения привеса в процессе экспозиции у образцов углепластика ВКУ-51 по сравнению с образцами связующего ВСВ-43 объясняются более низким процентным содержанием связующего в ПКМ по сравнению с отливкой связующего.

Образцы для исследований методом ДМА и образцы для испытаний на статический изгиб (табл. 24-26) выдерживали в камере при температуре 60°C и влажности воздуха 85% в течение 62 суток, в воде при 60°C в течение 62 суток и в щелочной среде (в водном растворе с $\text{pH} = 13$) при температуре 60°C в течение 7 суток. Кривая ДМА образцов связующего ВСВ-43 после испытаний представлена на рис. 33.

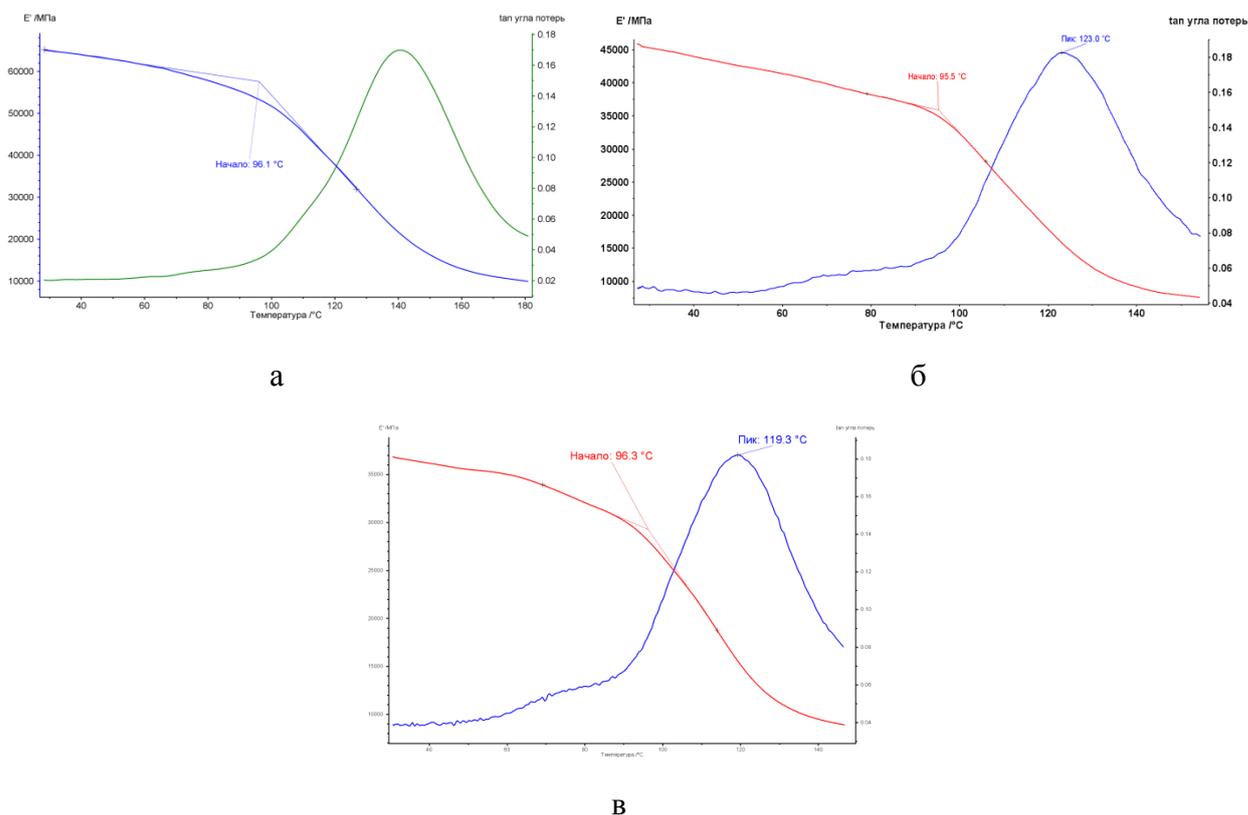


Рис. 33. Диаграмма определения значения температуры стеклования углепластика ВКУ-51 методом ДМА после экспозиции. Скорость нагрева образца при испытании - 5 град/мин.:
 а - выдержка при 60°C и влажности 85% в течение в течение 62 суток;
 б - выдержка в воде при 60°C в течение 62 суток; в – выдержка в щелочной среде (в водном растворе с рН = 13) при температуре 60°C в течение 7 суток.

Таблица 24. Результаты испытаний на статический изгиб углепластика ВКУ-51 после экспозиции при 60°C и влажности 85% в течение 62 суток.

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,94	3,30	125	20	160	275	32
2	9,90	3,38			150	250	31
3	9,95	2,95			160	250	32
4	9,96	3,71			220	280	32
5	9,86	3,68			180	240	29
Среднее значение						259	31
6	9,97	3,70	125	60	170	235	29
7	9,99	3,45			165	250	29
8	9,96	3,23			115	225	27
9	9,99	3,51			160	245	30
10	9,90	3,34			135	235	29
Среднее значение						238	29
Сохранение свойств, %						90	93

Таблица 25. Результаты испытаний на статический изгиб углепластика ВКУ-51 после экспозиции в воде при 60°С в течение 62 суток.

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,95	3,26	125	20	155	270	31
2	9,97	3,69			175	245	30
3	10,04	3,67			180	255	31
4	9,98	3,40			160	250	31
5	9,94	3,14			150	255	30
Среднее значение						255	31
6	9,85	2,95	125	60	100	210	28
7	10,00	3,16			110	215	29
8	9,94	3,70			145	210	27
9	9,95	3,23			120	220	28
10	9,93	3,65			145	215	28
Среднее значение						214	28
Сохранение свойств, %						84	89

Таблица 26. Результаты испытаний на статический изгиб углепластика ВКУ-51 после экспозиции в щелочном растворе (рН = 13) при 60°С в течение 7 суток.

№ образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Расстояние между опорами, мм	Температура испытаний, °С	Нагрузка, Н	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	9,88	3,37	125	20	180	310	32
2	9,98	3,77			220	285	31
3	9,89	3,72			220	300	32
4	9,91	3,58			200	300	31
5	9,93	3,75			240	320	32
Среднее значение						304	32
6	9,95	3,61	125	60	165	240	29
7	9,87	3,75			160	245	29
8	9,90	3,72			180	245	28
9	9,97	3,36			150	235	29
10	9,98	3,00			120	245	29
Среднее значение						242	29
Сохранение свойств, %						80	90

Данные по термовлажностному старению углепластика ВКУ-51 после различных экспозиций приведены в табл. 27. В таблице указано соотношение свойств исходных образцов ПКМ по сравнению с образцами, прошедшими испытания. В качестве основных характеристик сравнения, позволяющих оценить сохранение свойств после испытаний, указаны термомеханические свойства образцов ПКМ и физико-механические свойства образцов ПКМ при испытаниях на статический изгиб при 20°C и 60°C.

Таблица 27. Результаты испытаний на статический изгиб и термомеханические свойства углепластика ВКУ-51 после экспозиции в условиях термовлажностного старения и воздействия щелочной водной среды (рН = 13).

Образцы углепластика ВКУ-51 тип испытания	Температура стеклования, °С* (ДМА)	Влагопоглощение, %	Прочность при изгибе, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	
			20°C	60°C	20°C	60°C
Исходные	96,9	-	340	278	34	30
Температура 60°C, влажность 85%, 30 суток	96,1 (99)	0,33	259 (76)	238 (85)	31 (90)	29 (96)
Выдержка в воде при температуре 60°C, 30 суток	95,5 (98)	0,61	255 (75)	214 (76)	31 (90)	28 (93)
Водный раствор рН = 13 при температуре 60°C, 7 суток	96,3 (99)	-	304 (89)	242 (86)	32 (94)	29 (96)

* - в скобках указано сохранение по сравнению со свойствами исходных образцов (в %).

Как видно из данных табл. 27, в условиях термовлажностного старения и воздействия щелочных водных растворов, имитирующих по уровню рН бетонные смеси, происходит незначительное снижение термомеханических и физико-механических свойств углепластика ВКУ-51. Температура стеклования образцов практически не изменяется (сохраняются порядка 98÷99%). В то же время, уровень сохранения прочности образцов ПКМ, прошедших термовлажностные испытания, при испытаниях на статический изгиб составляет от 75 до 90% по отношению к значениям прочности исходных отвержденных образцов углепластика ВКУ-51. Стоит отметить, что для столь высоких значений сохранения физико-механических свойств отвержденных образцов ВСВ-43 характерны относительно незначительные показатели влагопоглощения образцов: 0,61% масс. в воде с температурой 60°C и 0,33% масс. при температуре воздуха 60°C и влажности 85%.

5.3. Исследование влияния структуры армирования углепластика на его упруго-прочностные свойства

Для оценки влияния структуры армирования углепластика ВКУ-51 на его упруго-прочностные свойства были изготовлены образцы двух типов укладки: ленточная с углом армирования $[0;90]$ (рисунок 34) и конструкционная с углом армирования $[\pm 30]$ (рисунок 35).



Рисунок 34 – Схематичное изображение образца углепластика с конструкционной укладкой: α - угол укладки армирующего наполнителя, β -угол между осью приложения нагрузки и осью армирования, L- длина образца, b- ширина образца, b_1 - длина зоны зажима.

Соответственно, для рукавной укладки наполнителя $\alpha = 30^\circ$, $\beta = 15^\circ$, для ленточной укладки $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 0^\circ$.

При ленточной схеме армирования укладка слоёв наполнителя осуществлялась послойным чередованием направления армирования наполнителя в направлении 90° и в направлении 0° . Схема армирования представлена на рисунке 40:

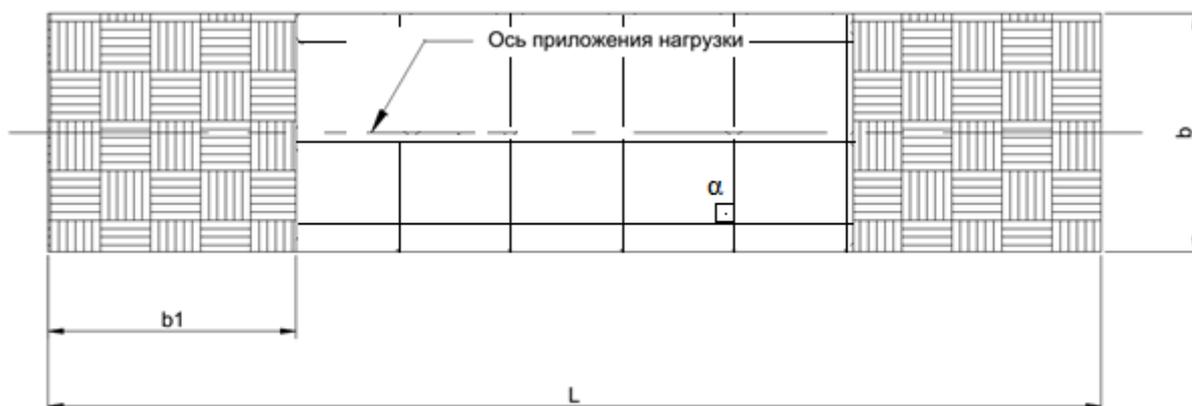


Рисунок 35 – Схематичное изображение образца углепластика с ленточной укладкой, где α - угол укладки армирующего наполнителя, L- длина образца, b- ширина образца, b_1 - длина зоны зажима.

Количество слоев наполнителя в ПКМ определялось, исходя из толщины монослоя, определенного (по ММ 1.595-25-295-2006) эмпирически. Для этого были изготовлены плиты углепластика размером 300×300 мм с разным количеством слоев и выявлено, что толщина монослоя составляет 0,16 мм. Исходя из этого, были отформованы плиты, толщина которых составляла 2,4-2,5 мм (15 слоев наполнителя – 7 по основе и 8 по утку). Такая толщина плиты принималась исходя из того, что при конструкционной укладке трех слоев наполнителя образуется толщина плиты ПКМ, равная 2,5-2,6 мм., то есть толщина всех плит, изготовленных с различной схемой армирования наполнителя, была одинаковой. Были изготовлены образцы для проведения испытаний на растяжение, сжатие, изгиб, длительную прочность и ползучесть. Результаты испытаний представлены в таблицах 31– 38.

Таблица 31 - Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 на растяжение при укладке [0;90].

Наименование характеристики, НД	Направление приложения нагрузки	Температура испытания, °С			
		-60	20	60	80
Предел прочности σ_B , МПа ГОСТ 25.601-80	[0]°	$\frac{705}{585 - 915}$	$\frac{729}{610 - 830}$	$\frac{645}{580 - 780}$	$\frac{640}{510 - 785}$
	[90]°	-	$\frac{808}{680 - 930}$	-	-
Модуль упругости E_B , МПа ГОСТ 25.601-80	[0]°	$\frac{60}{52 - 72}$	$\frac{61}{59 - 62}$	$\frac{63}{58 - 71}$	$\frac{58}{52 - 64}$
	[90]°	-	$\frac{60}{59 - 63}$	-	-
Относительное удлинение при разрыве ϵ_B , % ГОСТ 25.601-80	[0]°	$\frac{1,2}{1,0 - 1,4}$	$\frac{1,2}{1,0 - 1,3}$	$\frac{1,0}{0,9 - 1,1}$	$\frac{1,1}{0,8 - 1,4}$
	[90]°	-	$\frac{1,3}{1,2 - 1,3}$	-	-
Коэффициент Пуассона μ ГОСТ 25.601-80	[0]°	$\frac{0,07}{0,03 - 0,12}$	$\frac{0,07}{0,03 - 0,15}$	$\frac{0,07}{0,03 - 0,11}$	$\frac{0,11}{0,04 - 0,16}$
	[90]°	-	$\frac{0,08}{0,05 - 0,1}$	-	-
Примечание – В числителе приведены средние арифметические значения, в знаменателе – минимальные и максимальные значения показателей					

Таблица 32 - Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 на сжатие при укладке [0;90].

Наименование характеристики, НД	Направление приложения нагрузки	Температура испытания, °С			
		-60	20	60	80
Предел прочности σ_B^c , МПа ГОСТ 25.602-80	[0]°	$\frac{381}{315 - 495}$	$\frac{294}{255 - 350}$	$\frac{274}{215 - 310}$	$\frac{210}{170 - 265}$
	[90]°	-	$\frac{384}{360 - 410}$	-	-
Модуль упругости E_B , МПа ГОСТ 25.602-80	[0]°	$\frac{54}{52 - 58}$	$\frac{38}{32 - 42}$	$\frac{51}{45 - 57}$	$\frac{48}{45 - 51}$
	[90]°	-	$\frac{46}{43 - 49}$	-	-
Коэффициент Пуассона μ ГОСТ 25.602-80	[0]°	$\frac{0,04}{0,03 - 0,05}$	$\frac{0,03}{0,02 - 0,04}$	$\frac{0,01}{0,01 - 0,02}$	$\frac{0,02}{0,01 - 0,03}$
	[90]°	-	$\frac{0,03}{0,02 - 0,04}$	-	-

Таблица 33 - Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 на изгиб при укладке [0;90].

Наименование характеристики, НД	Направление приложения нагрузки	Температура испытания, °С			
		-60	20	60	80
Предел прочности $\sigma_{и}^B$, МПа ГОСТ 4648-2014	[0]°	$\frac{676}{540 - 800}$	$\frac{663}{540 - 730}$	$\frac{523}{440 - 610}$	$\frac{445}{395 - 510}$
	[90]	-	$\frac{716}{580 - 840}$	-	-
Модуль упругости $E_{и}^B$, МПа ГОСТ 4648-2014	[0]°	$\frac{58}{51 - 62}$	$\frac{63}{57 - 67}$	$\frac{65}{59 - 74}$	$\frac{63}{52 - 70}$
	[90]	-	$\frac{47}{44 - 52}$	-	-

Таблица 34 - Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 при укладке [± 30] при 20 °С.

Вид испытания	Направление приложения нагрузки	Наименование характеристики, НД		
		Предел прочности σ_B , МПа	Модуль упругости E_B , МПа	Коэффициент Пуассона μ
Растяжение по ГОСТ 25.601-80	[0]°	$\frac{230}{205 - 260}$	$\frac{67}{60 - 76}$	$\frac{1,4}{1,1 - 1,8}$
Растяжение по СТО 1-595-11-505-2016 [72]	[0]°	$\frac{753}{670 - 880}$	$\frac{67}{60 - 76}$	$\frac{1,4}{1,1 - 1,8}$
Сжатие по ГОСТ 25.602-80	[0]°	$\frac{170}{110 - 230}$	$\frac{37}{31 - 41}$	$\frac{0,60}{0,58 - 0,64}$
Изгиб по ГОСТ 4648-2014	[0]°	$\frac{415}{325 - 530}$	$\frac{53}{34 - 76}$	-

Таблица 35 - Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 на длительную прочность при укладке [± 30]

Наименование характеристики, НД	Направление приложения нагрузки	Контрольный показатель, МПа	1 час	10 ч	100 ч	500 ч
Длительная прочность при растяжении, МПа ОСТ 1 90068-79	[0]°	230	125	125	120	120

Таблица 36- Результаты испытаний углепластика ВКУ-51 на ползучесть при укладке [± 30]

Наименование характеристики, НД	Направление приложения нагрузки, град.	$\sigma/\sigma_{\text{макс}}$, %	Деформация на базе времени в час., %			
			0,1	10	100	500
Предел ползучести на базе 500 ч. при напряжении $\sigma_{\text{макс}} = 120$ МПа, ОСТ 1 90075-79	0	50	0,063	0,077	0,082	0,154
		70	0,121	0,129	0,146	0,154
		90	0,073	0,08	0,091	0,137

В результате проведенных исследований влияния структуры армирующего наполнителя углепластика ВКУ-51 на его упруго-прочностные свойства были выявлены зависимости прочности углепластика от угла армирования при растяжении, сжатии и изгибе, представленные на рис. 36.

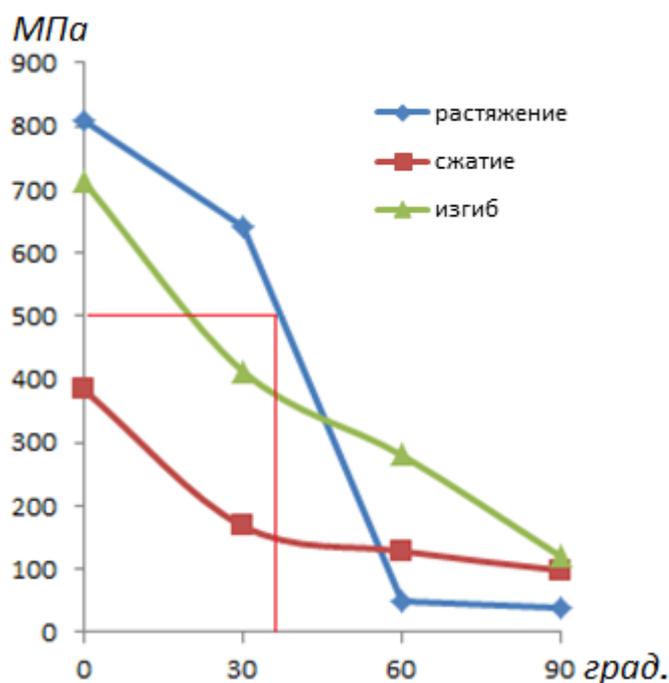


Рис. 36— Зависимости упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-51 при растяжении, сжатии и изгибе от ориентации армирующего наполнителя.

Полученные данные хорошо сочетаются с литературными источниками (рис. 37) [67,73,74].

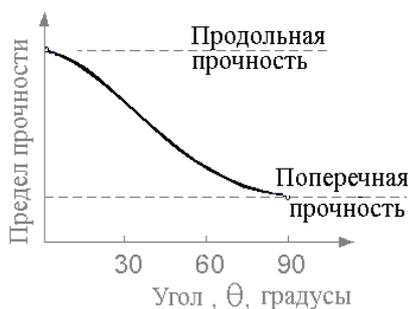


Рис. 37 – Зависимость прочности при растяжении ПКМ от угла армирования

Как уже было упомянуто в разд. 4, для создания эффекта обоймы в арочной трубобетонной конструкции, углепластик для изготовления арочной оболочки должен иметь модуль упругости при растяжении не ниже 40 ГПа, а прочность при растяжении не ниже 500 МПа. Исходя из выявленной на рис. 42 зависимости, для достижения требуемых прочностных характеристик ПКМ необходимо обеспечить структуру армирования углепластика менее 35-40 град.

5.4. Влияния факторов внешней среды на физико-механические характеристики углепластика

Климатические факторы оказывают на рабочие характеристики материалов значительное влияние, порой сопоставимое с воздействием факторов эксплуатации [75-80]. Под влиянием климатических факторов в ПКМ протекают процессы сорбции и десорбции влаги, релаксация внутренних напряжений за счет влияния температуры и пластифицирующего воздействия влаги, образование и разрыв межмолекулярных и химических связей. При этом изменения могут быть как обратимыми, так и необратимыми [77].

Согласно ГОСТ 26883-86 внешний воздействующий фактор (ВВФ) – явление, процесс или среда, внешние по отношению к изделию или его составным частям, которые вызывают или могут вызывать ограничение или потерю работоспособного состояния изделия в процессе эксплуатации.

ВВФ оказывают существенное влияние на ПКМ, приводя к локальным перегревам и созданию температурных градиентов по объёму, термической деструкции, фотохимической и термоокислительной деструкции под действием солнечного излучения, эрозии под воздействием пыли, песка, ветра, выпадающих осадков и т. д. Наиболее

ощутимым фактором, оказывающим влияние на свойства ПКМ, является сорбируемая влага. Более 60% отказа техники происходит по причине воздействия температуры и влажности [81].

Влияние влаги на ПКМ может проявляться в виде его набухания вследствие проникновения влаги в материал по границе раздела фаз. Набухание материала приводит к образованию дополнительных напряжений из-за неравномерности распределения влаги по объёму материала, что в свою очередь приводит к изменению геометрических размеров конструкции и образованию дефектов в виде трещин и расслоений. Влага также приводит к снижению механических характеристик и температуры стеклования ПКМ за счёт пластифицирующего действия [82-87].

Ещё одним негативным фактором, влияющим на свойства ПКМ, является солнечная радиация, особенно ультрафиолетовая (УФ) составляющая спектра, приводящая к фотодеструкции поверхности материала, образованию напряжений вследствие значительного перегрева поверхности образцов ПКМ (для углепластиков разница температур между теневой и солнечной стороной достигает 50 °С), трещин и разрушению поверхности. Вследствие этого происходит оголение поверхностных слоёв наполнителя, которые не смогут воспринимать нагрузку, действующую на материал, и как следствие уменьшение несущей способности самой конструкции [81].

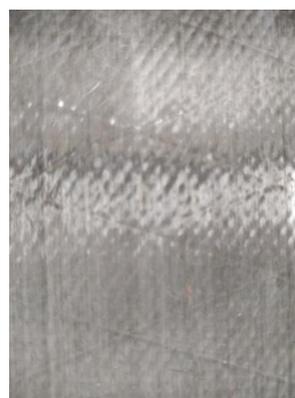
Помимо деструктивных процессов, в ПКМ могут протекать процессы структурирования полимерной матрицы. С повышением температуры увеличивается движение сегментов макромолекулы, что приводит к образованию новых связей и релаксации внутренних напряжений.

Оценка влияния климатических факторов на материалы производилась путём сравнения исходных значений физико-механических характеристик, полученных до экспозиции, со значениями, полученными после проведения экспозиции.

Внешний осмотр образцов ПКМ в виде плит после экспозиции показал различное состояние лицевой и тыльной поверхностей. Лицевой стороной считалась сторона, обращенная к солнцу при экспонировании на атмосферном стенде. Лицевая поверхность на всех плитах подвержена изменениям гораздо сильнее, чем тыльная (теневая) сторона. На лицевой стороне в большей степени наблюдается как деградация полимерной матрицы, так и эрозионные повреждения как жгутов, так и связующего, как у плит, находящихся на экспозиции на атмосферных стендах в Москве, так и в Геленджике. Внешний вид плит ПКМ после экспозиции представлен на рисунке 38.



а



б

Рис.38 – Внешний вид плит ПКМ после экспозиции в ГЦКИ в течение 5 лет: а – ВКУ-51 (тенивая сторона), б – ВКУ-51 (лицевая сторона).

Изменения поверхности, наблюдаемые при длительной экспозиции в естественных условиях различных климатических зон, являются типичными для ПКМ. В реальных условиях эксплуатации такие явления как эрозионные поражения полимерной матрицы и ее унос, оголение и разрушение армирующих волокон отсутствуют, благодаря лакокрасочным покрытиям, обеспечивающим защиту поверхности элементов конструкций от воздействия внешних факторов [80, 88,89].

В таблице 37 приведены упруго-прочностные свойства углепластика ВКУ-51 в процессе испытаний при 20 °С после длительной экспозиции в различных климатических зонах [90].

Таблица 37 Упруго-прочностные свойства углепластика ВКУ-51 при 20 °С после экспозиции в МЦКИ (М) и ГЦКИ (Г)

Наименование характеристики, НД	Исходное значение	Экспозиция на открытом стенде					
		1 год		3 года		5 лет	
		М	Г	М	Г	М	Г
Предел прочности при растяжении, σ_B , МПа ГОСТ 25.601-83	<u>610-830</u> 729	<u>790-910</u> 831	<u>662-912</u> 789	<u>610-770</u> 664	<u>610-840</u> 718	<u>640-740</u> 674	<u>600-900</u> 724
Модуль упругости при растяжении, Е, ГПа ГОСТ 25.601-83	<u>59-62</u> 61	<u>57-62</u> 59	<u>57-60</u> 59	<u>58-66</u> 62	<u>58-72</u> 63	<u>66-73</u> 69	<u>61-69</u> 66
Предел прочности при поперечном изгибе, σ_{II}^B , МПа, ГОСТ 25.604-82	<u>540-730</u> 663	<u>670-780</u> 725	<u>680-830</u> 768	<u>530-850</u> 658	<u>630-760</u> 680	<u>580-640</u> 606	<u>590-660</u> 632

Модуль упругости при поперечном изгибе, $E_{п}^I$, ГПа, ГОСТ 25.604-82	$\frac{57-67}{63}$	$\frac{60-67}{63}$	$\frac{54-64}{60}$	$\frac{62-70}{65}$	$\frac{55-60}{57}$	$\frac{47-54}{52}$	$\frac{44-52}{48}$
---	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Из данных, приведённых в таблице 38, видно, что экспозиция в течение 5 лет на климатических станциях в г. Москва и г. Геленджик не оказала значительного влияния на упруго-прочностные свойства углепластика ВКУ-51. На рисунке 39 представлены диаграммы изменения упруго-прочностных характеристик углепластика ВКУ-51 после экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ. После экспозиции в течение 5 лет наблюдается сохранение значений прочности при растяжении и изгибе на уровне 100 %, а значения модуля упругости при тех же видах испытаний имеют тенденцию к незначительному изменению. Так, увеличение модуля упругости при растяжении в течение 5 лет наблюдается на уровне 13 % при экспозиции в МЦКИ и 8% при экспозиции в ГЦКИ (рис. 45 в). Модуль упругости при изгибе при экспозиции наоборот уменьшился и сохранение свойств отмечено на уровне 83% в МЦКИ и 76% в ГЦКИ (рис. 45 г). Также следует отметить, что изменение прочностных характеристик в процессе экспозиции углепластика имеет нелинейный характер (рис. 45 а, б). При обоих видах испытания можно наблюдать увеличение прочности после 1 года экспозиции с последующим возвратом к исходным значениям после 3 лет экспозиции и незначительным падением после 5 лет экспозиции. Это может быть объяснено процессами доотверждения полимерной матрицы в ходе проведения экспозиции.

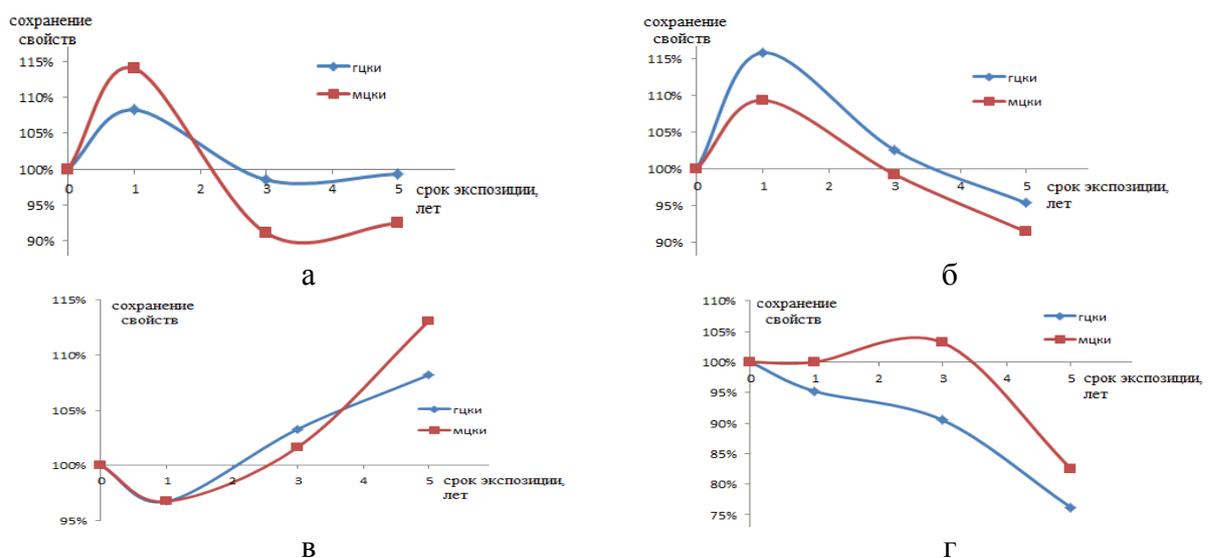


Рис. 39 – Диаграммы изменения упруго-прочностных характеристик углепластика ВКУ-51 после экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ в течение 1 года, 3 и 5 лет: а – прочность при растяжении, б – прочность при изгибе, в – модуль упругости при растяжении, г - модуль упругости при изгибе.

Представленные данные в таблице 38 и на рис. 45 свидетельствуют о том, что углепластик марки ВКУ-51 слабо подвержен влиянию факторов внешней воздействующей среды. В таблице 38 приведены физические свойства углепластика ВКУ-51 после длительной экспозиции в различных климатических зонах.

Таблица 38 Физические свойства углепластика ВКУ-51 после экспозиции в МЦКИ (М) и ГЦКИ (Г)

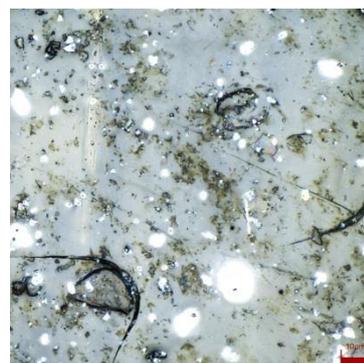
Наименование характеристики, НД	Температура испытания, °С	Исходное значение	Экспозиция на открытом стенде					
			1 год		3 года		5 лет	
			М	Г	М	Г	М	Г
Плотность, кг/см ³	20	1510	1480	1470	1484	1477	1458	1477
Температура стеклования материала, °С	-	104	115	113	110	102	110	107

Из данных, приведённых в таблице 39, можно отметить незначительное уменьшение плотности углепластика после экспозиции в течение 5 лет на 3% в Москве и на 2% в Геленджике и сохранение температуры стеклования углепластика на уровне исходных значений. Это может быть объяснено образованием микротрещин на поверхности ПКМ вследствие увеличения её хрупкости в процессе сшивки полимерной матрицы. Отмечается также сохранение температуры стеклования ПКМ на уровне исходных значений. Это свидетельствует о стойкости углепластика ВКУ-51 к воздействию ВВФ.

Проведено также исследование рельефа поверхности углепластика после 1 года, 3 и 5 лет экспозиции при помощи конфокального сканирующего лазерного микроскопа Olympus Lext OLS5000. Оценку рельефа поверхности производили как с лицевой, так и с теневой стороны при выдержке образцов. Результаты исследования представлены на рис. 40-43.



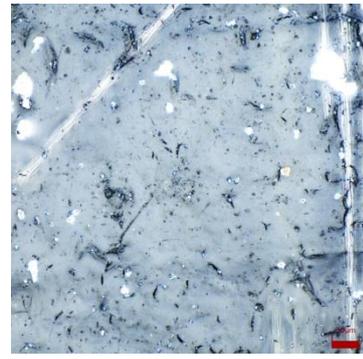
а



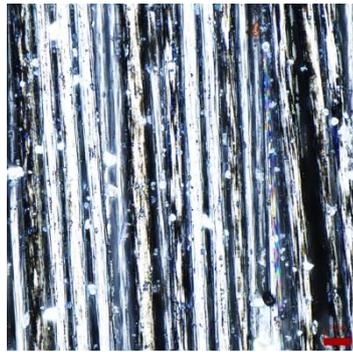
б



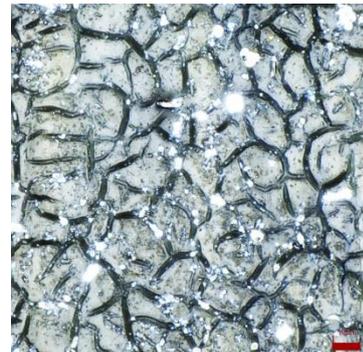
В



Г

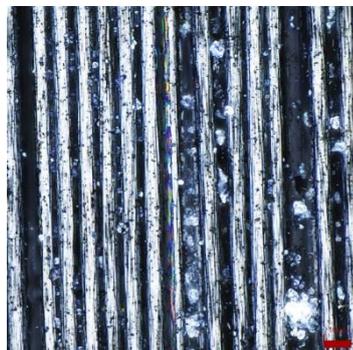


Д



е

Рисунок 40 – Микрофотографии образцов поверхности углепластика после 1 года экспонирования в ГЦКИ с лицевой (а, в, д) и теневой (б, г, е) сторон (а, б), 3 лет (в, г) и 5 лет (д, е).



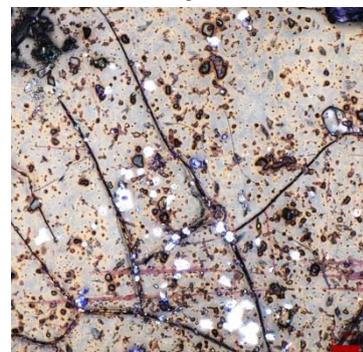
а



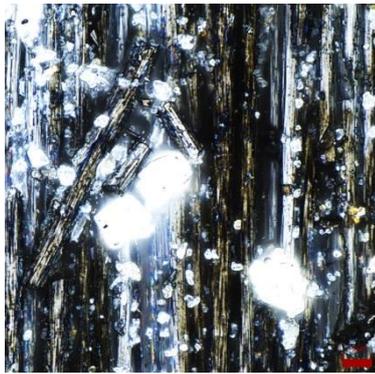
б



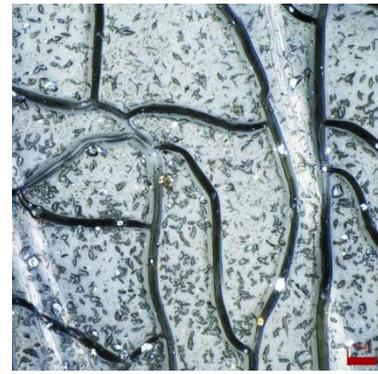
В



Г



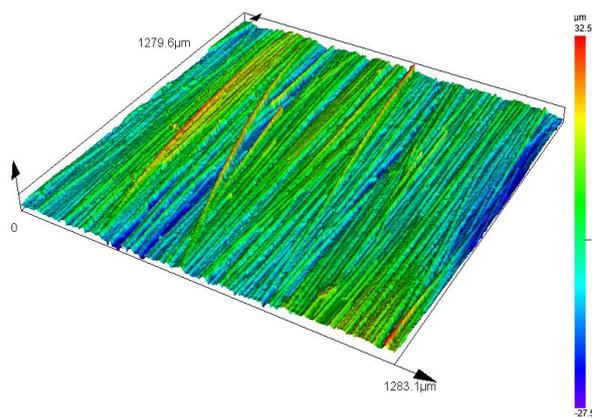
д



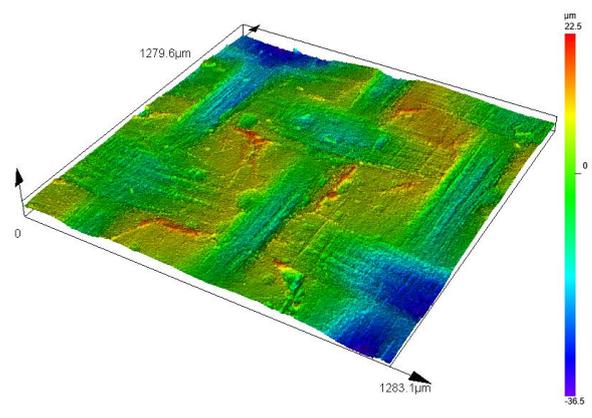
е

Рисунок 41 – Микрофотографии образцов поверхности углепластика после экспонирования в Москве в течение 1 года с лицевой (а, в, д) и теневой (б, г, е) сторон (а, б), 3 лет (в, г) и 5 лет (д, е).

На представленных на рис. 40 и 41 микрофотографиях можно наблюдать постепенную деградацию поверхности теневой стороны образца со временем экспозиции (увеличение количества и глубины трещин на поверхности ПКМ). Причем деградация поверхности образцов, выставленных на экспонирование в Москве, происходит быстрее. Это также подтверждается и топографическими моделями поверхности, представленными на рис. 42 и 43. Можно наблюдать увеличение амплитуды между минимальной и максимальной точками поверхности на топографических моделях с возрастанием срока экспонирования (табл.41).



а



б

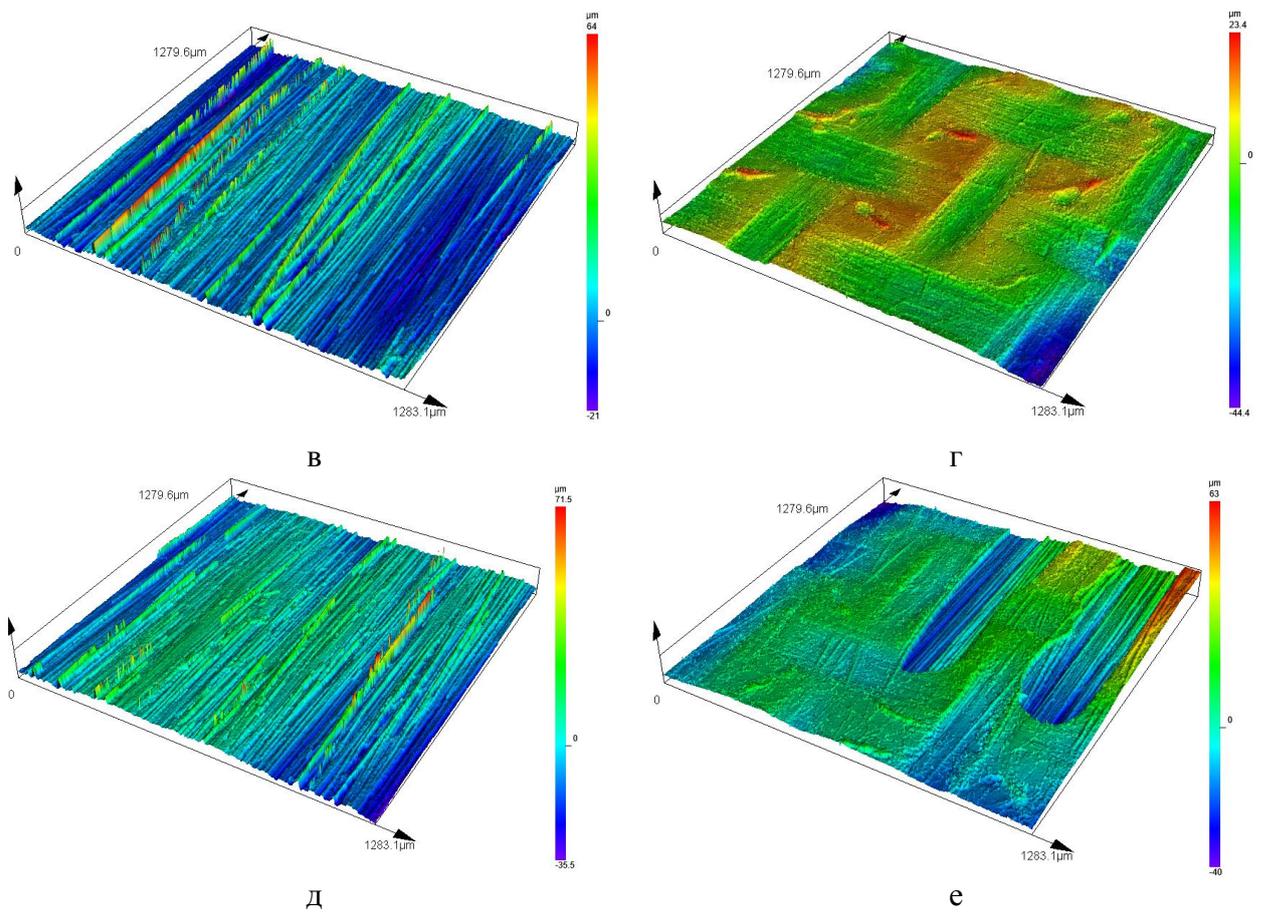
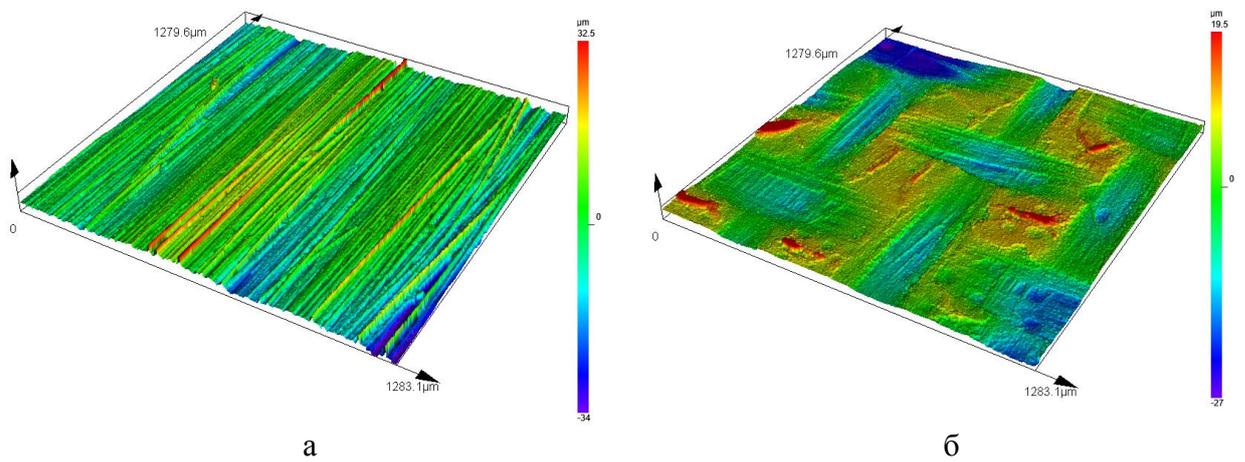


Рисунок 42 – Топографическая модель поверхности образцов углепластика после экспонирования в Москве в течение 1 года с лицевой (а, в, д) и теневой (б, г, е) сторон (а, б), 3 лет (в, г) и 5 лет (д, е).



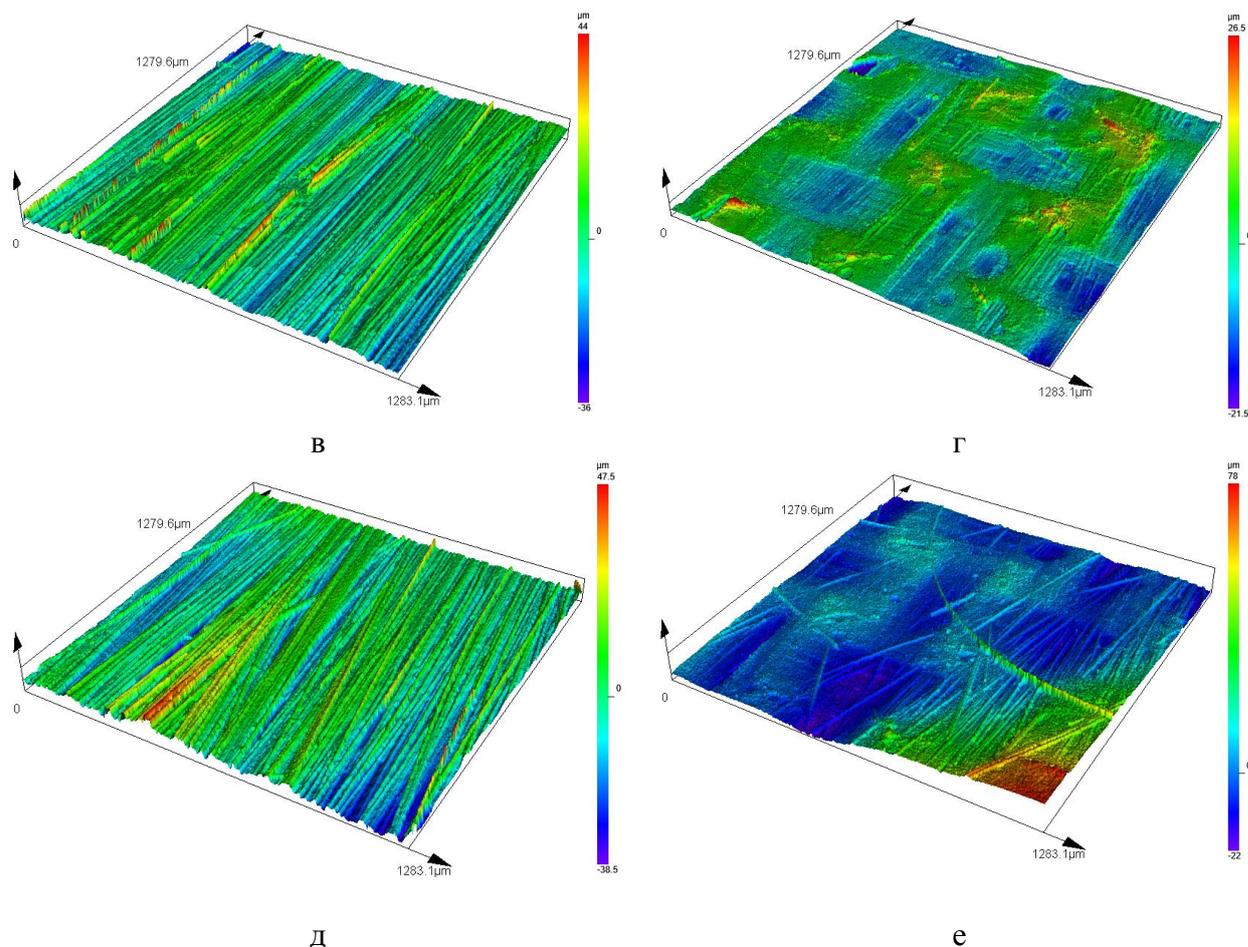


Рисунок 43 – Топографическая модель поверхности образцов углепластика после экспонирования в ГЦКИ в течение 1 года с лицевой (а, в, д) и теневой (б, г, е) сторон (а, б), 3 лет (в, г) и 5 лет (д, е).

Деградация лицевой поверхности образцов наблюдается уже после 1 года экспозиции и проявляется наиболее отчетливо по сравнению с теневой стороной, о чем свидетельствуют микрофотографии и топографическая модель поверхности образцов углепластика. Можно наблюдать оголение поверхности волокон на лицевой стороне образца уже после 1 года экспозиции, в то время как на теневой стороне целостность поверхностного слоя матрицы сохраняется и после 5 лет экспонирования. Кроме того, отмечено возрастание амплитуды между минимальной и максимальной точками поверхности на топографических моделях с увеличением срока экспонирования (табл.39).

Таблица 39 – Зависимость высоты поверхности на топографических моделях от срока проведения экспонирования образцов углепластика (площадь поля зрения 1280×1280 мкм)

Место экспонирования	Продолжительность экспонирования, годы	Сторона	Максимальная высота поверхности S_z , мкм
МЦКИ	1	Лицевая	60
		Тыльная	59
	3	Лицевая	85
		Тыльная	67,8
	5	Лицевая	107
		Тыльная	103
ГЦКИ	1	Лицевая	66,5
		Тыльная	46,5
	3	Лицевая	80
		Тыльная	48
	5	Лицевая	86
		Тыльная	100

Сопоставляя полученные значения физико-механических характеристик образцов углепластика после экспозиции в течение 1, 3 и 5 лет в МЦКИ и ГЦКИ с микрофотографиями и топографическими моделями поверхности, можно сделать следующие выводы:

1. В исследуемых образцах ПКМ одновременно происходят процессы доотверждения полимерной матрицы вследствие нагрева ПКМ и деградации поверхности ПКМ вследствие воздействия ультрафиолетового излучения и эрозии мелкими частицами. Причем эти процессы происходят с разной скоростью. Скорость процессов доотверждения полимерной матрицы максимальна в течение первого года экспозиции. Это объясняет улучшение упруго-прочностных характеристик на 10-15% после 1 года экспозиции. При дальнейшем экспонировании скорость процессов доотверждения полимерной матрицы снижается, а деградация поверхности ПКМ продолжается. Этим, вероятнее, вызвано практически линейное уменьшение упруго-прочностных характеристик после 3 и 5 лет экспозиции.

2. Деградация лицевой поверхности образцов при экспонировании в обеих климатических зонах практически одинакова (разница амплитуд между минимальной и максимальной точками поверхности на топографических моделях минимальна). Заметно оголение волокон уже после 1 года экспозиции. Деградация теневой поверхности образцов, экспонированных в МЦКИ, происходит быстрее, чем деградация поверхности образцов экспонированных в ГЦКИ (разница амплитуд составляет 26% после 1 года и 41%

после 3 лет экспонирования). С целью минимизации влияния негативных факторов внешней среды, внешнюю поверхность строительных конструкций из углепластика необходимо обработать системой защиты на основе лакокрасочного покрытия.

3. Резкое увеличение трещин на теневой поверхности образца наблюдается после 5 лет экспонирования. Это может быть объяснено образованием зародышей кристаллов в полимерной матрице материала. Этим, вероятнее, вызвано уменьшение значений упруго-прочностных характеристик ПКМ после 5 лет экспонирования как у образцов после экспозиции в МЦКИ, так и у образцов после экспозиции в ГЦКИ.

4. После 5 лет экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ сохранение физико-механических характеристик ПКМ наблюдается на уровне 90% (за исключением модуля упругости при изгибе, сохранение которого составило 76%). С учётом того, что значения характеристик, полученных после экспозиции, превышают минимальные значения образцов углепластика, не выставляемых на экспозицию, можно утверждать, что ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего стойки к влиянию факторов внешней среды.

Глава 6. Технология изготовления крупногабаритных арочных конструкций из углепластика и оценка их работоспособности

Технология изготовления крупногабаритных арочных углепластиковых конструкций состоит из следующих стадий [91], изображенных на рис. 44:

1. Изготовление преформы из углеродного волокна;
2. Подготовка преформы к изготовлению пакета заготовки;
3. Изготовление пакета-заготовки;
4. Пропитка арочного элемента связующим и его термообработка.



а



б



в



г

Рисунок 44 - Стадии изготовления полого арочного элемента из ПКМ:

а - подготовка преформы к изготовлению пакета заготовки; б - изготовление пакета-заготовки; в - пропитка арочного элемента связующим; г - термообработка арочного элемента

6.1. Изготовление преформы из углеродного волокна

На место изготовления арочных элементов доставляют преформы из углеродных волокон необходимой длины в свернутом в рулон виде для изготовления полых заготовок, технология изготовления которых следующая:

- На заполненную газом (например, воздухом) удлинённую надувную форму-оснастку (цилиндрическую эластичную оболочку из полиуретана с газонепроницаемым слоем с внутренней стороны) укладывали антиадгезионный воздухонепроницаемый слой, который может быть изготовлен, например, из полиэтилена, полиамида, полипропилена, фторопласта.

- На поверхность антиадгезионного воздухонепроницаемого слоя наносили слой распределительной сетки и наплетали преформу необходимой толщины (количество наплетенных слоев) и длины из углеродных жгутов. Распределительная сетка должна быть длиннее преформы с каждой из сторон.

- Подготовку оснастки к транспортировке осуществляли, сдувая её и сворачивая в рулон таким образом, чтобы избежать перекосов, существенного изменения угла армирования, изломов и перегибов углеродных жгутов. В собранном виде такую заготовку легко хранить и удобно транспортировать к месту строительства моста, на котором изготавливают арочные элементы.

6.2. Подготовка преформы к изготовлению пакета-заготовки

Непосредственно на месте изготовления арки заготовку разворачивали и заполняли газом (воздухом) до давления 1,175-1,225 атм. При недостаточном давлении (менее 1,175 атм) удлинённая надувная оснастка после пропитки преформы связующим оседет под массой пропитанной преформы и не будет держать ровную цилиндрическую форму. В изделии после этого образуются вмятины, а диаметр по всей длине изделия оказывается неравномерным. Контроль геометрии производили визуально. Если оснастку перекачать (давление свыше 1,225 атм), то в процессе отверждения, протекающего с выделением тепла, газ внутри надувной формы расширится и её целостность может быть нарушена.

При изготовлении полых конструктивных элементов из композиционного материала используемое в составе ПКМ эпоксивинилэфирное связующее ВСВ-43 сильно нагревается при полимеризации вследствие экзотермического эффекта. Тепловое воздействие может вызвать нарушение герметичности удлинённой надувной формы. Для предотвращения этого перед отверждением заготовки производилась замена удлинённой надувной формы на аналогичную по размерам с нанесённым на её поверхность термоизоляционным слоем, представляющим собой слой вспененного термопласта (пенополиуретана или

пенополиэтилена) с нанесенным на его внешнюю поверхность слоем алюминиевой фольги. Это также позволяет кроме предотвращения перегрева надувной формы сохранять высокую температуру в области отверждения преформы, ускоряя процесс отверждения за счет экранирующего эффекта алюминиевой фольги.

Изготовление полых конструктивных элементов проводилось следующим образом. На оснастку, заполненную газом (воздухом) до давления 1 атм., аналогичную по размерам той, на которую наплетена преформа, скотчем прикрепляли теплоизоляционный слой со слоем алюминиевой фольги снаружи. Толщина слоя вспененного полиэтилена составляла 3 мм, толщина фольги 30 мкм. Оснастку с теплоизоляционным слоем сдували. Далее концы оболочек (с наплетённой преформой и с теплоизоляционным слоем) соединяли при помощи скотча. Вручную или зажимами фиксировали антиадгезионный воздухонепроницаемый слой с наплетенной преформой и вытягивали из-под них надувную форму за свободный конец, при этом внутри преформы происходила замена удлиненной надувной формы на аналогичную с теплоизоляционным слоем.

Теплоизоляционный слой помещали в заготовку непосредственно перед пропиткой армирующего наполнителя связующим, поскольку заготовка с термоизоляционным слоем представляет собой толстую, плохо гнущуюся конструкцию, которую сложно транспортировать без нарушения целостности теплоизоляционного слоя.

В случае необходимости для компенсации напряжений, действующих на полую конструкцию при изменении нагрузок, наплетенную преформу можно усилить выкладыванием на неё дополнительных слоёв армирующего наполнителя различной структуры (жгуты, ткани и т.п.). Для фиксации слоев друг относительно друга поверхность преформы и каждый последующий слой армирующего наполнителя, помещаемый на преформу, целесообразно обрабатывать 3-10 процентным раствором связующего ВСВ-43. В качестве растворителя использовали ацетон (ГОСТ 2768) или диметилформамид (ГОСТ 20289). Обработку проводили посредством распыления раствора связующего из пульверизатора. При обработке на поверхности наполнителя образуется тонкая пленка связующего, обеспечивающая плотное прилегание слоев друг к другу и предотвращающая их смещение вследствие улучшения адгезии слоев ПКМ. Кроме этого, при использовании подслоя фиксируется сама структура наполнителя, предотвращается смещение и искривление нитей как при сборке преформы, так и при последующей пропитке, что особенно важно для однонаправленных и разреженных структур, а также плетеных рукавов с заданным углом переплетения.

Заготовка для изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала изображена на рисунке 45 и состоит из следующих элементов:

- 1 – удлинённая надувная форма,
- 2 – теплоизоляционный слой,
- 3 – антиадгезионный воздухонепроницаемый слой,
- 4 – слои распределительной сетки,
- 5 – слой разделительной ткани,
- 6 – слой армирующего наполнителя (преформа),
- 7 – воздухонепроницаемый слой.

Предложенный способ осуществляли следующим образом.

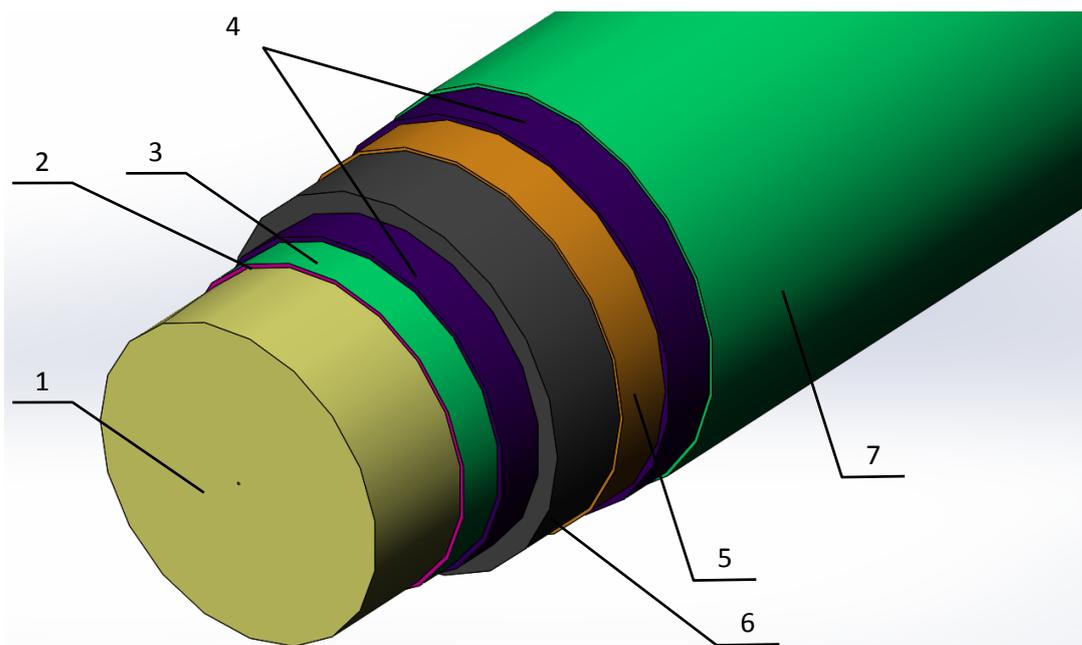


Рисунок 45 – Технологическое расположение слоёв при изготовлении арочного элемента из углепластика ВКУ-51

После окончательного набора преформы оснастку с двух сторон по краям изделия от концов между преформой и антиадгезионным воздухонепроницаемым слоем помещали металлическое кольцо, а сверху преформы накладывали хомут и зажимали его с помощью болтов с усилием, достаточным для предотвращения смещения хомута относительно оснастки. Таким образом, армирующий наполнитель фиксировали в заготовке. Затем оснастку надували до избыточного давления 1 атм. и размещали заготовку на заранее подготовленную формообразующую оснастку, представляющую собой деревянный стапель с выставленной необходимой геометрией арочного элемента для придания изделию дугообразной (арочной) формы заданного контура.

К металлическим кольцам с внутренней стороны прикрепляли тросы и растягивали слои с усилием до 4-х тонн с помощью двух ручных лебедок. В процессе растяжки волокна углеродного наполнителя (преформы) вытягиваются, выравниваются,

устраняются заломы и складки на преформе, образованные при изгибании заготовки на стапеле для придания дугообразной формы. За счет фиксации преформы металлическими кольцами и стяжками все слои наполнителя в преформе вытягиваются и равномерно распрямляются. После этого давление в оснастке поднимали до величины 1,175-1,225 атм. для придания геометрии арочного элемента круглого сечения.

Затем на расстоянии 7-10 см от металлических колец с внутренней стороны преформы устанавливали пластиковые зажимные хомуты, которые выполняли ту же функцию, что и металлические. После этого снимали растягивающие тросы и металлические кольца. Таким образом производили замену металлических хомутов на пластиковые с целью минимизации рисков нарушения целостности вакуумного мешка при формовании.

Недостаточная степень натяжения отдельных волокон в преформе может стать причиной образования продольных и поперечных складок на поверхности изготовленного арочного элемента и снизить прочность конструкции, поскольку такие складки являются концентратором напряжения [92].

6.3. Изготовление пакета-заготовки

После достижения равномерного натяжения волокон преформы производилась сборка пакета-заготовки. Для этого преформа оборачивалась разделительной тканью для облегчения снятия вспомогательных слоев с готового арочного элемента после завершения процесса формообразования, а также распределительной сеткой для обеспечения равномерности пропитки углеродной преформы связующим в процессе инфузии. Распределительная сетка с внешней стороны должна соприкасаться с припуском распределительной сетки с внутренней стороны для обеспечения возможности прохождения связующего с внутренней стороны углеродной преформы. Фиксация жертвенной ткани и распределительной сетки производилась скотчем. На поверхности распределительной сетки по всей длине арочного элемента размещалась распределительная лента в верхней части преформы для ускорения процесса её пропитки, на которую устанавливались штуцеры для подачи связующего. Аналогичные штуцеры устанавливались и на места установления вакуума. Количество штуцеров (точек подачи связующего) определялось с помощью математического моделирования процесса вакуумной инфузии в программе конечно-элементного моделирования PAM-RTM по методике, предложенной в работе [93,94].

Для этого, в программе Solid Edge (Siemens PLM Software) была построена оболочечная CAD-модель цилиндрического полого образца длиной 12500 мм с диаметром 300 мм в соответствии с рисунком 46.

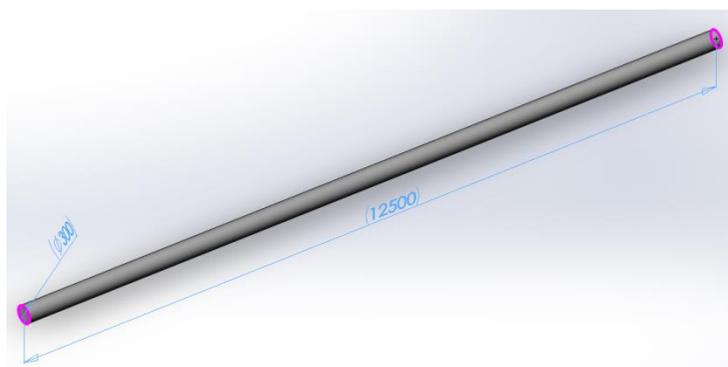


Рисунок 46 – CAD-модель образца

Моделирование в программе PAM-RTM осуществляется по методу конечных элементов и после импорта CAD-модели в программу Visual Mesh была построена конечно-элементная (FEM-модель) с размером ячейки 50 мм (рис. 47).

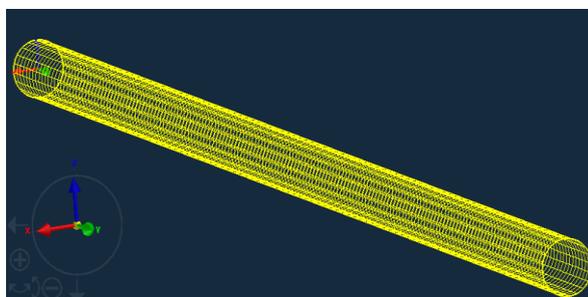


Рисунок 47 – Конечно-элементная модель образца

В качестве исходных данных были заданы вязкость связующего ВСВ-43 (0,5 - 1,5 Па·с) и проницаемость пакета армирующего наполнителя из плетеной многослойной преформы марки ТВТ (48К)-300-30 на основе углеродного жгута марки Panex 35, произведенной по ТУ 1916-069-616645306-2015 с учетом фильтрационных особенностей распределительной сетки на его поверхности. Продолжительность пропитки с учетом жизнеспособности связующего ВСВ-43 составила 2 часа.

Далее для проведения расчета были заданы граничные условия - расположение зон подачи связующего с использованием распределительной ленты и точек отвода в ловушку связующего, установленную для предохранения попадания излишков связующего в процессе инфузии в вакуумный насос. В соответствии с предложенной схемой, связующее подается по торцам и сверху на всем протяжении образца, как показано на рисунке 48. Отвод связующего осуществляется в нижней части посредством трех равноудаленных портов с диаметром выходного отверстия 10 мм.

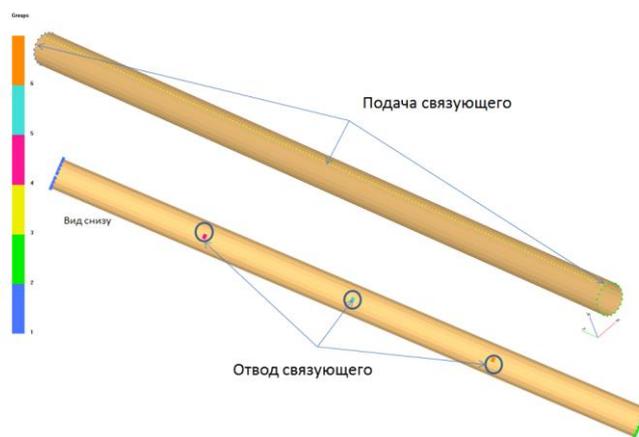


Рисунок 48 – Схема расположения зон инъекции связующего

Моделирование процесса вакуумной инфузии в программе PAM-RTM проводилось в соответствии с законом Дарси, определяющим расход однородной жидкости через пористую среду при ламинарном режиме потока. Основой для выполнения закона Дарси является закон сохранения масс с учетом несжимаемости жидкости. Параметрами, влияющими на процесс пропитки, являются проницаемость наполнителя, вязкость связующего, градиент давления. Чем больше проницаемость наполнителя и скорость подачи связующего, тем быстрее пройдет полная пропитка армирующего материала. Обратное влияние на процесс оказывает вязкость связующего.

По результатам моделирования было определено изменение положения фронта связующего во времени по предложенной схеме инъекции в соответствии с рисунком 49.

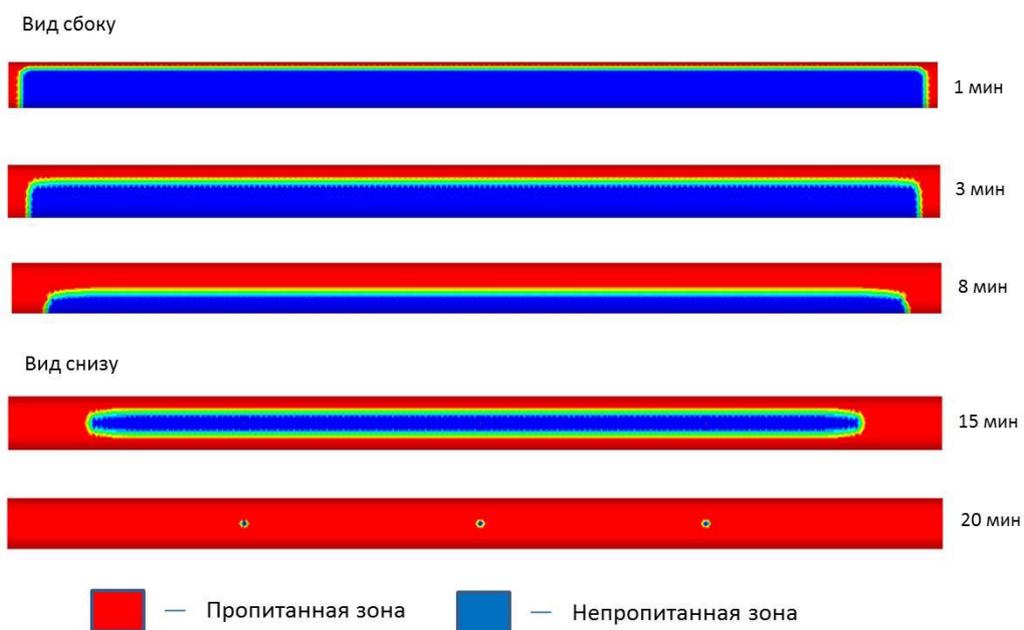


Рисунок 49 – Положение фронта связующего при пропитке

По результатам моделирования установлено, что продолжительность распределения связующего по всей поверхности образца при рядной схеме расположения 4х точек подачи связующего на распределительной ленте на одинаковом расстоянии друг от друга и трех точек подачи вакуума, расположенных равноудаленно на диаметрально противоположной стороне арочного элемента («в шахматном порядке»), составила 20 минут, что значительно меньше жизнеспособности связующего ВСВ-43.

Поскольку скорость прохождения связующего по распределительной сетке значительно превышает скорость пропитки преформы по её толщине, для минимизации потерь связующего требовалось обеспечить более медленное прохождение фронта связующего к точкам подачи вакуума в непосредственной близости от них. Для этого, а также для устранения отпечатка штуцера (дефекта) на поверхности готового арочного элемента между разделительной тканью и штуцером размещался дренажный слой из нетканого материала толщиной 1 см. Таким образом, в процессе пропитки фронт связующего за 20 минут охватывал всю поверхность распределительной сетки, после чего начиналась пропитка слоёв преформы по её толщине.

Распределительная лента подачи связующего должна располагаться по всей длине арочного элемента, а на концах изделия оборачиваться по её окружности. Таким образом, фронт распространения связующего в процессе пропитки распределяется не по отдельным областям, а охватывает всю длину арочного элемента и распределяется по длине и окружности изделия равномерно. Наличие слоя распределительной сетки с внутренней стороны армирующего наполнителя обеспечивает равномерное распределение связующего по всей площади арочного элемента не только с внешней, но и с внутренней стороны. Использование жертвенной ткани, впитывающей излишки связующего, позволяет избежать образования капель и подтеков связующего на цилиндрической поверхности изделия и, соответственно, дополнительно снизить количество дефектов на его поверхности.

Заключительным этапом сборки пакета-заготовки является обертывание заготовки вакуумной пленкой и фиксация её при помощи герметизирующей ленты для создания герметичности пакета-заготовки.

Собрав таким образом вакуумный мешок для инфузионной пропитки, проверяли систему на герметичность. Значение вакуума должно составлять не менее 0,975 МПа. Падение вакуума составляло не более 0,1 МПа за 10 мин.

6.4. Пропитка арочного элемента и его термообработка

После сборки пакета-заготовки и проверки его на герметичность производили процесс пропитки связующим. Процесс пропитки заканчивался после полного расхода связующего, после чего вакуумную систему отключали и оставляли пропитанное изделие в комнатных условиях для полного отверждения. Количество связующего, необходимого для пропитки преформы, подготавливали с небольшим запасом, исходя из соотношения 1:1 к массе преформы, учитывая излишки связующего, оставшиеся в шлангах подачи связующего, отвода вакуума и ловушке.

В случае изготовления полого конструктивного элемента в полевых условиях при температурах воздуха ниже 15°C процесс отверждения связующего не проходит из-за низких температур. В этом случае для его инициации перед пропиткой армирующего наполнителя связующим заготовку и связующее (без совмещения его компонентов) отправляли в помещение с температурой воздуха не ниже +20 °C и выдерживали в таких условиях не менее 4 часов.

В случае, если указанную температуру не представлялось возможным поддерживать до и во время пропитки связующим слоя армирующего наполнителя, для достижения равенства температур связующего и армирующего наполнителя связующее до пропитки подогревали до температуры 20-25°C, а заготовку с гибким воздухонепроницаемым слоем помещали в перфорированный рукав, в который с одного или с двух концов производили наддув тёплым воздухом для поддержания температуры 20-40°C внутри рукава (например, при помощи тепловой пушки). Помещение заготовки в гофрированный рукав с тёплым воздухом дополнительно ускоряло процесс полного отверждения приблизительно в 2,5-2 раза (с 10-12 до 4-6 ч). После пропитки слоя армирующего наполнителя связующим из арочного элемента извлекали надувную форму, для чего её сначала сдували, а затем вынимали из отвержденного изделия. После этого производили термообработку арочного элемента. Для этого внутрь арочного элемента с одной из сторон производили наддув горячим воздухом с температурой 80-90°C для наиболее полного отверждения связующего в композиционном материале.

После завершения процесса формообразования связующего, с арочного элемента удаляли вспомогательные слои – воздухонепроницаемый слой (вакуумный мешок), распределительную сетку и распределительную ленту подачи связующего, разделительную ткань. Также сдували и удаляли формообразующую оснастку, термоизоляционный и антиадгезионный воздухонепроницаемый слои, а также внутренний слой распределительной сетки.

После этого арочный элемент отверждали при температуре 80–90 °С в течение 4 часов, используя для этого тепловую пушку. Для этого раструб воздуховода тепловой пушки направляли непосредственно внутрь арочного элемента, заслоняя противоположный конец арочного элемента металлической заглушкой. Контроль температуры арочного элемента осуществляли при помощи металлических термопар, расположенных по всей длине арочного элемента.

У готового изделия - полого арочного элемента отрезали (выравнивали) края до заданного размера и проводили оценку качества, а именно:

- проверяли соответствие полученных геометрических размеров заданным (хорду, длину, внутренний диаметр, толщину стенки изделия);
- определяли количество дефектов в объеме изделия акустическим импедансным методом дефектоскопом ДАМИ-С09 с разрешающей способностью 5 мм.

После выравнивания конструктивного элемента на срезанных с краёв образцах углепластика определяли следующие физические свойства:

- массовую долю полимерной матрицы (выжиганием связующего из образца углепластика с последующим взвешиванием остатка) по ГОСТ 56682–2015, которая составила 42%;
- плотность углепластика по ГОСТ 15139–69, которая составила 1,46 г/см³;
- температуру стеклования (СТО 1-595-36-464), которая составила 100 °С.

В завершение для придания более эстетического вида арочному элементу кистью производилось нанесение глянцевого праймера битумного марки «Технониколь» в 2 слоя.

6.5. Исследование работоспособности арочного элемента из углепластика с бетонным сердечником

Исследование прочности арочных элементов из углепластика с бетонным сердечником происходило в несколько этапов. На первом этапе было исследовано влияние угла армирования арочной оболочки из углепластика на прочность арочной конструкции. Для этого были изготовлены образцы арочных элементов толщиной 3 мм, внутренним диаметром 300 мм, длиной 8 м и стрелой подъёма 1,6 м с двумя типами укладки армирующего наполнителя – 30° и 40°.

В работе [92] установлено, что угол армирования меньше 30° приводит к получению низкой величины механических свойств в радиальном направлении, что затрудняет бетонирование и может привести к преждевременной потере несущей способности под нагрузкой.

Разная величина угла плетения была выбрана в том числе и с целью практической проверки предположения о большей несущей способности конструкции при меньшем угле плетения в продольном направлении. Однако, с уменьшением угла армирования вклад эффекта пространственно-напряженного состояния в изгибаемых трубобетонных конструкциях также уменьшается. Одновременно с этим уменьшение угла армирования повышает продольную изгибную жесткость (в противоречие подходу исследователей из института штата Мэн, сделавших ставку на большую радиальную жесткость [95-96]).

Для проведения испытаний изготовленные конструкции были заполнены тяжелым бетоном марки В40. Заполнение арочных оболочек производилось при помощи бетононасоса через отверстие диаметром 15 см, вырезанное в верхней центральной части оболочек. Концы оболочек были консольно закреплены в стальном упоре таким образом, чтобы обеспечивалась герметичность арочных элементов и предотвращалась возможность вытекания бетонной смеси из оболочки. Контроль качества арочных элементов, а также степени их заполнения бетоном исследовали акустическим импедансным методом НК дефектоскопом ДАМИ-С09 [97].

Нагружение образцов осуществлялось после 28 суток – периода окончательного набора прочности бетонной смеси при помощи испытательного оборудования ФГБОУ ВО МГСУ производства МТС мощностью 100,0 т на силовой раме CFM Schiller (рис. 50).

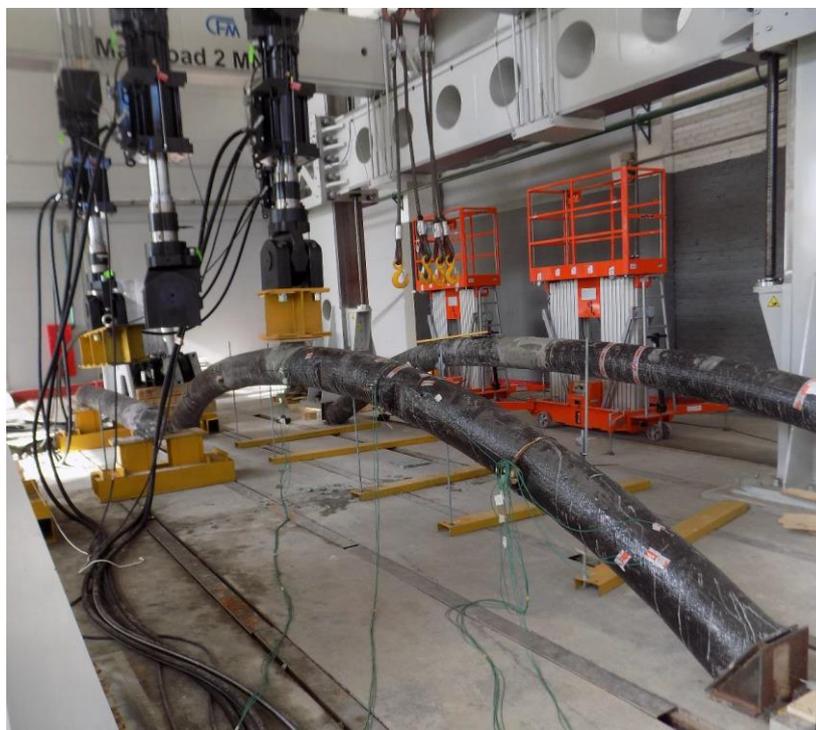


Рисунок 50 – Испытательное оборудование

Исследовалось влияние квазистатической нагрузки на образцы. Все измерения - показания на штоке гидроцилиндра и показания тензорезисторов – сводились в единую измерительную систему, позволяя получить единый массив данных испытаний. Кроме электронных измерений проводились также замеры прогибов в различных сечениях конструкций через каждые 3 мм перемещения штока гидроцилиндра. Перемещение при этом задавалось ступенями по 1,0 или 3,0 мм, максимальная скорость нагружения – 0,1 мм/с. Результаты исследований также опубликованы в работе [98].

Деформации композитной оболочки измерялись в 4-х точках по длине арки (середина пролета, четверть пролета – 2 шт., опорная зона). В каждой точке устанавливалось по четыре тензорезистора («розетки») – в продольном направлении оси образца (2 шт.), в поперечном и под соответствующим углом армирования. По окружности сечения розетки размещали в 3-х точках (верх, низ и середина окружности). В середине пролета, кроме того, устанавливали дополнительные тензорезисторы на уровне четверти высоты сечения (рис. 51,52).

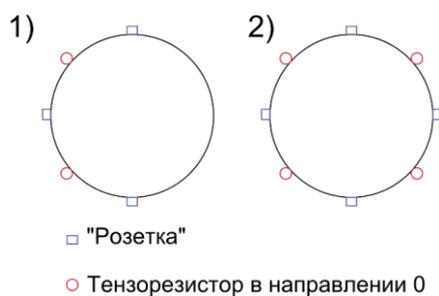


Рисунок 51 – Схема расположения тензорезисторов арочных образцов:

- 1) Приопорное сечение и сечение в четверти пролета
- 2) Сечение в середине пролета

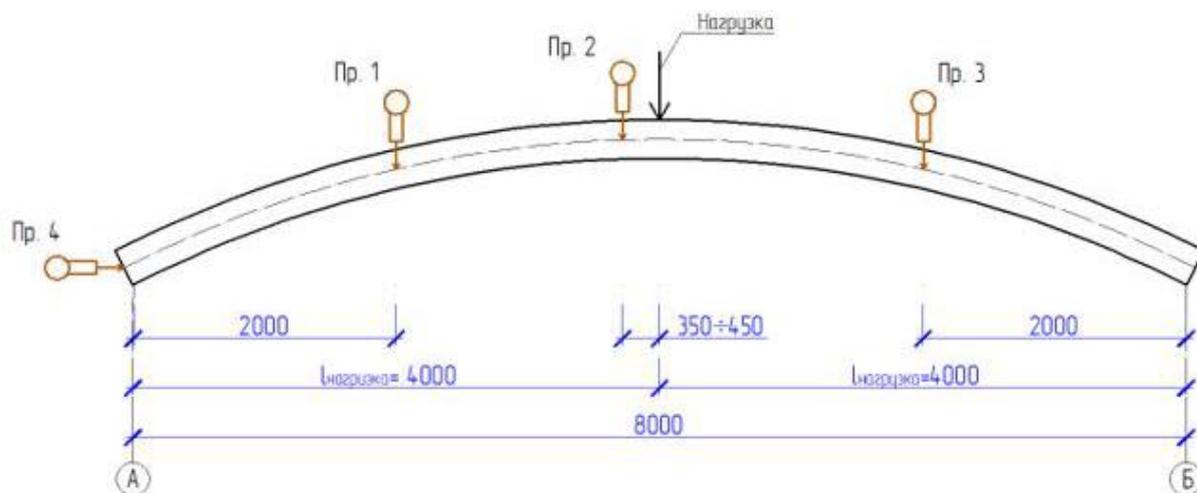


Рисунок 52– Схема расположения тензорезисторов при испытании арочных образцов

Результаты испытаний представлены в таблице 40.

Таблица 40. Результаты испытаний арочных конструктивных элементов из углепластика ВКУ-51

Номер образца	Угол плетения, град.	Несущая способность, т	Прогиб в середине пролета, мм
1	40	15,0	32,0
2	40	15,0	23,0
3	30	27,0	37,0
4	30	27,0	-

В результате проведения испытаний определено, что арочные элементы с более острым углом плетения в направлении вдоль оси образцов показали лучший результат. Дальнейшее исследование работоспособности арочного элемента из углепластика с бетонным сердечником проводилось на образцах с укладкой в 30°.

Арочный элемент был подвержен малоцикловым испытаниям на базе 10^4 циклов. Нагружение производилось в 3 этапа (рис. 53):

- 1 этап - производилось нагружение арочной конструкции со скоростью 0,2 мм/сек до среднего значения силы в ходе проведения предыдущего испытания (20 т);
- 2 этап - запуск динамического испытания с циклическим изменением величины приложенной вертикальной нагрузки с постоянной амплитудой 6 т и частотой 1 Гц.
- 3 этап - запуск динамического испытания с циклическим изменением величины приложенной вертикальной нагрузки с постоянной амплитудой 10 т и частотой 1 Гц.

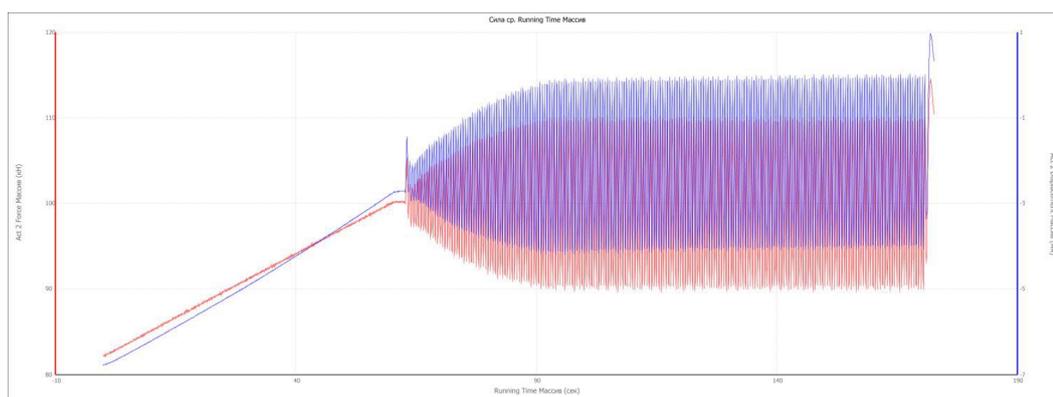


Рисунок 53 – Испытания образца знакопостоянной циклической нагрузкой (на графике отображено 10^4 циклов нагружения амплитудой 6т)

Испытания показали, что на базе 10^4 циклов в данных диапазонах нагружения наблюдается упругий характер деформирования при обеих амплитудах нагружения. При проведении испытаний амплитудой 6 т разрушения образца не зафиксировано, при нагружении амплитудой 10 т образец разрушился после более чем 10^4 циклов нагружения.

Кроме описанных выше, в рамках первого этапа проводили также испытания для подтверждения наличия сцепления между углепластиковой оболочкой и бетонным ядром, схема которых приведена на рисунке 54.

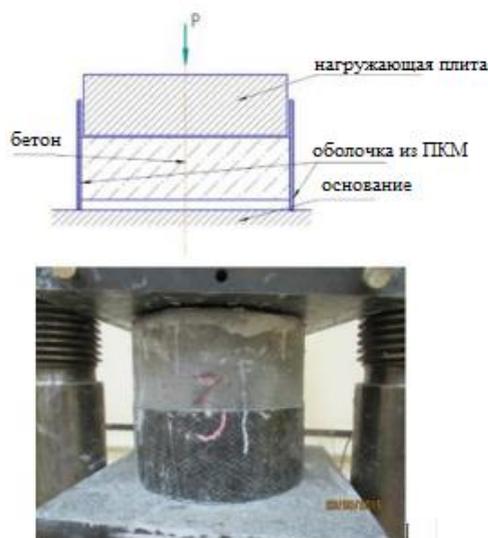


Рисунок 54 – Схема испытаний для оценки относительной силы сцепления оболочки и бетонного ядра

Для этого были изготовлены бетонные образцы диаметром 30 см, высотой 30 ± 3 см, которые имели разную площадь контакта оболочки из ПКМ с бетонным сердечником. Разная площадь контакта была обеспечена за счет изменения высоты оболочки (глубины заделки) от 11 см до 20 см. Это достигалось путем установки дополнительной разъемной опалубки поверх композитной с последующим ее удалением после затвердевания бетона. Испытание образцов осуществлялось в прессе с постоянной скоростью 0,5 т/сек. Для каждого образца определялась площадь контакта и разрушающая нагрузка (усилие сдвига) на гидроцилиндре с последующим расчетом относительного усилия сдвига (таблица 41).

Таблица 41. Результаты испытаний трубобетонных образцов

Номер образца	Нагрузка, N (т)	Площадь контакта оболочки с бетоном, A (см ²)	N/A, МПа
1	5,353	1053,0	0,508
2	7,648	1405,8	0,544
3	10,197	2224,3	0,458

Испытания показали, что сцепление - постоянная величина, не зависящая от площади контакта ПКМ-бетон. Среднее значение N/A составляет 0,503, среднее арифметическое отклонение 0,353. В то же время наблюдается увеличение максимальной несущей способности образцов пропорционально увеличению площади контакта ПКМ-бетон при сохранении геометрических размеров цилиндрических образцов, что

подтверждает увеличение несущей способности трубобетонных конструкций, изготовленных с применением ПКМ, по сравнению с бетонными.

На втором этапе было проведено исследование прочности арочного элемента с толщиной стенки 6 мм, внутренним диаметром 300 мм, длиной 8 м и стрелой подъёма 1,6 м. Подготовка образцов для испытаний и проведение самих испытаний осуществлялись аналогично проведенной по первому этапу. Результаты испытаний приведены в таблице 42 и на рис. 55.

Таблица 42. Результаты испытаний арочных конструктивных элементов из углепластика марки ВКУ-51

№ образца	Несущая способность, т	Прогиб в середине пролета, мм
Арка 1	32,5	38,6
Арка 2	30,4	50,0
Арка 3	31,2	52,3
Арка 4	27,1	42,5
Арка 5	30,5	56,7

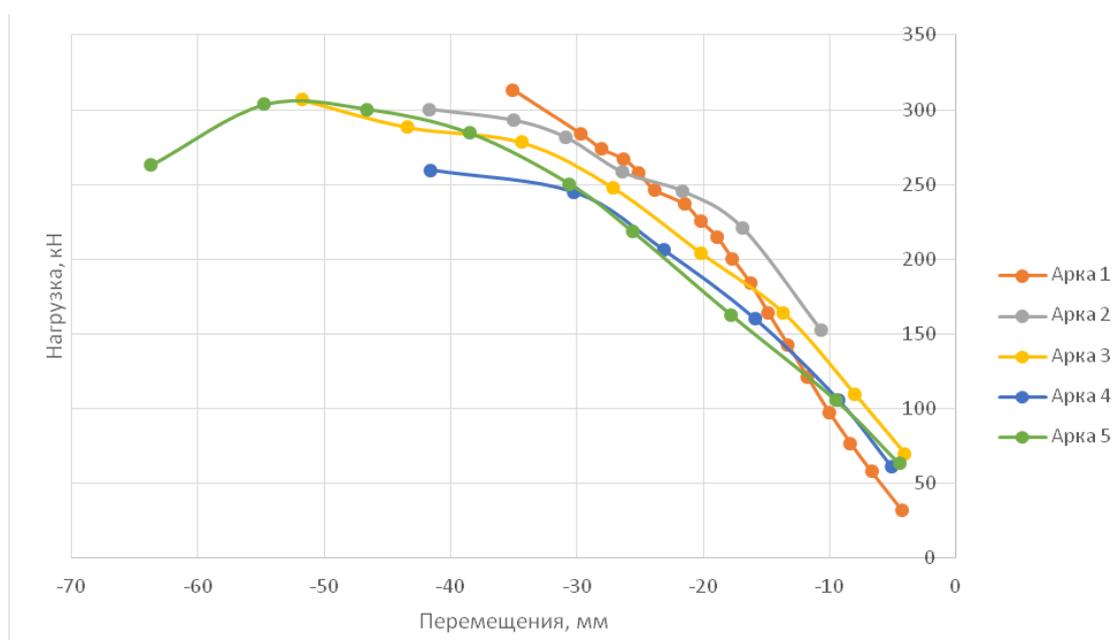


Рисунок 55 – Диаграмма нагрузка-перемещение при испытании арочных элементов

Полученные данные свидетельствуют о высокой прочности и надёжности арочных конструкций. Среднее значение несущей способности составляет 30,34 т, среднее арифметическое отклонение 2.

Глава 7. Практическая реализация полученных в работе результатов

По результатам проведенных при выполнении работы исследований была разработана следующая нормативная документация:

- технологическая инструкция ТИ 1.595-11-668-2014 «Изготовление углепластика ВКУ-51» с изменением №1;
- технологическая инструкция ТИ 1.595-11-691-2014 «Изготовление углепластика марки ВКУ-51И с интегрированными оптоволоконными сенсорными элементами» с изменением №1;
- технологическая рекомендация ТР 1.2.2363-2014 «Изготовление композитной оболочки арочного элемента» с изменениями №1,2;
- технологическая рекомендация ТР 1.2.2396-2014 «Изготовление композитной оболочки арочного элемента с интегрированными оптоволоконными сенсорными элементами» с изменениями №1,2;
- технические условия ТУ 1-595-11-1478-2014 «Оболочка композитная арочного элемента моста» с изменениями №№ 1-4;
- технологические рекомендации ТР 00200851-003-2015 «На выполнение работ по ремонту и восстановлению изготовленных из полимерных композиционных материалов арочных элементов надземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений»;
- СТО 1-595-11-505-2016 «Метод испытаний на растяжение ПКМ на основе плетеных преформ с биаксиальным и триаксиальным направлением армирования»;
- Паспорт на углепластик марки ВКУ-51 №1940.

Получены патент RU 2633719 С1. Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала [91];

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2017661616 «АркаПКМ-Контроль» [99] (программы для мониторинга деформации и температуры арочного элемента).

С использованием углепластиковых арочных конструкций, изготовленных с применением разработанной технологии из углепластика ВКУ-51, был построен первый в Российской Федерации автомобильный арочный мост с двумя полосами проезжей части и двумя тротуарами длиной 19,6 м, шириной 12 м с максимальной нагрузкой до 100 тонн. Чертеж моста представлен на рис. 56. Мост был возведён в посёлке Языково Корсунского района Ульяновской области. В конструкции моста использовано 19 арочных элементов, в 3 из которых было интегрировано оптическое волокно на основе брегговских решёток, позволяющее определять нагрузку, приходящуюся непосредственно на арочные элементы

с дорожного полотна, а также измерять их температуру (рис.57), причём делать это в режиме реального времени, что позволяет заблаговременно до момента наступления аварийного случая осуществлять мероприятия по предотвращению несчастного случая. Фотография моста представлена на рисунке 58.

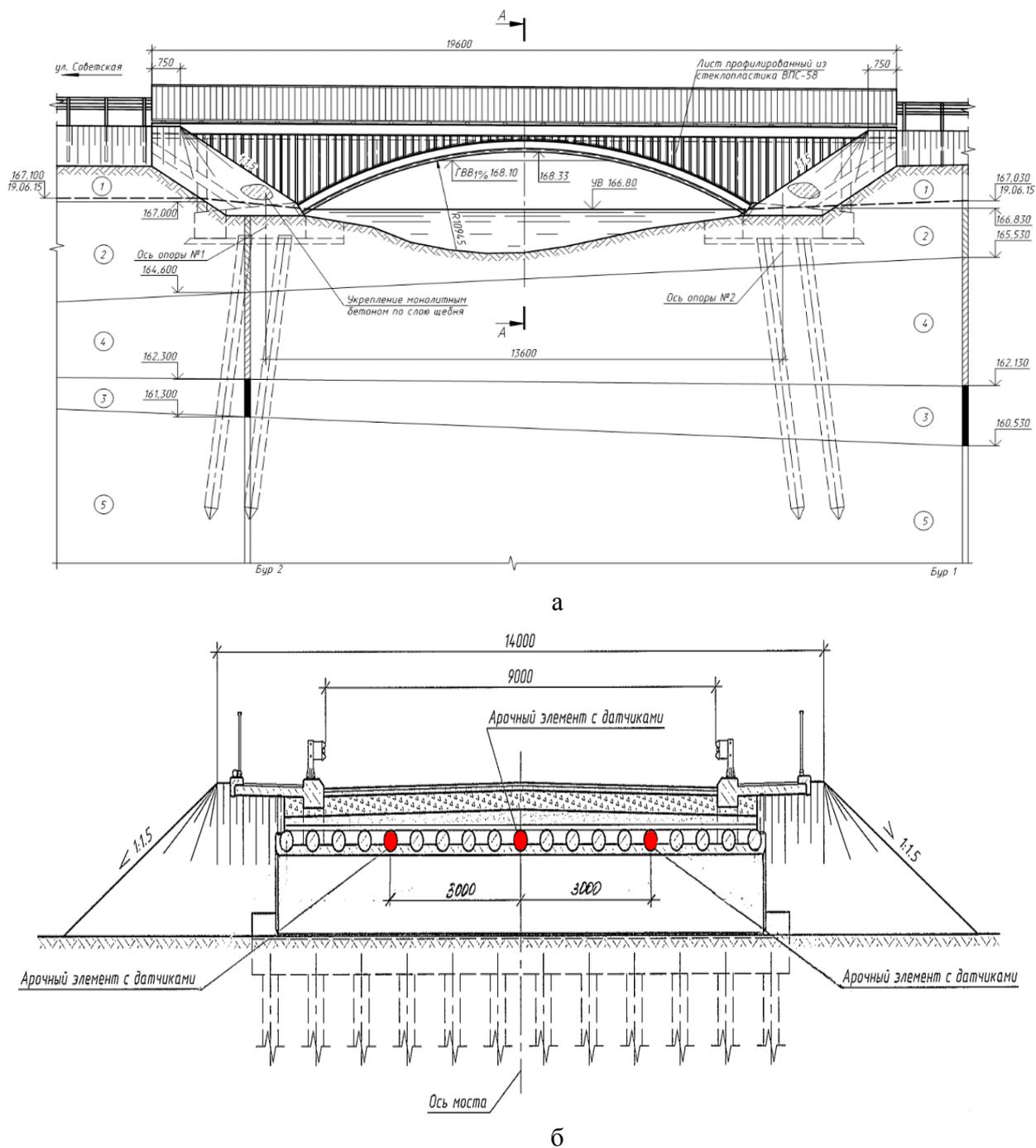


Рисунок 56 - Чертёж арочного моста, возведённого в посёлке Языково Корсунского района Ульяновской области: а – вид сбоку, б- вид спереди

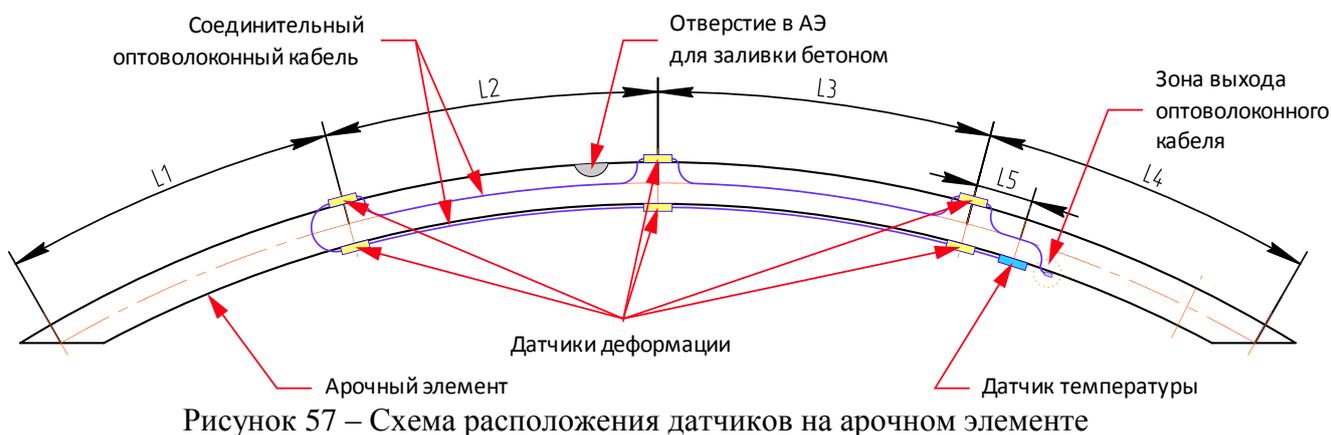


Рисунок 57 – Схема расположения датчиков на арочном элементе



Рисунок 58 – Арочный мост в посёлке Языково Корсунского района Ульяновской области (июль 2021 г.)

При возведении моста помимо арочных элементов из углепластика использовались так же листы профилированного настила из стеклопластика, технология изготовления которых разработана в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. Стеклопластик марки ВПС-58 изготавливается так же, как и углепластик марки ВКУ-51 по технологии вакуумной инфузии с применением эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43. Листы профилированного настила крепились поверх арочных элементов после заполнения их бетоном. Сбоку к крайним арочным элементам также монтировались листы

профнастила с образованием порталных стенок. По окончании устройства порталных стенок, после набора прочности бетона, пространство между листами профилированного настила производилась засыпка пространства между ними песчаным грунтом и песчано-гравийной смесью с послойным уплотнением до коэффициента уплотнения 0,95. Поверх уплотнённого грунта укладывалась дорожная одежда и устанавливались элементы дорожного ограждения. Профилированный настил, установленный поверх арочных элементов, воспринимал нагрузку от проезжающего транспорта и передавал её на несущие арочные элементы, а порталная стенка воспринимала поперечную нагрузку, оказываемую проезжающим транспортом, для предотвращения уменьшения уплотнения грунтового слоя. Подробней технология возведения быстровозводимого мостового сооружения изложена в [100-103].

Проверка качества заполнения арочных элементов бетонной смесью, а также исследование арочных элементов на наличие дефектов производилась акустическим импедансным методом НК дефектоскопом ДАМИ-С09 в соответствии с ТР 1.2.2513-2015 «Контроль качества оболочек арочных элементов надземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ», разработанным в ходе проведения исследований, описанных в главе 6.

Для защиты металлических элементов конструкций моста, находящихся в контакте с углепластиком от коррозии была применена защитная система лакокрасочных покрытий, состоящая из одного слоя эпоксидной грунтовки марки ЭП-076 толщиной 25–30 мкм и двух слоев фторполиуретановой эмали серого цвета марки ВЭ-69, каждый слой толщиной 25–30 мкм. Грунт и эмаль нанесены краскораспылителем при давлении 1,5 атм. Отверждение грунта и эмалей осуществлено при нормальных условиях. Данная система ЛКП показала свою эффективность в ходе проведения экспонирования в ГЦКИ им. Г. В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ [104].

С целью удовлетворения требований к обеспечению негорючести строительных конструкций, применяемых на объектах транспортной инфраструктуры, были проведены работы по подбору огнезащитного покрытия для ПКМ и конструкций из него. Выбрана огнезащитная паста марки ВЗО-9х, которая позволила обеспечить характеристики пожаробезопасности материала конструкции, приведённые в таблице 43.

Таблица 43. Результаты испытаний на пожарную опасность систем ПКМ+ОЗП

Наименование показателя	Система	Значение	Значение без ОЗП
Группы горючести	ВКУ-51+ ВЗО-9Х	Г1	Г4
Воспламеняемость	ВКУ-51+ ВЗО-9Х	В2	В2
Группа распространения пламени	ВКУ-51+ ВЗО-9Х	РП1	РП1
Коэффициента дымообразования	ВКУ-51+ ВЗО-9Х	Умеренная дымообразующая способность	Умеренная дымообразующая способность

По результатам проведенных испытаний установлено, что огнезащитная паста ВЗО-9-х удовлетворяет требованиям строительных стандартов по горючести и может быть применена в составе конструкции быстровозводимого мостового сооружения [105].

С целью обеспечения дополнительной защиты несущих мостовых конструкций из ПКМ от биоповреждения, была подобрана фторполиуретановая эмаль марки ВЭ-69, обеспечивающая адгезию к защищаемой поверхности 1 балл, в том числе и после экспонирования в различных средах [106]. Разработана технологическая рекомендация ТР 1.2.2514-2015 «Нанесение систем лакокрасочных покрытий на арочные элементы» в соответствии с которой эмаль была нанесена на арочные элементы и листы профилированного настила поверх огнезащитного покрытия.

Присвоено звание «Инженер года» в 2017 г. в номинации «Транспортное и дорожное строительство» по версии «Инженерное искусство молодых».

Получено благодарственное письмо от губернатора Ульяновской области в 2017 г. «за большой вклад в развитие науки и техники в Ульяновской области, достигнутые успехи в разработке и создании новых материалов и технологических процессов, высокие трудовые достижения и плодотворную научно-исследовательскую деятельность».

Заключение и основные выводы

1. С учётом требований к углепластику по физико-механическим и технологическим характеристикам проведён выбор связующего для его изготовления по технологии вакуумной инфузии. Выбрано эпоксивинилэфрное связующее ВСВ-43, обеспечивающее при температурах его переработки до 40 °С получать ПКМ с высокими удельными характеристиками.

2. Установлены температурно-временные зависимости формообразования и определен оптимальный температурный интервал переработки связующего ВСВ-43 по технологии вакуумной инфузии при 20÷30°С с учётом технологической жизнеспособности связующего. **Оптимальным режимом**, обеспечивающим максимальную степень конверсии (98,2%) и температуру стеклования (102 °С), является: **20°С - 24 ч, 80°С – 4 ч.**

3. Показано влияние комплексного воздействия температуры, влаги и агрессивных сред на характеристики связующего: наибольшее влияние на его физико-механические характеристики оказывает экспозиция в воде с температурой 60 °С в течение 30 суток (сохранение свойств 85%). Экспозиция в щелочном растворе с pH=13 в течение 7 суток показала сохранение свойств на 91%, а следовательно связующее ВСВ-43 стойко к действию щелочной среды и может использоваться для изготовления конструкций из ПКМ, находящихся в контакте с бетоном.

4. Показано, что оптимальным наполнителем для изготовления ПКМ является плетёная преформа из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35) с углом ориентации волокон 30 °С, изготовленная на машине радиального плетения модели Herzog RF 1-144-120.

5. На основе эпоксивинилэфрного связующего ВСВ-43 и плетеной преформы, изготовленной из углеродного волокна Zoltek 48K (Panex 35) разработан углепластик марки ВКУ-51, применимый для изготовления крупногабаритных арочных конструкций и определена зависимость его физико-механических характеристик от угла армирования плетёной преформы. Выявлено, что для обеспечения требуемых упруго-прочностных характеристик для работоспособности трубобетонной конструкции из ПКМ **наиболее целесообразно использование преформы с углом плетения 30°.**

6. Исследовано влияние комплексного воздействия температуры, влаги и агрессивных сред на характеристики углепластика и показано, что наибольшее влияние на его физико-механические характеристики оказывает экспозиция в воде при 60 °С в течение 60 суток (сохранение свойств 75%). Следовательно, углепластик марки ВКУ-51 устойчив к воздействию эксплуатационных факторов и пригоден для

изготовления арочных конструкций. **Экспозиция в щелочном растворе с $pH=13$ в течение 7 суток показала сохранение свойств 89%**. Следовательно, углепластик марки ВКУ-51 стоек к действию щелочной среды и может использоваться для изготовления арочных конструкций, находящихся в контакте с бетоном.

7. Исследовано влияние факторов внешней воздействующей среды на физико-механические характеристики по итогам экспозиции углепластика ВКУ-51 в течение 5 лет на открытом стенде в зоне умеренного холодного климата с промышленной атмосферой (г. Москва – на климатической площадке НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) и зоне умеренного климата (г. Геленджик – Геленджикский центр климатических испытаний имени Г.В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ). Установлено, что **сохранение прочностных характеристик углепластика ВКУ-51 составило около 91 %**).

8. Разработана технология изготовления полого конструкционного арочного элемента из углепластика марки ВКУ-51, заключающаяся в изготовлении **элемента длиной до 15 метров, стрелой подъёма до 6 метров и диаметром 300 мм** по технологии вакуумной инфузии в «полевых» условиях без применения дорогостоящего специализированного оборудования. Оригинальность разработанной технологии подтверждена получением патента РФ.

9. Исследована работоспособность арочного элемента из углепластика ВКУ-51 с бетонным сердечником и установлено, что **несущая способность арочной конструкции, изготовленной из углепластика с углом армирования 30° , превышает несущую способность конструкции, изготовленной из углепластика с углом армирования в 40° на 80% и составляет в среднем 30,34 тонны**.

10. С использованием арочных элементов из углепластика ВКУ-51 **построен первый в Российской Федерации двухполосный автомобильный мост в посёлке Языково Карсунского района Ульяновской области с двумя пешеходными переходами длиной 20 метров и максимальной нагрузкой 100 тонн**.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3-4
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы: учебное пособие. Научные основы и технологии. СПб., 2010. 822 с. Текст электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. URL: <http://www.ipbookshop.ru/13214.html> (дата обращения 08.12.2020).
3. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru). С.24-33.
4. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г., Хайретдинов А.Х., Сафонов А.А. Мостовые конструкции из композитов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 3. С. 25-37.
5. Глобальный тренд мирового мостостроения // Дороги. 2014. № 37. С. 87-89.
6. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. № 4. С. 6- 24.
7. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18-27.
8. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
9. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38-42.
10. 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. 2014. № 2. С. 4-16.
11. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 40-47.
12. Кленин Ю.Г., Озеров С.Н., Семёнов В.Т. и др. Мостовые конструкции из стеклопластика // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте: сб. статей. Вып. 1. М. : Изд-во ЦАГИ, 2001. С. 135-140.

13. Кленин Ю.Г., Панков А.В., Сорина Т.Г., Ушаков А.Е. Применение композиционных материалов для мостовых конструкций // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте: сб. статей. М.: Изд-во ЦАГИ, 2004. Вып. 3. С. 5-12.
14. Deploying carbon-fiber-reinforced polymer composites in precast, prestressed concrete bridges. Detwiler, Rachel J. // PCI Journal; Spring 2012. V. 57 Is. 2. P. 41.
15. Lightweight fiber reinforced polymer composite modular panel; пат. 6591567 US; заявл. 10.12.2001,; опубл. 15.07.2003.
16. Ежов В.Б. Технология бетона, строительных изделий и конструкций / Электронное тестовое издание. Екатеринбург, 2014. 206 с. <http://www.ipbookshop.ru/23004.html> (дата обращения 08.12.2020).
17. Джоган О.М., Костенко О.П. Методы изготовления деталей из композиционных материалов пропиткой в оснастке. Часть 1. Методы пропитки под давлением / Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. 2010. Вып.4. с.111-125.
18. Джоган О.М., Костенко О.П. Инфузионные методы изготовления деталей из композиционных материалов / Вестник национального авиационного университета. 2010. Вып.45. с.71-75
19. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносоев А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. №11 DOI:10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
20. Колпачков Е.Д. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, ВИАМ. 2021. 112 с.
21. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твёрдая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI/ Труды ВИАМ 2013 №4 УДК 678.8
22. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Ал.Ал.Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.
23. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
24. Patent № 5,306,448 (US), Int. Cl.5 B29C 43/10. Method for resin transfer molding process/Robert V. Kromrey; United Nechnologies Corp. – Appl. No.: 138,776; Filed: Dec. 28, 1987; Date of Patent: Apr. 26, 1994.
25. Patent № 4,762,740 (US), Int. Cl.4 B32B 3/02. Resin transfer molding core, perform and process/Carl F. Johnson, Norman G. Chavka; Ford Motor Comp. – Appl. No.: 61,763; Filed: Jun. 15, 1987; Date of Patent: Aug. 9, 1988.

26. Patent № 5,322,665 (US), Int. Cl5. B29C 67/14. Disposable self contained cartridge or resin transfer molding and resin transfer molding method/Edward Bernardon, Michael F. Foley; The Charles Stark Draper Laboratories, Inc.– Appl. No.: 912,840; Filed: Jul. 13, 1992; Date of Patent: Jun. 21, 1994.

27. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. № 4. С. 6- 24. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6 (дата обращения 25.12.2020).

28. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 40–44.

29. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2015. №8. С. 13-17.

30. Bharat Dholakiya Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications // Polyester. InTech. 2012. Chapter 7. P. 400.

31. Davallo M., Pasdar H., Mohseni M. Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin // International Journal of ChemTech Research. V. 2. No.4, P 2113-2117.

32. Воробьев А. Полиэфирные смолы // Компоненты и технологии. 2003. №32. С. 182-185.

33. Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.М., Симонов Д.В. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол // Двойные технологии. 2010 № 4. С. 65-69.

34. Rao B. S., Madec P. J., Marechal E. Synthesis of vinyl ester resins Evidence of secondary reactions by¹³C NMR Polymer Bulletin. 1986. V. 16, Is. 2, P. 153-157.

35. Gooch Jan W. Vinyl Ester Resin // Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer Science+Business Media, LLC. 2011. P. 794.

36. Nazareth Da Silva A.L., Teixeira S.C.S., Widal A.C.C., Coutinho F.M.B. Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber // Polymer Testing. 2000. № 20. Is. 8. P. 895-899.

37. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. // Изд-во М.: АН СССР, 1959. 299 с.

38. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives // Progress in Polymer Science. 2007. V. 32. № 1. P. 93-146.

39. Якиманский А.В. Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т.47 С. №5. С.1241-1301.
40. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. WestSussex: Wiley & Sons. 2002. P. 936.
41. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Григорьева К.Н. Исследование влияния природы модифицирующих добавок на реологические и термомеханические характеристики фотополимерной композиции на основе эпоксивинилэфирной смолы // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3(56). С.31-40. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40.
42. Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Боярская Р.В. и др. Прочность волокнистых композиционных материалов с наномодифицированным наполнителем // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сев. Машиностроение. 2013. №2.с.120-129.
43. Патент RU 2615374 С1 Эпоксивинилэфирное связующее, препрег и изделие из него. Опубл. 04.04.2017. Бюл. №10.
44. Огмрцян А.Р., Гусева М.А. Исследование влияния модификаторов на свойства эпоксивинилэфирной композиции, отверждаемой по механизму радикальной полимеризации // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. №1-2 (29) С. 68-78.
45. Евдокимов А.А., Имаметдинов Э.Ш., Малаховский С.С. Усиление строительных конструкций из бетона системой внешнего армирования из углепластика // Труды ВИАМ. 2020. №10, DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80 (дата обращения 25.12.2020).
46. Патент РФ. Способ получения огнестойкого связующего для создаваемых в инфузионном технологическом процессе композиционных материалов, огнестойкое связующее и изделие: пат. 2405806 RU; заявл. 04.05.2009; опубл. 10.12.2010.
47. Patent № CN103351582 A. High-toughness epoxy vinyl ester resin composition/ Swancor Shanghai fine chemical Co LTD; Filed: CN 20121508096 Dec.12, 2012; Date of Patent: Oct. 16, 2013
48. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10-17.
49. Patent № TW201343764 A. Vinyl ester resin composition and preparation method for vinyl ester resin/ SwancorIND CO LTD; Filed: TW 20120113648 Apr.04, 2012; Date of Patent: Now.06, 2013
50. Patent № CN103044635 A. Production method for modified epoxy vinyl ester resin composition/Huachang Polymer CO LTD of ECUST; Filed:CN20121580559 Dec.28,2012; Date of Patent: Apr.17, 2013

51. <http://www.Teijncarbon.com/ru/produkcija/uglerodnye-volokna-tenaxr/zhguty-tenaxr> (дата обращения 25.11.2021).
52. <http://www.Zoltek.com/products/px35> (дата обращения 25.11.2021).
53. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38. ELR:620.1 (дата обращения 25.12.2020).
54. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–422. УДК:678.8 (дата обращения 23.01.2021).
55. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012, т.14, № 4 (3), С.831-838.
56. Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии // Композитный мир. 2010. сентябрь-октябрь. С. 28-37.
57. Бунаков В.А., Головкин Г.С., Машинская Г.П. и др. // Армированные пластики. Под ред. Головкина Г.С., Семенова В.И. – М.: изд-во МАИ, 1997.- 404 с.
58. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике // СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
59. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты // СПб.: Научные основы технологии, 2009. 380 с.
60. H.Girardy, J. Beraud An innovative composite solution for cost-effective primary aircraft structures // Jec composites magazine № 80 April - May 2013, P. 36-38.
61. Интернет ресурс <http://www.maine.gov/mdot/tr/bridgebackpack.htm>.
62. Донецкий К.И., Раскутин А.Е., Хиллов П.А., Лукьяненко Ю.В., Белинис П.Г., Коротыгин А.А. Объёмные текстильные преформы, используемые при изготовлении полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 9. DOI:10.18577/2307-6046-2015-0-9-10-10. (дата обращения 27.12.2020).
63. <http://shop1.r-g.de/en/art/205109STS> (дата обращения 07.12.2021).
64. <http://zavod-plastmassy.ru/polymers/uglerodnoe-volokno-zoltek> (дата обращения 07.12.2021).
65. Строительное материаловедение: учеб. Пособие // под общ. ред. В.А. Невского. – Изд. 3-е, доп. и перераб. Ростов н/Д: Феникс, 2010 -588 С.
66. Martin J. Materials for Engineering. 3rd Edition. Woodhead Publishing. 2006. 256 p

67. Румянцев А.Ф. Свойства конструкционных углепластиков, состав, структура армирования //Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва, ВИАМ. 2002. 113 с.
68. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов – М:Химия, 1981 -232 с.
69. Okano M., Sugimoto K., Saito H. et al. Effect of the braiding angle on the energy absorption properties of a hybrid braided FRP tube. // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L. 2005. V. 219. №1. P. 59.
70. Erber A., Birkefeld K., Drechsler K. // The influence of braiding configuration on damage tolerance of drive shafts /SAMPE EUROPE 30-th international Jubilee Conference and Forum. Paris. 2010. P. 364–371.
71. Сатдинов Р.А. Новые конструктивно-технологические решения в создании современных элементов кондиционирования воздуха ЛА // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки», Москва, 2020. С. 6-22.
72. Евдокимов А.А., Ильичёв А.В., Михалдыкин Е.С. Растяжение анизотропных слоистых полимерных композиционных материалов на основе углеродных преформ с биаксиальным плетением // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 7. С. 72-79.
73. А.Е. Раскутин, И.И. Соколов Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ. 2013. №4. УДК 678.8
74. В.В. Васильев и др. Композиционные материалы: справочник // Москва, машиностроение, 1990. 512 С.
75. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т. 4, № 37. С. 38–52.
76. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т. 2, № 35. С. 76–87. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
77. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18.
78. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.

79. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.
80. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.
81. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытия в умеренно-тёплом климате // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва, ВИАМ. 2018. 297 с.
82. Gu X. et all. Linking accelerated laboratory and outdoor exposure results for PV polymeric materials: a mechanistic study of EVA // SPIE 8825, Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VI, 88250L. 2013. P. 1–15.
83. Diepens M., Gijsman P. Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate // Polym. Degrad. Stab. 2011. No 96. P. 649–652.
84. Lv X. et all. Composition distribution, damping and thermal properties of the thicknesscontinuous gradient epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks // Appl. Sci. 2017. No 7. P. 135.
85. Startsev O.V. Aging of aircraft polymer materials in a warm damp climate, Thesis, Moscow. 1990. 1-80 p.
86. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing // Polym. Degrad. Stab. 1999. Vol. 63. P. 183–186.
87. Startsev O.V. et all. Dynamic mechanical analysis of KMU-4I carbon fiber reinforced plastic after 12 years of exposure to space environment. 2. Factor of spesimens position in multilayer exposed stack // Vopr. Mater. (Rus.). 2013. No 4. P. 69–76.
88. Деев И.С., Курьшев Е.В., Лонский С.Л., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее разрушения в условиях изгиба. Вопросы материаловедения 2016; №3 (87). С 104-114.
89. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2020. №8(90). Ст. 7. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.

90. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №3. Ст.12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.

91. Патент РФ. Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала: пат. 2633719RU; заявл. 12.10.2016; опубл. 17.10.2017.

92. Михалдыкин Е.С. Примененеие трубобетонных конструкций с оболочкой из полимерных композиционных материалов при строительстве малых мостов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, МАДИ. 2021. 111 С.

93. Раскутин А.Е., Гончаров В.А.. Компьютерное моделирование технологического процесса изготовления ПКМ методом вакуумной инфузии / В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 286-291.

94. Гончаров В.А., Раскутин А.Е. Компьютерное моделирование процесса инфузии при изготовлении композитного арочного элемента// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015, №7. Ст.11 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.

95. Investigating the failure of an offshore structure. Collins, M. P., и др. б.м. : Concrete International, 1997 г.

96. Nagy, Edwin, и др. Design, construction & testing of the Neal Bridge in Pittsfield. Final technical report. Maine : A publication from the Maine Department of Transportation's Research Division, 2009 г.

97. Мурашов В.В., Слюсарев М.В., Евдокимов А.А. Контроль качества оболочек арочных элементов надземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ // Труды ВИАМ. 2016 г. №7. Ст.10. DOI:10.18577/2307-6046-2016-0-7-10-10 (дата обращения 10.11.2021 г.).

98. Валиев Ш.Н., Михалдыкин Е.С. Испытания трубобетонных элементов с оболочкой из полимерных композиционных материалов как несущих конструкций малых мостовых сооружений // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета. 2016 г. №4.

99. Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ «АркаПКМ-Контроль» № 2017661616RU; заявл. 23.08.2017; опубл. 17.10.2017.

100. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных

материалов //Труды ВИАМ. 2017 г. №6. Ст. 5. DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5 (дата обращения 10.11.2021 г.).

101. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Кучеровский А.И. Восстановление аварийных мостов при помощи углепластиковых арочных элементов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2017 г. №5. Ст.3. Ст.36-45.

102. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Михалдыкин Е.С. Арочные мосты с применением углепластиковых арочных элементов // Конструкции из композиционных материалов. 2019 г. №2. С.22-29.

103. Ткачук А.И., Загора А.Г., Донецкий К.И., Евдокимов А.А. Применение современных полимерных композиционных материалов при строительстве быстровозводимых мостовых сооружений // Авиационные материалы и технологии. 2021 г. №2. DOI:10.18577/2713-0193-2021-0-2-43-50

104. Старцев В.О., Кузнецов Ю.И., Евдокимов А.А. Влияние сезонности климатического воздействия на изменение цветовых характеристик эпоксидной эмали ЭП-140// Коррозия: материалы, защита. 2017 г. №6. С.31-36.

105. Венедиктова М.А., Краснов Л.Л., Евдокимов А.А., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2021 г. № 9. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.

106. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Сердцелюбова А.С. Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки», Москва, 2020. С.48-55.