

КУРНОСОВ АРТЕМ ОЛЕГОВИЧ

**СТЕКЛОПЛАСТИК НА ОСНОВЕ РАСПЛАВНОГО ПОЛИИМИДНОГО
СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ
АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ С ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ
ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 320 °С**

2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ).

Научный руководитель: **Славин Андрей Вячеславович**
доктор технических наук, доцент, начальник научно-исследовательского отделения «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки» НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Официальные оппоненты: **Трофимов Александр Николаевич**
доктор технических наук, генеральный директор АО «НПО Стеклопластик»

Насонов Федор Андреевич
кандидат технических наук, ведущий технолог отдела научно-исследовательского отделения технологии ПАО «ОАК» ОКБ Сухого.

Ведущая организация: Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения»

Защита состоится «___» _____ 2023 г. в ___: часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17. Тел. 8 (499) 267-86-77, e-mail: admin@viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ и на сайте www.viam.ru.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

М.А. Горбовец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Одной из основных тенденций развития авиационного материаловедения является увеличение доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях изделий аэрокосмической техники. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций. Так, для изготовления панелей газогенератора перспективного двухконтурного двигателя ПД-35, необходимы полимерные композиционные материалы, устойчивые к температурам до 320 °С.

На сегодняшний день разработаны и широко применяются полимерные связующие, обеспечивающие работоспособность ПКМ в широком диапазоне температур, среди них: цианэфирные, бензоксазиновые, кремнийорганические, бисмалеинимидные, полиимидные, фталонитрильные. Каждый из этих видов связующих обладает своим рядом достоинств и недостатков, как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения обеспечения необходимого уровня свойств материала и изделий изготовленных из него.

Одними из наиболее широко применяемых термостойких ПКМ являются материалы на основе полиимидных связующих, обеспечивающие наиболее оптимальный уровень технологических и эксплуатационных свойств в широком температурном диапазоне.

В отечественной промышленности широкое применение нашли стеклопластики работоспособные при температурах 300 °С на основе растворного полиимидного связующего СП-97С. Однако данное связующее имеет технологические особенности при изготовлении полуфабрикатов (препрегов) и изделий на их основе, из-за поликонденсационного механизма реакции отверждения и, как следствие, значительного количества выделяемых летучих веществ. В связи с этим композиционные материалы на основе связующего марки СП-97С имеют высокую пористость (до 20 %), а также низкое сохранение прочностных характеристик в условиях повышенной влажности и при длительном воздействии повышенных температур. К тому же, основными недостатками при работе со связующими растворного типа на пропиточных машинах являются низкая экологическая безопасность производства, обусловленная выделением большого количества летучих компонентов, а также склонность к седиментации или расслоению связующего в процессе пропитки, что может привести к нестабильности процесса изготовления препрега и, соответственно, к существенному разбросу по содержанию связующего в препреге.

Таким образом, разработка стеклопластика, обладающего пониженной пористостью и улучшенными упруго-прочностными характеристиками на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа, работоспособного при температурах до 320 °С является актуальной задачей.

Цель работы: разработка и исследование свойств стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа для деталей авиационной техники с повышенной надежностью эксплуатации при температурах до 320 °С.

Основные задачи:

- анализ имеющихся литературных данных по высокотемпературным полимерным связующим и ПКМ на их основе;
- исследование свойств расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа;
- выбор параметров и оптимизация технологического процесса изготовления препрега стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа;
- исследование влияния температурно-временных параметров отверждения стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего на его физико-механические характеристики;
- разработка технологии формования стеклопластика на основе полиимидного связующего полимеризационного типа, работоспособного при температурах до 320 °С;
- исследование микроструктуры и физико-механических характеристик образцов стеклопластиков на основе полиимидных связующих поликонденсационного и полимеризационного типов;
- исследование влияния внешних воздействующих факторов на характеристики и структуру стеклопластика на основе полиимидного связующего полимеризационного типа и оценка сохраняемости его свойств.

Научная новизна:

1. Экспериментально установлены и научно обоснованы оптимальные технологические параметры формования стеклопластика на основе полиимидного связующего полимеризационного типа. Показано, что при подаче избыточного давления при температуре свыше 240 °С обеспечивается равномерная микроструктура полимерной матрицы, с высоким уровнем физико-механических свойств стеклопластика в широком диапазоне температур (от 20 до 320 °С), а дополнительная термообработка стеклопластика в течение 4 часов при температуре 320 °С способствует повышению температуры стеклования с 316 до 356 °С.

2. Впервые показано, что стеклопластик на основе полиимидного связующего полимеризационного типа, вследствие высокотемпературной полимеризации линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида без выделения летучих продуктов, обладает в 2 раза меньшей пористостью, в 1,5 раза меньшим водопоглощением, а также более высоким (до 30 %) уровнем механических характеристик по сравнению с серийно применяемым стеклопластиком на основе полиимидного связующего поликонденсационного типа.

3. Впервые исследовано влияние внешних воздействующих факторов на микроструктуру и физико-механические характеристики стеклопластика на

основе полиимидного связующего полимеризационного типа. По результатам анализа проведенных исследований, подтверждена возможность применения стеклопластика ВПС-72 в условиях повышенных температур (до 320 °С) и относительной влажности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований по выбору оптимальных технологических параметров изготовления препрега стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа.
2. Результаты исследований влияния температурно-временных параметров формования стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа на его структуру и физико-механические характеристики.
3. Результаты исследования комплекса свойств нового разработанного стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа в исходном состоянии и после воздействия внешних факторов.

Практическая значимость результатов работы:

1. Определены оптимальные температурно-временные и реологические параметры переработки полиимидного связующего полимеризационного типа, обеспечивающие прецизионный характер нанесения связующего на армирующий наполнитель. При этом показано, что расплавная технология изготовления препрега стеклопластика на основе полиимидного связующего полимеризационного типа позволяет обеспечить меньший разброс объемно-массовых характеристик полуфабриката (точность нанесения связующего ± 2 масс. %) по сравнению с растворной технологией изготовления препрега стеклопластика на основе полиимидного связующего поликонденсационного типа (точность нанесения связующего ± 5 масс. %).
2. Разработан состав и технология изготовления стеклопластика марки ВПС-72 и оформлена следующая нормативная документация:
 - ТР 1.2.2841-2020 «Изготовление стеклопластика марки ВПС-72»;
 - ТИ 1.595-10-1370-2020 «Изготовление препрега стеклопластика марки ВПС-72»;
 - ТУ 1-595-10-1876-2020 «Препрег стеклопластика марки ВПС-72»;
 - паспорт № 2028 «Стеклопластик марки ВПС-72».
3. По результатам исследования комплекса свойств, разработанный стеклопластик марки ВПС-72 рекомендован для изготовления теплонагруженных элементов конструкций изделий авиационной техники.
4. Проведено опробование стеклопластика ВПС-72 в условиях промышленного производства предприятий авиационно-космической отрасли.

Теоретическая значимость результатов работы:

Теоретическая значимость научной работы заключается в том, что проведена оптимизация параметров изготовления стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа. Установленные закономерности влияния определяющих факторов технологии

формования позволили создать материал с повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению с серийно применяемым стеклопластиком на основе полиимидного связующего поликонденсационного типа. Выявленное изменение микроструктуры полимерной матрицы в процессе воздействия внешних факторов приводит к снижению механических характеристик разработанного материала. Полученные результаты исследований могут быть использованы при создании новых полимерных композиционных материалов с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных характеристик в широком диапазоне температур с целью обеспечения надежности и долговечности изделий различных отраслей промышленности.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием аттестованного, поверенного оборудования и современных стандартизованных методик при проведении экспериментов.

Личный вклад соискателя:

Постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение данных в области высокотемпературных полимерных композиционных материалов, выбор методов проведения экспериментов, разработка технологии изготовления препрега стеклопластика, отработка технологических режимов изготовления стеклопластика, проведение комплекса экспериментальных исследований образцов препрега и стеклопластика на его основе, составление нормативно-технической документации, подготовка публикаций и представление результатов работы.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на конференциях: II Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», Москва, 2017 г.; Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности», Москва, 2020 г.; III Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», Москва, 2022 г.

Публикации:

Всего опубликовано 33 работы в печатных и электронных изданиях, из них по результатам диссертации опубликовано 8 работ в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка использованной литературы из 117 наименований, приложений, содержит 47 рисунков, 26 таблиц, изложена на 144 страницах машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулированы цели и задачи исследований, отражены основные достигнутые результаты, отмечена научная новизна, практическая и теоретическая значимость диссертационной работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы по проблематике диссертационной работы, освещены основные направления и аспекты разработки и применения высокотемпературных ПКМ в авиационной отрасли. Рассмотрены основные типы высокотемпературных полимерных связующих и разработанных ПКМ на их основе, описаны преимущества и недостатки этих материалов. Показано, что особый интерес представляют ПКМ на основе полиимидных связующих, которые характеризуются высокими физико-механическими показателями в широком температурном интервале. При этом за рубежом наиболее широкое применение нашли высокотемпературные ПКМ на основе полиимидов полимеризационного типа, в то время как в отечественной промышленности до настоящего времени в основном применяются материалы на основе полиимидных композиций поликонденсационного типа.

Отдельное внимание в литературном обзоре уделено технологиям переработки высокотемпературных ПКМ. Показаны преимущества и недостатки растворной и расплавной технологии изготовления препрегов, а также описаны основные стадии и особенности автоклавного и прессового формования.

Литературный обзор составлен на основании 79 опубликованных источников.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследований, и используемым методам испытаний.

В качестве объектов исследований было выбрано расплавное полиимидное связующее марки ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017) и конструкционная стеклоткань Т-10-14 (ГОСТ 19170-2001). В рамках проведения анализа характеристик стеклопластиков на основе полиимидных связующих расплавного и растворного типов, в работе было проведено исследование стеклопластика марки СТП-97с на основе растворного полиимидного связующего СП-97С (ТУ 2224-415-00209349-2000) и стеклоткани Т-10-80 (ТУ 5952-002-775184434-2008).

Для изготовления образцов стеклопластиков использовались методы прямого прессования и автоклавного формования.

В работе использованы следующие методы исследований материалов:

Определение теплового эффекта реакции отверждения связующего в препреге и остаточного теплового эффекта образцов стеклопластика, отвержденных при различных температурах, проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования термоокислительной стабильности образцов полиимидной матрицы и стеклопластиков на их основе проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе синхронного термического анализа в соответствии со

стандартами ISO 11357, ISO 11358, DIN 51006. Определение температуры гелеобразования связующего в препреге проводили методом термомеханического анализа (ТМА). Определение температуры стеклования образцов стеклопластика проводили динамическим механическим анализом (ДМА) по ГОСТ 57739-2017. Изменение вязкости в динамическом и изотермическом режимах в процессе отверждения изучали на ротационном вискозиметре. Определение содержания связующего и плотности образцов стеклопластика проводилось по ГОСТ 56682-2015.

Испытания физико-механических характеристик образцов ПКМ проводили с применением стандартизованных методов: по ГОСТ 56785-2015, ГОСТ Р 56812-2015, ГОСТ 32659-2014, ГОСТ 56805-2015. Для проведения анализа структуры стеклопластиков на их основе был использован сканирующий электронный микроскоп. Определение спектров образцов связующего в исходном и отвержденном состоянии проводилось на ИК-спектрометре с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Исследование характеристик пожаробезопасности на горючесть в соответствии с ГОСТ Р 57924-2017, дымообразование по ГОСТ 24632–81, огнестойкость и огнестойкость при помощи многорожковой газовой горелки (ISO 2685).

Исследование стойкости стеклопластика к воздействию внешних воздействующих факторов при ускоренных климатических испытаниях проводились согласно ГОСТ 9.707-81, метод 1. Стойкость к действию различных химических сред проводили на образцах с незащищенными торцами по ГОСТ 12020-2018. Испытания на воздействие повышенной температуры в течение заданного времени проводили согласно СТО 1-595-20-101-2016.

Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили по ГОСТ Р 8.623-2015, ГОСТ 22372-77. Удельное поверхностное и объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ Р 50499-93.

Исследование стойкости стеклопластика к воздействию внешних воздействующих факторов в натурных условиях на двух климатических площадках (г. Москва и г. Геленджик) проводили путем экспонирования плит ПКМ согласно ГОСТ 9.906-83.

Третья глава состоит из 5 разделов и посвящена разработке технологии изготовления препрега и стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа, а также комплексному исследованию характеристик разработанного материала.

Для обеспечения качественной пропитки армирующего наполнителя было проведено исследование реологических характеристик расплавного полиимидного связующего марки ВС-51 (рисунок 1). Установлено, что наиболее оптимальные показатели вязкости связующего наблюдаются в интервале температур 75-80 °С.

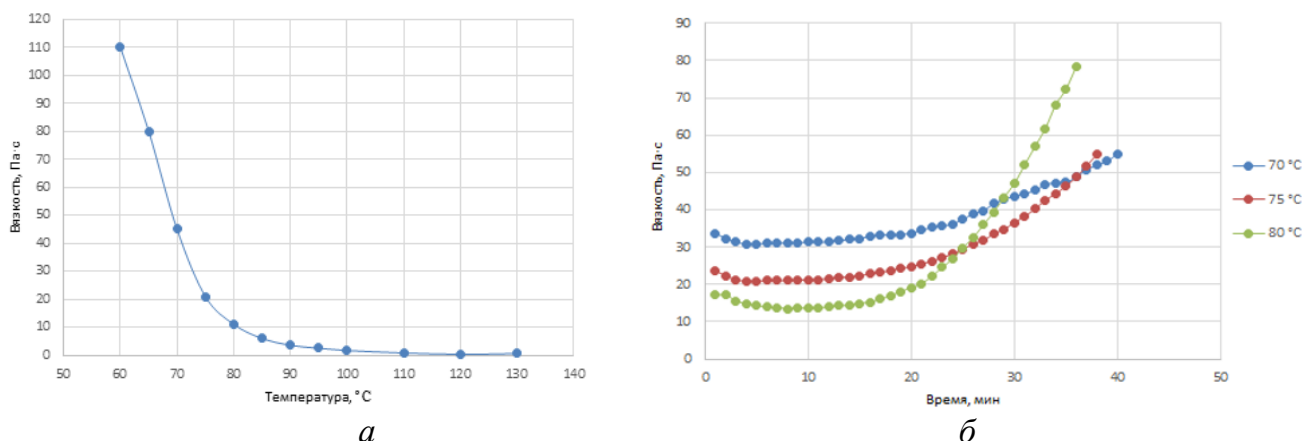


Рис. 1 – Зависимость вязкости образца связующего ВС-51 при динамическом (а) и изотермическом (б) нагреве

ИК-спектроскопическое исследование связующего ВС-51 проводили на образцах в исходном и отвержденном состоянии (рисунок 2). В ИК-спектрах связующего отверждённого при атмосферном и избыточном давлении появляются характеристические полосы поглощения отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы $C=O$ с частотой 1780 и 1720 см^{-1} , комбинированным валентным колебаниям $C=O$ и деформационным колебаниям $C-N$ групп около 1600 см^{-1} . На конверсию двойных связей указывает уменьшение относительной интенсивности характеристической полосы поглощения валентных колебаний двойной связи $C=C$ с частотой 1665 см^{-1} , проявляющееся на образцах отвержденного связующего как при атмосферном, так и при избыточном давлении. В случае отверждения связующего при атмосферном давлении, появление полосы 1855 см^{-1} валентных колебаний $C=O$ связи обусловлено образованием циклического малеимида в условиях ретродиенового распада и неполной конверсии двойных связей концевых групп олигомеров.

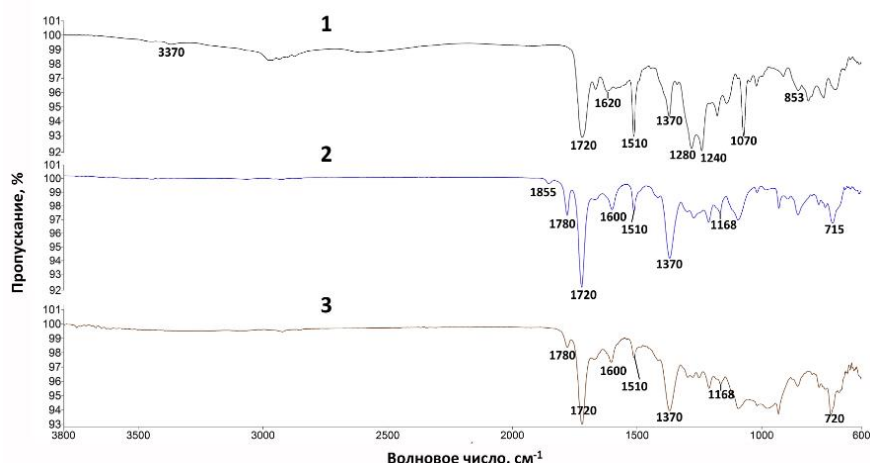


Рис. 2 – ИК-спектроскопия связующего ВС-51 в исходном и в отвержденном состоянии: 1 – связующее в исходном состоянии; 2 – отвержденное связующее при атмосферном давлении; 3 - отвержденное связующее при избыточном давлении

Сравнение относительных интенсивностей характеристических полос поглощения функциональных групп связующего отвержденного при атмосферном и избыточном давлении, указывает на более высокую конверсию олигомеров в условиях отверждения при избыточном давлении. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения режима отверждения связующего ВС-51 при избыточном давлении.

При отработке технологии изготовления препрега стеклопластика ВПС-72 на основе полиимидного расплавного связующего марки ВС-51 и стеклянной ткани марки Т-10-14 подобраны оптимальные технологические параметры (температура наносающих валов коутеров, величина зазора между наносащими валами, скорость протяжки наполнителя, температура валов каландров, температура нагревательных столов). Установлено, что при температуре более 90 °С – начинается неконтролируемое нарастание вязкости расплава связующего вследствие начинающейся полимеризации и весь процесс пропитки становится нестабильным. Расплавная технология изготовления препрега на основе связующего марки ВС-51 позволяет обеспечить меньший разброс объемно-массовых характеристик полуфабриката (точность наноса связующего ± 2 масс. %) по сравнению с растворной технологией изготовления препрега на основе связующего СП-97С (точность наноса связующего ± 5 масс. %).

Исследована возможность определения температурно-временных параметров процесса отверждения препрега стеклопластика на основе связующего ВС-51 методом ДСК (рисунок 3). Установлено, что специфика механизма отверждения связующего ВС-51, а именно выделение низкомолекулярных веществ на первой стадии отверждения и необходимость проведения второй стадии отверждения под давлением, затрудняет использование метода ДСК.

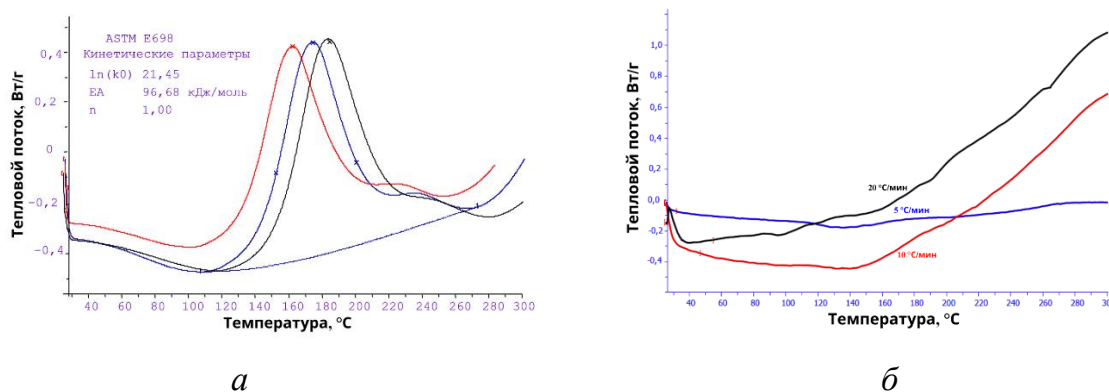


Рис. 3 – Кривые ДСК препрега на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69 (а) и полиимидного связующего ВС-51 (б)

Показано, что метод ДСК не является достоверным и информативным для определения температурно-временных параметров реакции отверждения препрега стеклопластика на основе связующего ВС-51.

Для подбора параметров формования стеклопластика, был применен метод ТМА для определения времени гелеобразования и температурного интервала

минимальной вязкости расплава связующего марки ВС-51 в составе препрега (рисунок 4).

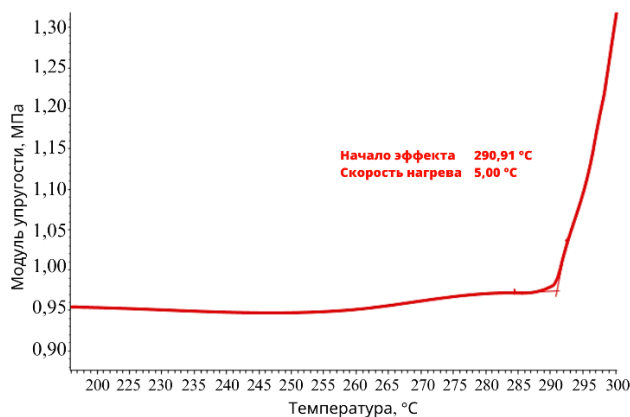


Рис. 4 – Кривая ТМА при динамическом нагреве препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и стеклоткани Т-10-14

Установлено, что гелеобразование связующего марки ВС-51 в препреге наблюдается при температуре свыше 290 °С.

В соответствии с результатами исследований связующего ВС-51 и препрега на его основе, а также схемы образования пространственной полимерной сетки связующего, были опробованы различные режимы формования стеклопластика методами прессового и автоклавного формования: режим № 1 – температура подачи давления до начала процесса имидизации (до 140 °С); режим № 2 – температура подачи давления после окончания процесса имидизации (до 180 °С); режим № 3 – температура подачи давления после расплавления олигомера (до 240 °С).

Проведен анализ влияния технологии формования и режимов изготовления на комплекс физических характеристик. Анализ результатов исследования пористости образцов (рисунок 5) стеклопластика демонстрирует линейную зависимость значений пористости от режима изготовления для образцов отформованных в прессе, что объясняется выбором наиболее оптимальной точки подачи давления.

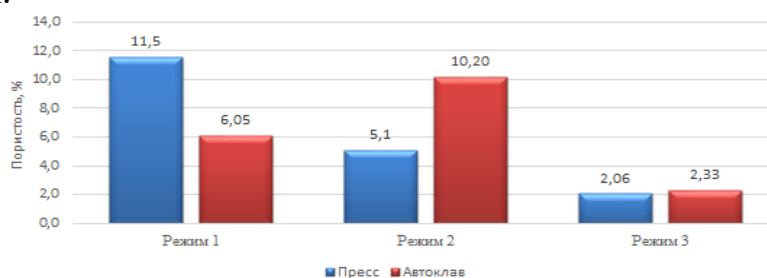


Рис. 5 – Влияние технологии и параметров формования на пористость образцов стеклопластиков на основе связующего ВС-51 и стеклоткани Т-10-14

Исследовано влияние технологий формования и режимов изготовления на механические характеристики образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51 (рисунки 6 и 7).

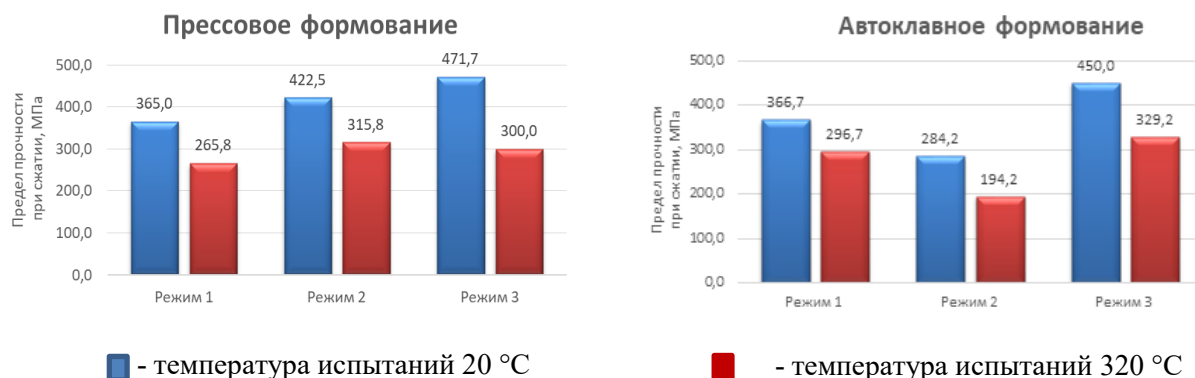


Рис. 6 – Влияние технологии формования и режима изготовления на предел прочности при сжатии образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51

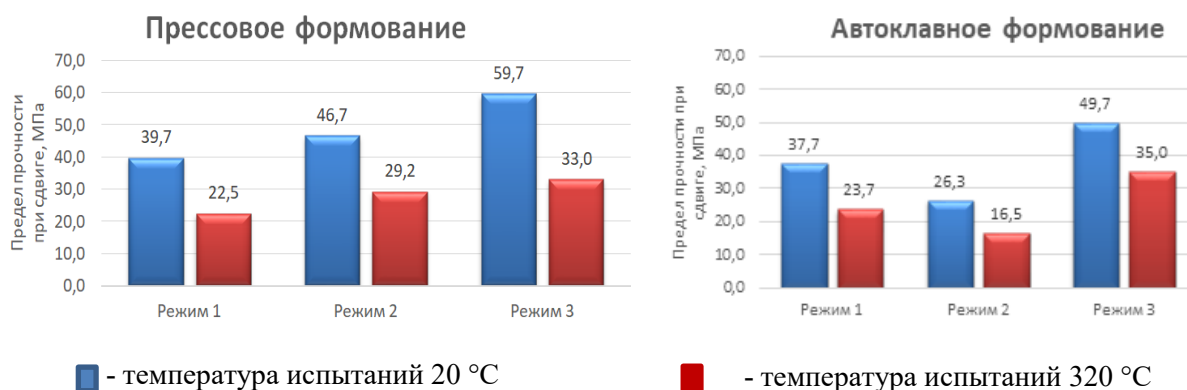


Рис. 7 – Влияние технологии формования и режима изготовления на предел прочности при межслоевом сдвиге образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51

Результаты определения предела прочности при сжатии и сдвиге образцов стеклопластика, изготовленных по различным режимам (в прессе и в автоклаве), свидетельствуют о том, что именно режим № 3 с температурой подачи давления до 240 °C позволяет получать максимальные значения прочности вне зависимости от используемой технологии формования.

Результаты микроструктурного анализа (рисунок 8) образцов стеклопластика ВПС-72, изготовленных по различным режимам, показали, что на рисунке 8(в) не наблюдается агломераций связующего на поверхности волокна и отчетливо видно, что основная масса полимерной матрицы равномерно распределена в межволоконном пространстве. На рисунках 8(а) и 8(б) наблюдаются глобулы в структуре полимерной матрицы, расположенные на поверхности армирующего наполнителя, что может свидетельствовать о том, что формирование матрицы происходит в период, когда прикладываемое давление не обеспечивает распределение связующего в объеме наполнителя, что в конечном итоге приводит к неравномерности структуры, наличию пор и «неупрессованных» участков в объеме образца. Соответственно, высокие показатели коэффициента вариации и низкое сохранение прочностных характеристик стеклопластика являются следствием выбранных технологических параметров переработки.

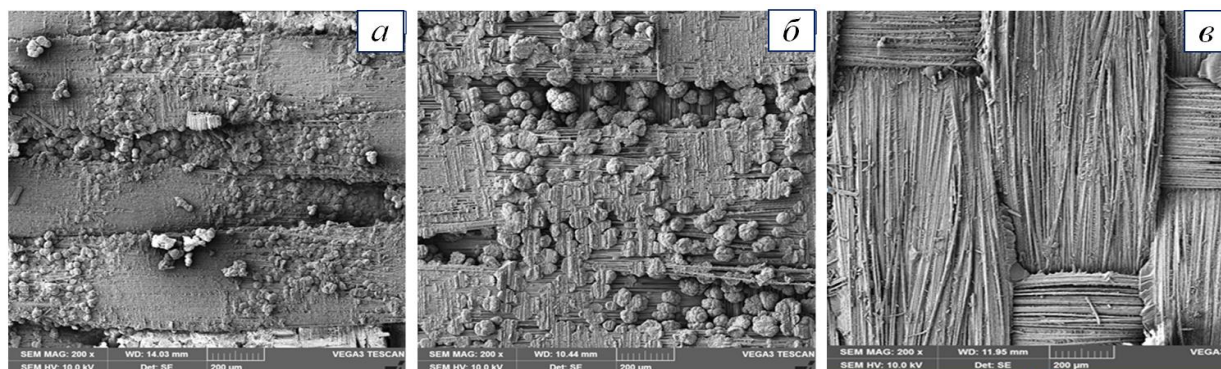
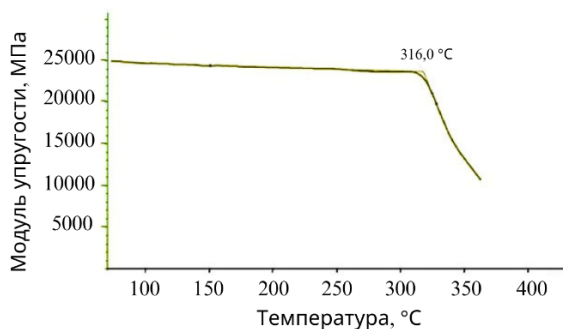


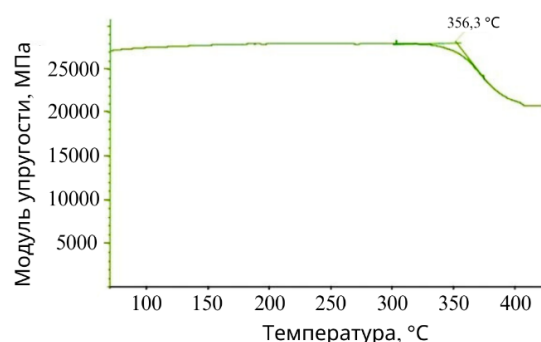
Рис. 8 – Микроструктура образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51, изготовленных по режимам с подачей давления (а) – режим № 1, (б) – режим № 2, (в) – режим № 3, $\times 200$.

Установлено, что режим № 3 обеспечивает более однородную и равномерную структуру материала, тем самым позволяя достигать более высокого уровня физико-механических свойств как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Проведено исследование влияния термообработки на теплофизические характеристики стеклопластика на основе связующего ВС-51. Время термообработки (ТО) было выбрано 4 часа при температуре выше температуры стеклования полимерной матрицы 320°C (рисунок 9).



а) температура стеклования 316°C



б) температура стеклования 356°C

Рис. 9 – Влияние термообработки на температуру стеклования образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51 (а – без ТО; б – с ТО)

Анализ кривых ДМА показал, что дополнительная термообработка в течение 4 часов при температуре 320°C способствует росту температуры стеклования с 316 до 356°C .

Проведено сравнение и анализ свойств разработанного стеклопластика ВПС-72 на основе связующего полимеризационного типа ВС-51 и стеклопластика СТП-97с на основе связующего поликонденсационного типа СП-97С. Пористость стеклопластика марки СТП-97с на основе связующего поликонденсационного типа может достигать 10%, что более чем в два раза превышает аналогичный показатель для стеклопластика марки ВПС-72, и как следствие, негативно сказывается на комплекс физико-механических характеристик.

Проведено исследование микроструктуры образцов стеклопластиков (рисунок 10).

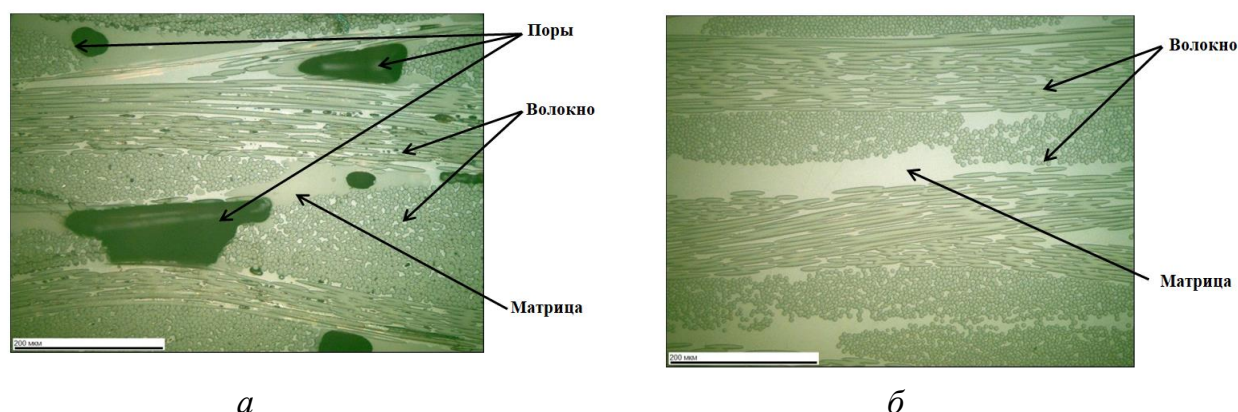


Рис. 10 – Микроструктура образцов стеклопластиков марок СТП-97с (а) и ВПС-72 (б), $\times 200$

Исследование микроструктуры образцов показало, что в образце стеклопластика марки СТП-97с обнаружено значительное количество дефектов в виде пор (рисунок 10а), что существенно отличается от количества дефектов в образце из стеклопластика марки ВПС-72 (рисунок 10б).

Был проведен микроструктурный анализ с применением метода сканирующей электронной микроскопии поверхности расслоения образцов стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 после испытания на сжатие при 20 °С. (рисунках 11 и 12).

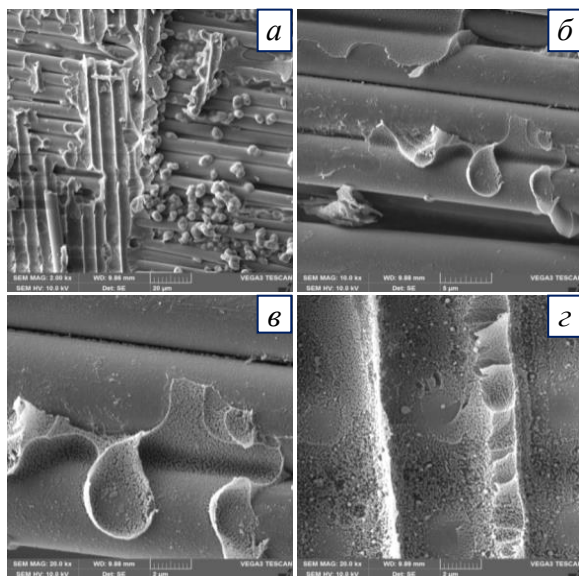


Рис. 11 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика СТП-97с: а) волокна и неоднородная структура матрицы, $\times 2000$; б) пленка матрицы на поверхностях волокон, $\times 10000$; в) то же, $\times 20000$; г) матрица под волокнами, $\times 20000$

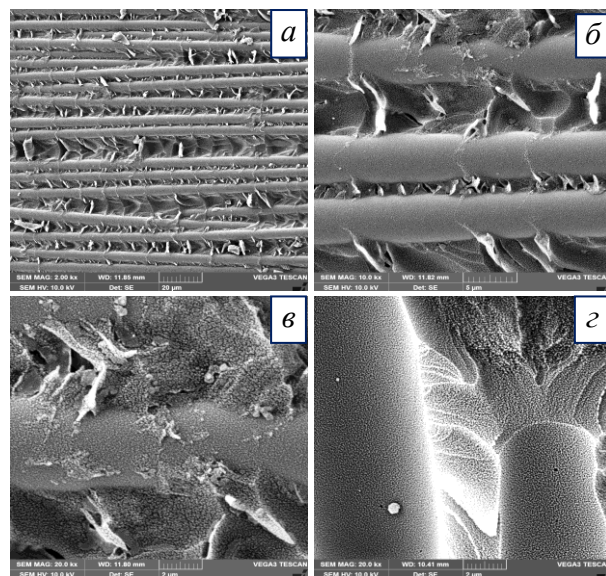


Рис. 12 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-72: а) торсионное разрушение матрицы между волокнами, $\times 2000$; б) то же, $\times 10000$; в) граница раздела волокно-матрица, $\times 20000$; г) матрица под волокнами, $\times 20000$

Установлено, что в образце стеклопластика СТП-97с происходит неполное совмещение компонентов растворного связующего (рисунок 11а). Выявлены две фазы: сплошная с мелкодисперсной структурой и округлая, которая хаотично распределена в объеме композита. Расслоение материала в основном проходит по адгезионному механизму, то есть по границе раздела волокно-матрица. Полимерная матрица частично заполняет пространство между стеклянными волокнами (рисунок 11б, в). На поверхностях стеклянных волокон практически отсутствует полимерная пленка. Разрушение стеклопластика ВПС-72 после испытания на сжатие происходит по смешанному типу (рисунок 12). Расплавное связующее проникает в пространство между стеклянными волокнами и заполняет его (рисунок 12а-в). При разрушении стеклопластика матрица между волокнами фрагментируется, образуя разнонаправленные торсионные различия различного размера. Микрофазовая структура матрицы однородная с мелкодисперсной структурой (рисунок 12г).

Исследованы механические характеристики стеклопластиков марок СТП-97с и ВПС-72 при комнатной и повышенной температуре, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические характеристики стеклопластиков марок СТП-97с и ВПС-72

Наименование характеристики	Температура испытаний, °С	Стеклопластик марки СТП-97с	Стеклопластик марки ВПС-72
Предел прочности при растяжении, МПа	20	<u>336</u> 320-355	<u>500</u> 460 – 540
	320	<u>228</u> 150-290	<u>450</u> 420 – 485
Предел прочности при сжатии, МПа	20	<u>177</u> 170-185	<u>420</u> 390 – 490
	320	<u>156</u> 130-200	<u>315</u> 260 – 340
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>572</u> 520-620	<u>815</u> 790 – 840
	320	<u>399</u> 335-435	<u>590</u> 570 – 610

Установлено, что стеклопластик ВПС-72 вследствие меньшего количества пор обладает более высоким уровнем механических характеристик в сравнении со стеклопластиком СТП-97с как при комнатной, так и при повышенной температуре. В частности, прочность при изгибе стеклопластика ВПС-72 при температуре испытаний 20 °С выше на 36%, а при температуре 320 °С выше на 47%, чем у стеклопластика СТП-97с.

Результаты исследования прочности при изгибе образцов стеклопластиков после выдержки при температуре 320 °С приведены на рисунке 13.

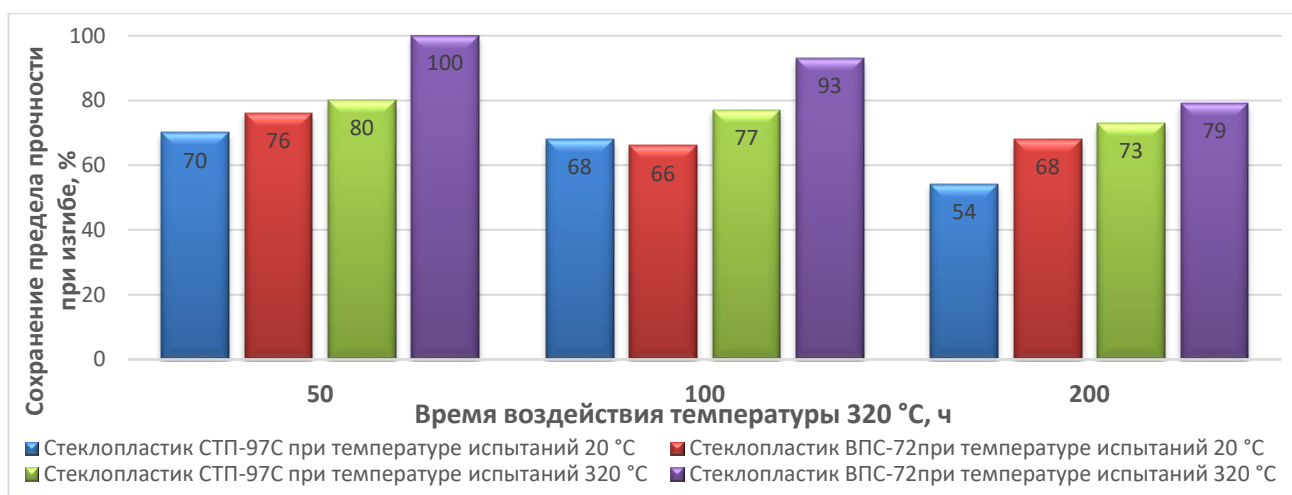


Рис. 13 – Сохранение предела прочности при изгибе стеклопластиков STP-97с и ВПС-72 после экспозиции при температуре 320 °C

Установлено, что стеклопластик ВПС-72 обладает более высоким уровнем сохранения прочности после воздействия повышенной температуры 320 °C в течение 200 ч в сравнении со стеклопластиком STP-97с. Сохранение уровня прочности при изгибе стеклопластика ВПС-72 после воздействия повышенной температуры 320 °C в течение 200 ч составляет 69% при температуре испытаний 20 °C и 80% при температуре испытаний 320 °C, при этом у стеклопластика STP-97с составляет 54 и 73 % соответственно.

На рисунке 14 представлены результаты исследований по оценке влаго- и водопоглощения образцов стеклопластиков марок STP-97с и ВПС-72.

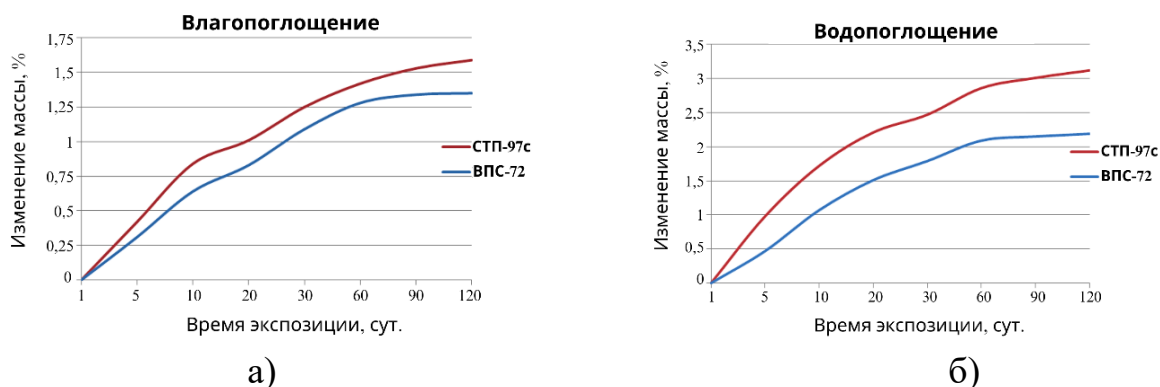


Рис. 14 – Кривые влаго- и водопоглощения стеклопластиков марок STP-97с и ВПС-72

Значения влаго- и водопоглощения стеклопластика на основе связующего СП-97С увеличиваются равномерно и не выходят на плато при увеличении массы до (1,59-3,18)% в течение 3 месяцев (90 сут.), что говорит о высокой пористости материала. Значения влаго- и водопоглощения стеклопластика на основе связующего ВС-51 также увеличиваются равномерно и выходят на плато при увеличении массы около (1,35-2,19)%. Установлено, что водопоглощение стеклопластика на основе связующего СП-97С почти в 1,5 раза больше, чем на основе связующего ВС-51.

Показано, что стеклопластик на основе растворного связующего СП-97С более чувствителен к воздействию влаги и имеет повышенные значения влагопоглощения (1,59%) и водопоглощения (3,18%) в сравнении со стеклопластиком на основе расплавного связующего ВС-51 (влагопоглощение составляет 1,35%, водопоглощение – 2,19%), что напрямую связано с наличием пор и пустот в материале на основе растворного связующего (пористость ~10%).

Исследованы основные механические свойства стеклопластика ВПС-72 в зависимости от температуры испытания и их сохранение (по среднему значению), рисунок 15.

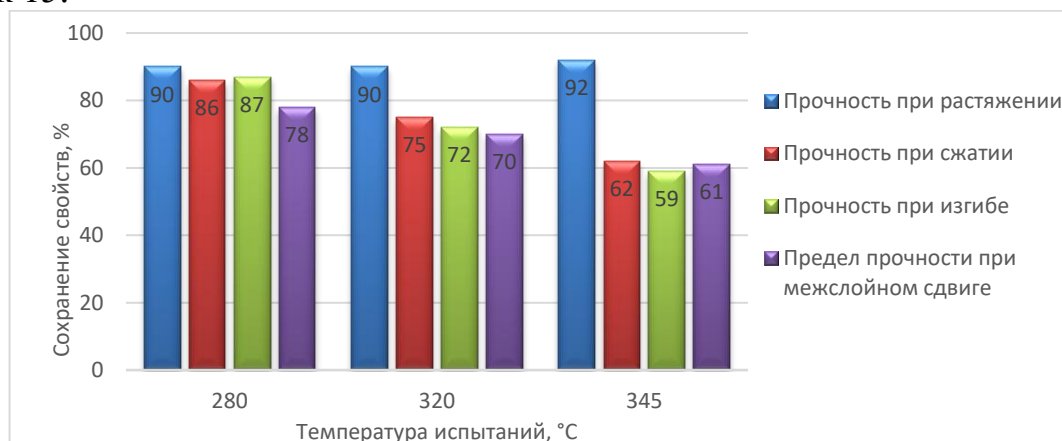


Рис. 15 – Зависимость сохранения механических свойств стеклопластика ВПС-72

Экспериментально установлено, что сохранение механических свойств стеклопластика марки ВПС-72 после воздействия отрицательной температуры остается на уровне исходных значений (от 99 до 116%), а сохранение свойств после воздействия повышенных температур (280 и 320 °C) составляет в среднем 70-90%, что показывает возможность его применения в диапазоне температур от -60 до 320 °C.

Проведена оценка влияния термовлажностного воздействия на микроструктуру и характеристики стеклопластика ВПС-72, результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 16.

Таблица 2. Свойства стеклопластика марки ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере (1 и 3 месяца)

Наименование характеристики	Температура испытаний, °C	Исходные значения свойств (до экспозиции)	Камера термовлажностного воздействия Режим испытания: $T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $\varphi = (85 \pm 3)\%$			
			после экспозиции 1 месяц	сохранение свойств, %	после экспозиции 3 месяц	сохранение свойств, %
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>750</u> 700 – 780	92	<u>780</u> 740 – 850	95
	320	<u>590</u> 570 – 610	<u>580</u> 550 – 630	98	<u>530</u> 470 – 570	89
Предел прочности при сдвиге, МПа	20	<u>48</u> 41 – 53	<u>43</u> 35 – 46	89	<u>39</u> 33 – 42	81
	320	<u>31</u> 27 – 33	<u>27</u> 23 – 30	87	<u>25</u> 21 – 27	80
Температура стеклования, T_g , °C	-	<u>355</u> 354 – 356	-	-	<u>374</u> 373 – 374	105

Установлено, что сохранение прочности стеклопластика марки ВПС-72 при изгибе после 3-х месяцев экспозиции в термовлажностной камере составило 95 % при температуре испытаний 20 °С и 89 % при температуре испытаний 320 °С, сохранение прочности при сдвиге составило 80 %. Также было установлено, что температура стеклования образцов стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере выросла на 19 °С, предположительно данный эффект связан с релаксацией внутренних напряжений вследствие пластификации полимерной матрицы под действием повышенной влажности и температуры.

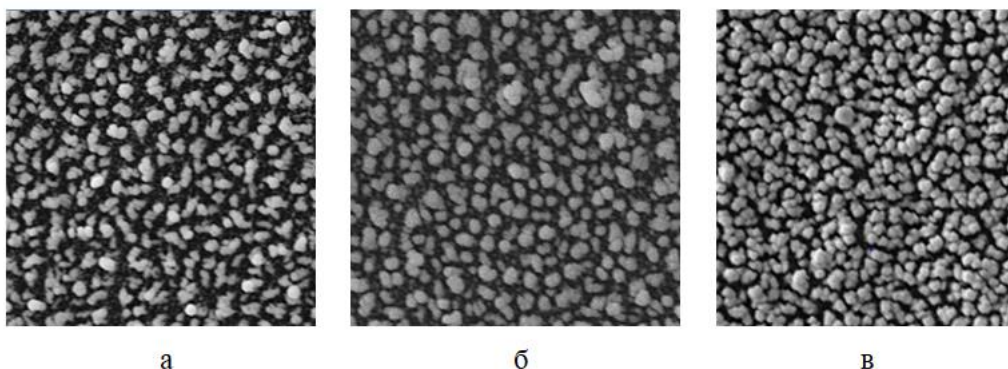


Рис. 16 – Микрофазовая структура полиимидной матрицы в составе стеклопластика ВПС-72 (а - исходный образец, б - после экспозиции в термовлажностной камере в течение 1-ого месяца, в - после экспозиции в термовлажностной камере в течение 3-х месяцев), х60000

Установлено, что размеры дисперсных частиц в микрофазовой структуре исходного образца лежат в интервале от 86 до 139 нм со средним размером 110 нм, после экспозиции в термовлажностной камере в течение 1-ого месяца в интервале от 95 до 160 нм со средним размером 138 нм, а после экспозиции в термовлажностной камере в течение 3-х месяцев в интервале от 103 до 178 нм со средним размером 143 нм. Разница между средними размерами дисперсных частиц в микрофазовой структуре матрицы после экспозиции в течение 1 и 3 мес составляет ~5 %. Из этого можно сделать вывод, что основное насыщение молекулами воды полиимидной матрицы происходит в течение первого месяца экспозиции.

Проведено исследование свойств стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в течение 1 года на открытых атмосферных стендах расположенных в двух климатических зонах: в Москве (МЦКИ) и Геленджике (ГЦКИ).

Результаты исследования внешнего вида и микроструктуры образцов стеклопластика ВПС-72 после 1 года экспозиции (рисунок 17) показали, что для образцов экспонировавшихся в ГЦКИ трещины более глубокие и наблюдается более существенная деградация поверхности с увеличенным количеством микротрещин как с лицевой 17(б), так и с теневой 17(г) стороны образца.

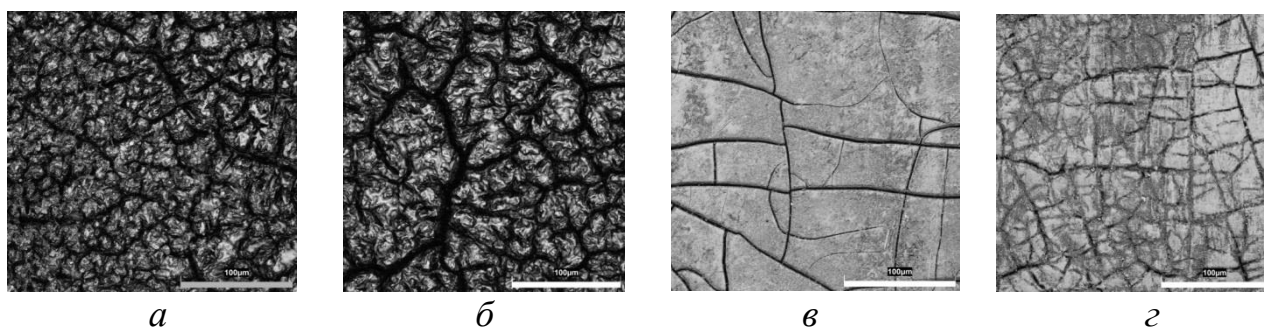


Рис. 17 – Микрофотографии образцов поверхности стеклопластика ВПС-72 после 1 года экспонирования в МЦКИ (а - лицевая сторона, в-теневая сторона) и ГЦКИ (б - лицевая сторона, г - теневая сторона)

Полученные результаты также подтверждаются и топографическими моделями поверхности образцов стеклопластика ВПС-72, представленными на рисунке 18.

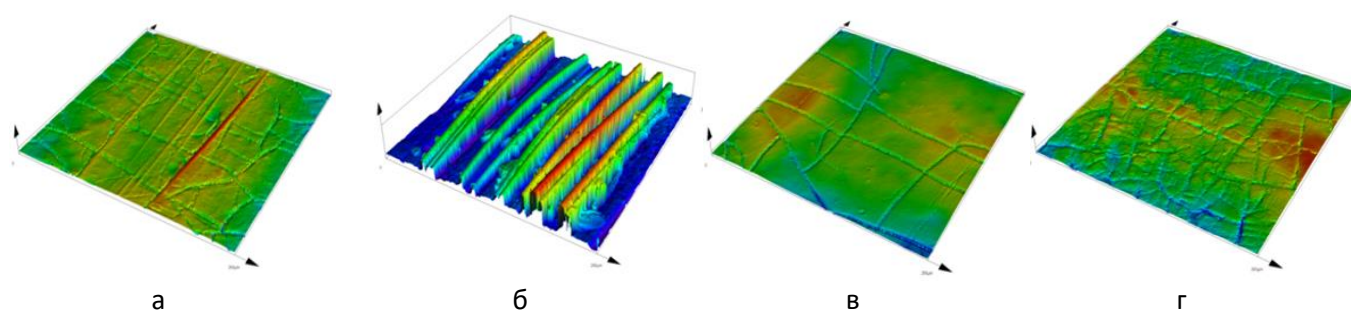


Рис. 18 – Топографическая модель поверхности образцов стеклопластика ВПС-72 после 1 года экспонирования в МЦКИ (а - лицевая сторона, в-теневая сторона) и ГЦКИ (б - лицевая сторона, г - теневая сторона)

Установлено, что амплитуда между минимальной и максимальной точками поверхности на топографических моделях образцов стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в МЦКИ составляет 130 мкм, а после экспозиции в ГЦКИ составляет 250 мкм. Результаты физико-механических характеристик стеклопластика ВПС-72 после натурной экспозиции приведены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-72 после натурной экспозиции

Наименование характеристики	Т исп., °С	Исходное значение	1 год МЦКИ	1 год ГЦКИ
Плотность, г/см ³	20	1,91	1,86	1,82
Температура стеклования, °С	-	359	362	341
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>732</u> 680 – 760	<u>786</u> 780 – 800
	320	<u>590</u> 570 – 610	<u>550</u> 530 – 570	<u>442</u> 405 – 445
Предел прочности при сдвиге, МПа	20	<u>48</u> 45 – 53	<u>50</u> 48 – 52	<u>52</u> 49 – 53
	320	<u>31</u> 27 – 33	<u>29</u> 29 – 30	<u>26</u> 25 – 27

Из данных, приведённых в таблице 3 видно, что экспозиция в течение 1 года на климатической станции в г. Москва не оказала значительного влияния на физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-72: температура стеклования сохранилась на уровне исходных значений, сохранение предела прочности при изгибе составило 89% при температуре испытаний 20 °С и 93 % при температуре испытаний 320 °С. При этом экспозиция на климатической станции в г. Геленджик оказала большее влияние на температуру стеклования и физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-72, температура стеклования снизилась на 18 °С, а сохранение предела прочности при изгибе составило 96 % при температуре испытаний 20 °С и 75% при температуре испытаний 320 °С. Предел прочности при сдвиге при температуре испытаний 20 °С сохранился на уровне исходных значений, а при температуре испытаний 320 °С сохранение составило 93% после экспозиции в г. Москва и 83% после экспозиции в г. Геленджик.

Полученные результаты исследований физико-механических характеристик коррелируют с микроструктурными исследованиями и свидетельствуют о том, что умеренно теплый влажный климат, характерный для климатической площадки ГЦКИ оказывает более агрессивное воздействие на разработанный стеклопластик. Это обусловлено негативным влиянием солнечной радиации и УФ составляющей солнечного спектра, которые в гораздо большем объеме воздействуют на образцы стеклопластика в ГЦКИ, по сравнению с промышленной атмосферой МЦКИ, характеризующейся меньшим количеством солнечных дней. Также большее количество атмосферных осадков в ГЦКИ усиливают процессы эрозии поверхностного слоя стеклопластика за счет смыва продуктов деструкции с поверхности материала.

Четвертая глава посвящена практической реализации результатов работы. На разработанный препрег и стеклопластик на его основе оформлена нормативная документация: ТИ 1.595-10-1370-2020 «Изготовление препрега стеклопластика марки ВПС-72»; ТУ 1-595-10-1876-2020 «Препрег стеклопластика марки ВПС-72»; ТР 1.2.2841-2020 «Изготовление стеклопластика марки ВПС-72»; Паспорт №2028 «Стеклопластик марки ВПС-72».

Получено положительное заключение об опробовании стеклопластика ВПС-72 от ПАО НПО «Наука». В рамках проведения опробования были проведены испытания макетного образца агрегата, выпускаемого ПАО НПО «Наука», в конструкции которого был установлен электроизоляционный образец из стеклопластика ВПС-72. После проведения испытаний было отмечено, что стеклопластик ВПС-72 является перспективным для применения в агрегатах ПАО НПО «Наука».

В ОКБ Сухого ПАО «ОАК» было проведено исследование диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь стеклопластика ВПС-72 в требуемом диапазоне частот. По результатам исследований была установлена сопоставимость радиотехнических характеристик стеклопластика ВПС-72 при сравнении с аналогичными характеристиками серийно применяемого стеклопластика ВПС-32К10. По результатам проведенных исследований ОКБ

Сухого ПАО «ОАК» составлен Акт №ПНТР-48-1172-22 от 15.12.2022. При этом, рабочая температура стеклопластика ВПС-72 на 145 °С выше, чем у стеклопластика ВПС-32К10, что, с учетом роста температур эксплуатации современных изделий ОКБ Сухого, свидетельствует о перспективности дальнейшего опробования разработанного стеклопластика ВПС-72 в составе элементов конструкций.

Результаты проведенных испытаний на температурное воздействие раскаленным нихромовым ножом при температуре 550 °С в течение 15 минут в производственных условиях ООО «АРДсистемы» показали соответствие предъявляемым требованиям и подтверждают возможность использования стеклопластика ВПС-72 в качестве высокотемпературного изолятора в конструкции термоусадочного оборудования.

Выводы:

1. Определены оптимальные технологические параметры процесса изготовления препрега стеклопластика ВПС-72 (температура наносящих валов коутеров, величина зазора между наносящими валами, скорость протяжки наполнителя, температура валов каландров, температура нагревательных столов), обеспечивающие изготовление полуфабриката с точностью нанесения связующего ± 2 масс. %. При этом показано, что оптимальные показатели вязкости связующего для обеспечения качественной пропитки армирующего наполнителя наблюдаются в интервале температур 75-80 °С.

2. Показано, что для достижения более высокой степени конверсии двойных связей концевых групп олигомеров процесс полимеризации связующего ВС-51 необходимо проводить при избыточном давлении. В случае отсутствия избыточного давления наблюдается снижение температуры стеклования отвержденной матрицы, обусловленное потерей циклопентадиена, выделяющегося в процессе обратной реакции Дильса–Альдера.

3. Исследовано влияние различных режимов формования на комплекс свойств стеклопластика ВПС-72. Показано, что при подаче избыточного давления при температуре свыше 240 °С обеспечивается однородная и равномерная микроструктура, способствующая высокому уровню физико-механических свойств стеклопластика как при комнатной, так и при температурах до 320 °С. Также установлено, что дополнительная термообработка стеклопластика ВПС-72 в течение 4 часов при температуре 320 °С способствует повышению температуры стеклования с 316 до 356 °С.

4. Разработанный стеклопластик ВПС-72 по сравнению с ранее разработанным полиимидным стеклопластиком СТП-97с на основе растворного связующего СП-97С поликонденсационного типа обладает в 2 раза меньшей пористостью, в 1,5 раза меньшим водопоглощением, а также более высоким (до 30 %) уровнем механических характеристик.

5. Исследование влияния повышенной влажности и температуры в течение 3-х месяцев на характеристики стеклопластика ВПС-72 показало, что сохранение

предела прочности при сдвиге и изгибе находится на уровне не менее 80 %, при этом наблюдается рост температуры стеклования образцов стеклопластика с 355 до 374 °С, данный эффект может быть обоснован протекающими релаксационными процессами вследствие пластификации полимерной матрицы под действием повышенной влажности и температуры.

6. Показана возможность применения стеклопластика ВПС-72 в диапазоне температур от -60 до 320 °С. Сохранение основных механических свойств стеклопластика ВПС-72 после воздействия отрицательной температуры (-60 °С) остается на уровне исходных значений, а сохранение свойств после воздействия повышенных температур (280 и 320 °С) составляет в среднем 70-90 %.

7. В рамках проведения общей квалификации стеклопластика ВПС-72 получен комплекс сведений о материале, необходимый для выбора материала на стадии проектирования и модернизации изделий, устанавливающий возможность использования в конструкции авиационной и специальной техники и преимущества перед ранее разработанными материалами с указанием области применения.

8. Полученные результаты опробования в ПАО НПО «Наука» и ОКБ Сухого ПАО «ОАК» свидетельствуют о перспективности применения разработанного стеклопластика ВПС-72 в составе теплонагруженных элементов конструкций изделий авиационной техники.

Список основных трудов по теме диссертации, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Курносое А.О., Петрова А.П., Славин А.В., Вавилова М.И., Куршев Е.В. Сравнение свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного и расплавного типа // Труды ВИАМ. 2022. №10. С.42–54. URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-110-42-5.
2. Колпачков Е.Д., Курносое А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2022. Ст.7(113). URL: <http://www.viam-works.ru> DOI 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
3. Курносое А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полиимидных связующих для авиакосмической техники. Обзор// Вопросы материаловедения, 2016. №4. С.50-62.
4. Гуняева А.Г., Курносое А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №1(95). С.43-53. URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
5. Курносое А.О., Мельников Д.А., Соколов И.И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения //Труды ВИАМ. 2015. №8. Ст. 8. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8.

6. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. №11. URL: <https://viam-works.ru> DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36
7. Курносов А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков //Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С.64-70.
8. Курносов А.О., Вавилова М.И., к.т.н. Гуляев И.Н., Ахмадиева К.Р. Безрастворная технология изготовления препрега на основе высокотемпературного порошкового фталонитрильного связующего // Вопросы материаловедения. 2021. №4. С.165–178.

Отпечатан экз.

Исп. Курносов А.О.

Печ. Курносов А.О.

Автореферат Курносов А.О.

«Стеклопластик на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа для деталей авиационной техники с повышенной надежностью эксплуатации при температурах до 320 °С»

Подписано в печать

Формат бумаги 60×90/16. Печ. Л 1,00. Тираж 80 экз.

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

105005, г. Москва, ул. Радио,17