

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

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Славин А.В.

Москва, 2023 г.

Оглавление	Стр.
Введение	3
Глава 1 Литературный обзор	9
1.1 Состояние вопроса и существующие проблемы направления исследований	9
1.2 Высокотемпературные полимерные связующие и ПКМ на их основе..	14
1.3 Технологии изготовления полуфабрикатов и ПКМ на их основе	41
Глава 2 Объекты и методы исследования	49
2.1 Объекты исследования.....	49
2.2 Методы исследования.....	50
Глава 3 Экспериментальная часть	56
3.1 Исследование свойств расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа	56
3.2 Разработка технологии изготовления препрега на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа и стеклянного армирующего наполнителя	65
3.2.1 Подготовка и исследование стеклянного армирующего наполнителя	65
3.2.2 Отработка параметров технологического процесса изготовления препрега стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего марки ВС-51 полимеризационного типа	67
3.3 Исследование технологических параметров формования стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа	72
3.4 Сравнение и анализ свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих поликонденсационного и полимеризационного типов	86
3.5 Исследование характеристик стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа..	94
3.5.1 Исследование механических характеристик стеклопластика	94
3.5.2 Исследование диэлектрических характеристик стеклопластика....	96
3.5.3 Исследование влияния внешних воздействующих факторов на характеристики стеклопластика.....	100
3.5.4 Исследование характеристик пожаробезопасности стеклопластика...	116
Глава 4 Практическая реализация результатов работы	119
Выводы	121
Список сокращений и обозначений	123
Список использованной литературы	125
Приложения	141

ВВЕДЕНИЕ

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 расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа, работоспособного при температурах до 320 °С является актуальной задачей.

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

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- анализ имеющихся литературных данных по высокотемпературным полимерным связующим и ПКМ на их основе;
- исследование свойств расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа;
- выбор параметров и оптимизация технологического процесса изготовления препрега стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа;
- исследование влияния температурно-временных параметров отверждения стеклопластика на основе расплавленного 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 работы:

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 расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа.

2. Результаты исследований влияния температурно-временных параметров формования стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа на его структуру и физико-механические характеристики.

3. Результаты исследования комплекса свойств нового разработанного стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа в исходном состоянии и после воздействия внешних факторов.

Личный вклад автора:

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.

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.

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 48 рисунков, 26 таблиц, изложена на 142 страницах машинописного текста.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Состояние вопроса и существующие проблемы направления исследований

С середины прошлого века идет активный рост объёмов производства и применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), согласно прогнозам данная тенденция будет сохраняться и в дальнейшем. Детали из ПКМ широко применяются в различных отраслях, но наибольшее влияние на их развитие оказывает авиационно-космическая отрасль, что обусловлено такими свойствами ПКМ как высокая удельная прочность и жёсткость, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, длительный ресурс эксплуатации и технологичность изготовления деталей и т.д. [1-2].

Одним из первых центров, в котором началось развитие ПКМ в отечественном материаловедении, является НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (далее – ВИАМ). Именно специалисты этого института во многом определили основные принципы неметаллического материаловедения на много десятилетий вперед. Среди сотрудников, занимающихся проблематикой развития и внедрения композиционных материалов, можно выделить: Аврасина Я.Д. - родоначальника неметаллического материаловедения в авиационной индустрии, под руководством которого впервые началось применение дельта древесины; Киселева Б.А. – основоположника направления по созданию теплостойких и теплозащитных композиционных материалов на основе стеклянных волокон; Гуняева Г.М. - организовавшего, совместно с Тумановым А.Т. и Перовым Б.В., в ВИАМ новое научное направление по созданию ПКМ на основе борных и углеродных волокон, не имеющих в то время аналогов в СССР [1].

В 1970-х годах стеклопластики начали широко применяться в изделиях авиационной и ракетной техники. В самолетах Ил-86, МиГ-29, Ан-124, Су-27

и др. они были использованы при изготовлении элементов системы механизации крыла, зализов, люков шасси и др. [3].

В тот же временной период, в рамках создания ударного вертолета, проводились разработки в вертолетостроительных КБ М.Л. Миля и Н.И. Камова [3]. Результатом их деятельности стали известные на сегодняшний день вертолеты Ми-28 и Ка-50, при этом необходимо отметить, что в лопастях вертолетах Камова ПКМ применялись уже в течение 25 лет и в дальнейшем ставились задачи по существенному снижению массы планера за счет применения ПКМ в несущих конструкциях [4,5,6].

Наиболее широкое распространение первоначально получили стеклопластики - ПКМ на основе стеклянных волокон. Высокая механическая прочность, хорошие электро- и теплоизоляционные свойства, стойкость к воздействию агрессивных сред, а также в различных климатических условиях, возможность конструирования изделий с учетом действующих нагрузок путем выбора рациональной структуры армирования, разнообразие и простота технологических методов изготовления изделий, доступность и относительно низкая стоимость стеклянных наполнителей – всё это позволило широко применять стеклопластики для деталей и агрегатов летательных аппаратов, создавать изделия с необходимыми летно-техническими характеристиками [7].

На основе различных видов стеклянных наполнителей и полимерных связующих растворного типа в ВИАМ разработан широкий ассортимент стеклопластиков, нашедших широкое применение в изделиях авиационной техники. Так разработка эпоксидного стеклопластика марки СТ-69Н(М) обеспечила создание средненагруженных элементов внешнего контура летательных аппаратов конструкционного и радиотехнического назначения – обтекателей РЛС, створок шасси и грузовых отсеков, капотов. С применением стеклопластика СТ-69Н(М) изготавливаются силовая панель реверса, кожух задней подвески реверса звукопоглощающей конструкции двигателя ПС-90А2. Эпоксидные стеклопластики марок ВПС-33, ВПС-34

применяются при изготовлении обшивок трехслойных панелей, люков, дверей, створок. На основе стеклопластика ВПС-33 изготавливается кожух сопла звукопоглощающей конструкции мотогондолы двигателя ПС-90А [8].

Для изготовления деталей и обшивок трехслойных сотовых панелей интерьера (в том числе изготовленных бесклеевым способом) разработан стеклопластик ВПС-39П на основе фенолоформальдегидного связующего с температурой эксплуатации до 80°C, характеризующийся низким параметром тепловыделения и полностью соответствующий требованиям АП-25 по пожаробезопасности [9].

Данные стеклопластики по уровню свойств не уступают аналогичным зарубежным материалам, однако из-за особенностей растворной технологии изготовления им присущ ряд неизбежных недостатков. В процессе формования стеклопластиков на основе растворных связующих выделяется значительное количество остаточных растворителей (ацетон, спирт), что повышает уровень пористости материала. Поры в изделиях из ПКМ, как известно, серьёзно ухудшают механическую прочность материала, особенно под воздействием сжимающих и сдвиговых нагрузок. Помимо этого, растворные связующие не соответствуют принципам Зеленой химии [10].

С каждым годом требования к экономической эффективности технологий и стоимости деталей из полимерных композиционных материалов все более ужесточаются. Повышаются требования к материалам как с точки зрения обеспечения необходимого уровня технологических свойств, так и широкого спектра эксплуатационных и специальных характеристик, что обуславливает крайнюю необходимость создания новых ПКМ и технологий их изготовления в рамках реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года [11].

В ВИАМ разработан ассортимент стеклопластиков на основе расплавных связующих, не содержащих органических растворителей, что

позволяет минимизировать образование газообразных продуктов в процессе формования, тем самым снизить пористость ПКМ и повысить упруго-прочностные характеристики. Благодаря отказу от работы с экологически опасными растворителями снижается количество выделяемых в атмосферу вредных веществ.

Такой подход требует использования специализированного оборудования для производства препрегов – современных пропиточных установок, позволяющих изготавливать прецизионные препреги с минимальным разбросом содержания связующего в препреге, отличающегося от номинального не более чем на 2% [12]. Следует отметить, что созданное в ВИАМ производство препрегов полимерных композиционных материалов является первым производством препрегов в РФ, сертифицированным Авиационным регистром МАК.

В настоящее время в ВИАМ разработана целая серия стекло- и углепластиков на основе расплавного высокодеформативного эпоксидного связующего ВСЭ-1212: ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-28/SYT55, ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280 и ВПС-48/7781, которые в настоящее время применяются в конструкции мотогондолы двигателя ПД-14. Связующее ВСЭ-1212 с повышенными механическими и деформационными характеристиками, а также препреги на его основе, обеспечивают возможность изготовления изделий с высоким уровнем упруго-прочностных характеристик, устойчивых к воздействию неблагоприятных эксплуатационных факторов [13].

Развитие авиационной техники создает потребность в применении новых материалов с усовершенствованными свойствами для высокотехнологичных изделий. Необходимым становится не только доведение до предельно возможных значений показателей эксплуатационных характеристик материалов, но и обеспечение сохранения их высокого уровня в наиболее широком температурном интервале, что особенно затруднительно

в тех случаях, когда конструкция предназначена для работы в условиях повышенных температур.

Создание перспективной авиационной и ракетной техники требует расширения ассортимента высокотемпературных материалов и разработки новых современных конструкционных ПКМ, обеспечивающих достижение максимального уровня сохранения прочностных характеристик при работе в условиях повышенных температур.

В частности, в настоящее время в связи с активным развитием элементной базы современных радиолокационных комплексов происходит ужесточение требований к стеклопластикам радиотехнического назначения. Стеклопластики характеризуются минимальным уровнем тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при высоких частотах электромагнитных колебаний, благодаря чему детали из стеклопластиков пропускают электромагнитные волны с минимальным поглощением энергии и не искажают направление сигнала. В современных комплексах радиолокационных станций (РЛС) просматривается тенденция к увеличению количества активной аппаратуры, размещенной под обтекателем. Из-за высокой плотности компоновки данные комплексы обладают увеличенным тепловыделением, что в некоторых случаях, может приводить к перегреву материала. Существующая потребность в увеличении продолжительности полета летательных аппаратов на максимальных скоростях, также приводит к увеличению температур эксплуатации материалов.

При повышенных температурах обтекатель должен сохранять свои диэлектрические и механические характеристики, длительное воздействие рабочей температуры не должно приводить к существенной деградации свойств материала из которого изготовлен обтекатель. Радиотехнические стеклопластики нового поколения должны работать при более высоких частотах: в настоящее время диапазон расширился до 10^{10} Гц. [14].

В большинстве современных авиационных двигателей значительное количество деталей и узлов, таких как: силовые оболочки мотогондолы, створки капота, обтекатель пилона, сопла и узлы реверса, элементы вентилятора, включая обшивку, лопасти вентилятора и лопатку спрямляющего аппарата, изготавливается с применением полимерных композиционных материалов. При этом, современные тенденции в области создания новых авиационных двигательных установок подразумевают расширение областей применения ПКМ. В частности, для изготовления конструкций панелей газогенератора и других теплонагруженных элементов перспективного двухконтурного двигателя ПД-35, необходимы полимерные композиционные материалы, устойчивые к температурам до 320 °С (рисунок 1).

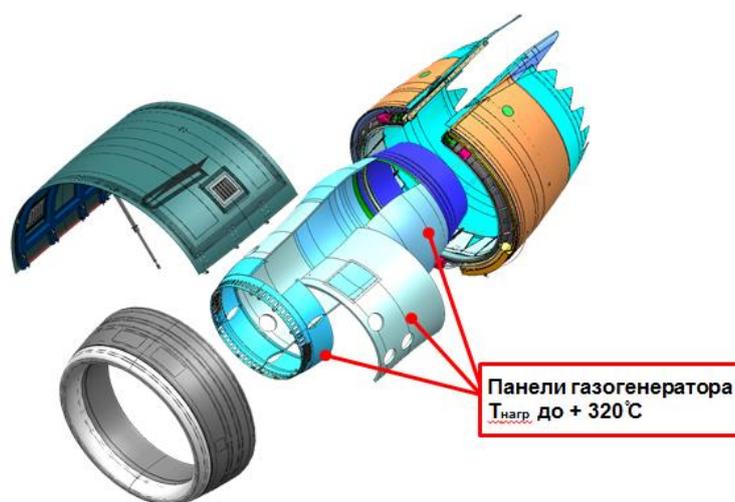


Рис. 1 – Схема турбореактивного авиационного двигателя

Таким образом, создание термостойких полимерных композиционных материалов, а в частности высокотемпературного стеклопластика, работоспособного при температуре до 320 °С – является актуальной задачей.

1.2. Высокотемпературные полимерные связующие и ПКМ на их основе

Высокотемпературные ПКМ – это перспективный, уже выделившийся в отдельное направление исследований класс материалов на основе

армирующих наполнителей различных текстильных форм [15] и разных классов термореактивных полимерных связующих – цианэфирных (ЦЭ) [16], бензоксазиновых (БЗ) [17], фенолформальдегидных (ФФ), бисмалеимидных (БМИ) [18, 19], полиимидных (ПИ) [20,21], кремнийорганических (КО) [22] и фталонитрильных (ФН) [23], работоспособных при температурах свыше 200 °С и обеспечивающих необходимую термостойкость, т.е. способность материала сохранять химическую структуру при нагревании.

При этом, особый интерес представляют ПКМ на основе полиимидных связующих. На рисунке 2 представлено, что полимерные связующие на основе полиимидов являются одними из наиболее термостойких, по рабочей температуре эксплуатации данный класс материалов уступает только фталонитрильным и кремнийорганическим соединениям, однако при этом обладает более высокими прочностными характеристиками (рисунок 2).

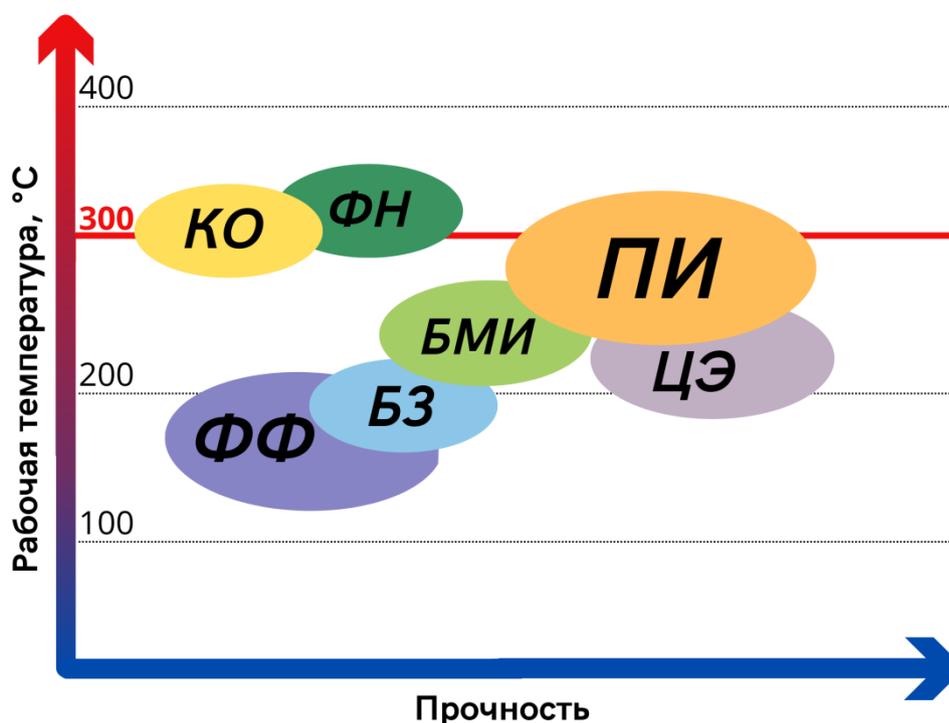


Рис. 2 – Основные классы высокотемпературных термореактивных полимерных связующих

Первые работы по созданию ПКМ с рабочей температурой свыше 250 °С проведены в 1960 – 1970-х гг. В то время основные исследования по

созданию теплостойких ПКМ проводили на растворных кремнийорганических и полиимидных связующих. В таблице 1 приведены некоторые высокотемпературные ПКМ, разработанные в ВИАМ:

Таблица 1 – Высокотемпературные ПКМ, разработанные в ВИАМ

Марка материала	Год разработки	Рабочая температура, °С	Состав (наполнитель/ связующее)	Область применения
ПКМ на основе полициануратных связующих				
Серия углепластиков ВКУ-27 (ВКУ-27Л и ВКУ-27ТР)	2011	до 170 °С при обеспечении защиты от влагонасыщения	однаправленная углеродная ткань с поверхностной плотностью порядка 130 г/м ² /полициануратное связующее ВСТ-1208	Для изготовления авиационных конструкций (в том числе высоконагруженных)
Углепластик ВКУ-42	2013	200 °С	углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения с поверхностной плотностью порядка 160 г/м ² /полициануратное связующее ВСТ-32	Для изготовления деталей и агрегатов летательных аппаратов из гибридных угле-органопластиков, в том числе элементов конструкции пылезащитного устройства и переходного канала вертолетного двигателя
Стеклопластик ВПС-41	2012	до 180 °С	стеклоткань марки Т-60/2(ВМП)-4/полициануратное связующее ВСЦ-14	Для изготовления деталей конструкционного и радиотехнического назначения перспективных самолетов, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях

Продолжение таблицы 1

Марка материала	Год разработки	Рабочая температура, °С	Состав (наполнитель/ связующее)	Область применения
Стеклопластик ВПС-47/7781	2013	до 160 °С, в том числе при температуре 160°С в течение 2000 ч.	стеклоткань сатинового плетения с поверхностной плотностью порядка 290 г/м ² / расплавное полициануратное связующее ВСТ-1208	Для изготовления слабо и средненагруженных авиационных конструкций
Углепластик ВКУ-48	2015	200 °С	углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения с поверхностной плотностью порядка 200 г/м ² и полициануратное связующее ВСТ-1210	Для изготовления деталей конструкционного назначения
Электропроводящие покрытия ВЭП-1 и ВЭП-2	2015	180 °С	углеродные ткани с поверхностной плотностью порядка 200 г/м ² и 280 г/м ² и полициануратное связующее ВСЦ-14	Для защиты от молниевых разрядов с параметрами I=200 кА, Q более 30 Кл и накопления статического электричества обшивок деталей и агрегатов из углепластика, выходящих на внешний контур планера перспективных изделий АТ
Углепластик КМУ-8	1970-1980	до 250 °С	углеродная лента ЭЛУР-П/ полиаминоимидное связующее ПАИС-104	Створки отсека полезного груза для большого транспортного самолета "Буран»

Продолжение таблицы 1

Марка материала	Год разработки	Рабочая температура, °С	Состав (наполнитель/ связующее)	Область применения
ПКМ на основе полиимидных связующих				
Серия углепластиков КМУ-2	1970-1980	250 °С (кратковременно до 300 °С)	жгутовой и ленточные углеродные наполнители / полиимидное связующее серии СП-97С	Для изготовления космических кораблей, планера самолета и высоконагруженных ГТД
СПП-97с	1970-1980	300 °С	стеклоткань марки Т-10-80/ полиимидное связующее СП-97С	Детали интерьера, бортовые и оконные панели самолета, отсеки двигателей силовых установок, панели воздухозаборника и шумопоглощения, защитные кожухи и экраны двигателей, детали электрораспределительных устройств и т. п.
СПП-97К	1970-1980	300 °С	стеклоткань марки Т-10-80 и полиимидное связующее СП-97к	
Углепластик ВКУ-21	2011	300 °С	углеродная равнопрочная ткань с поверхностной плотностью порядка 400 г/м ² / полиимидное связующее СП-97к	Для изготовления теплонагруженных деталей планера сверхзвуковых самолётов, подвергающихся нагреву от набегающего потока воздуха, а также для теплонагруженных деталей планера, подвергающихся нагреву от работы двигателя

Продолжение таблицы 1

Марка материала	Год разработки	Рабочая температура, °С	Состав (наполнитель/связующее)	Область применения
Углепластик ВКУ-14	2006	370 °С (кратковременно – до 400 °С)	однонаправленная углеродная лента /макрогетероциклическое связующее ИП-5	Для изготовления, как в сочетании со стеклотекстолитом ВПС-36, так и без него, термонагруженных изделий конструкционного назначения, в том числе широкохордных рабочих, статорных лопаток и других конструктивных элементов газотурбинных двигателей
ПКМ на основе фталонитрильного связующего				
Серия углепластиков ВКУ-38	2013-2014, 2018	300 °С (кратковременно до 330 °С)	жгутовой, ленточный, тканый углеродные наполнители, тканая преформа/фталонитрильное связующее ВСН-31	Для изготовления термонагруженных деталей и агрегатов в высоко- и средненагруженных авиационных конструкциях (корпусные детали двигателя, спрямляющие лопатки, входной направляющей аппарат ГТД, панели шумоглушения и т.д.).
Стеклопластики на основе кремнийорганических связующих				
СК-9ФА	1965 - 1975	300 °С – 2000 ч, 350 °С – 1000 ч, 600 °С – 10 мин	Кварцевая ткань ТС-8/3-250 и кремнийорганическое связующее К-9ФА	Для изготовления деталей радиотехнического назначения (радиопрозрачные носовые обтекатели ракетной техники, люки, вставки и т.п.).

Продолжение таблицы 1

Марка материала	Год разработки	Рабочая температура, °С	Состав (наполнитель/ связующее)	Область применения
СК-9ХК	1965 - 1975	300 °С – 2000 ч, 350 °С – 250 ч	Кремнеземная ткань КТ-11-С8/3-ТО и кремнийорганическое связующее К-9Х	Для изготовления деталей радиотехнического назначения (радиопрозрачные носовые обтекатели ракетной техники, люки, вставки и т.п.).
СК-101	1965 - 1975	350 °С – 5 ч, 400 °С – 2 ч	Кремнеземная ткань КТ-11 и кремнийорганическое связующее К-101	
ВПС-52	2013	300 °С – 1000 ч	Кварцевая ткань ТС-8/3-К-ТО и кремнийорганическое связующее К-9-70С	

Многие из разработанных материалов, представленных в таблице 1, выполнены на основе отечественных наполнителей и связующих растворного типа. Однако, наиболее перспективным направлением, является создание ПКМ нового поколения на основе современных армирующих наполнителей и полимерных связующих расплавного типа с целью реализации наиболее высоких физико-механических характеристик в изделиях [24]. Далее в работе более подробно рассмотрены основные классы высокотемпературных связующих и ПКМ на их основе.

Фенолформальдегидные связующие

При изготовлении ПКМ на основе фенолформальдегидных связующих в основном применяют твердые смолы резольного типа [25]. При нагревании резольных смол их метилольные группы взаимодействуют с водородными атомами фенольных ядер, что приводит к отверждению смолы и ее переходу в резит – нерастворимый и неплавкий полимер пространственного строения.

Поликонденсационная природа отверждения фенольных олигомеров приводит к значительной дефектности микроструктуры образующегося резита и снижению механической прочности материалов на их основе.

Особенности химического строения фенолформальдегидных олигомеров и их отверждения также обуславливают технологические характеристики этих материалов, которые необходимо учитывать при их переработке. Так, для предотвращения расслоения и появления вздутий в отвержденном ПКМ, необходимо применять высокое давление прессования (не менее 10 МПа). Температура стеклования отвержденных ПКМ на основе фенолформальдегидных связующих выше температуры деструкции. Высокая термостойкость фенолформальдегидных олигомеров обусловлена их густосетчатой структурой, большим количеством ароматических ядер, соединенных короткими мостиками-группами $-CH_2-$. Такая структура обладает повышенной хрупкостью, жесткостью, значительными величинами усадки, и внутренних напряжений, которые резко возрастают при увеличении скорости и температуры отверждения (более 150 °С). Недостатком материала данного класса является большая пористость, возникающая при их отверждении и наличие пассивного растворителя в составе связующих. В связи с этим эксплуатация ПКМ на основе фенолоформальдегидных связующих в условиях повышенной влажности и в водной среде приводит к повышенному влагопоглощению и значительному ухудшению диэлектрических и механических характеристик [26].

Бензоксазиновые связующие

Исследования в области свойств полибензоксазинов были начаты в 1994 году. Первые результаты исследований сразу же позволили их рассматривать в качестве кандидатов на замену традиционным фенольным смолам. Основным сырьем для синтеза бензоксазинов и их производных являются фенолы и амины различного строения и функциональности. Бензоксазиновые системы характеризуются прочностью на уровне

эпоксидных связующих, а их рабочая температура находится на уровне бисмалеинимидных связующих, что может обеспечить их конкурентоспособность применяемым в настоящее время классам терлостойким полимерным связующим [17, 27].

За рубежом синтезировано большое количество различных бензоксазиновых олигомеров, многие из которых нашли применение в промышленности [28]. Достоинствами бензоксазиновых связующих являются: отсутствие летучих при отверждении, высокие механическая прочность и температура стеклования отвержденной матрицы; незначительные усадка/расширение при отверждении, низкое водопоглощение, стойкость к химически агрессивным средам и УФ-излучению, высокие коксовый остаток при термодеструкции и уровень пожарной безопасности, возможность сополимеризации с другими мономерами (например, эпоксидными смолами) [29].

Из всех возможных бензоксазиновых структур (рисунок 3) для разработки полимерных материалов представляют интерес 3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазины (рисунок 3а), так как только они способны полимеризоваться по механизму катионной полимеризации с раскрытием бензоксазинового кольца (рисунок 3) [17].

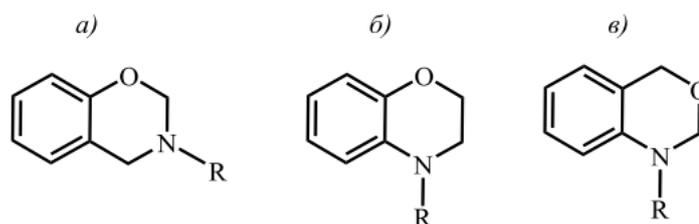


Рис. 3 – Изомерные структуры бензоксазина

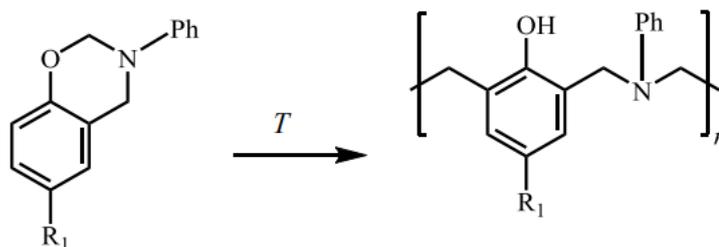


Рис. 3 – Полимеризация бензоксазинов с раскрытием оксазинового цикла

Бензоксазины рассматриваются как чрезвычайно перспективный класс полимерных материалов работоспособный при температурах до 250 °С в связи с чем, в ближайшие годы можно ожидать внедрения этих материалов в различные отрасли, в том числе в качестве замены фенолформальдегидным связующим.

Цианэфирные связующие

Принципиальное использование связующих на основе цианэфирных олигомеров связано прежде всего с тем, что полицианураты обладают низким значением диэлектрической проницаемости, высокой температурой стеклования, а также высокими значениями упруго-прочностных свойств при повышенной температуре [30].

С конца 1970-х гг. смолы цианового эфира, армированные стеклянными или арамидными волокнами, широко используются в электронной, авиационной и других областях промышленности. С 1990-х гг. опубликовано множество статей и обзоров, посвященных синтезу цианового эфира, исследованию их характеристик, модификации и их практическому применению, в основном странах Европы и США [31, 32, 33].

Циановые эфиры отверждаются без выделения летучих продуктов по механизму циклотримеризации с образованием циануратных циклов [34]. В отвержденном виде их отличает устойчивость к растрескиванию и высокие диэлектрические характеристики. В зависимости от химической структуры бисфенола они представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества с температурой плавления более 100 °С. Отверждение проводят при температуре 150-200 °С, при этом могут быть использованы те же методы пропитки, что используются для эпоксидных смол [14]. Для цианэфирных связующих характерна несколько меньшая термическая устойчивость по сравнению с БМИ и необходимость защиты от влаги в процессе отверждения [35].

Бисмалеинимидные связующие (БМИ)

Бисмалеинимидные системы доминируют над конструкционными полимерными матрицами на основе эпоксидных олигомеров, благодаря высокой термостойкости, однако их недостатком является более высокая температура переработки. Немодифицированные БМИ обладают высокой жесткостью и хрупкостью из-за высокой степени сшивки. На практике для уменьшения плотности сшивания с сохранением характеристик при высоких температурах используют смеси различных БМИ и аминов [35]. Модифицированные БМИ связующие позволяют получать ПКМ работоспособные при температурах до 250 °С и достаточно высоким уровнем механических характеристик.

БМИ могут участвовать в ряде химических реакций: например, реакции Дильса-Альдера в присутствии подходящих диенов, реакции с двойными связями аллильного типа, во взаимодействии с первичными и вторичными аминами, с цианатами, изоцианатами, азометинами и эпоксидами. Способность БМИ к такому множеству реакций привела к разработке ряда промышленных олигомеров. При этом гомополимеры на основе БМИ оказались чрезвычайно хрупкими и поэтому нашли весьма ограниченное применение. Однако много отверждаемых систем на основе БМИ/аллилфенильных, БМИ/бис (пропенилфенокси) сополимеров образуют весьма гибкие материалы и находят применение в качестве связующих в перспективных ПКМ. Примером может служить ряд коммерческих продуктов фирм «Shell/Technochemie» под торговой маркой COMPIMIDE 796 на основе сополимеров БМИ с бис-(о-пропенилфенокси) сульфеном или бис-(о-пропенилфенокси) бензофеноном [36].

Наиболее распространенные бисмалеинимидные связующие можно разделить на три группы: бисмалеинимиды, отверждаемые аминами и аминокгидразидами (первое поколение); отверждаемые аллильными соединениями (второе поколение); модифицированные эластомерными материалами (третье поколение). Необходимо отметить, что БМИ-связующие

первого поколения характеризуются высоким уровнем водопоглощения (для марки Kerimid 601 – около 4,5%) и низким уровнем трещиностойкости ($G_{Ic}=50-250$ Дж/м²). Для устранения данных недостатков были разработаны БМИ-связующие второго и третьего поколения, характеризующиеся повышенным уровнем физико-механических свойств – в частности, увеличенной трещиностойкостью (G_{Ic} – до 1000 Дж/м²) [37,25].

Из ПКМ на основе БМИ-связующих выполнены элементы конструкции истребителя F-22, военно-транспортного самолета C-17 (задняя створка обтекателя) и вертолета Bell429 (конструкции хвостового оперения), а также капот реверса тяги и каналы предварительного охлаждения самолетов фирмы Airbus[38]. Фирмой Cytac Solvay Group (США) разработаны бисмалеинимидные связующие Cycom® 5250-4 и Cycom® 5250-4RTM, позволяющие получать ПКМ как по препреговой (препреги марок Cycom® 5250-4/IM7-6K-5HS, Cycom® 5250-4/IM7, Cycom® 5250-4/G40-800 и т. п.), так и по беспрепреговой технологии. Фирма Hexcel (США) производит бисмалеинимидные связующие марок HexPly® F650 и HexPly® F652 [39]. Бисмалеинимидные препреги Tenax® (фирма Teijin, Япония) артикулов 301 и 304 отверждаются при температурах 180–270 °С; артикулов 331 и 332 – при 180 °С. ПКМ на их основе характеризуются высокой трещиностойкостью [40] и температурой стеклования 280 °С [41]. Фирмой Evonik (Германия) разработана линейка бисмалеинимидных связующих Comprimide® на основе различных исходных компонентов на рабочую температуру ПКМ – до 250 °С [42].

Среди широкого ассортимента БМИ, применяемых в качестве связующих для ПКМ, наиболее широко используемым является 4,4'-бис-малеинимидодифенилметан (рисунок 4), который входит в состав материала, выпущенного фирмой «Rhone-Poulenc» под торговой маркой Kerimid®.

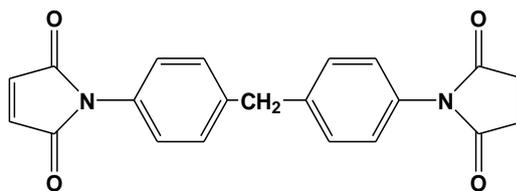


Рис. 4 – Структурная формула 4,4'-бис-малеинимидодифенилметана

Связующее Kerimid 601 применяется в авиа- и ракетостроении для получения конструкционных, не содержащих пор материалов с рабочей температурой эксплуатации до 250 °С. Материалы на основе БМИ-связующих Kinel и Kerimid применяют для производства носовых частей самолетов, передних кромок крыльев, деталей рулевой системы, крышек люков багажных отделений, нижних панелей фюзеляжа, дверей кабин и панелей пола [43].

Кремнийорганические связующие

В 1937 г. будущий советский академик К.А. Андрианов получил впервые в мире кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны. Открытие К.А. Андриановым способности алкил- и арилалкисиланов при гидролизе превращаться в полимерные кремнийорганические соединения привело к получению принципиально новых соединений отличающихся высокой термостойкостью.

Основной структурной единицей цепи кремнийорганических полимеров является органосилоксановая группа, состоящая из атомов кремния, кислорода и органического радикала, связанного с атомом кремния [44]. Для разрушения макромолекулы кремнийорганического полимера требуется значительно больше тепловой энергии, чем для разрушения других полимеров, это обусловлено высокой энергией связи между атомами кремния и кислорода, достигающей 370 кДж/моль, в то время как энергия связи между атомами углерода в макромолекулах других полимеров составляет ~

245 кДж/моль . Кремнийорганические полимеры имеют следующее строение (рисунок 5):

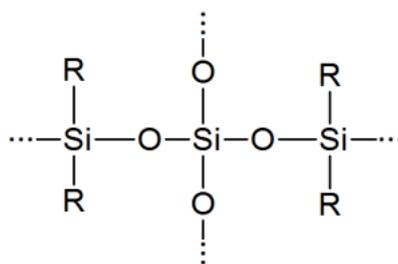


Рис. 5 – Строение кремнийорганического полимера, где R - органические радикалы

В производстве изделий из стеклопластиков используются, в основном, полиметилсилоксановые, полиметилфенилсилоксановые смолы и реже – полифенил и полиэтилсилоксановые смолы в виде спиртовых или толуольных растворов [26, 45]. В составе стеклопластиков особо широкое применение нашли полиметилфенилсилоксановая смола КО-926 и полиметилсилоксановая К-9 [46], а также смолы М-1, К-4Т, ИС-41 [44]. Смола К-9 выпускается в виде спиртового лака, а смола КО-926 - в виде толуольного. Данные смолы обладают повышенной устойчивостью к воздействию различных химических реагентов. Обычно используемые кремнийорганические полимерные матрицы для термостойких композиционных материалов, полученные с использованием только термореактивных кремнийорганических связующих (получаемые из мономерных соединений кремния с функциональностью ≥ 3 типа RSiX_3 , где R – алкил, арил, X – хлор, алкокси- или ацетоксигруппа), при нормальных условиях являются твердыми хрупкими смолами, что исключает возможность изготовления стеклопластиков, перерабатываемых по препреговой технологии. Также известно, что отвержденные смолы (получаемые из мономеров с функциональностью ≥ 3), как правило, имеют неудовлетворительную ударную прочность и незначительную деформативность, поскольку полимерная матрица в этом случае представляет собой трехмерную сшитую сетку.

Улучшения указанных свойств можно достигнуть при использовании блоксополимеров сетчатой структуры с чередованием гибких и жестких участков цепи, которые при формировании пространственной структуры полимера образуют самостоятельные химически связанные фазы. В зависимости от соотношения гибкой и жесткой фаз такие блоксополимеры обладают различными прочностными характеристиками. Однако, возможно создание композиций из полимеров с разной степенью жесткости, которые при совместном отверждении в процессе формирования материала образуют взаимно проникающие сетки.

В ВИАМ разработан стеклопластик на основе кремнийорганического связующего К-9-70С, перерабатываемый по RTM технологии. Данное связующее не содержит в своем составе пассивных растворителей, однако необходимо учитывать, что процесс RTM формования деталей из ПКМ является достаточно дорогой технологией, так как необходимо использовать оснастку, состоящую из двух полуматриц, которые должны выдерживать напряжение, возникающее при подаче связующего под давлением, а также выдерживать температуру, необходимую для формования ПКМ.

За рубежом также ведутся работы в области кремнийорганических композиционных материалов. Так, фирма Barrday Composite Solutions (США) рекламирует кремнийорганический препрег LC 163 Silicon Prepreg [47]. Содержание смолы в препреге 31 – 41 %, срок хранения 3 мес. при 4 °С и 6 мес. при минус 18 °С. Препрег рекомендуется перерабатывать в стеклопластик автоклавным формованием с подъемом температуры до 177 °С, отверждением при этой температуре в течение 75 мин. и последующей термообработкой стеклопластика по ступенчатому режиму в интервале температур 120 – 250 °С в течение 14 ч. Стеклопластики из препрега LC 163 термически стабильны при 260 °С, имеют низкое водопоглощение (<0,5 % после 24 ч погружения в воду), низкие диэлектрические потери. Стеклопластики из препрега LC 163 могут применяться в антенных обтекателях, авиационных трубопроводах, катушках

трансформаторов, дугостойких барьерных устройствах и др. Фирма Park Electrochemical Corp.(США) предлагает Nelcote® S-860 Silicon Prepreg на основе стеклоткани 1581-112NPH E-Glass и силиконовой смолы с хорошим сочетанием термостойкости и диэлектрических свойств [48]. Препрег предлагается для изготовления стеклопластиков авиационного назначения для обтекателей.

Кремнийорганические смолы являются слабополярными соединениями и поэтому обладают явно выраженными гидрофобными свойствами. Вследствие низкой полярности кремнийорганические смолы имеют недостаточную адгезию к стекловолокну, что, в свою очередь, является причиной сравнительно низкой прочности стеклопластиков на их основе. Кроме того, кремнийорганические смолы, в основном, отверждаются по реакции поликонденсации с выделением побочных продуктов. Большинство этих смол, представляющих собой при нормальной температуре твердые продукты, перерабатываются в изделия в пассивных органических растворителях (спирте, ацетоне, этилацетате и др.), присутствие которых приводит к повышенной пористости кремнийорганической матрицы, что в сочетании с невысокой когезионной прочностью и хрупкостью кремнийорганических смол обуславливает сравнительно низкую прочность композиционных материалов на их основе.

Фталонитрильные связующие

Начиная с 60-70-х годов прошлого века исследования в области синтеза связующих показали, что весьма перспективными являются органические полимеры, содержащие ароматические углеродные циклы или гетероциклы. Полимеры с гетероциклическими резонансно-стабилизированными структурами характеризуются наличием уникального комплекса термических, механических и химических свойств, благодаря чему они значительно превосходят по своим характеристикам такие известные традиционные полимеры, как фенольные, эпоксидные, полиэфирные,

полиамиды и др. К таким структурам относятся полигетероарилены, содержащие в макромолекулярной цепи термически устойчивые ароматические кольца с гетероциклами, которые представляют собой класс полимеров, имеющих огромные возможности практического применения [49, 50].

К полигетероариленам относятся фталонитрилы, которые представляют собой перспективный класс высокотемпературных связующих (температура стеклования выше 350 °С) для ПКМ (рисунок 6).

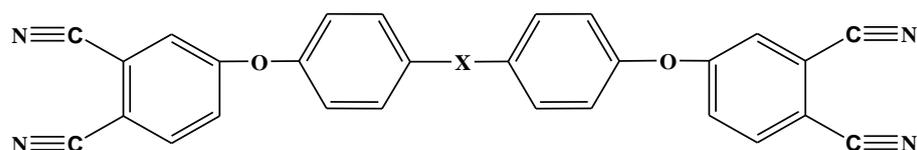


Рис. 6 – Структурная формула фталонитрила

Ход реакции полимеризации фталонитрилов существенно зависит от типа катализатора, в качестве которых используют органические амины, сильные органические кислоты, соли металлов, фенолы. Наиболее распространёнными катализаторами фталонитрильных связующих являются ароматические диамины. Фталонитрильные связующие и композиционные материалы на их основе характеризуются следующими особенностями:

- высокая термо- и теплостойкость. Отвержденные композиции на основе фталонитрильных связующих обладают плотно упакованной, сверхжесткой структурой из ароматических и гетероциклических фрагментов с высоким межмолекулярным взаимодействием. Такого рода полимеры характеризуются чрезвычайно высокой тепло- и термостойкостью, практически максимально возможной для органических полимеров.

- отверждение без выделения побочных продуктов. В отличие от большинства высокотемпературных термореактивных связующих, отверждающихся по реакции поликонденсации, процесс отверждения фталонитрилов полимеризационный. Реакция проходит по нитрильным

$N\equiv C$ -группам с образованием, главным образом, поли(иминоизоиндоленино)вых и триазиновых структур, а также небольшого количества фталоцианинов, содержание которых лимитировано наличием в системе восстановителей [51]. В процессе отверждения не происходит выделения низкомолекулярных летучих продуктов.

– длительная жизнеспособность. Температура плавления неотвержденного фталонитрильного связующего находится значительно выше комнатной температуры, поэтому композиции на основе фталонитрилов полностью стабильны в условиях окружающей среды. Данная особенность, позволяет изготавливать полуфабрикаты на основе фталонитрилов с практически неограниченной жизнеспособностью.

– низкое тепловыделение. Процесс полимеризации проходит с низким экзотермическим эффектом [52], что позволяет изготавливать толстостенные изделия, так как удается избежать возникновения температурного градиента, часто наблюдаемого при формовании ПКМ.

– пожаробезопасность. Фталонитрильные полимеры, соответственно и полимерные композиционные материалы на их основе, обладают достаточно высоким кислородным индексом, и как правило, характеризуются устойчивостью к воздействию открытого пламени.

Связующие фталонитрильного класса, как правило, получают в виде порошков, расплавы которых при температурах выше 160 °С имеют низкую вязкость (менее 0,01 Па·с), что позволяет применять такие методы переработки, как пропитка под давлением (RTM) и вакуумная инфузия (VARTM). Так, компания GKN Westland Aerospace Inc. (США) использовала фталонитрильные смолы для производства частей авиационного двигателя из углеродной ткани путем пропитки под давлением в форме (RTM) [53-54].

Однако, недостатком классических фталонитрилов является близость температур плавления исходного мономера и начала полимеризации, что оставляет узкий технологический интервал для пропитки, что осложняет формование крупногабаритных конструкций.

В работе [55] также была предложена безпрепеговая технология изготовления ПКМ из порошкового фталонитрильного связующего. Основой данной технологии был взят метод RFI, однако связующее применялось не в виде пленки, а в виде порошка. Порошковое связующее наносилось дозированным посыпанием на поверхность армирующего наполнителя с последующей выкладкой слоёв в пакет и его формованием в прессе. К недостаткам данного способа можно отнести то, что порошкообразное состояние связующего не обеспечивает формоустойчивость выложенной на оснастку заготовки, что существенно осложняет процесс формирования технологической сборки при изготовлении крупногабаритных и сложнопрофильных конструкций.

Классическим способом получения препрегов на пропиточных установках является пропитка армирующего наполнителя окунанием в ванну с жидким пропитывающим составом. Однако, ограниченная растворимость фталонитрильных смол в традиционных растворителях, таких как спирт, ацетон, создает затруднения при изготовлении полуфабриката по растворной технологии. Связующие на основе фталонитрилов растворяются в высококипящих растворителях (диметилформамид, диметилацетамид и т.п.), применение которых экологически вредно и небезопасно. К тому же, при увеличении объемов производства накладываются требования по работе с ЛВЖ и возникает необходимость в проведении специальных процедур по утилизации растворителей. Также необходимо отметить, что полученные растворы склонны к седиментации, что ведет к нестабильности технологического процесса изготовления полуфабриката. Высокая температура кипения растворителей затрудняет их удаление при формовании деталей, что влечет к образованию объёмной доли пористости в ПКМ (6-8 %), и как следствие к снижению механических и эксплуатационных свойств.

Реологические характеристики расплава фталонитрильного связующего, а именно резкий переход из порошкообразного в жидкое

состояние, также не позволяют реализовать расплавную технологию изготовления препрега.

Известен способ получения препрега посредством напыления порошкового связующего на углеродный наполнитель в электростатическом поле с последующим его оплавлением [55]. В основу этого способа положено электрогравитационное нанесение порошков. Основным недостатком указанного способа является низкая производительность и большая потеря связующего (порядка 50 % мас.), ввиду того, что крупные частицы (свыше 200 мкм) не оседают на поверхности наполнителя под действием электростатического поля. К недостаткам также можно отнести ограничения на использование наполнителей по электризуемости.

Также необходимо отметить, что для реализации максимального уровня свойств ПКМ на основе фталонитрилов необходима дополнительная высокотемпературная термообработка в инертной среде. Дополнительным сдерживающим фактором широкого применения ПКМ на основе фталонитрилов является их высокая стоимость [56].

Полиимидные связующие

Разработка растворимых и легкоплавких олигоимидов, способных к высокотемпературной сшивке, позволила преодолеть проблемы, связанные с необходимостью приложения высоких температур и давления при использовании линейных термопластичных полиимидов (Piralin, Skybond, NR-150, LARC) в качестве связующих для ПКМ. Были разработаны и получены растворимые низкоплавкие связующие, которые при термообработке сшивались и переходили в неплавкие и нерастворимые терморезистивные полиимиды, обладающие высокой термостойкостью [57].

Для синтеза сетчатых полиимидов используют мономеры с числом функциональных групп в молекуле больше двух, а также реакционноспособные олигомеры, содержащие имидные циклы. Наиболее распространенными олигоимидами, используемыми для получения сшитых

полиимидов, являются ацетилен-замещенные имидные олигомеры, бисмалеинимиды и эндометилентетрагидрофталимид [58, 59].

Связующие на основе полиимидов позволяют создавать ПКМ с температурой эксплуатации в районе 300 °С в течение длительного времени. Термические свойства полиимидов зависят как от гибкого звена в основной цепи полимера, так и от разветвленных групп, которые влияют на растворимость. Большинство полиимидов инертны по отношению к органическим растворителям, маслам и к разбавленным кислотам. Общая формула полиимидов приведена на рисунке 7:

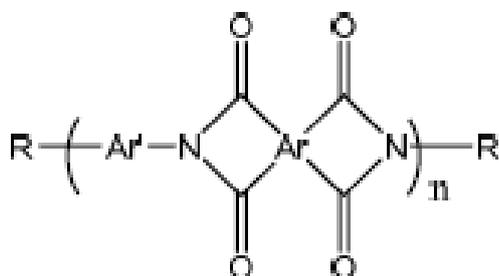


Рис. 7 – Общая формула полиимидов

В качестве заместителей Ar и Ar' обычно используются ароматические заместители, тогда как радикал R должен содержать реакционно-способную группу, способную полимеризоваться при повышенных температурах, приводя к трехмерным сшитым структурам с высокой прочностью, жесткостью и температурой стеклования (T_g) [60, 61]. Наиболее распространенные в промышленности полиимидные связующие условно можно разделить на три типа:

1. Полиимидные связующие поликонденсационного типа. Данные связующие представляют собой имидообразующую смесь компонентов, которая в процессе формования ПКМ отверждается по поликонденсационному механизму. Стоит отметить, что ПКМ на основе данного класса связующих обладают существенными недостатками: высокой пористостью и низкими значениями прочностных показателей.

2. Циклизованные олигоимиды с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующие полиимиды сетчатого строения (РЕТІ-полиимиды). Особенностью РЕТІ связующих является отсутствие стадии имидизации в процессе формования ПКМ, а также возможность применения инъекционных технологий получения ПКМ (RTM, RFI и др.)

3. Полиимидные связующие полимеризационного типа - имидообразующая смесь компонентов, способная к полимеризации после образования олигомера (PMR-полиимиды). Особенностью связующих данного класса является двухстадийная схема отверждения, включающая образование олигоимидов на первой стадии и полимеризацию ненасыщенных концевых групп на второй стадии. Большинство применяемых в настоящее время фирмами Pratt & Whitney и General Electric полиимидных полимерных матриц относятся ко данному типу связующих и представляют собой модификации связующего марки PMR-15 (NASA, США) [20].

Олигоимиды с концевыми ацетиленовыми группами представлены в литературе под торговой маркой Thermid MC (рисунок 8), составными элементами которых являются 1,2-бис-(3'-аминофенокси) бензол, диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3-этиланилин.

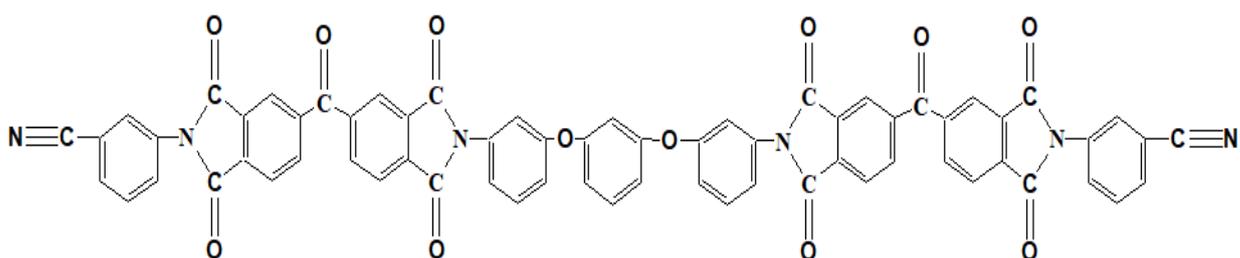


Рис. 8 – Структурная формула Thermid MC-600

Небольшие различия в химической структуре привели к получению целой серии олигоимидов марки Thermid [62].

Форполимер Thermid MC-600 используется для приготовления препрегов. Замена в составе Thermid MC-600 диангидрида БЗФ на 2,2-бис-

(3,4-дикарбоксифенил) гексафторпропан (диангидрид 6F) повышает растворимость полимера в ряде растворителей. Необходимое понижение температуры плавления Thermid MC-600 с 202 до 160 °С было достигнуто приготовлением изоимидного варианта MC-600.

Изготовление препрегов на основе полимеризующихся олигомерных систем типа Thermid 600 осуществляют пропиткой армирующего наполнителя концентрированными растворами олигоамидокислот с концевыми ацетиленовыми группами в диметилформалиде или метилпирролидоне. Процесс отверждения связующего проходит без выделения летучих продуктов при температуре 320-340 °С, давлении 13,8 МПа, что способствует образованию композита с низкой пористостью. Углепластики на основе связующего Thermid 600 и углеродного волокна HT-S показывают высокие значения прочностных характеристик при повышенных температурах (предел прочности при изгибе и сдвиге при 316 °С составляет соответственно 1,02 ГПа и 55,1 МПа). Однако в процессе термостарения (1000 ч при 316 °С) предел прочности при изгибе уменьшается до 0,57 ГПа. Несмотря на высокие температуры отверждения, их верхний предел работоспособности как конструкционных материалов составил 288 °С.

Однако применение Thermid MC-600 в качестве связующего для ПКМ осложняется, с одной стороны, необходимостью применения высокой температуры для образования расплава, а с другой, — высокой скоростью отверждения, что значительно уменьшает текучесть расплава. Для улучшения перерабатываемости, понижения температуры образования расплава и увеличения времени его жизни предложено использовать реакционноспособные разбавители.

Имидные олигомеры с нонборненовыми группами на концах получают по реакции эндикового ангидрида с диамином; образовавшийся продукт при повышенной температуре (275-350 °С) претерпевает превращение, обратное

реакции Дильса-Альдера. Этот процесс был положен в основу получения полиимидов серии P13N (рисунок 9).

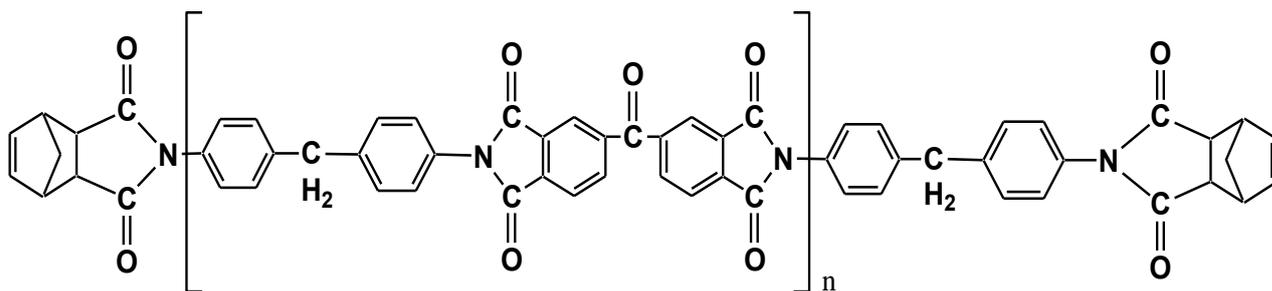


Рис. 9 – Структурная формула полиимидов серии P13N

Для полиимидов серии P13N образование олигоимидных форполимеров с концевыми норборненовыми группами происходит в результате термической дегидроциклизации амидокислоты, содержащей эти же концевые фрагменты, при этом необходимо использование высококипящих растворителей. Примером является связующее P105AC, обладающее повышенной текучестью расплава. Отечественным аналогом связующего P105AC является имидное связующее АПИ-1 с $M = (10.5 - 11.0) \times 10^2$.

Дальнейшие исследования по синтезу полиимидов с участием норборненовых групп привели к развитию нового класса аддитивных (полимеризационных) полиимидов, известных как PMR-полиимиды. Образование PMR-полиимидов происходит из мономеров, которые растворяют в метаноле или этаноле, и полученным раствором пропитывают волокнистые наполнители. Температура стеклования связующих на их основе находится в интервале 330-370°C и зависит от молекулярной массы исходного олигомера.

К PMR-полиимидам «первого поколения» относят связующее PMR-15 на основе моноалкилового эфира 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, диметилового эфира 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДАБТК) и

4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ). ПКМ на основе связующего PMR-15, обладают высоким уровнем и стабильностью свойств. [63].

Изготовление ПКМ на основе PMR-полиимидов проводят прессованием под высоким давлением и автоклавным формованием. Продолжительность отверждения при температуре 316 °С составляет 1-2 ч с последующей выдержкой на воздухе при 316 °С в течение 4-16 ч [64].

К недостаткам связующего PMR-15 относится наличие в его составе диаминодифенилметана (ДАДФМ). Это вещество оказывает сильное токсическое действие, которое проявляется в поражении нервной системы и нарушении функций печени. Управление по охране труда и здоровья (OSHA, США) устанавливает строгие требования при работе с ДАДФМ в процессе изготовления композиционных материалов на основе PMR-15.

Учеными НАСА создана модификация связующего PMR-15 – DMBZ-15 на основе 2,2'-диметилбензидина, которая не содержит в своём составе ДАДФМ, показывает более высокую температуру стеклования 414°С по сравнению с PMR-15 ($T_g=340$ °С) и механические свойства при температурах до 400 °С.

В результате последующей модификации структуры мономеров смолы PMR-15 были получены смолы «второго поколения», обладающие повышенной термоокислительной устойчивостью. Получены связующие PMR-II с высокими прочностными характеристиками при температурах до 316 °С. Срок службы композитов на основе PMR-II при 316 °С в 2 раза больше, чем для смолы «первого поколения» PMR-15.

ПКМ, полученные при использовании смол «второго поколения», значительно дороже, чем на основе смол PMR-15, но обладают более высокой термоокислительной стабильностью. Предел прочности при сдвиге для композитов PMR-II при 312 °С сохраняется на уровне 37-38 МПа в течение 1000 ч, для PMR-15 – не более 300 ч.

Связующие типа PMR (LARC-160) явились основными в США для изготовления более 30 крупногабаритных конструкций авиакосмического

назначения, в том числе при конструировании летательного аппарата «Спейс Шаттл», общее уменьшение массы которого составляло 35%.

Одним из лидеров на рынке ПКМ на основе высокотемпературных полиимидных связующих является компания Cytac, материалы которой применяются фирмами Boeing, Airbus, а также при производстве изделий военного назначения.

В России также разработаны ПКМ на основе полиимидных связующих. В ВИАМ разработан углепластик марки КМУ-8 на основе связующего ПАИС-104 и углеродной ленты ЭЛУР. Для изготовления препрега применяли способ напыления с использованием псевдооживленного слоя заряженных частиц. Применение этого способа позволяет улучшить термическую стойкость углепластика КМУ-8 при максимальной рабочей температуре 250°C, а также повысить экологическую безопасность технологического процесса [65]. На основе связующего СП-97С разработан стеклопластик СТП-97с, обладающий высокими термостойкостью и механическими свойствами, он огнестоек, практически не выделяет дыма при воздействии пламени и нетоксичен.

Основными недостатками стеклопластика СТП-97с являются низкие показатели экологической безопасности в процессе его переработки, повышенная пористость, высокая (350 °С) температура формования. Конденсационный характер отверждения связующего СП-97С является причиной выделения значительного количества летучих продуктов, приводящих к повышенной пористости стеклопластика. Высокая температура формования, из-за отсутствия или дороговизны соответствующего оборудования, препятствует его широкому использованию при изготовлении конструкций, к которым предъявляются повышенные температурные требования [66, 67].

Стремление снизить температуру отверждения без существенного снижения механической прочности, теплостойкости и огнестойкости стимулировало исследования по модификации полиимидного связующего

СП-97С различными мономерными и олигомерными соединениями, содержащими функциональные группы, взаимодействующие с amino- и карбоксигруппами полиимидообразующих компонентов. В результате исследований было разработано связующее СП-97К с конечной температурой отверждения 170 °С.

На основе связующих СП-97С и СП-97К в ВИАМ был разработан ассортимент стеклопластиков на основе различных наполнителей: Т-10-80, Т-10-14, ТС-8/3-К-ТО, Т-15(П)-76, Т-45(П)-76, КТ-11-ТО. Данные стеклопластики нашли широкое применение при изготовлении отсеков двигателей силовых установок, панелей воздухозаборника и шумопоглощения, защитных кожухов и экранов двигателей, деталей электрораспределительных устройств и т.п. [68].

На основе отечественных связующих серии АПИ были получены углепластики, характеризующиеся высокими прочностными показателями, низкой пористостью и длительной работоспособностью при 250-300°С.

Для получения углепластиков на основе связующих АПИ изготавливали препреги пропиткой углеродной ткани ЭЛУР-П спиртовым раствором или расплавом соответствующих Н-комплексов. Предел прочности при изгибе полученных углепластиков изменялся в пределах 900-1200 МПа (20 °С), динамический модуль упругости составлял 3000-6000 МПа (20 °С) [25].

Потенциальные возможности рассмотренных выше полиимидов в качестве матриц для композитов значительно расширяются, благодаря разработке полимеров со структурой полувзаимопроникающих сеток (полу-ВПС). Для получения полу-ВПС используют два (или более) полимера: один легко перерабатывается и образует при сшивке хрупкую структуру; второй – гибкий, но трудно перерабатываемый. Приготовленная таким образом смесь сохраняет перерабатываемость как у сшивающегося полимера, а образующийся при отверждении полимер со структурой полу-ВПС приобретает свойства линейного термопласта.

Полу-ВПС подразделяют на полу-1-ВПС и полу-2-ВПС в зависимости от того, является линейным или сшивающимся первый компонент смеси [69], при этом сшивающийся компонент действует как пластификатор для линейного термопласта, а термопласт придает гибкость системе [21].

Сочетание теплостойкости, прочности и жесткости полиимидных ПКМ дает возможность использования их для изготовления высоконагруженных деталей и узлов ГТД самолетов. Замена пустотелых титановых лопаток компрессора авиационных двигателей на лопатки из полиимидных КМ позволяет снизить массу одной лопатки на 11% с одновременным уменьшением числа лопаток на 25%. В целом экономия массы на один двигатель составляет 90 кг. За счет облегчения венцов компрессора можно уменьшить массу монтажных частей двигателя, что в свою очередь снижает массу двигателя на 360 кг. Из полиимидных КМ в настоящее время изготавливают ряд деталей ГТД: лопатки компрессора, рабочее колесо и детали первых ступеней осевого компрессора, внутренний капот турбовентиляторного двигателя, кронштейн топливного бака и другие крупные детали авиационных двигателей [58].

1.3 Технологии изготовления полуфабрикатов и ПКМ на их основе

Известно [70 - 75] большое количество технологий совмещения (пропитки) армирующих наполнителей полимерными связующими, основная задача которых заключается в создании условий наилучшего смачивания поверхности волокон наполнителя пропитывающим составом. Процессы пропитки наполнителя связующим условно можно подразделить на два типа:

- традиционные с изготовлением полуфабриката – препрега, семипрега и т.д.
- «директивные» или прямые, в которых процесс пропитки наполнителя осуществляется непосредственно в формообразующей оснастке (VARTM, RFI, RTM и т.д.).

Среди «директивных» методов широкое применение нашла технология VARTM, однако при данном методе сложно осуществлять контроль по содержанию связующего в изделии, что оказывает существенное влияние на разнотолщинность и разброс по прочностным свойствам, что ведет к значительному повышению вариативности характеристик изготовленных деталей. На процесс VARTM также существенно влияет человеческий фактор при формировании технологических сборок, что может приводить к повышенному количеству брака при серийном производстве.

При изготовлении высоконагруженных элементов конструкции применяют метод RTM. Однако процесс RTM, является дорогостоящим и трудоемким, особенно для крупногабаритных конструкций. Это связано с необходимостью использования специализированной оснастки, которая должна выдерживать напряжение и температуру, требуемые при изготовлении деталей из ПКМ.

Самым распространенным способом изготовления ПКМ является препреговая технология. Препрег – это материал, получаемый пропиткой полимерным связующим непрерывных армирующих волокон в виде тканей, лент, ровингов. Технология пропитки направлена на совмещение компонентов в заданных пропорциях с равномерным распределением по объему, при этом необходимо минимизировать количество воздушных включений и обеспечить максимальную смачиваемость между волокном и связующим, в том числе в межволоконном пространстве. Обеспечение качественной пропитки позволяет максимально реализовать физико-механические свойства армирующих волокон и обеспечить однородность свойств отверждённого композита.

В основном, препреги используются для получения монолитных деталей различной кривизны с повышенными требованиями к надежности и физико-механическим свойствам. Высокие эксплуатационные характеристики получаемых деталей могут быть обеспечены только при

использовании армирующего наполнителя с высокой степенью однородности пропитки.

В зависимости от необходимости применения растворителя для обеспечения процесса пропитки армирующего наполнителя связующим наиболее широко нашли распространение две технологии изготовления препрегов – растворная, в которой необходимые технологические свойства связующего достигаются с применением активных или пассивных растворителей, и расплавная, при которой требуемые реологические характеристики связующего обеспечиваются применением повышенной температуры.

Первоначально, для осуществления процесса пропитки наполнителей применяли растворную технологию, данная технология могла быть реализована на имеющемся оборудовании, а сам процесс пропитки не вызывал сложностей у специалистов. На качество изготовления препрега влияют различные характеристики армирующего наполнителя, такие как: равновесный краевой угол смачивания волокон, толщина пропитываемого слоя, плотность структуры нити, коэффициент проницаемости, концентрация адсорбированных из окружающей среды низкомолекулярных веществ и др. [70]. При этом, краевой угол смачивания возможно регулировать введением в состав связующих растворителей и разбавителей. Однако, введение пассивных растворителей повышает содержание низкомолекулярных легколетучих веществ в препреге и сопровождается выбросом большого количества токсичных веществ в атмосферу при сушке, которые негативно сказываются на окружающей среде. Также высокое содержание летучих продуктов при нагреве в процессе отверждения ПКМ приводит к скоплению и компрессии их паров между слоями. Сжатые пары после снятия давления расширяются, способствуя увеличению пористости материала, что в свою очередь оказывает значительное негативное влияние на прочностные характеристики материала, вплоть до его расслоения. Кроме того, растворители удорожают стоимость связующих, а изготавливаемые

связующие не всегда устойчивы и склонны к седиментации или расслоению, что может привести к нестабильности процесса изготовления препрега и соответственно нестабильности его технологических свойств.

Данный факт обуславливает переход при изготовлении ПКМ на наиболее оптимальные по характеристикам полимерные связующие не содержащие растворителей и перерабатываемые по расплавной технологии [71]. Контроль реологических характеристик связующего осуществляется непосредственно в процессе пропитки за счет нагрева связующего на каландрах пропиточной машины [8].

Так, ведущие отечественные и зарубежные компании, производящие ПКМ конструкционного и специального назначения внедряют и используют технологию получения связующего, не содержащего пассивный растворитель и способного перерабатываться по препреговой технологии. С помощью расплавных препрегов возможно производить выкладку изделий различной конфигурации, снизить пористость готового материала, тем самым повысив его физико-механические свойства, и улучшить условия труда благодаря отсутствию летучих и токсичных растворителей. Основные преимущества и недостатки растворной и расплавной технологии изготовления препрегов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные преимущества и недостатки растворной и расплавной технологии изготовления препрегов

Технология изготовления препрега	Преимущества	Недостатки
Растворная	Простота реализации процесса совмещения связующего и армирующего наполнителя. Возможность корректировки вязкости связующего в ходе проведения пропитки, с целью достижения заданных показателей качества препрега.	Изделия имеют высокую пористость, что связано с наличием в препреге большого количества летучих веществ Высокая токсичность растворителей требует проведения специальных мероприятий по технике безопасности. Потенциальная седиментация компонентов связующего при хранении.

Продолжение таблицы 2

Технология изготовления препрега	Преимущества	Недостатки
Расплавная (безрастворная)	<p>Высокая стабильность весовых характеристик получаемых препрегов.</p> <p>Реализация максимальных физико-механических свойств отформованных из данного препрега изделий из ПКМ.</p> <p>Высокая культура труда на участке производства препрегов и их переработки.</p>	<p>Увеличенное количество расходных материалов.</p> <p>Требования к времени жизнеспособности связующего при температуре пропитки.</p>

Скорость пропитки армирующего наполнителя важный параметр при изготовлении препрега. Повышение скорости пропитки может привести к образованию непропитанных участков в наполнителе [70]. При изготовлении препрегов с применением расплавных связующих применяется способ отжима связующего из препрега пропусканием в зазоре между валами. За счет отжима излишка связующего из препрега при прохождении через зазор между валами происходит заполнение межволоконного пространства и пустот на поверхности наполнителей связующим, при этом необходим выбор оптимальных параметров режима пропитки (межвалкового зазора, скорости протяжки и тд) для обеспечения заданного наноса связующего на наполнитель [72-73].

Для получения деталей с повышенными прочностными характеристиками, препрег стеклопластика необходимо подвергнуть процессу формования под действием повышенной температуры и избыточного давления в течение определенного времени.

Одним из старейших методов формования стеклопластиков является прессование [74]. Кратко метод можно описать следующей последовательностью: изготовленный заранее препрег вырезается в соответствии с заданной геометрией, укладывается в оснастку и прессуется

пуансоном, который давит на выложенный препрег, данное давление и повышенная температура формируют конечное изделие [75].

Стандартный режим формования ПКМ на основе препрегов состоит из следующих основных стадий [76]:

1. Предварительный прогрев слоев препрега для снижения количества летучих компонентов и изменения вязкости связующего до необходимых для подачи давления значений. Выбранная температура и время выдержки зависят от реакционной способности связующего и геометрической формы конечного изделия.

2. Приложение давления с целью удаления газообразных и подпрессовки слоев препрега. На данной стадии требуется определить оптимальный уровень и время подачи избыточного давления [76-78]. В общем виде задача заключается в том, чтобы подать давление в момент, когда точка гелеобразования не достигнута, связующее в препреге способно растекаться и прекращено выделение порообразующих газов после подачи давления.

3. Термическая обработка для окончательного отверждения материала. Этот этап формования необходим для того чтобы степень отверждения полимерной матрицы соответствовала установленным значениям. Калориметрические методы применяются для расчета температуры и времени выдержки необходимой для достижения оптимальной степени конверсии и являются наиболее достоверными методами для связующих с экзотермическим процессом отверждения.

Для изготовления деталей с повышенной точностью линейных размеров и сложным профилем поверхности, а также высокими физико-механическими характеристиками, как правило, применяется **метод автоклавного формования**.

Метод автоклавного формования состоит из следующих этапов: раскроенный препрег укладывают в форму, затем располагают под вакуумным мешком, затем удаляют воздух. Происходит формообразование

изделия и материал уплотняется за счет образования перепада давления с разных сторон диафрагмы. За счет устранения воздушных включений и удаления избытка связующего происходит уплотнение пакета заготовки, что снижет уровень пористости в конечном изделии и способствует равномерности свойств в объеме всего материала.

Приступая к автоклавному формованию деталей из ПКМ, необходимо правильно выбрать параметры режима формования (температура, давление, вакуум, время формования) для получения бездефектного материала, удовлетворяющего установленные требования по соотношению «армирующий наполнитель-связующее» и имеющего наименьшую пористость [79].

К достоинствам данного метода можно отнести возможность создавать высокое и равномерное давление на изготавливаемое изделие, что позволяет получать изделия из ПКМ с равномерным распределением свойств в объеме материала, а к недостаткам – высокие трудо- и энергозатраты, высокую стоимость оборудования, большое количество расходных материалов, а также их высокую стоимость, что неприемлемо в масштабах мелкосерийного производства.

Выводы по литературному обзору

Анализ научно-технической литературы показал, что в настоящее время существует необходимость в разработке новых современных высокотемпературных ПКМ, обеспечивающих достижение максимального уровня сохранения прочностных характеристик при работе в условиях повышенных температур, а также характеризующиеся повышенной стабильностью характеристик полуфабрикатов с улучшенными параметрами по экологической безопасности за счет отсутствия пассивных растворителей в составе используемых связующих.

Среди ПКМ работоспособных при температурах свыше 200 °С на основе разных классов термостойких полимерных связующих – фенолформальдегидных, бензоксазиновых, цианэфирных, бисмалеимидных,

кремнийорганических и фталонитрильных, особый интерес представляют ПКМ на основе полиимидных связующих, которые характеризуются высокими физико-механическими показателями, радиационной и химической стойкостью, хорошей термостабильностью 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.

По результатам анализа литературного обзора установлено, что создание высокотемпературных ПКМ перерабатываемых по препреговой технологии на основе современных полимерных связующих расплавного типа с целью реализации наиболее высоких физико-механических характеристик в изделиях является перспективным направлением исследований.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследований

В качестве объектов исследований было выбрано расплавленное полиимидное связующее марки ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017) и конструкционная стеклоткань Т-10-14 (ГОСТ 19170-2001).

Также, 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).

В качестве армирующего наполнителя в составе данных стеклопластиков использована широко применяемая в авиакосмической отрасли стеклоткань сатинового переплетения типа Т-10 с поверхностной плотностью 296 ± 15 г/м² и активными замасливателями №14 и №80 [80]. Данные замасливатели представляют собой многокомпонентную малоцентрированную вододисперсионную дисперсию, характеризующуюся содержанием кремнийорганических соединений и поверхностно-активных веществ. Необходимо отметить, что в активных замасливателях №14 и №80 применяется одно и то же химическое адгезионное вещество и физико-механические свойства стеклонитей на основе данных замасливателей являются равнозначными.

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

2.2. Методы исследований

Физико-механические испытания

Определение содержания связующего и плотности образцов стеклопластика проводилось по ГОСТ 56682-2015.

Предел прочности при растяжении

Определение прочности и модуля упругости образцов стеклопластика проводили по ГОСТ 56785-2015. Метод испытания заключался в растяжении образца с постоянной скоростью нагружения или деформирования до момента разрыва. Испытания проводились на испытательной установке фирмы Walter+Bai, модель LFM-250.

Предел прочности при сжатии

Определение предела прочности при сжатии проводилось по ГОСТ Р 56812-2015. В соответствии с указанным стандартом для определения предела прочности при сжатии образец стеклопластика в виде полосы прямоугольного сечения устанавливали в специализированную оснастку, которую помещали между захватами испытательной машины, и прикладывали сжимающую нагрузку. Испытания проводились на испытательной машине Tiratest-2300.

Предел прочности при межслоевом сдвиге

Определение предела прочности при межслоевом сдвиге проводилось по ГОСТ 32659-2014. Сущность использованного метода заключалась в приложении нагрузки к середине образца, свободно лежащего на двух опорах, до момента разрушения, вызванного межслойным сдвигом. Испытания проводились на испытательной установке фирмы Walter+Bai, модель LFM-100.

Предел прочности при изгибе

Определение предела прочности при изгибе проводилось по ГОСТ 56805-2015. В соответствии с использованной документацией сущность метода заключалась в изгибе плоского образца постоянного прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения. Испытания проводились на испытательной машине фирмы Walter+Bai, модель LFM-100.

Термоаналитические методы

Методы термического анализа широко применяются при разработке и исследовании полимерных материалов и позволяют характеризовать их поведение при воздействии температуры, в том числе фазовые и релаксационные переходы, которые могут быть использованы для определения температурной области эксплуатации таких материалов.

В данной работе были использованы такие методы термического анализа как динамический механический анализ (ДМА), термомеханический анализ (ТМА), термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Динамический механический анализ

Определение температуры стеклования полимерной матрицы проводили методом по ГОСТ 57739-2017 при воздействии на образец постоянной амплитуды деформации с частотой 1 Гц. Измерение осуществлялось в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин на приборе DMA 242С фирмы «Netzsch».

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Определение теплового эффекта реакции отверждения связующего в препреге и остаточного теплового эффекта образцов стеклопластика, отвержденных при различных температурах, проводилось на приборе

DSC 204 F1 фирмы «Netzsch». Измерения осуществлялись в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин со скоростью нагрева 10 К/мин.

Термогравиметрический анализ

Метод термогравиметрического анализа (ТГА) основан на фиксации изменения массы образца под воздействием постоянной или изменяющейся во времени температуры. Исследования термоокислительной стабильности образцов полиимидных матриц и стеклопластиков на их основе проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 в соответствии со стандартами ISO 11357, ISO 11358, DIN 51006.

Термомеханический анализ

Определение температуры гелеобразования связующего в препреге проводили методом термомеханического анализа (ТМА) при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц. Измерение осуществлялось в динамической воздушной среде при скорости продувки СТП-97с 50 мл/мин на приборе ТМА 202С фирмы «Netzsch».

Определение реологических характеристик связующего

Изменение вязкости в динамическом и изотермическом режимах в процессе отверждения изучали на ротационном вискозиметре CAP 2000+Н компании BROOKFIELD в системе «конус-плита» при заданной температуре и скорости вращения шпинделя (шпиндель CAP-S-04, 5 об/мин). Исследуемые образцы связующего на ротационном вискозиметре CAP 2000+Н деформировались в заданных кинематических условиях между конусом и плитой при постоянном напряжении сдвига. Плита имеет электрический подогрев с точностью поддержания температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Микроструктурные исследования

Сканирующая электронная микроскопия

Для проведения анализа структуры стеклопластиков на их основе был использован сканирующий электронный микроскоп фирмы Tescan. Он обладает увеличением (до $\times 1\ 000\ 000$), глубиной фокуса (от 1 мкм при увеличении $\times 10\ 000$ и до 2 мм - при десятикратном). Данный метод позволяет изучать образцы относительно больших размеров, которые возможно вращать и перемещать в камере микроскопа. Метод сканирующей электронной микроскопии также позволяет изучать поверхности образца с сильно выраженным рельефом, например поверхности излома, глубоко травлёные поверхности или поверхности пористых материалов.

Инфракрасная спектроскопия

Одним из широко применяемых методов исследования состава и структуры полимерных материалов является инфракрасная (ИК) спектроскопия, данный метод основан на поглощении молекулами вещества электромагнитного излучения в инфракрасной области, при поглощении ИК-излучения происходит изменение колебательных ($100-10000\ \text{см}^{-1}$) и вращательных (менее $100\ \text{см}^{-1}$) состояний молекулы. В ходе проведения исследования были определены и проанализированы спектры образцов полиимидного связующего полимеризационного типа в исходном и отвержденном состоянии. Спектры записаны на ИК-спектрометре Frontier (Perkin-Elmer) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения РИКЕ в диапазоне $600-4000\ \text{см}^{-1}$ с разрешением $4\ \text{см}^{-1}$ (Ge – кристалл, количество сканов – 16).

Исследование характеристик пожаробезопасности

Горючесть

Проведение испытания проводилось в соответствии с ГОСТ Р 57924-2017. Суть метода состоит в действии пламени горелки на образец и определении длительности горения и тления образца после устранения источника зажигания, а также установлении максимальной

длины обугленного участка и высоты подъема пламени по образцу. Время воздействия пламени горелки на образец, находящийся в вертикальном положении при проведении испытаний, составляло 60 с. Минимальная температура пламени в точке воздействия на образец - 840 °С.

Огнестойкость, огнепроницаемость

Проведение испытания проводилось при помощи многорожковой газовой горелки (ISO 2685). Сущность применяемого метода заключается в воздействии стандартного пламени горелки с температурой 1100 (±50) °С снизу на горизонтально расположенный образец испытываемого материала (конструктивного элемента). Для оценки огнестойкости и огнепроницаемости осуществляют регистрацию проникновения (отсутствия проникновения) пламени сквозь образец, наличия (отсутствия) пламени на тыльной (необогреваемой) стороне образца, измерении температуры тыльной поверхности образца.

Дымообразование

Проведение испытания проводилось в соответствии с ГОСТ 24632–81. Сущность метода состоит в измерении интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере при термическом разложении образца под воздействием теплового потока заданной интенсивности (25 кВт/м²). Испытания проводят в режиме горения и пиролиза. По результатам испытаний вычисляют максимальную удельную оптическую плотность дыма, удельную оптическую плотность дыма за 2-х и 4-х-минутный период испытания.

Исследование влияния внешних воздействующих факторов

Исследование стойкости стеклопластика к воздействию внешних воздействующих факторов при ускоренных климатических испытаниях проводили путем экспонирования образцов в автоматической климатической камере Climats в стационарном режиме при температуре 60°С и относительной влажности 85% 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 (термическое старение) проводили согласно СТО 1-595-20-101-2016.

Исследование стойкости стеклопластика к воздействию внешних воздействующих факторов в натуральных условиях на климатических площадках 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 октябре 2021 г. с соблюдением требований к выставлению образцов на натурную экспозицию в двух климатических зонах: с промышленной атмосферой г. Москва – Московский центр климатических испытаний НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (МЦКИ)); зона умеренного климата (г. Геленджик – Геленджикский центр климатических испытаний имени Г. В. Акимова НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ (ГЦКИ)).

Исследование диэлектрических характеристик

Определение относительной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^{10} Гц проводили по ГОСТ Р 8.623-2015, а при частоте 10^6 Гц по методике в соответствии с ГОСТ 22372-77. Удельное поверхностное и объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ Р 50499-93 при напряжении 100 В, время приложения напряжения 60 с, электрод диаметром 700 мм.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование свойств расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа

В отечественной промышленности широкое применение нашли материалы 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 (рисунок 10) и, как следствие, значительного количества выделяемых летучих веществ (до 17%) [82]. В связи с этим, композиционные материалы на основе связующего марки СП-97С имеют высокую пористость (до 20%), а также низкое сохранение прочностных характеристик при длительном воздействии повышенных температур и влажности. К тому же, основными недостатками при работе со связующими растворного типа на пропиточных машинах являются низкая экологическая безопасность производства, обусловленная выделением большого количества токсичных летучих растворителей, а также склонность к седиментации или расслоению, что может привести к нестабильности процесса изготовления препрега и соответственно к существенному разбросу по содержанию связующего в препреге.

Связующее поликонденсационного типа марки СП-97С представляет собой 60% раствор имидообразующей смеси компонентов в низкокипящем растворителе.

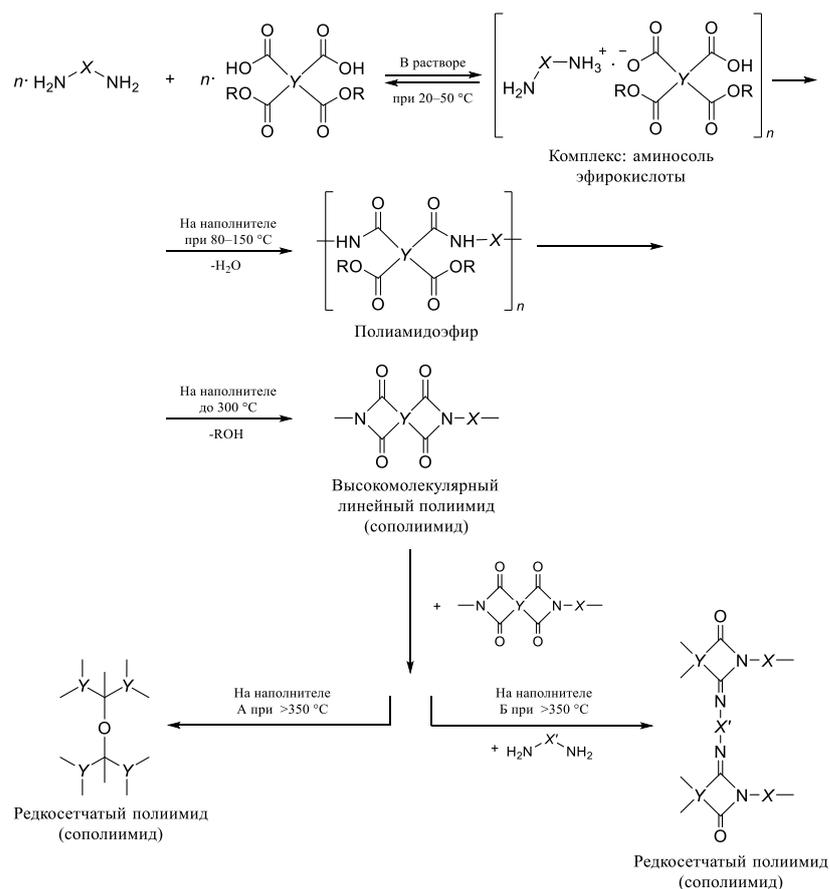


Рис. 10 – Схема реакции отверждения связующего марки СП-97С

Учитывая современные мировые тенденции в области технологий переработки полимерных композиционных материалов, в ВИАМ было разработано расплавное связующее полимеризационного типа марки ВС-51. Данное связующее позволяет реализовать расплавную технологию изготовления препрегов на современном пропиточном оборудовании, что в свою очередь обеспечивает прецизионный характер нанесения связующего на армирующий наполнитель с минимальной погрешностью ($\pm 2\%$ масс.), а также экологичность и высокую культуру производства [85].

Связующее полимеризационного типа марки ВС-51 является расплавной (безрастворной) имидообразующей смесью компонентов, которая при отверждении образует сетчатый полимер. При выборе компонентов для изготовления связующего ВС-51 учитывался передовой опыт лидирующих в области разработок полиимидных PMR связующих зарубежных организаций [86 - 87].

Так, исходными компонентами для синтеза полиимидного связующего являлись следующие мономеры и растворители (в скобках – химическая чистота вещества): диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты (>97%); диаминодифенилметан (>97%); эндиковый ангидрид (>97%); спирт этиловый абсолютный (99,8%) [88]. Схема реакции отверждения связующего марки ВС-51 представлена на рисунке 11.

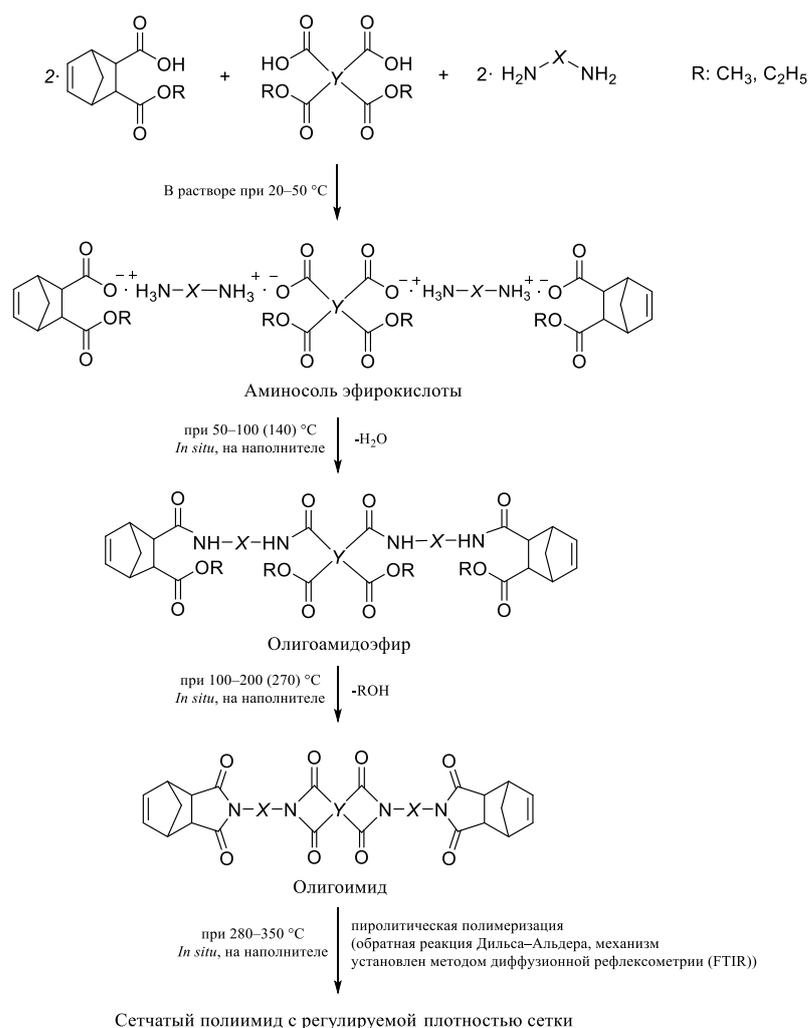


Рис. 11 – Схема реакции отверждения связующего марки ВС-51

В результате реализации расплавной формы связующего марки ВС-51 и отсутствия в его составе растворителя, содержание сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов находится в диапазоне 98-100%. Благодаря этому общее количество летучих веществ, выделяемых в процессе переработки, снижено до 5% масс., что в среднем в 3,5 раза меньше по сравнению с полиимидным связующим растворного типа СП-97С [89, 90].

В таблице 3 приведены сравнительные характеристики для связующих марок СП-97С и ВС-51.

Таблица 3 – Свойства полиимидных связующих поликонденсационного типа СП-97С и полимеризационного типа ВС-51

Наименование характеристики	Растворное связующее марки СП-97С (поликонденсационного типа)	Расплавное связующее марки ВС-51 (полимеризационного типа)
Внешний вид	Вязкая жидкость красно-коричневого цвета без механических включений	Твердое смолообразное вещество от красного до коричневого цвета без механических включений
Тип связующего	Растворное	Расплавное
Концентрация сухих продуктов в связующем, % масс	60 - 65	98 - 100
Срок хранения связующего при температуре 25 °С	до 3 мес.	не менее 3 мес.
Конечная температура отверждения, °С	350	320
Температура стеклования отвержденной полимерной матрицы, °С	360	350 - 370
Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, °С	свыше 500	свыше 500

Помимо этого, использование в качестве исходного компонента этилового спирта (взамен метилового в зарубежных аналогах) позволяет существенно снизить токсичность полиимидного связующего ВС-51. Также необходимо отметить, что вследствие повышенной концентрации расплавного связующего отсутствует выделение в отдельную фазу малорастворимых продуктов взаимодействия исходных компонентов. В связи с этим срок хранения полиимидного связующего полимеризационного типа при отрицательных температурах составляет не менее 6 месяцев.

Главным отличием полиимидных связующих полимеризационного типа от полиимидных связующих поликонденсационного типа является наличие в их составе ненасыщенных концевых групп, способных на конечной стадии формования изделия полимеризоваться без выделения летучих веществ с образованием сетчатого полиимида.

Отверждение полиимидного связующего ВС-51 является двухстадийным процессом:

- на первой стадии происходит образование линейных олигоимидов. Форполимер, полученный на данной стадии представляет собой хрупкий имидопласт;

- на второй стадии происходит высокотемпературная полимеризация линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида.

В работе показано [85], что конечную стадию формования полиимидного связующего полимеризационного типа необходимо проводить при избыточном давлении (рисунок 12), иначе происходит потеря циклопентадиена, выделяющегося в процессе обратной реакции Дильса–Альдера, что приводит к уменьшению степени сшивки и значительному снижению температуры стеклования, а также повышению пористости.

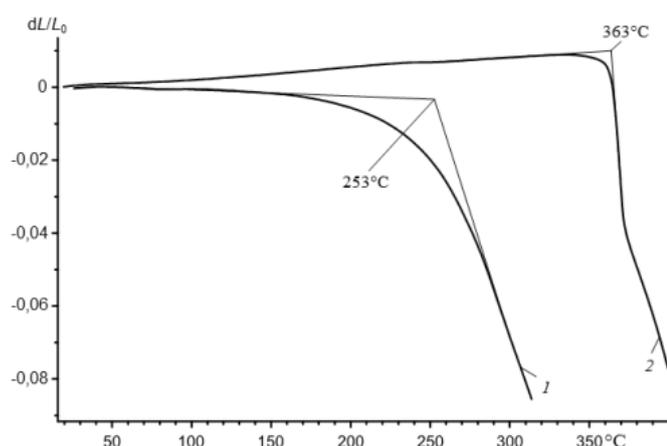


Рис. 12 – Температура стеклования отвержденной матрицы связующего ВС-51 в зависимости от условий формования: 1 – отверждение в свободном состоянии; 2 – отверждение под давлением

Также было проведено ИК-спектроскопическое исследование образцов связующего ВС-51 в исходном и отвержденном состоянии, отверждение образцов проводилось при атмосферном и избыточном давлении (рисунок 13).

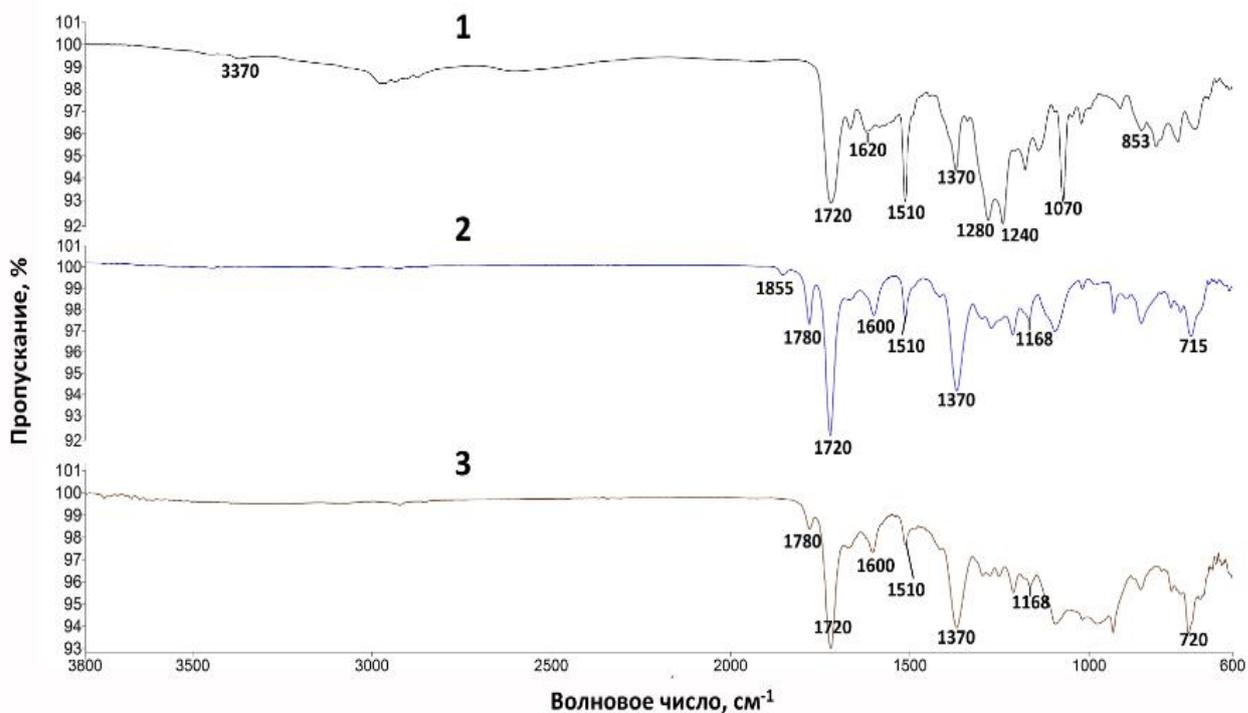


Рис. 13 – ИК-спектроскопия связующего ВС-51 в исходном и в отвержденном состоянии: 1 – связующее в исходном состоянии; 2 – отвержденное связующее при атмосферном давлении; 3 – отвержденное связующее при избыточном давлении.

В ИК-спектре исходного связующего ВС-51 проявляются характерные полосы поглощения с частотой 3350 и 3370 см^{-1} , отвечающие валентным симметричным и антисимметричным колебаниям N–H связи в $-\text{NH}_3^+$ группе, валентным колебаниям –OH связей ассоциированных карбоксильных групп в области 2280–3300 см^{-1} , деформационным колебаниям N–H связи в $-\text{NH}_3^+$ группе 2000 и 2600 см^{-1} , валентным симметричным и антисимметричным колебаниям связи C–H в группах CH , CH_2 и CH группах ароматического цикла, валентным колебаниям C=O связи в сложноэфирной группе с частотой 1720 см^{-1} , валентным колебаниям C–C связей в ароматическом цикле 1585 см^{-1} , плоским деформационным колебаниям связей N–H в $-\text{NH}_3^+$ группе 1620 см^{-1} , валентным колебаниям связей C–O–C в сложных эфирах в виде широкой расщепленной полосы 1240, 1280 и полосы 1070 см^{-1} . На наличие функциональных заместителей в ароматических циклах олигомеров

указывают характеристические частоты поглощения внеплоскостных колебаний С–Н связи 705, 750, 812 и 853 см⁻¹.

В ИК-спектрах связующего отверждённого при атмосферном и избыточном давлении появляются характеристические полосы поглощения отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы С=О с частотой 1780 и 1720 см⁻¹, комбинированным валентным колебаниям С=О и деформационным колебаниям С–N групп около 1600 см⁻¹.

Переход олигомерного аммонийного комплекса образованного ароматическим диамином и диэтиловым эфиром тетракарбоновой кислоты в процессе термического превращения сначала в амид, а затем в имид, проявляется соответствующим уменьшением полосы колебаний С–О связи с частотой 1512 см⁻¹ в группе –COO⁻ (карбоксилат-анион), практически полным исчезновением полосы поглощения валентных колебаний –ОН связи 2280–3300 см⁻¹ и полос 1070, 1240, 1280 см⁻¹ валентных колебаний С–О–С связей. Образование имидных связей при отверждении связующего также подтверждается появлением полосы поглощения 1168 см⁻¹. На конверсию двойных связей указывает уменьшение относительной интенсивности характеристической полосы поглощения валентных колебаний двойной связи С=С 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 С=О связи обусловлено образованием циклического малеимида в условиях ретродиенового распада и неполной конверсии двойных связей концевых групп олигомеров. Изменение характера и относительной интенсивности полос поглощения характерных для внеплоскостных колебаний связи С–Н в ароматических циклах и маятниковых колебаний СН₂ групп в области 700–900 см⁻¹, прежде всего полос 715–720, 740, 770 и 853 см⁻¹, связано со структурными изменениями исходной солевой формы олигомеров при переходе в циклические имиды через стадию образования амидокислот. Сравнение относительных интенсивностей характеристических полос поглощения указанных функциональных групп связующего отвержденного при атмосферном и избыточном давлении, указывает на более высокую конверсию олигомеров в условиях отверждения при избыточном давлении [83, 84]. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости проведения режима отверждения связующего ВС-51 при избыточном давлении.

Исследования термоокислительной устойчивости отвержденной матрицы полиимидного связующего ВС-51 показали, что температура начала интенсивной термоокислительной деструкции составляет 514 °С, потеря массы при 500 °С составляет 3,0%. Результаты исследований приведены на рисунке 14 [85].

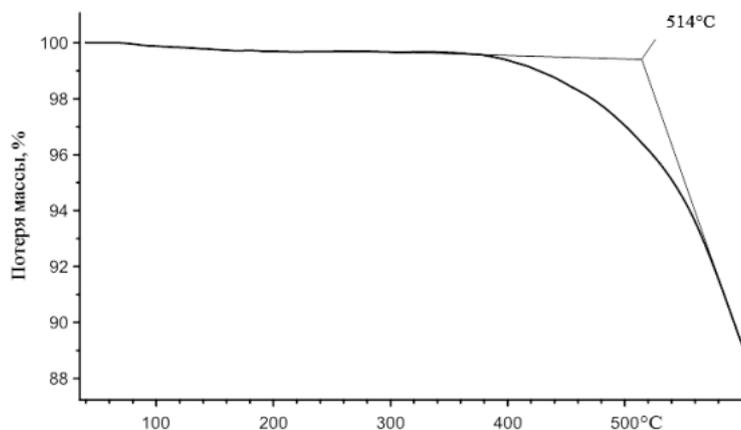


Рис. 14 – Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции отвержденной матрицы связующего ВС-51

С переходом при изготовлении ПКМ на полимерные связующие расплавленного типа, возникает проблема качественной пропитки армирующих наполнителей, т.к. в связи с повышением вязкости связующего число воздушных включений, т.е. не пропитанных участков, возрастает. Для решения данной проблемы применяются различные технологические приемы: выбор оптимальной вязкости связующего и скорости пропитки, перегибы наполнителя в пропиточной установке, отжим связующего через каландры и др. [81]. Выбор оптимальной вязкости полимерного связующего при пропитке армирующего наполнителя с заданной скоростью сводится к подбору температурного диапазона нагрева связующего в процессе пропитки. В связи с этим подбирают такую температуру нагревательных элементов пропиточной установки, при которой достигается достаточно длительная жизнеспособность связующего и относительно низкая его вязкость для осуществления пропитки армирующего наполнителя с заданной скоростью. Результаты исследования реологических характеристик связующего ВС-51 приведены на рисунках 15, 16.

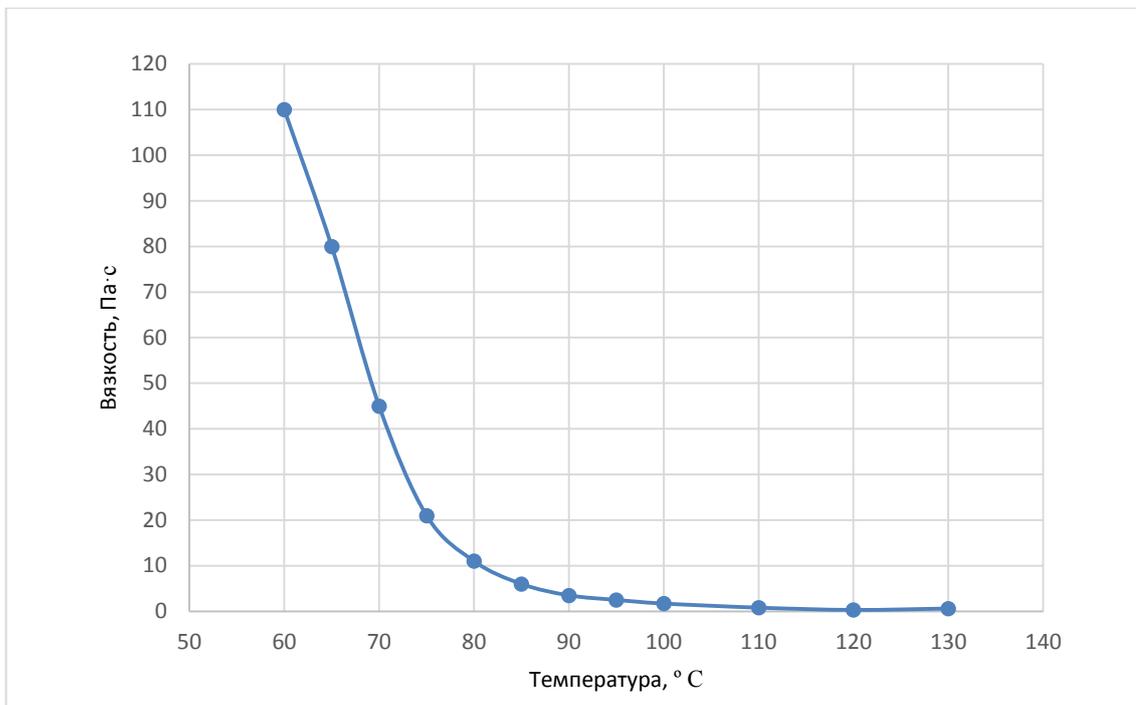


Рис. 15 – Зависимость вязкости образца связующего ВС-51 при динамическом нагреве

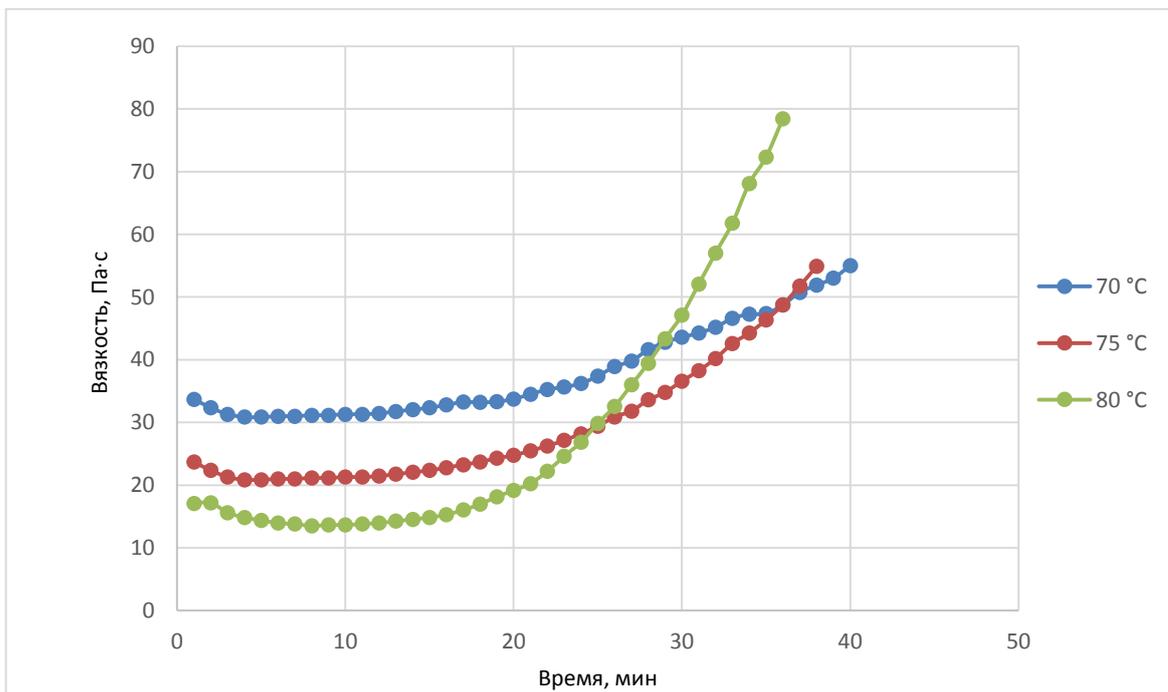


Рис.16 – Зависимость вязкости образцов связующего ВС-51 при изотермическом нагреве при температурах 70, 75, 80 °C

Анализ результатов исследований реологических характеристик связующего ВС-51 показал, что наиболее оптимальные показатели вязкости

связующего для обеспечения качественной пропитки армирующего наполнителя наблюдаются в интервале температур 75-80 °С.

3.2 Разработка технологии изготовления препрега на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа и стеклянного армирующего наполнителя

3.2.1 Подготовка и исследование стеклянного армирующего наполнителя

Как известно [80], для целенаправленного регулирования зоны контакта стеклянного наполнителя с полимерным связующим на поверхность наполнителя наносят низкомолекулярные вещества различного состава с биполярной структурой молекул – активные замасливатели (аппреты).

В данной работе для исследований выбрана ткань марки Т-10-14, в которой в качестве аппрета используется силановый замасливатель № 14. Содержание массовой доли аппрета в ткани по нормативной документации производителя не менее 0,3 % масс. При хранении на поверхности волокон наполнителя может абсорбироваться влага из окружающего воздуха, поэтому перед пропиткой наполнителя необходимо проводить замер остаточной влажности и при необходимости проводить «сушку» ткани.

Широко применяемым способом подготовки наполнителя к пропитке является его прокаливание при повышенной температуре. Однако известно, что термообработка стеклоткани при температурах выше 200 °С может привести к её разупрочнению [91]. Кроме того, при указанной температуре возможно удаление аппретирующего вещества, что приведет к снижению качества смачивания поверхности волокон полимерным связующим, а также ухудшению перераспределения напряжений с матрицы на наполнитель и, соответственно, уменьшится прочность материала.

С целью выбора режима подготовки наполнителя была определена массовая доля содержания аппрета в Т-10-14 методом выжигания в муфельной печи. Как результат установлено, что потеря массы стеклоткани Т-10-14 после термообработке при 700 °С – 0,51% масс.

Параллельно исследовано изменение массы стеклянного наполнителя при изотермических выдержках на температурах 150, 175, 200 °С. Результаты исследований приведены на рисунке 17.

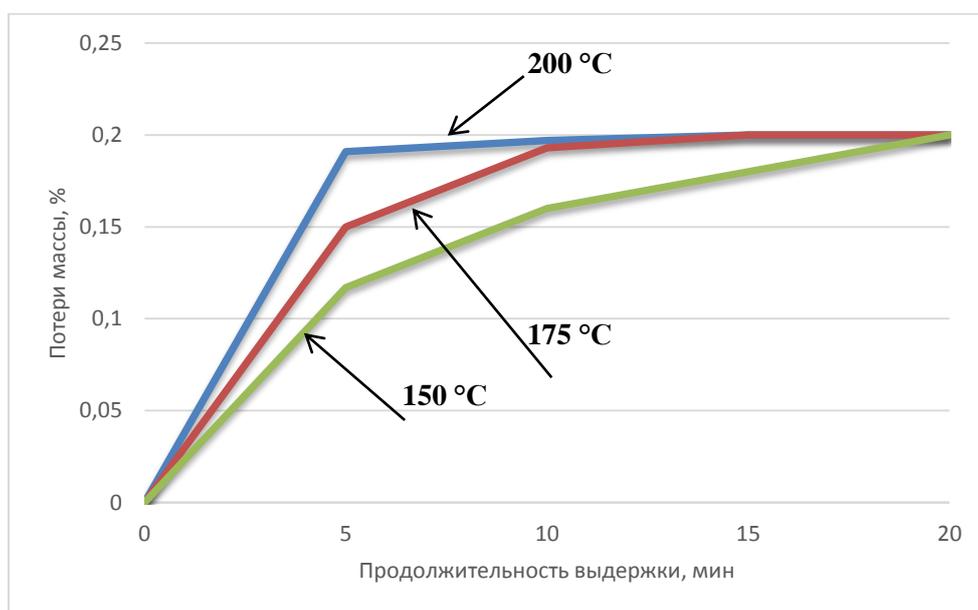


Рис. 17 – Изменение массы стеклоткани Т-10-14 при изотермических выдержках

Полученные данные свидетельствуют, что увеличение температуры термообработки интенсифицирует процесс удаления летучих веществ и при температуре 200 °С данный процесс происходит наиболее активно. Однако, ввиду риска удаления аппретирующего вещества, была подобрана рекомендованная температура предварительной сушки наполнителя 175 ± 5 °С в течение 10 мин.

3.2.2 Отработка параметров технологического процесса изготовления препрега стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51 полимеризационного типа

Предварительно, перед изготовлением препрега, необходимо рассчитать диапазоны допустимых разбросов наноса связующего ($S_{св}$, г/м²) и поверхностной плотности препрега ($S_{пр}$, г/м²) с учетом возможного разброса поверхностной плотности армирующего наполнителя ($S_{нап}$, г/м²) и выбранного диапазона массового содержания связующего $M_{св}$, % в препреге по формулам 1, 2:

$$S_{св} = \frac{S_{нап} \times M_{св}}{100 - M_{св}} ; \quad S_{пр} = S_{нап} + S_{св} \quad (1, 2)$$

В ряде случаев, при расчете допустимых разбросов $S_{св}$ не учитывают крайние границы разброса $S_{нап}$, а учитывают только средние значения $S_{нап}$. Такой подход ведет к получению более стабильных весовых характеристик препрегов и к снижению допустимых разбросов $S_{св}$ и $S_{пр}$, однако в случае использования в процессе изготовления препрега армирующего наполнителя с минимальной или максимальной $S_{нап}$ (допустимой по ТУ на армирующий наполнитель), существует вероятность не попадания в выбранные диапазоны значений по $S_{пр}$.

Результаты расчетов диапазонов значений весовых характеристик препрега стеклопластика на основе связующего ВС-51 приведены в таблице 4. Массовое содержание связующего в препреге было выбрано, исходя из имеющегося опыта по применению ранее разработанных материалов для достижения требований по толщине монослоя и содержания связующего в стеклопластике.

Таблица 4 – Расчетные диапазоны значений весовых характеристик препрега на основе связующего ВС-51

Варианты расчета	Содержание связующего в препреге, $M_{св}$, %	Поверхностная плотность стеклоткани, $S_{нап}$, г/м ²	Поверхностная плотность пленки связующего, г/м ²	Поверхностная плотность препрега, $S_{пр}$, г/м ²
Метод 1 (с учетом мин. и макс. значений $S_{нап}$)	$\frac{44}{42 - 46}$	$\frac{290}{275,5 - 304,5}$	199,5 – 259	476 – 563
Метод 2 (с учетом только среднего значения $S_{нап}$)	$\frac{44}{42 - 46}$	$\frac{290}{275,5 - 304,5}$	210 – 247	500 – 537
Примечание – в числителе приведено среднее значение, в знаменателе – минимальное и максимальное				

Для изготовления препрега, который с доверительной вероятностью будет соответствовать расчетным диапазонам $S_{пр}$, был выбран метод, учитывающий как минимальный, так и максимальный возможный вариант значений $S_{нап}$.

Технологический процесс изготовления препрега на основе связующего ВС-51 заключается в следующем: на бумажную технологическую подложку наносится пленка связующего, после чего совмещенный с пленкой связующего наполнитель поступает на калибрующие устройства пропиточной установки с оптимальными температурами в нагревательных плитах, каландрах, ламинаторе. Зазоры в ламинаторах, обеспечивающих совмещение (прикатку) наполнителя с бумажными подложками и полиэтиленовой защитной пленкой, рассчитывали исходя из толщин препрега, подложки и пленки. Оптимальные зазоры в каландрах (определяли исходя из толщин монослоя препрега с учетом толщин подложки и полиэтиленовой пленки), обеспечивают равномерное распределение связующего в препреге и качественное совмещение с наполнителем.

Схема пропиточной установки расплавного типа, на которой изготавливали препрег, приведена на рисунке 18.

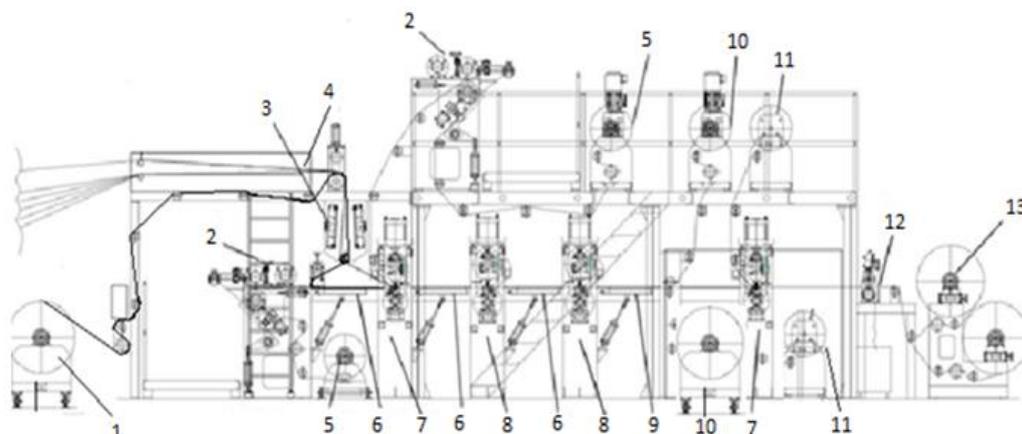


Рис. 18 – Схема пропиточной установки расплавного типа:

1 – питающее устройство наполнителя; 2 – узлы устройства нанесения связующего (коутеры); 3 – узел предварительного нагрева наполнителя; 4 – узел равномерного распределения волокон по ширине (коллиматор); 5 – верхнее и нижнее размоточные устройства бумажной подложки; 6,7,8,9 - система из ламинаторов № 1 и № 2 (7), каландров № 1 и № 2 (8), трех нагревательных плит (6) и одной охлаждающей плиты (9), обеспечивающих качественную пропитку препрега; 10 - приемные устройства бумажной подложки, 11 – размоточные устройства полиэтиленовой защитной пленки; 12 – узел обрезки кромок препрега; 13 – приемное устройство препрега.

При отработке технологии изготовления препрега (рисунок 19) стеклопластика на основе полиимидного расплавного связующего марки ВС-51 и стеклянной ткани марки Т-10-14 были подобраны оптимальные технологические параметры (температура наносящих валов коутеров, величина зазора между наносящими валами, скорость протяжки наполнителя, температура валов каландров, температура нагревательных столов). Установлено, что при температуре узла нанесения менее 60 °С требуется снизить скорость пропитки, что не производительно, а при температуре более 90 °С – начинается неконтролируемое нарастание вязкости расплава связующего вследствие начинающейся полимеризации и

весь процесс пропитки становится крайне нестабильным. Также установлено, что при температурах плит и каландров более 90 °С качество пропитки наполнителя становится неравномерным (визуально), в стеклопластике на основе такого препрега, как правило, возрастает вероятность повышения пористости и, как следствие, снижаются механические характеристики. Более высокие температуры (выше 120°С) вызвали преждевременное отверждение связующего в препреге.



а



б

Рис. 19 – Фотографии технологического процесса изготовления препрега на основе расплавленного полиимидного связующего ВС-51:
а) стадия каландрирования связующего,
б) совмещение связующего со стеклянным наполнителем

При пропитке в интервале температур на валах коутеров 75-80 °С было обеспечено получение наиболее качественной пленки связующего с минимальными разбросами по поверхностной плотности. Данный подход позволяет изготавливать прецизионный препрег стеклопластика с точностью наноса связующего ± 2 масс. %.

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.%). Характеристики препрегов стеклопластиков на основе связующих марок СП-97С и ВС-51 представлены в таблице 5. Внешний вид препрегов

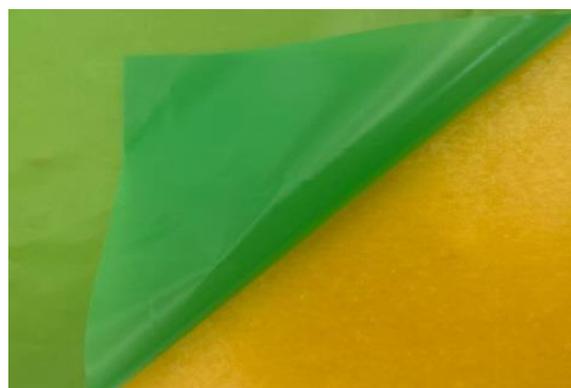
стеклопластиков основе связующего СП-97С и связующего ВС-51 приведены на рисунке 20.

Таблица 5 – Характеристики препрегов стеклопластиков на основе связующего СП-97С и ВС-51

Наименование характеристики	Препрег стеклопластика на основе связующего СП-97С*	Препрег стеклопластика на основе связующего ВС-51**
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	487 ± 77	519 ± 44
Массовая доля связующего в препреге, % масс	30 ± 5	44 ± 2
Массовая доля летучих продуктов в препреге, % масс	8 - 11	-
*значения приведены из ПИ 1.2.337-2003; ** значения приведены из ТУ 1-595-10-1876-2020		



а)



б)

Рис. 20 – Внешний вид препрегов стеклопластиков основе связующего СП-97С (а) и связующего ВС-51 (б)

3.3. Исследование технологических параметров формования стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа

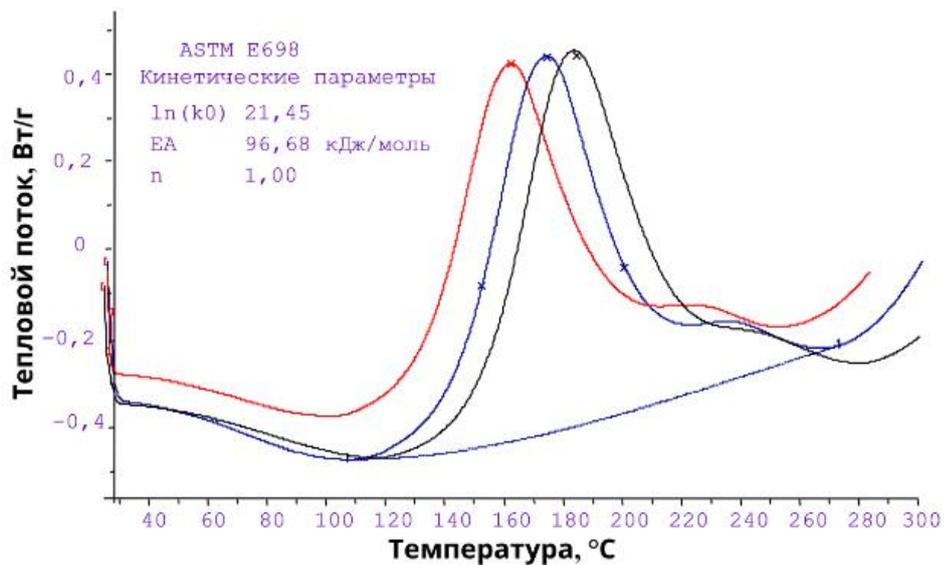
Максимальная реализация свойств полимерной матрицы в композиционных материалах возможна при условии обеспечения

оптимальной адгезии её в отвержденном состоянии к армирующему наполнителю, непрерывной границей раздела полимер-наполнитель, а также высокой степени ее монолитности. Основные микроструктурные дефекты в полимерной матрице возникают, как правило, в процессе реакций отверждения, а также вследствие объемной усадки.

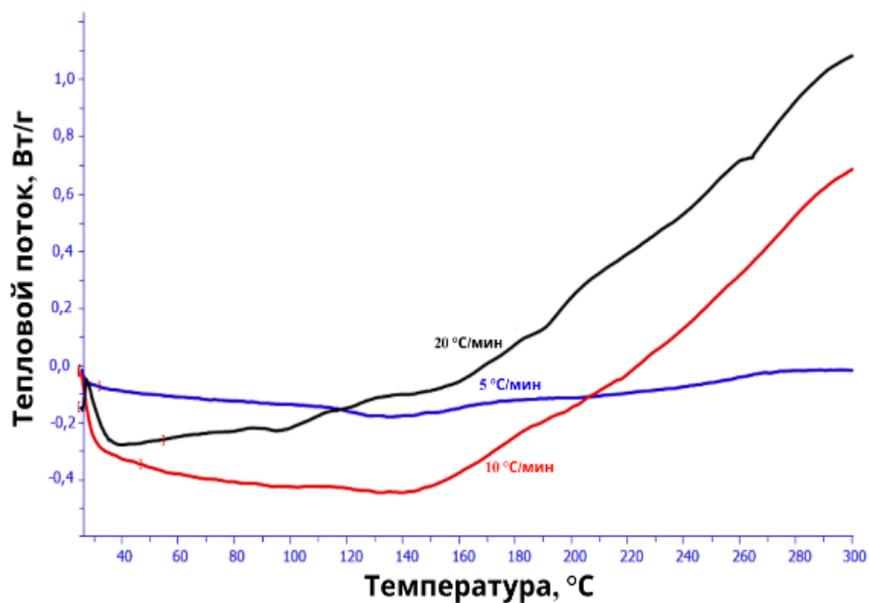
Важной задачей на стадии изготовления ПКМ является выбор наиболее подходящих температурно-временных и манометрических параметров технологического процесса отверждения. От данных параметров зависят упруго-прочностные, эксплуатационные и физико-химические свойства отформованных ПКМ.

Для подбора оптимальных температурно-временных параметров формования ПКМ широко используется метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Реакция отверждения большинства терморезактивных композиций является экзотермической и сопровождается изменением энтальпии, т.е. протекает с выделением определённого количества тепла. При нагревании исследуемого образца термограмма ДСК, представляющая собой температурную зависимость скорости теплового потока, приобретает форму пика в интервале температур, соответствующих химической активности связующего.

Однако 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 дифференциальной сканирующей калориметрии, который традиционно применяется при исследовании терморезактивных композиций полимеризационного типа, например эпоксидных связующих. На рисунке 21 приведены кривые ДСК анализа препрега на основе эпоксидного (для примера было выбрано связующее ЭДТ-69 (рисунок 21а) и полиимидного связующего ВС-51 (рисунок 21б).



а)



б)

Рис. 21 – Кривые ДСК препрега на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69 (а) и полиимидного связующего ВС-51 (б)

Полученные результаты ДСК анализа показывают, что данный метод не является достоверным и информативным для определения температурно-временных параметров реакции отвержения препрега стеклопластика на основе связующего ВС-51.

В связи с этим, для подбора параметров формования стеклопластика, таких как температура и время подачи давления, был применен метод ТМА

для определения времени гелеобразования и температурного интервала минимальной вязкости расплава связующего марки ВС-51 в составе препрега (рисунок 22).

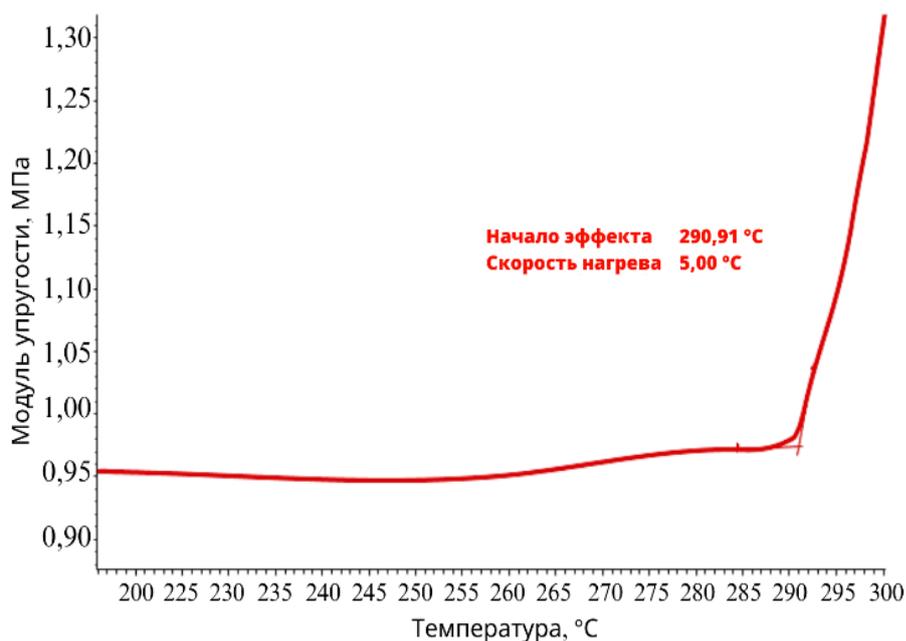


Рис. 22 – Кривая ТМА при динамическом нагреве препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и стеклоткани Т-10-14

Из данных рисунка 21 видно, что гелеобразование связующего марки ВС-51 в препреге наблюдается при температуре свыше 290 °C.

Опыт ведущих зарубежных компаний (Cytac, Toray и др.) свидетельствует, что для обеспечения максимального уровня характеристик ПКМ на основе полиимидных связующих полимеризационного типа необходимы высокие давление формования ($\geq 1,0$ МПа) и конечная температура отверждения (≥ 300 °C) (таблица 6) [92].

Таблица 6 – Параметры формования ПКМ зарубежного производства на основе полиимидных связующих [93 - 97]

Марка материала	Технологические параметры формования				
	Давление формования, МПа	Температура подачи давления, °C	Конечная температура и время формования	Продолжительность формования, ч	Постотверждение
PMR-15	1,4	218	316 °C 56 мин	5	316 °C 4 ч

Продолжение таблицы 6

Марка материала	Технологические параметры формования				
	Давление формования, МПа	Температура подачи давления, °С	Конечная температура и время формования	Продолжительность формования, ч	Термообработка
RS-51 (AFRPE-4/ AS4)	1,4	280	371 °С 2 ч	10	400 °С 4 ч
TC890 (900HT/T650)	1,4	300	371 °С 3 ч	15	нет
AVIMID®R/T650-35 8HS	1,4	310	360 °С 3 ч	18	нет
CYCOM®2237/T650-35 8HS	1,0-1,4	246	316 °С 3,5 ч	12	316 °С 10 ч
RP-46/ IM7	1,4	246	316 °С 2 ч	8	350°С 4 ч
PETI-365E/T800-12K	1,5	250	371 °С 1 ч	20	нет

Так, на основании вышеизложенного и с учетом результатов исследований связующего и препрега, а также схемы образования пространственной полимерной сетки [98 - 101] связующего ВС-51 (рисунок 23), 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).

Величина избыточного давления составляла до 1,4 МПа, скорость нагрева 5 °С/мин. При этом при проведении автоклавного формования, с целью исключения потери циклопентадиена, выделяющегося в процессе обратной реакции Дильса–Альдера, после подачи избыточного давления необходимо отсоединить технологический пакет от вакуумного насоса. Данный технологический прием способствует увеличению степени конверсии, а также росту температуры стеклования отвержденного ПКМ.

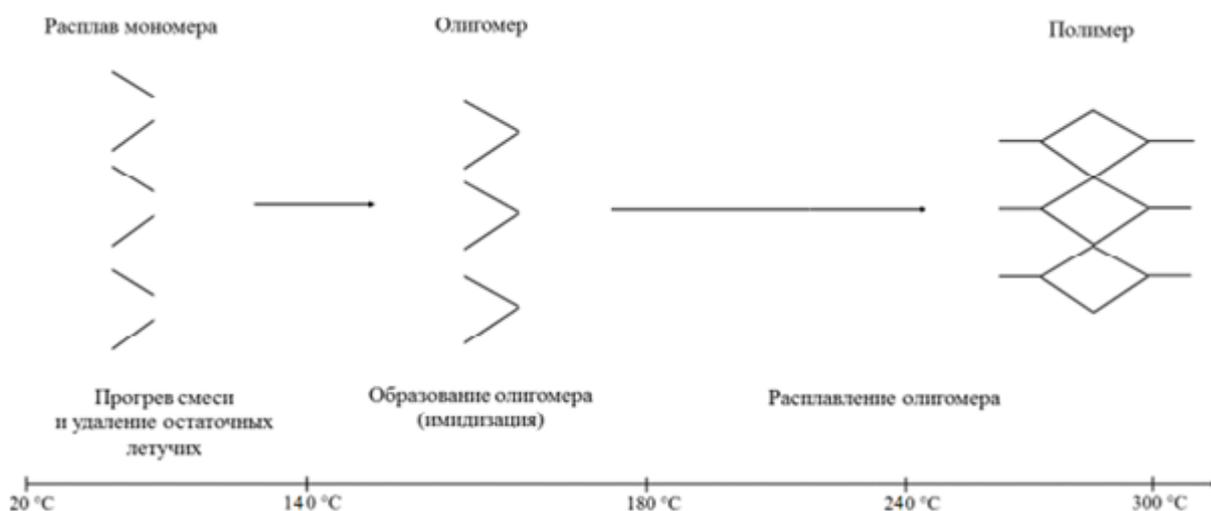


Рис. 23 – Схема образования пространственной полимерной сетки связующего ВС-51 с указанием предложенных режимов формования

На первом этапе исследования был проведен анализ влияния технологии формования и режимов изготовления на комплекс физических характеристик. Результаты исследования физических характеристик приведены в таблице 7 и на рисунке 24.

Таблица 7 – Результаты определения физических характеристик образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51 и стеклоткани Т-10-14

Наименование характеристики	Используемая технология формования	
	Прессовое формование	Автоклавное формование
Режим № 1		
Содержание связующего, % масс.	<u>24,95</u> 24,66 – 25,30	<u>29,85</u> 29,74 – 29,99
Пористость, %	<u>13,47</u> 13,05 – 13,71	<u>6,05</u> 5,88 – 6,64
Толщина монослоя, мм	0,22 0,21 – 0,22	<u>0,22</u> 0,22 – 0,22
Режим № 2		
Содержание связующего, % масс.	<u>34,22</u> 34,04 – 34,46	<u>25,35</u> 23,71 – 26,06
Пористость, %	<u>5,10</u> 3,90 – 6,46	<u>10,20</u> 9,63 – 10,66
Толщина монослоя, мм	<u>0,24</u> 0,24 – 0,24	<u>0,21</u> 0,20 – 0,21

Продолжение таблицы 7

Наименование характеристики	Использованная технология формования	
	Прессовое формование	Автоклавное формование
Режим № 3		
Содержание связующего, % масс.	<u>33,61</u> 32,80 – 35,23	<u>31,21</u> 29,31 – 32,41
Пористость, %	<u>2,06</u> 1,74 – 4,74	<u>2,33</u> 2,05 – 2,47
Толщина монослоя, мм	<u>0,24</u> 0,24 – 0,26	<u>0,21</u> 0,20 – 0,22

По результатам анализа физических характеристик можно наблюдать прямую зависимость влияния температуры подачи давления на содержание связующего в образцах стеклопластика, изготовленных способом прессования, даже при условии использования высокого уровня давления формования (до 1,4 МПа), что при первой оценке должно способствовать именно уменьшению содержания связующего. Данный эффект объясняется тем, что вязкость полимерного связующего в составе заготовки в процессе изготовления постоянно увеличивается, снижая тем самым текучесть, а образующийся облой вокруг заготовки препятствует растеканию связующего. Данной зависимости не наблюдается для образцов, изготовленных способом автоклавного формования, что может быть связано с тем, что при выкладке заготовки используется перфорированная пленка и дренажный материал, способствующие оттоку связующего и отводу образующихся летучих компонентов по всей поверхности заготовки в процессе формования.



Рис. 24 – Влияние технологии и параметров формования на пористость образцов стеклопластиков на основе связующего ВС-51 и стеклоткани Т-10-14

Анализ результатов исследования пористости образцов стеклопластика демонстрирует линейную зависимость значений пористости от режима изготовления для образцов отформованных в прессе, что объясняется выбором наиболее оптимальной точки подачи давления. Однако для автоклавного формования, для режима № 2 наблюдаются высокие значения пористости. Такое явление может быть связано с тем, что точка подачи давления в данном режиме находится в области окончания процесса олигомеризации, после которого связующее переходит в твердое состояние и теряет способность течь до температуры расплавления олигомера ~ 260 °С. В связи с этим в процессе формования по режиму № 2, возможно «запирание» летучих компонентов в объеме заготовки. Дополнительно к указанному необходимо добавить, что давление в автоклаве, по сравнению с прессом, подается в течение продолжительного времени, что в свою очередь может негативно влиять на удаление летучих компонентов из зоны реакции.

Результаты влияния технологий формования и режимов изготовления на механические характеристики образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51 приведены в таблице 8 и рисунках 25 и 26.

Таблица 8 – Результаты исследования механических характеристик образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51 и стеклоткани Т-10-14 при различных температурах

Наименование режима	Режим № 1		Режим № 2		Режим № 3	
Технология формования - прессование Предел прочности при сжатии						
Температура испытаний	20°C	320°C	20°C	320°C	20°C	320°C
Предел прочности при сжатии, МПа	<u>365,0</u> 295 - 490	<u>265,8</u> 240 - 295	<u>422,5</u> 410 - 580	<u>315,5</u> 290 - 360	<u>471,7</u> 455 - 500	<u>300,0</u> 273 - 317
Коэф. вариации	17,35	7,28	11,57	6,97	3,16	5,42
Сохр. свойств, %	72,80		73,51		63,60	
Технология формования - автоклавное Предел прочности при сжатии						
Температура испытаний	20°C	320°C	20°C	320°C	20°C	320°C
Предел прочности при сжатии, МПа	<u>366,7</u> 330 - 420	<u>296,7</u> 285 - 320	<u>284,2</u> 260 - 315	<u>194,2</u> 170 - 235	<u>450,0</u> 435 - 470	<u>329,2</u> 315 - 345
Коэф. вариации	8,47	4,85	6,13	12,97	3,31	1,66
Сохр. свойств, %	80,91		68,33		73,15	
Технология формования - прессование Предел прочности при межслоевом сдвиге						
Температура испытаний	20°C	320°C	20°C	320°C	20°C	320°C
Предел прочности при сдвиге, МПа	<u>39,7</u> 38 - 42	<u>22,5</u> 21 - 23	<u>46,7</u> 44 - 52	<u>29,2</u> 27 - 33	<u>50,7</u> 48 - 53	<u>33,0</u> 30 - 35
Коэф. вариации	3,46	6,13	5,49	7,33	3,81	2,0
Сохр. свойств, %	56,72		62,50		55,31	
Технология формования - автоклавное Предел прочности при сдвиге						
Температура испытаний	20°C	320°C	20°C	320°C	20°C	320°C
Предел прочности при сдвиге, МПа	<u>37,7</u> 33 - 40	<u>23,7</u> 23 - 25	<u>26,3</u> 24 - 29	<u>16,5</u> 15 - 17	<u>49,7</u> 47 - 52	<u>35,0</u> 34 - 37
Коэф. вариации	7,13	6,36	8,40	9,19	2,46	6,2
Сохр. свойств, %	62,83		62,66		70,47	

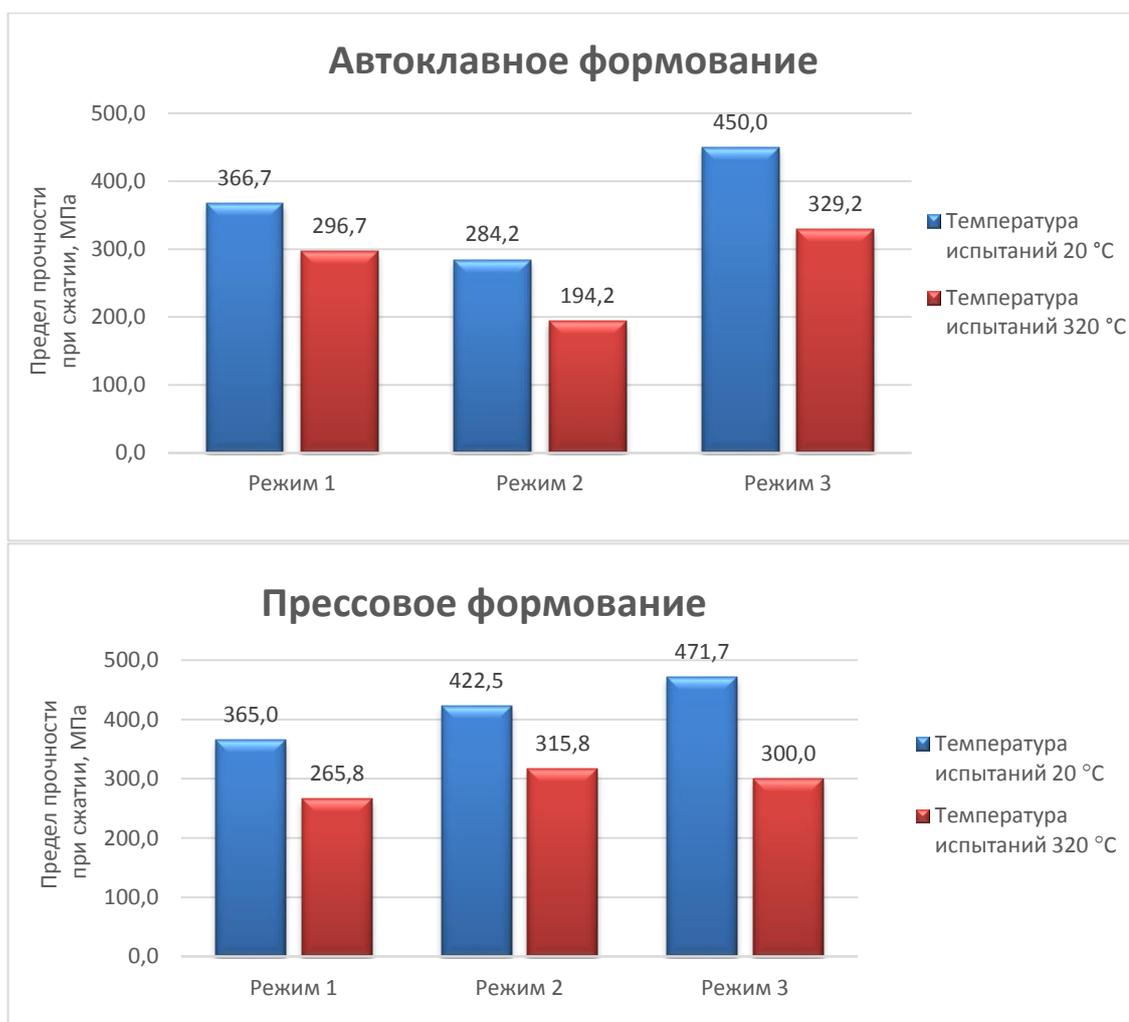


Рис. 25 – Влияние технологии формования и режима изготовления на предел прочности при сжатии образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51

Результаты определения предела прочности при сжатии 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.

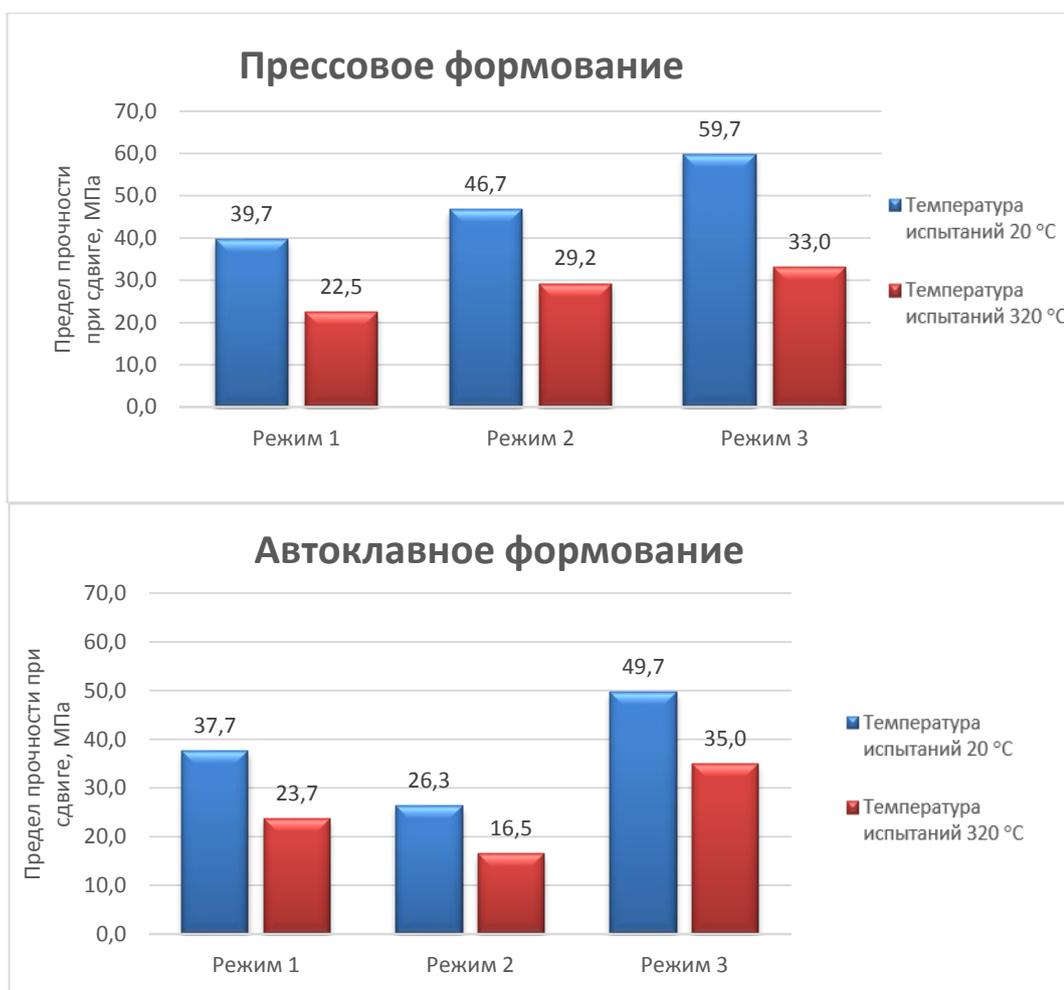


Рис. 26 – Влияние технологии формования и режима изготовления на предел прочности при межслоевом сдвиге образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51

Результаты исследования предела прочности при межслоевом сдвиге образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51, отформованного по трем режимам в автоклаве и в прессе, также свидетельствуют о том, что режим № 3 позволяет достигать наибольших значений прочности.

Ещё одним немаловажным параметром оценки достигаемых показателей прочности является коэффициент вариации для исследуемых выборок. Из таблицы 8 видно, что для режима № 3 коэффициент вариации для различных выборок лежит в диапазоне 1,64 – 5,42, что свидетельствует о высокой сходимости получаемых результатов и их высокой воспроизводимости в дальнейшем. Для других режимов и технологий формования коэффициенты вариации имеют большие разбросы и лежат в

диапазоне 3,46 – 17,35, что может быть связано с высокой неоднородностью структуры изготовленных образцов.

С целью исследования влияния режимов изготовления на структуру образцов стеклопластика был проведен микроструктурный анализ при увеличениях от $\times 200$ (а, б, в) до $\times 2000$ (г, д, е). Результаты приведены на рисунке 27.

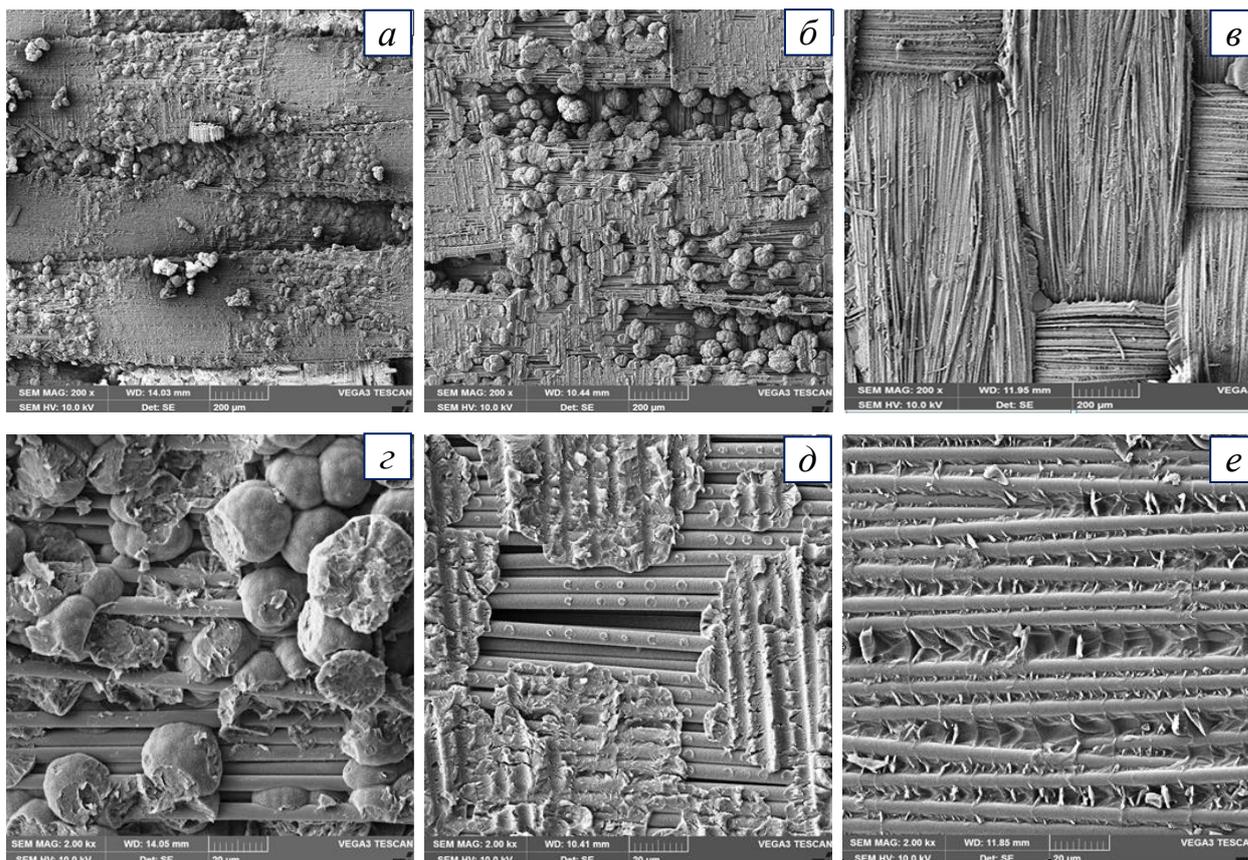


Рис. 27 – Микроструктура образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51, изготовленных по режимам с различной температурой подачи давления: (а, г) – режим № 1, (б, д) – режим № 2, (в, е) – режим № 3.

По результатам исследования микроструктуры образцов стеклопластика на основе связующего ВС-51, изготовленных по различным режимам, можно отметить однородную структуру образцов, отформованных по режиму № 3. На рисунках 27 (в) и (е), не наблюдается агломераций связующего на поверхности волокна и отчетливо видно, что основная масса полимерной матрицы равномерно распределена в межволоконном

пространстве. В то же время на рисунках 27 (а), (б) и (г) наблюдаются глобулы в структуре полимерной матрицы, расположенные на поверхности армирующего наполнителя, что может свидетельствовать о том, что формирование матрицы происходит в период, когда прилагаемое 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, нестабильные свойства и низкая их воспроизводимость, более низкое сохранение прочностных характеристик стеклопластика являются следствием выбранных технологических параметров переработки. На рисунке 27 (д) также можно отметить, что полимерное связующее частично отсутствует в межволоконном пространстве [98].

По результатам проведенных работ установлено влияние режимов формования на комплекс свойств стеклопластика на основе расплавленного полиимидного связующего ВС-51. Показано, 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.

Анализ литературных данных в области термостойких ПКМ показывает [92], что дополнительная термообработка (ТО) в большинстве случаев приводит к увеличению термостойкости материалов, в том числе происходят релаксационные процессы и уменьшение внутренних напряжений в густосетчатых полимерах. В связи с вышеизложенным было проведено исследование влияния термообработки на теплофизические характеристики стеклопластика на основе связующего ВС-51. Время термообработки было выбрано 4 часа при температуре выше температуры стеклования полимерной матрицы - 320 °С. Результаты проведенных исследований приведены на рисунках 28 – 30.

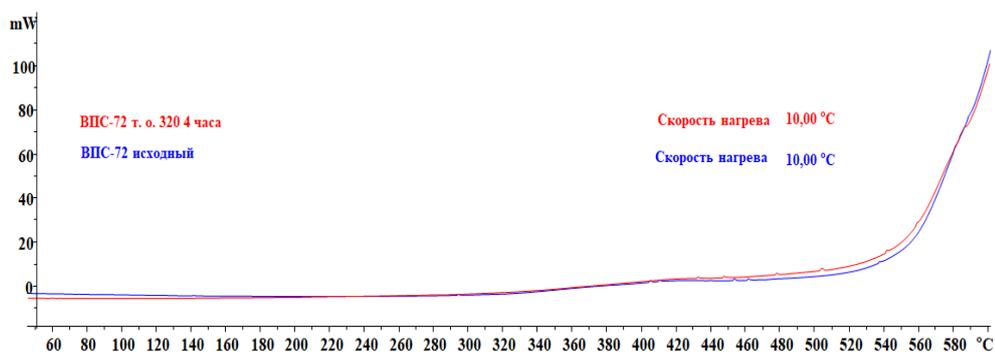


Рис. 28 – Зависимость ДСК-кривых стеклопластика на основе связующего ВС-51 от термообработки

Исследование остаточных тепловых эффектов стеклопластика ВПС-72 на дифференциальном сканирующем калориметре показали, что дополнительная термообработка не влияет на процессы доотверждения стеклопластика и степень конверсии составляет свыше 95%.

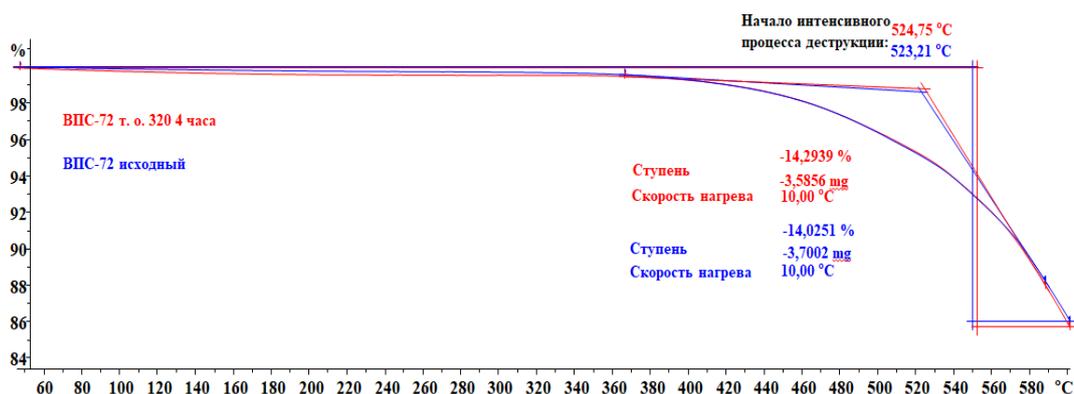
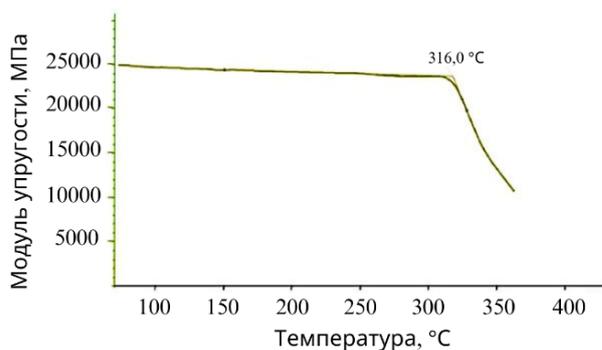
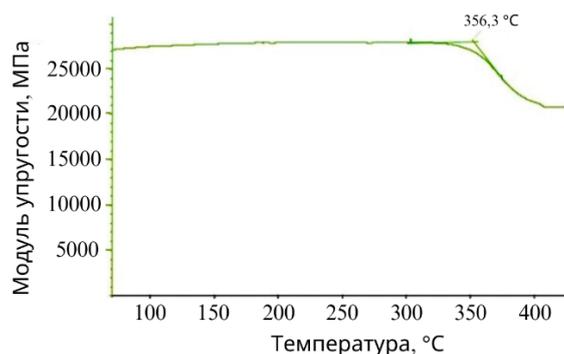


Рис. 29 – Зависимость ТГА-кривых стеклопластика на основе связующего ВС-51 от термообработки

Проведенные исследования термоокислительной устойчивости стеклопластика ВПС-72 методом ТГА также показали, что температура начала интенсивного процесса разрушения находится в районе 524 °С вне зависимости от применения дополнительной термообработки.



а) температура стеклования 316 °С



б) температура стеклования 356 °С

Рис. 30 – 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 °С способствует росту температуры стеклования с 316 до 356 °С. Данный эффект может быть связан с тем, что при температуре от 280 до 320 °С происходит отверждение по конечным эндиковым группам: эндиковый цикл распадается с образованием малеинового цикла и пентадиена [25, 92]. Пентадиен химически встраивается в структуру полимерной матрицы, увеличивая количество термически прочных циклов и узлов, образующихся из эндиковых концевых групп, тем самым повышая термоокислительную устойчивость полимерной матрицы, выраженную увеличением температуры стеклования.

На основании проведенных исследований была разработана технологическая рекомендация на изготовления стеклопластика (ТР 1.2.2841-2020), разработанному стеклопластику была присвоена марка ВПС-72.

3.4 Сравнение и анализ свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих поликонденсационного и полимеризационного типов

Различия в свойствах полиимидных связующих поликонденсационного и полимеризационного типа, как было показано выше, оказывают влияние на характеристики препрега, что в свою очередь обуславливает различие в комплексе физических свойств стеклопластиков. Физические характеристики стеклопластиков марок СТП-97с и ВПС-72 представлены в таблице 9.

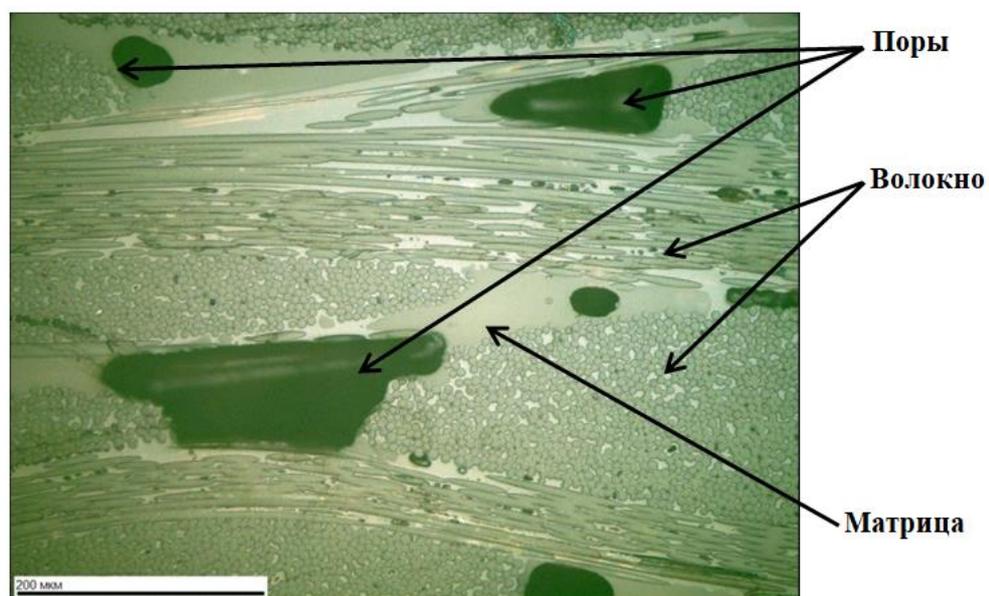
Таблица 9 – Физические характеристики стеклопластиков марок СТП-97с и ВПС-72

Наименование характеристики	Значения свойств	
	Стеклопластик марки СТП-97с	Стеклопластик марки ВПС-72
Содержание связующего в стеклопластике, % масс	17 - 29	29 - 33
Плотность, г/см ³	1,65 - 1,90	1,88 - 1,94
Пористость, %	6 - 10	1 - 3
Примечание - значения приведены из паспорта №1147 для стеклопластика СТП-97с и из паспорта № 2028 для стеклопластика ВПС-72; формование стеклопластика СТП-97с проводилось по ПИ 1.2.337-2003.		

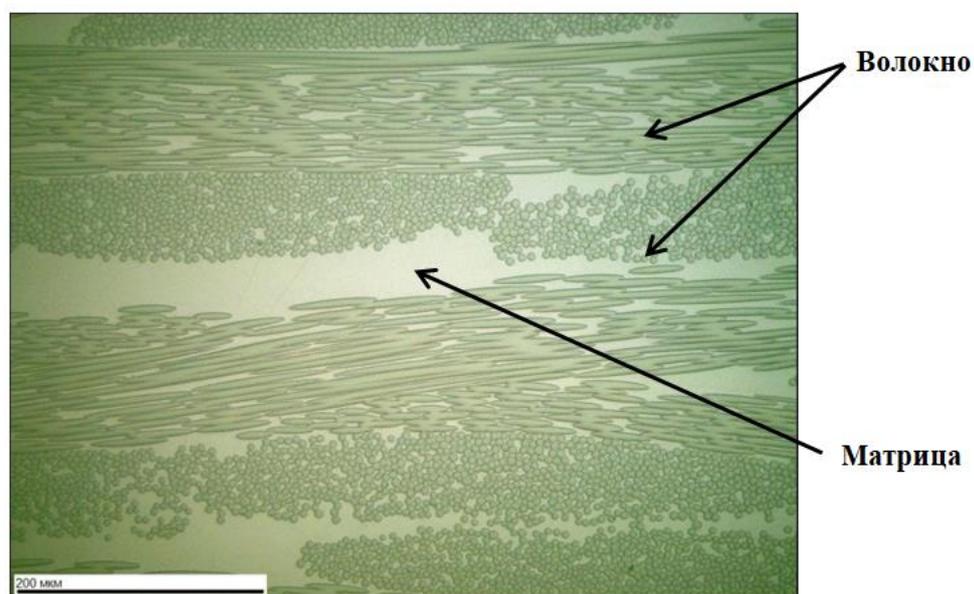
Как видно из таблицы 10, пористость стеклопластика марки СТП-97с на основе связующего поликонденсационного типа может достигать 10 %, что более чем в два раза превышает аналогичный показатель для стеклопластика марки ВПС-72, и как следствие, негативно сказывается на комплекс физико-механических характеристик.

Для оценки качества изготовленных образцов стеклопластиков было проведено исследование их микроструктуры на металлографическом комплексе фирмы «Leica» при увеличении $\times 200$. Съемку изображений вели при помощи цифровой камеры VEC-335 (3 мегапиксела), обработку и анализ снимков проводили используя программное обеспечение Image Expert Pro 3x.

На рисунке 31 представлены фотографии микроstructures образцов стеклопластиков: а) микроstructure образца стеклопластика марки СТП-97с, б) микроstructure образца стеклопластика марки ВПС-72.



а)



б)

Рис. 31 – Микроstructure 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 31а), что существенно отличается от количества дефектов в образце из стеклопластика марки ВПС-72 (рисунок 31б).

Наличие пор оказывает значительное влияние на механические свойства ПКМ, уменьшая работоспособность конструкции за счет снижения сопротивления изгибающим, сжимающим и сдвиговым нагрузкам [102].

Также 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.

При подготовке к микроструктурным исследованиям образцы расслаивались между слоями ткани на две части по образовавшейся трещине после испытания на сжатие. Далее полученные поверхности приклеивались токопроводящим клеем к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа и сушились при комнатной температуре до полного отверждения клея. Для выявления тонкой структуры материала, образец подвергался ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (JEOL). С целью увеличения электропроводимости, необходимой при исследованиях стеклопластиков в электронном микроскопе, поверхность образцов металлизировалась в вакуумной установке магнетронного распыления Q150R ES.

Подготовленные образцы стеклопластиков СТП-97с и ВПС-72 исследовались в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 2000$ до $\times 20000$.

Результаты микроструктурных исследований приведены на рисунках 32 и 33.

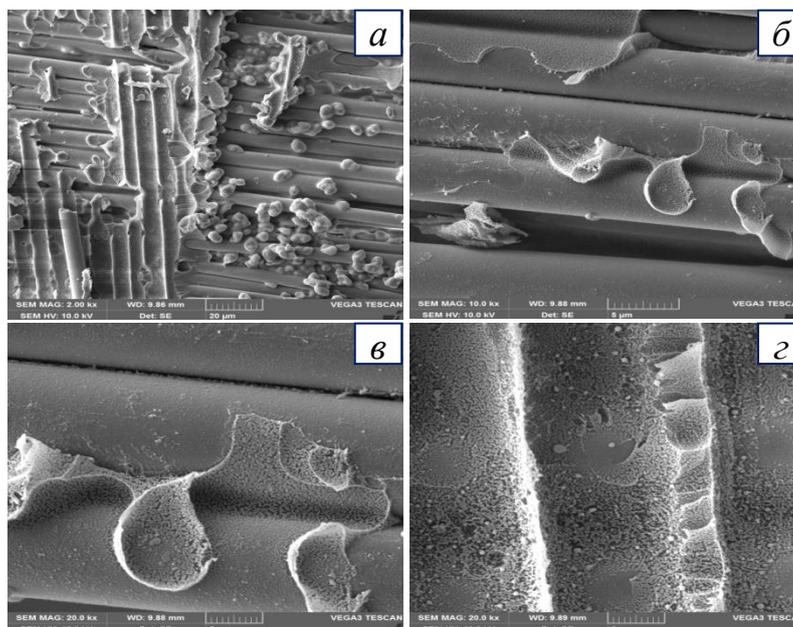


Рис. 32 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика СТП-97с после испытания на сжатие при 20°С:

- а) волокна и неоднородная структура матрицы, ×2000;
- б) пленка матрицы на поверхностях волокон, ×10000; в) то же, ×20000;
- г) матрица под волокнами, ×20000

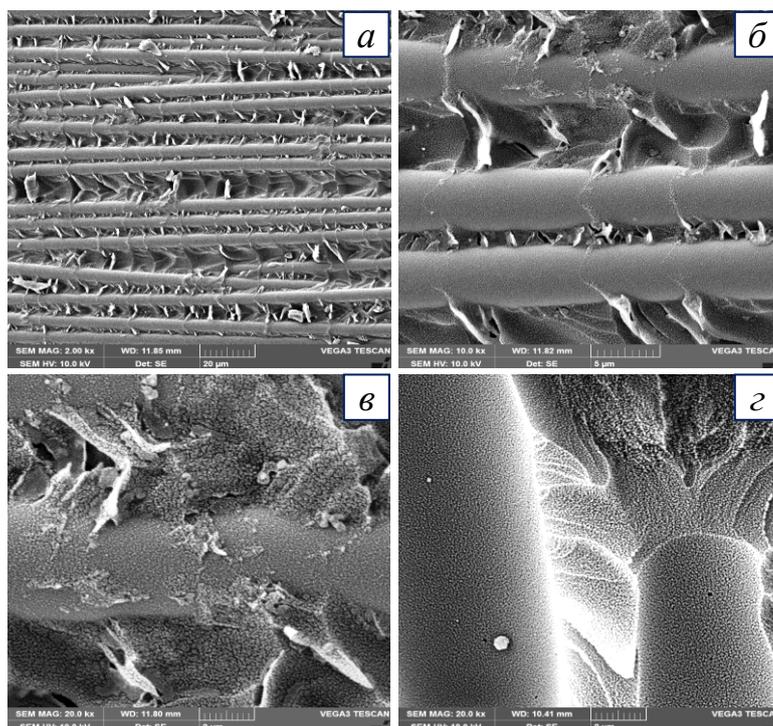


Рис.33 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-72 после испытания на сжатие при 20 ° С:

- а) торсионное разрушение матрицы между волокнами, ×2000; б) то же, ×10000;
- в) граница раздела волокно-матрица, ×20000; г) матрица под волокнами, ×20000

Из представленных микрофотографий видно, что в образце стеклопластика СТП-97с происходит неполное совмещение компонентов растворного связующего (рисунок 32 а). 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 (рис. 32 б, в). На поверхностях стеклянных волокон практически отсутствует полимерная пленка.

Разрушение стеклопластика ВПС-72 после испытания на сжатие происходит по смешанному типу (рисунок 33). Расплавное связующее проникает в пространство между стеклянными волокнами и заполняет его (рисунок 33 а-в). При разрушении композита матрица между волокнами фрагментируется, образуя разнонаправленные торсионы различного размера. Микрофазовая структура матрицы однородная с мелкодисперсной структурой (рисунок 33 г) [103 - 105].

Механические характеристики стеклопластиков марок СТП-97с и ВПС-72 при комнатной и повышенной температуре представлены в таблице 10.

Таблица 10 –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

По результатам механических испытаний приведенных в таблице 10 установлено, что стеклопластик ВПС-72 в следствие 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, предел прочности 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 [107].

Результаты исследования прочности при изгибе образцов стеклопластиков после выдержки при температуре 320 °С приведены в таблице 11 и на рисунке 34. Расчет уровня сохранения прочности в данной работе проводился по средним значениям.

Таблица 11 – Предел прочности при изгибе стеклопластика марки ВПС-72 и СТП-97с после термического старения

Наименование характеристики	Время экспозиции при температуре 320 ° С, ч	Т исп, °С	Стеклопластик марки СТП-97с	Стеклопластик марки ВПС-72
			Значение, МПа	
Предел прочности при изгибе, МПа	в исх. состоянии	20	<u>572</u> 520-620	<u>815</u> 790 – 840
		320	<u>399</u> 335-435	<u>590</u> 570 – 610
	50	20	<u>400</u> 330 – 460	<u>625</u> 590 – 700
		320	<u>320</u> 285 - 350	<u>590</u> 550 – 630
	100	20	<u>385</u> 320 - 430	<u>540</u> 500 – 580
		320	<u>305</u> 250 - 330	<u>550</u> 530 – 560
	200	20	<u>305</u> 240 - 360	<u>560</u> 490 – 600
		320	<u>290</u> 250 - 315	<u>470</u> 430 – 540

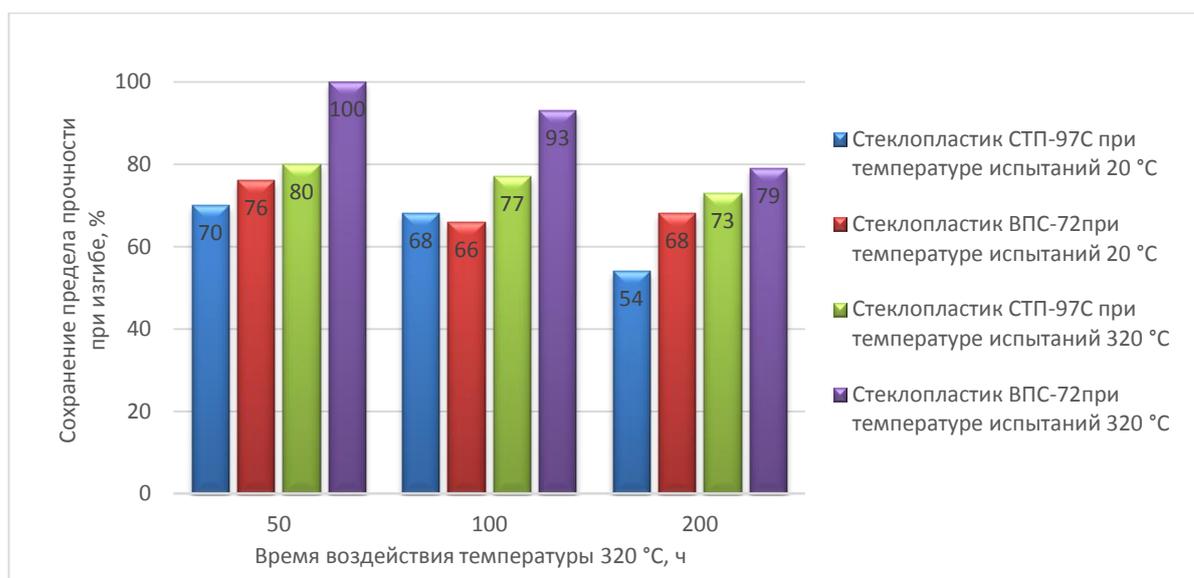


Рис. 34 – Сохранение предела прочности при изгибе стеклопластиков STP-97c и VPS-72 после экспозиции при температуре 320 °C

Результаты испытаний показали, что стеклопластик VPS-72 обладает более высоким уровнем сохранения прочности после воздействия повышенной температуры 320 °C в течение 200 ч в сравнении со стеклопластиком STP-97c. Сохранение уровня прочности при изгибе стеклопластика VPS-72 после воздействия повышенной температуры 320 °C в течение 200 ч составляет 69% при температуре испытаний 20 °C и 79% при температуре испытаний 320 °C, при этом у стеклопластика STP-97c составляет 54 и 73 % соответственно.

Для оценки возможности работоспособности материалов при повышенных температурах, в том числе в условиях повышенной влажности, проведены исследования температуры стеклования стеклопластиков методом ДМА, оценка водо- и влагопоглощения.

На рисунке 35 представлены результаты исследования температуры стеклования стеклопластиков марки STP-97c и VPS-72.

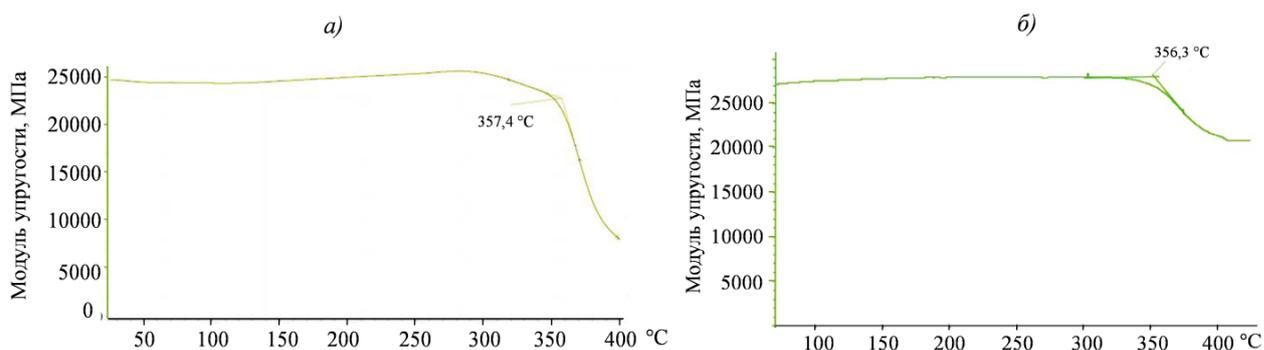


Рис. 35 – Температура стеклования стеклопластиков STP-97с (а) и ВПС-72 (б)

Установлено, что температура стеклования образцов стеклопластиков марок STP-97с и ВПС-72 составила 356-357 °С, что свидетельствует о работоспособности данных материалов при температурах до 300-320 °С.

На рисунке 36 представлены результаты исследований по оценке влаго- и водопоглощения образцов стеклопластиков марок STP-97с и ВПС-72.

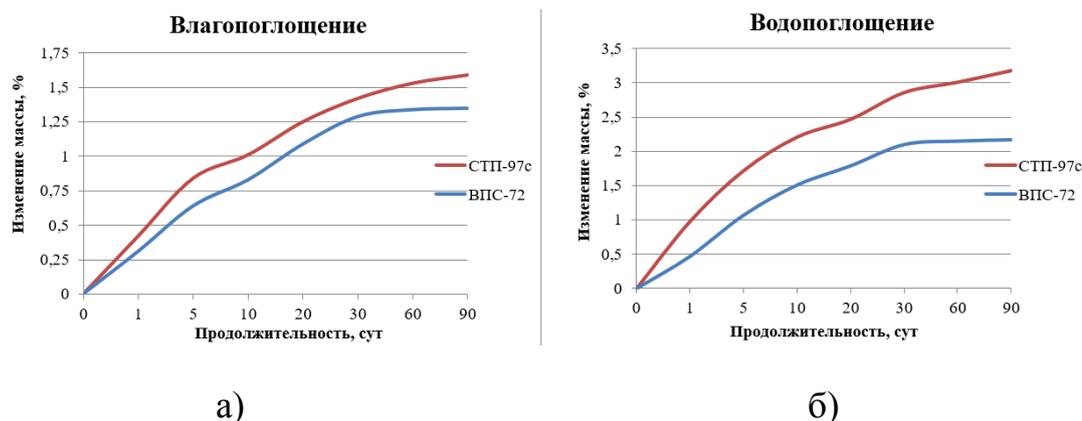


Рис. 36 – Кривые влаго- (а) и водопоглощения (б) стеклопластиков марок STP-97с и ВПС-72

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.

На основании полученных результатов исследований и оценки влаго- и водопоглощения стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного типа СП-97С и расплавного типа ВС-51 в течение 3-х месяцев установлено, что стеклопластик на основе растворного связующего СП-97С более чувствителен к воздействию влаги и имеет повышенные значения водопоглощения (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 порядка 10%).

3.5 Исследование характеристик стеклопластика на основе расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа

3.5.1 Исследование механических характеристик стеклопластика

Одной из важнейших характеристик стеклопластиков эксплуатирующихся в условиях повышенных температур, является зависимость их механических свойств от температуры. В таблице 12 приведены основные механические свойства стеклопластика ВПС-72 в зависимости от температуры испытания, а на рисунке 37 показана зависимость сохранения механических свойств при повышенных температурах относительно средних значений полученных при температуре испытания 20 °С.

Таблица 12 – Механические свойства образцов стеклопластика марки ВПС-72 при температуре испытаний -60, +20, +280, +320 и +345 °С.

Свойства, направление приложения нагрузки		Температура испытаний, °С				
		-60	20	280	320	345
Предел прочности при растяжении, МПа	0	<u>530</u> 460 – 560	<u>500</u> 460 – 540	<u>450</u> 430 – 490	<u>450</u> 420 – 485	<u>460</u> 430 – 500
	90	<u>350</u> 320 – 390	<u>300</u> 275 – 335	<u>295</u> 255 – 320	<u>295</u> 285 – 320	<u>285</u> 245 – 320
Модуль упругости при растяжении, ГПа	0	<u>28</u> 23 – 30	<u>28</u> 23 – 29	<u>23</u> 21 – 26	<u>23</u> 21 – 26	<u>22</u> 19 – 24
	90	<u>21</u> 18 – 22	<u>20</u> 19 – 23	<u>17</u> 15 – 19	<u>16</u> 14 – 18	<u>14</u> 13 – 15
Предел прочности при сжатии, МПа	0	<u>490</u> 450 – 530	<u>420</u> 390 – 490	<u>360</u> 335 – 385	<u>315</u> 260 – 340	<u>260</u> 235 – 280
	90	<u>380</u> 345 – 410	<u>370</u> 320 – 410	<u>280</u> 250 – 295	<u>250</u> 240 – 275	<u>235</u> 210 – 255
Предел прочности при изгибе, МПа	0	<u>810</u> 770 – 840	<u>815</u> 790 – 840	<u>710</u> 660 – 770	<u>590</u> 570 – 610	<u>480</u> 455 – 520
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	0	<u>51</u> 45 – 63	<u>48</u> 41 – 53	<u>37</u> 33 – 40	<u>34</u> 29 – 36	<u>29</u> 27 – 30

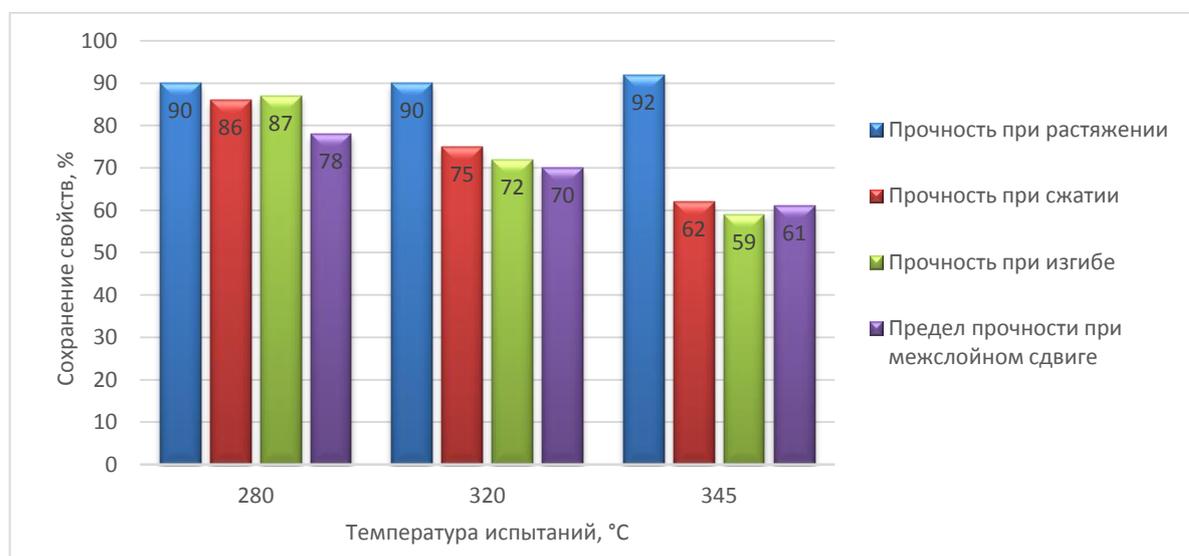


Рис. 37 – Зависимость сохранения механических свойств стеклопластика ВПС-72

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 °С) составляет в среднем 70-90 %, что

показывает возможность его применения в диапазоне температур от -60 до 320 °С.

3.5.2 Исследование диэлектрических характеристик стеклопластика

Для оценки возможности применения стеклопластика ВПС-72 в элементах конструкций радиотехнического назначения, были проведены исследования его диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

Относительная диэлектрическая проницаемость – безразмерная физическая величина, характеризующая во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Практическое применение значение диэлектрической проницаемости находит при расчете волновых и дифференциальных сопротивлений (импеданса) линий передачи, а также при расчете толщин радиопрозрачных обтекателей и печатных плат. Тангенс угла диэлектрических потерь, также является важным электрическим параметром, характеризующим потери мощности в диэлектрике (диэлектрические потери) при переменном напряжении. Чем больше $\text{tg } \delta$, тем больше диэлектрические потери, и соответственно хуже электромагнитная энергия проходит через материал. Обобщенно уровень диэлектрических свойств стеклопластиков радиотехнического назначения применяемых в авиационной промышленности приведены в работе [108]. Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь — величины переменные и в значительной степени зависят от частоты электромагнитного поля. Поэтому вместе со значениями данных параметров необходимо указывать частоту, при которой производилось измерение.

Также важными свойствами являются удельное поверхностное и удельное объемное электрические сопротивления. От их величины зависят электроизоляционные свойства материалов и способность накапливать на

поверхности электростатический заряд, что важно, как для наружных поверхностей ЛА, так и для различных деталей и элементов, расположенных внутри отсеков и приборов. Согласно ГОСТ 12652-74, удельное объемное электрическое сопротивление электротехнических стеклопластиков должно составлять не менее $1 \cdot 10^{10}$ Ом·см. Диэлектрические характеристики стеклопластика ВПС-72 приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Диэлектрические характеристики стеклопластика ВПС-72

Наименование характеристики		Температура испытаний, 20 °С
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$	10^6 Гц	$\frac{0,01}{0,01 - 0,01}$
	10^{10} Гц	$\frac{0,02}{0,01 - 0,02}$
Диэлектрическая проницаемость ϵ при частоте	10^6 Гц	$\frac{4,51}{4,47 - 4,55}$
	10^{10} Гц	$\frac{4,56}{4,53 - 4,59}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом		$\frac{5,51 \cdot 10^{14}}{2,29 \cdot 10^{14} - 8,00 \cdot 10^{14}}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см		$\frac{8,15 \cdot 10^{14}}{4,69 \cdot 10^{14} - 12,20 \cdot 10^{14}}$

Полученные результаты исследования диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствуют о потенциальной возможности применения стеклопластика ВПС-72 в качестве материала радиотехнического назначения, а уровень удельного поверхностного и объёмного сопротивления свидетельствуют о возможности применения данного стеклопластика для изготовления электроизоляционных деталей.

При этом, в случае использования в составе стеклопластика на основе связующего ВС-51 армирующего наполнителя с улучшенными диэлектрическими характеристиками, например на основе кварцевых волокон, могут быть достигнуты более высокие радиотехнические показатели. Для предварительной оценки возможного уровня диэлектрической проницаемости стеклопластика на основе связующего

BC-51 был проведен теоретический расчет данного параметра основанный на теории смесей О. Винера [106]. Согласно данной теории диэлектрические свойства материала зависят не только от концентрации компонентов, но и от его структуры и ориентации границ раздела компонентов в силовом поле. При этом, в условиях когда длины волн заметно превышают характерный диаметр армирующих волокон, стеклопластик можно рассматривать как однородный материал с точки зрения радиотехнических характеристик.

На основе данных теоретических постулатов, стеклопластик был представлен в виде гетерогенной системы, в которой каждый компонент (слой) сохраняет свои индивидуальные свойства.

Согласно литературным данным [26], расчетные значения тангенса угла диэлектрических потерь согласуются с экспериментальными данными значительно хуже, чем расчетные и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости.

Основываясь на вышеизложенном был проведен расчет диэлектрической проницаемости стеклопластика ВПС-72 (тип стекловолокна марки Е), а также стеклопластика на основе связующего BC-51 и наполнителя с улучшенными диэлектрическими характеристиками (кварцевое волокно).

Для расчета диэлектрической проницаемости стеклопластика при электрическом поле, перпендикулярном плоскости слоев, использовалась формула:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{V_H}{\varepsilon_H} + \frac{V_M}{\varepsilon_M}, \quad (3)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость композиции, ε_H и ε_M - диэлектрические проницаемости наполнителя и матрицы, V_H и V_M - объемное содержание наполнителя и матрицы.

Данные по диэлектрической проницаемости волокон и полиимидной матрицы при частоте 10 ГГц взяты из открытых источников [109] (таблица 14). Значением объемного содержания наполнителя в стеклопластике для

теоретического расчета было выбрано 55%, что наиболее близко к фактическому значению данного показателя образцов стеклопластика ВПС-72. Стоит отметить, что данная расчетная модель не учитывает наличие пористости.

Таблица 14 – Диэлектрические свойства волокна и полиимидной полимерной матрицы и результаты расчета значений диэлектрической проницаемости для беспористого стеклопластика с объемным содержанием наполнителя 60%

Тип волокна	Частота	Диэлектрическая проницаемость компонентов		Диэлектрическая проницаемость стеклопластика	
		волокно	матрица	расчет.	эксп.
Марки E	10 ГГц	6,32	3,2	4,39	4,56
Кварцевое		3,8	3,2	3,50	-

Сравнение расчетных значений диэлектрической проницаемости для беспористого стеклопластика на основе тканей из волокон марки E и кварцевых приведено на рисунке 38.

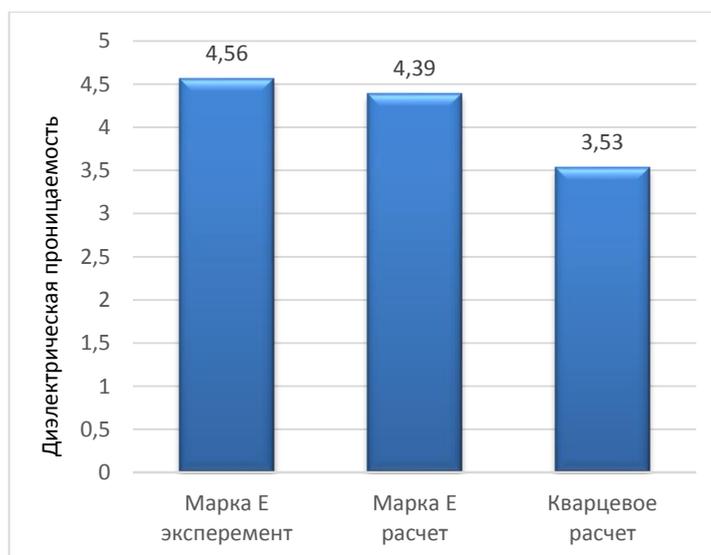


Рис. 38 – Сравнение расчетных значений диэлектрической проницаемости для беспористого стеклопластика на основе тканей из волокон марки E и кварцевых

Из данных представленных в таблице 14 и рисунке 37 видно, что экспериментальные значения ϵ для стеклопластика ВПС-72 согласуются с расчетными значениями для стеклопластика на основе стеклоткани из волокна марки Е - отклонение не более 4%. Расчетное значение диэлектрической проницаемости стеклопластика на основе наполнителя с улучшенными диэлектрическими характеристиками (кварцевое волокно) составило 3,50, данный показатель на 24% превосходит значения для стеклопластика ВПС-72 на основе стеклоткани из волокна марки Е.

Полученные значения диэлектрической проницаемости показывают возможность улучшения радиотехнических показателей стеклопластика ВПС-72 за счет использования в качестве наполнителя ткани на основе кварцевых волокон.

3.5.3 Исследование влияния внешних воздействующих факторов на характеристики стеклопластика

Одним из важных этапов при разработке перспективных материалов является проведение исследований влияния на их исходные характеристики максимально возможного количества внешних факторов, которые могут воздействовать на материал в процессе жизненного цикла его эксплуатации [110 - 112].

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 [113 - 115].

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, 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 [116].

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 внешних воздействующих факторов на материал производилась путём сравнения исходных значений физико-механических характеристик, полученных до экспозиции, со значениями, полученными после проведения экспозиции (таблицы 15-19, рисунок 39). В работе исследовались образцы с не защищенными торцами.

Таблица 15 – Изменение массы образцов стеклопластика марки ВПС-72 после воздействия воды, влаги и технических сред в течение 3 месяцев

Наименование характеристики, НД	Агрессивная среда	Время экспозиции, сут.						
		1	5	10	20	30	60	90
Изменение массы образца, %	Вода	0,57	1,14	1,36	1,71	2,00	2,25	2,27
	Влага	0,31	0,69	0,77	0,99	1,13	1,34	1,36
	Масло ИПМ-10	0,61	0,78	0,87	0,9	0,98	0,98	1,01
	Топливо ТС-1	0,71	1,16	1,26	1,24	1,46	1,47	1,51

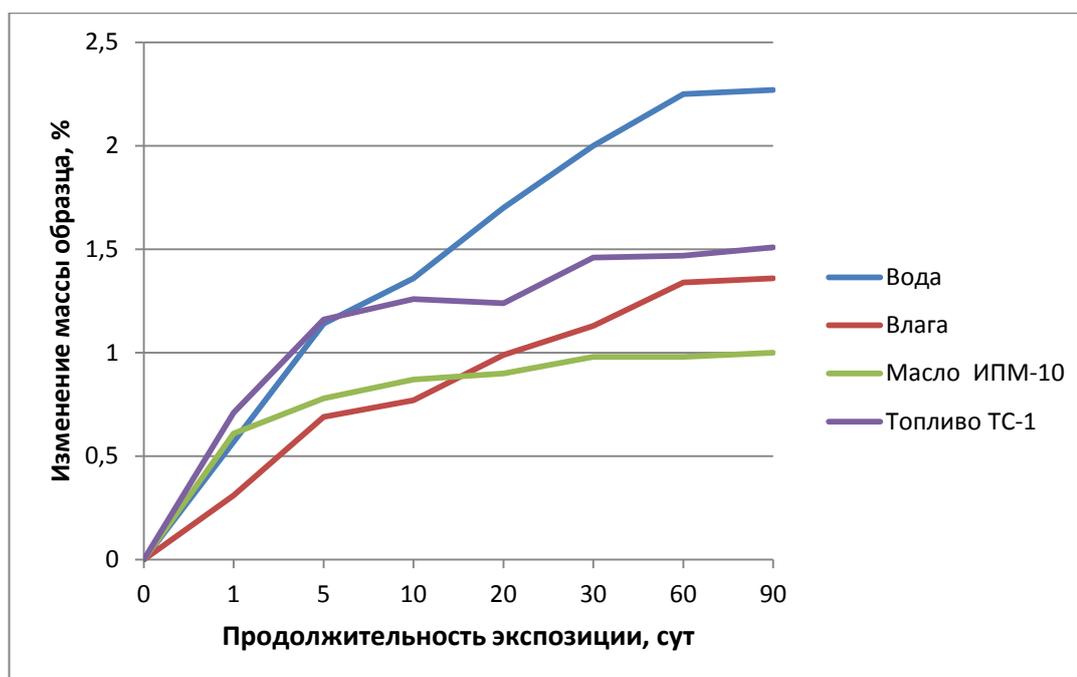


Рис. 39 – Изменение массы образцов стеклопластика марки ВПС-72 после воздействия воды, влаги и технических сред в течение 3 месяцев

Установлено, что наиболее существенное изменение массы образцов стеклопластика ВПС-72 после выдержки в технических средах происходит в течение первых 30 суток экспозиции, а к сроку экспозиции в течение 90 суток происходит практически полное насыщение образцов.

Таблица 16 – Свойства стеклопластика марки ВПС-72 после воздействия воды и влаги в течение 1 месяца

Наименование характеристики	Температура испытаний, °С	Значение до экспозиции	Воздействие влаги		Воздействие воды	
			после экспозиции 1 месяц	сохранение свойств, %	после экспозиции 1 месяц	сохранение свойств, %
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>830</u> 790 – 860	101	<u>760</u> 740 – 840	93
	320	<u>590</u> 570 – 610	<u>630</u> 540 – 680	106	<u>630</u> 500 – 690	106

Из данных таблицы 15 видно, что предел прочности при изгибе при температурах испытаний 20 и 320 °С после воздействия воды и влаги в течение 1 месяца образцов стеклопластика марки ВПС-72 остался на уровне исходных значений (до воздействия).

Таблица 17 – Предел прочности при изгибе стеклопластика марки ВПС-72 после воздействия воды и влаги в течение 3 месяцев

Наименование характеристики	Температура испытаний, °С	Значение до экспозиции	Воздействие влаги		Воздействие воды	
			после экспозиции 3 месяца	<i>сохранение свойств, %</i>	после экспозиции 3 месяца	<i>сохранение свойств, %</i>
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>750</u> 640 - 810	92	<u>780</u> 710 – 830	95
	320	<u>590</u> 570 – 610	<u>490</u> 440 – 550	83	<u>500</u> 490 – 560	84

Установлено, что сохранение предела прочности при изгибе образцов стеклопластика марки ВПС-72 при температуре испытаний 20 °С после воздействия влаги в течение 3 месяцев составило 92 % относительно исходных значений (при 20°С до воздействия), при температуре испытаний 320 °С – 83 % относительно значений (при 320 °С до воздействия).

Сохранение предела прочности при изгибе образцов стеклопластика марки ВПС-72 при температуре испытаний 20 °С после воздействия воды в течение 3 месяцев составило 95 % относительно исходных значений (при 20°С до воздействия), при температуре испытаний 320 °С – 84 % относительно значений (при 320 °С до воздействия).

Таблица 18 – Предел прочности при изгибе стеклопластика ВПС-72 при температуре испытаний 20°С после воздействия технических жидкостей в течение 1 месяца

Наименование характеристики	Исходное значение до экспозиции	топливо ТС-1		масло ИПМ-10	
		После экспозиции 1 месяц	<i>сохранение свойств, %</i>	После экспозиции 1 месяц	<i>сохранение свойств, %</i>
Предел прочности при изгибе, МПа	<u>815</u> 790 – 840	<u>780</u> 700 – 850	96	<u>790</u> 730 – 900	97

Установлено, что сохранение предела прочности при изгибе при температуре испытание 20°С после 1 месяца воздействия технических

жидкостей стеклопластика марки ВПС-72, составило не менее 96% относительно исходных значений (при 20°С до воздействия).

Таблица 19 – Предел прочности при изгибе стеклопластика ВПС-72 при температуре испытаний 20 °С после воздействия технических жидкостей в течение 3-х месяцев

Наименование характеристики	Исходное значение до экспозиции	топливо ТС-1		масло ИПМ-10	
		После экспозиции 3 месяца	<i>сохранение свойств, %</i>	После экспозиции 3 месяца	<i>сохранение свойств, %</i>
Предел прочности при изгибе, МПа	<u>815</u> 790 – 840	<u>740</u> 720 – 800	90	<u>750</u> 730 – 790	92

Установлено, что сохранение предела прочности при изгибе образцов стеклопластика марки ВПС-72 при температуре испытаний 20 °С после воздействия топлива ТС-1 и масла ИПМ-10 в течение 3 месяцев составило не менее 90 % относительно исходных значений (при 20°С до воздействия). Проведенные исследования показали, что стеклопластик марки ВПС-72 устойчив к воздействию технических жидкостей.

Лабораторные термовлажностные испытания проводятся при совместном воздействии повышенной температуры и влажности, по результатам которых определяют изменение характеристик различных свойств, определяющих работоспособность изделий. Такие испытания занимают существенно меньшее время по сравнению с натурными испытаниями и позволяют проводить сравнительную оценку климатической стойкости материала. В процессе термовлажностного старения полимерного материала влага может вступать в химическое взаимодействие с материалом (в основном с полимерной матрицей ПКМ), следствием которого является гидролиз макромолекул и возможные последующие реакции деструкции, либо изменения структуры полимерной матрицы, что может привести к существенному изменению свойств.

Микроструктурные исследования поверхности образца стеклопластика

ВПС-72 показали, что микрофазовая структура полиимидной матрицы связующего ВС-51 после экспозиции в термовлажностной камере в течение 3-х месяцев претерпевает изменения. На рисунке 40 показано изменение размеров агрегатов дисперсных частиц (светлые участки) в однородной дисперсионной среде (темное поле).

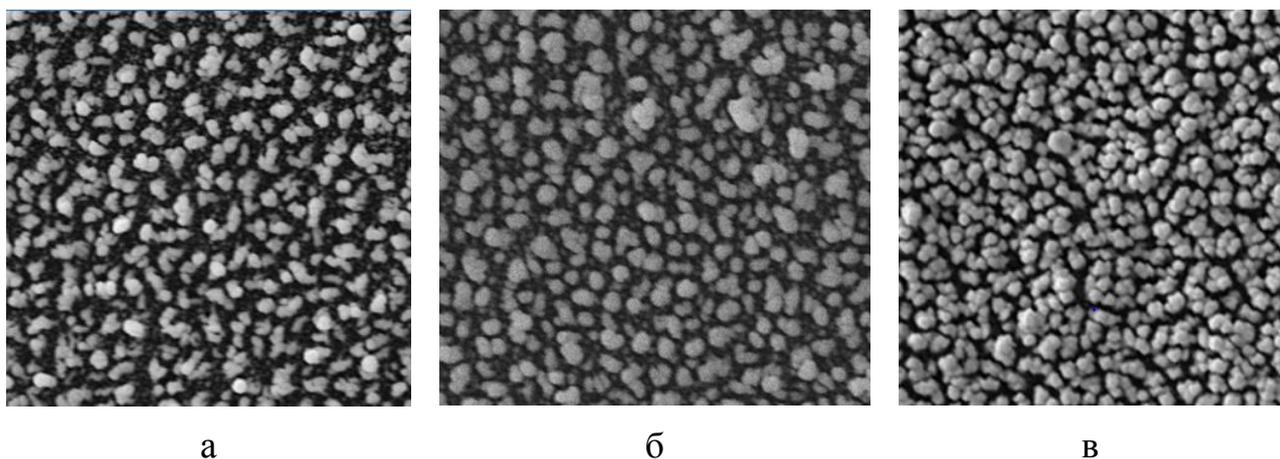


Рис. 40 – Микрофазовая структура полиимидной матрицы в составе стеклопластика ВПС-72 (а - исходный образец, б - после экспозиции в термовлажностной камере в течение 1-ого месяца, в - после экспозиции в термовлажностной камере в течение 3-х месяцев), х60000

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.

Увеличение размеров дисперсных частиц, предположительно связано с процессами сорбции влаги. При этом следует отметить, что 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. Результаты

термовлажностного воздействия на характеристики стеклопластика ВПС-72 приведены в таблице 20 и на рисунках 41-42.

Таблица 20 – Свойства стеклопластика марки ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере (1 и 3 месяца)

Наименование характеристики	Температура испытаний, °С	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	после экспозиции 3 месяца
Предел прочности при изгибе, МПа	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>750</u> 700 – 780	<u>780</u> 740 – 850
	320	<u>590</u> 570 – 610	<u>580</u> 550 – 630	<u>530</u> 470 – 570
Предел прочности при сдвиге, МПа	20	<u>48</u> 41 – 53	<u>43</u> 35 – 46	<u>39</u> 33 – 42
	320	<u>31</u> 27 – 33	<u>27</u> 23 – 30	<u>25</u> 21 – 27
Температура стеклования, T_g , °С	-	<u>355</u> 354 – 356	-	<u>374</u> 373 – 374



Рис. 41 – Зависимость сохранения предела прочности при изгибе стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере (1 и 3 месяца)

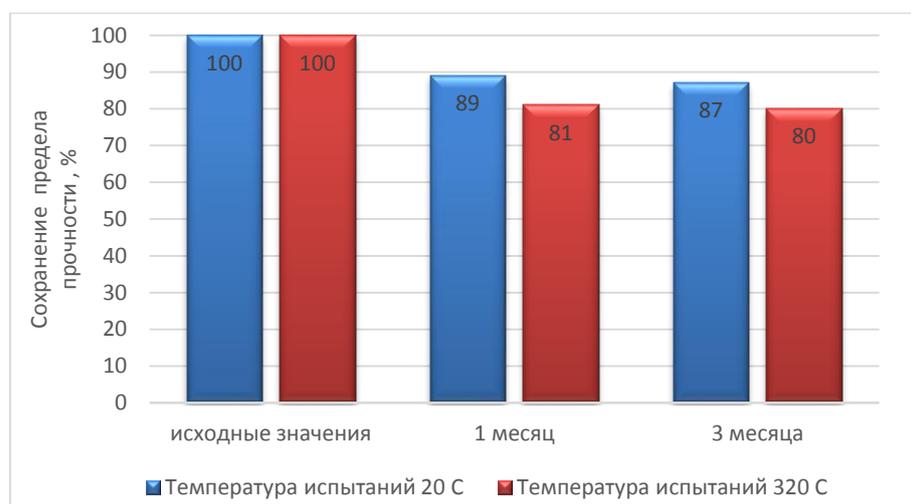


Рис. 42 – Зависимость сохранения предела прочности при сдвиге стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере (1 и 3 месяца)

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 предела прочности при сдвиге составило 80%. Также было установлено, что температура стеклования образцов стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в термовлажностной камере выросла на 19 °С, данный эффект может быть обоснован релаксацией внутренних напряжений вследствие пластификации полимерной матрицы под действием повышенной влажности и температуры [110 - 115].

О длительности эксплуатации материала можно судить по результатам изменения его свойств после продолжительного воздействия повышенной температуры. Учитывая ожидаемые температурно-временные условия эксплуатации стеклопластика ВПС-72 в составе конструкции панелей газогенератора и других теплонагруженных элементах перспективного двухконтурного двигателя ПД-35, были проведены исследования воздействия повышенной температуры 320 °С в течение 200 ч на механические характеристики материала. Результаты проведенных исследований приведены в таблице 21 и на рисунках 43 и 44.

Таблица 21 – Предел прочности при изгибе и сдвиге стеклопластика марки ВПС-72 после термического старения.

Т эксп., °С	Время экспозиции, ч	Т исп., °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сдвиге, МПа
-	0	20	<u>815</u> 790 – 840	<u>48</u> 44 – 53
		320	<u>590</u> 570 – 610	<u>31</u> 27 – 33
320	50	20	<u>625</u> 590 – 700	<u>43</u> 39 – 48
		320	<u>590</u> 550 – 630	<u>29</u> 27 – 32
	100	20	<u>540</u> 500 – 580	<u>40</u> 35 – 43
		320	<u>550</u> 530 – 560	<u>27</u> 26 – 29
320	150	20	<u>530</u> 510 – 560	<u>37</u> 35 – 38
		320	<u>465</u> 435 – 520	<u>25</u> 24 – 26
	200	20	<u>560</u> 490 – 600	<u>38</u> 34 – 41
		320	<u>470</u> 430 – 540	<u>26</u> 25 – 27

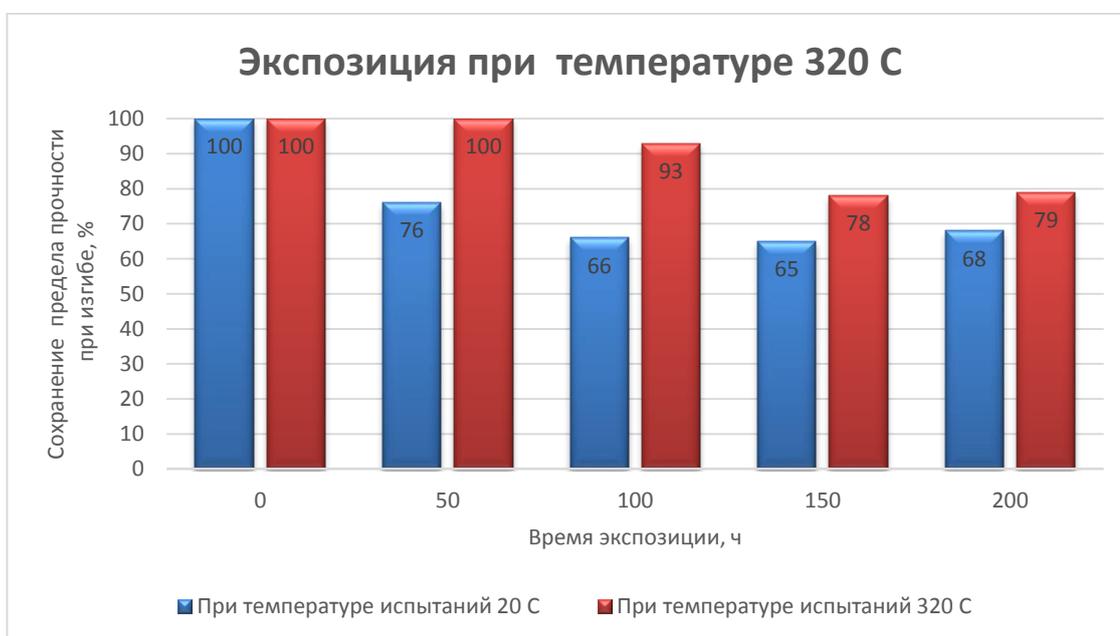


Рис. 43 – Зависимость сохранения предела прочности при изгибе стеклопластика ВПС-72 после экспозиции при температуре 320 °С

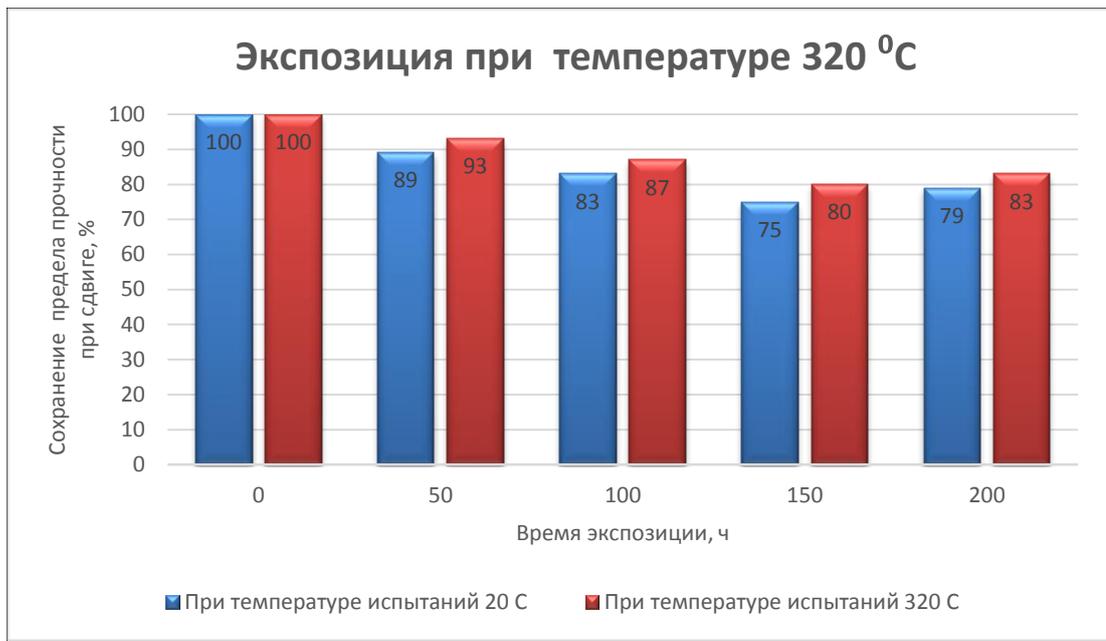


Рис. 44 – Зависимость сохранения предела прочности при сдвиге стеклопластика ВПС-72 после экспозиции при температуре 320 °С

Установлено, что сохранение предела прочности при изгибе стеклопластика марки ВПС-72 после термического старения при температуре 320 °С в течение 200 ч при температуре испытаний 20 °С составило 68%, а при температуре испытаний 320 °С составило 79%, при этом сохранение предела прочности при сдвиге при температуре испытаний 20 °С составило 79%, а при температуре испытаний 320 °С составило 83%.

Результаты испытаний показали, что стеклопластик марки ВПС-72 устойчив к воздействию повышенных температур и работоспособен при температуре плюс 320 °С в течение 200 ч.

Для материалов, планируемых к применению в изделиях всеклиматического исполнения (по ГОСТ 15150-68), отсутствие прямых данных по климатической стойкости в условиях различных климатических зон не позволяет гарантировать сохраняемость свойств материала в изделии в процессе длительной эксплуатации. Наиболее объемную информацию о характере изменения свойств ПКМ при воздействии климатических факторов можно получить лишь по результатам проведения натуральных климатических испытаний. Известно, что при совместном воздействии таких факторов как

повышенная температура, повышенная влажность, УФ-излучение, в полимерной матрице композиционного материала протекает комплекс сложных физико-химических процессов, приводящих к локальным изменениям химического состава (процессы гидролиза, термического окисления, фотохимической полимеризации). Локальные изменения химического состава и структуры полимера приводит к появлению микрообластей, с различными механическими и теплофизическими свойствами. Между микрообластями поверхности образца возникают внутренние напряжения, которые приводят к появлению микротрещин на поверхности и в объеме материала. Циклические изменения температуры, приводят к развитию трещин, а ветер, пыль и дождь вызывают эффекты эрозии растрескавшейся полимерной матрицы с поверхности (происходит оголение поверхностных слоёв наполнителя), вследствие чего исходные свойства материала могут значительно измениться [113].

Как правило [114], для формирования заключения о климатической стойкости ПКМ, продолжительность натурной экспозиции должна составлять не менее 5 лет. Однако, к моменту написания данной работы натурная экспозиция образцов стеклопластика ВПС-72 составила 1 год. Данный период экспозиции можно отнести к начальной стадии старения материала и провести предварительную оценку его климатической стойкости. Так, было проведено исследование свойств стеклопластика ВПС-72 после экспозиции на открытых атмосферных стендах под углом 45 градусов к горизонту, расположенных в ГЦКИ и МЦКИ. Среднегодовые климатические показатели ГЦКИ и МЦКИ, измеренные автоматизированными метеорологическими комплексами, представлены в таблице 22.

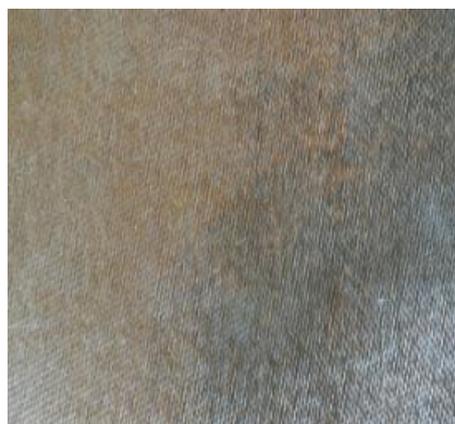
Таблица 22 – Среднегодовые показатели климата ГЦКИ и МЦКИ [117].

Показатели	Значения показателей	
	ГЦКИ	МЦКИ
Среднегодовая температура воздуха, °С	14,8	7,7

Продолжение таблицы 1

Показатели	Значения показателей	
	ГЦКИ	МЦКИ
Среднемаксимальная температура воздуха, °С	24,8	10,9
Среднеминимальная температура воздуха, °С	5,0	4,5
Годовое суммарное количество осадков, мм	665	486
Годовое суммарное количество солнечных дней	275	91
Годовая величина суммарной солнечной радиации, МДж/м ²	5070	4350
Ультрафиолетовая (УФ) составляющая солнечной радиации, МДж/м ²	232	134
Среднегодовая скорость ветра, м/с	3,5	1,5
Годовое количество дней с отрицательными температурами	26	124

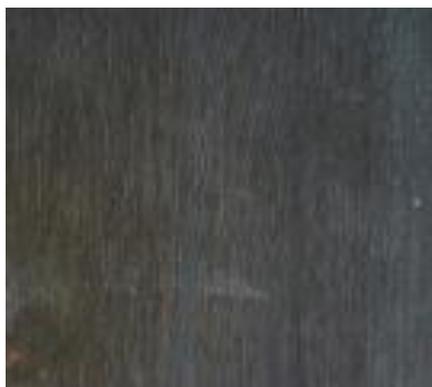
Внешний осмотр плит стеклопластика ВПС-72 после экспозиции показал различное состояние лицевой и тыльной поверхностей. Лицевой стороной считалась сторона, обращенная к солнцу при экспонировании на атмосферном стенде. Лицевая поверхность на всех плитах подвержена изменениям гораздо сильнее, чем тыльная (тенивая) сторона. На лицевой стороне в большей степени наблюдаются эрозионные повреждения и деградация полимерной матрицы, как у плит, находящихся на экспозиции на атмосферных стендах в Москве, так и в Геленджике. Внешний вид плит ПКМ после экспозиции представлен на рисунке 45.



а



б



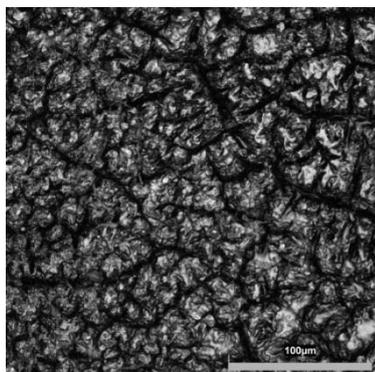
в



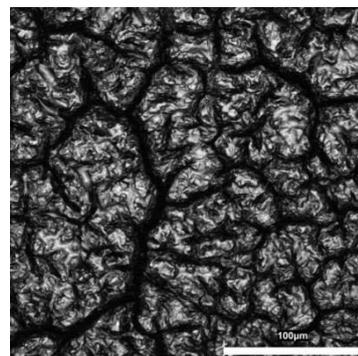
г

Рис. 45 – Внешний вид плит стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ в течение 1 года: а – МЦКИ (лицевая сторона), б – ГЦКИ (лицевая сторона), в – МЦКИ (тенивая сторона), г – ГЦКИ (тенивая сторона)

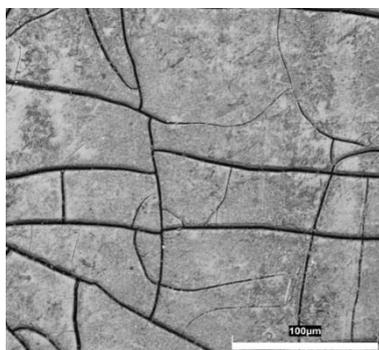
Также проведено исследование микроструктуры образцов стеклопластика ВПС-72 после 1 года экспозиции при помощи конфокального сканирующего лазерного микроскопа Olympus Lext OLS5000. Результаты исследования представлены на рисунке 46.



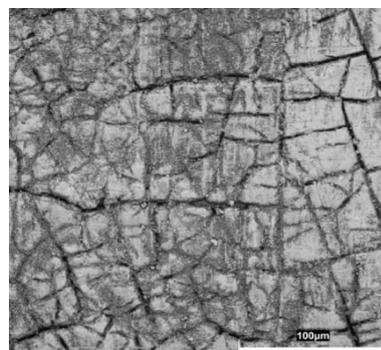
а



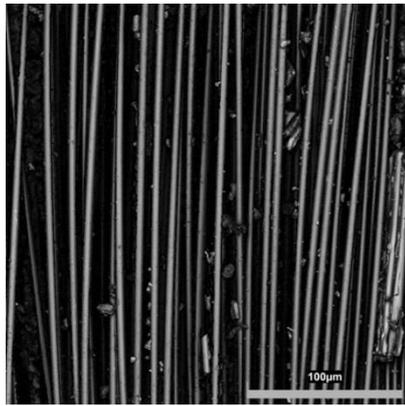
б



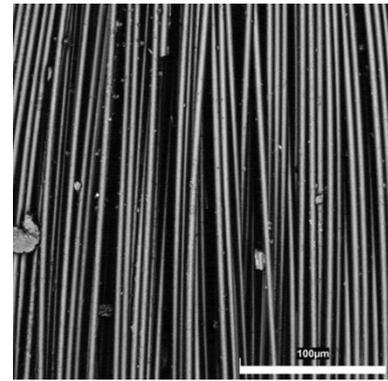
в



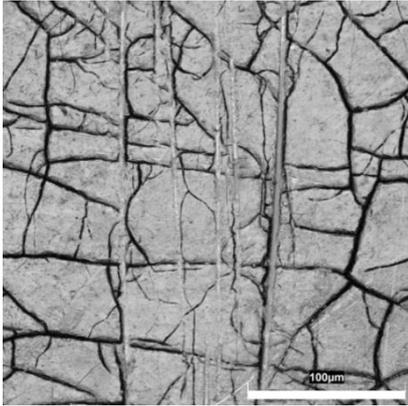
г



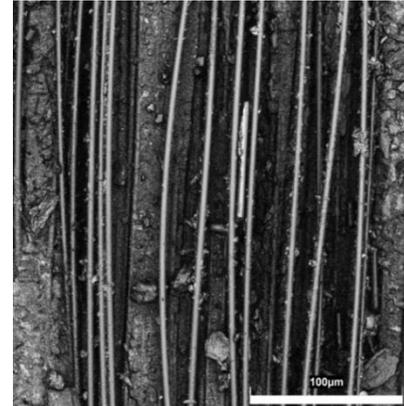
д



е



ж



з

Рис. 46 – Микрофотографии образцов поверхности стеклопластика ВПС-72 после 1 года экспонирования в МЦКИ (а, в, д, ж) и ГЦКИ (б, г, е, з) с лицевой (а, б, д, е) и тыльной (в, г, ж, з) стороны плит

На представленных микрофотографиях четко видны микротрещины полимерной матрицы, возникшие как на лицевой, так и на теневой сторонах образцов. На лицевой стороне образцов наблюдается оголение армирующего наполнителя, как на образцах после экспозиции в МЦКИ (рисунок 46 д), так и после экспозиции в ГЦКИ (рисунок 46 е). Существенных различий на участках с оголившимся наполнителем после экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ не наблюдается. На участках с сохранившейся матрицей, для образцов экспонировавшихся в ГЦКИ наблюдается более существенная деградация поверхности с увеличенным количеством микротрещин как с лицевой (рисунок 44 б), так и с теневой (рисунок 46 г) стороны образца. На теневой стороне после экспозиции в ГЦКИ (рисунок 46 з) оголение наполнителя произошло в значительно большей степени, чем после экспозиции в МЦКИ

(рисунок 46 ж). Полученные результаты также подтверждаются и топографическими моделями поверхности, представленными на рисунке 47.

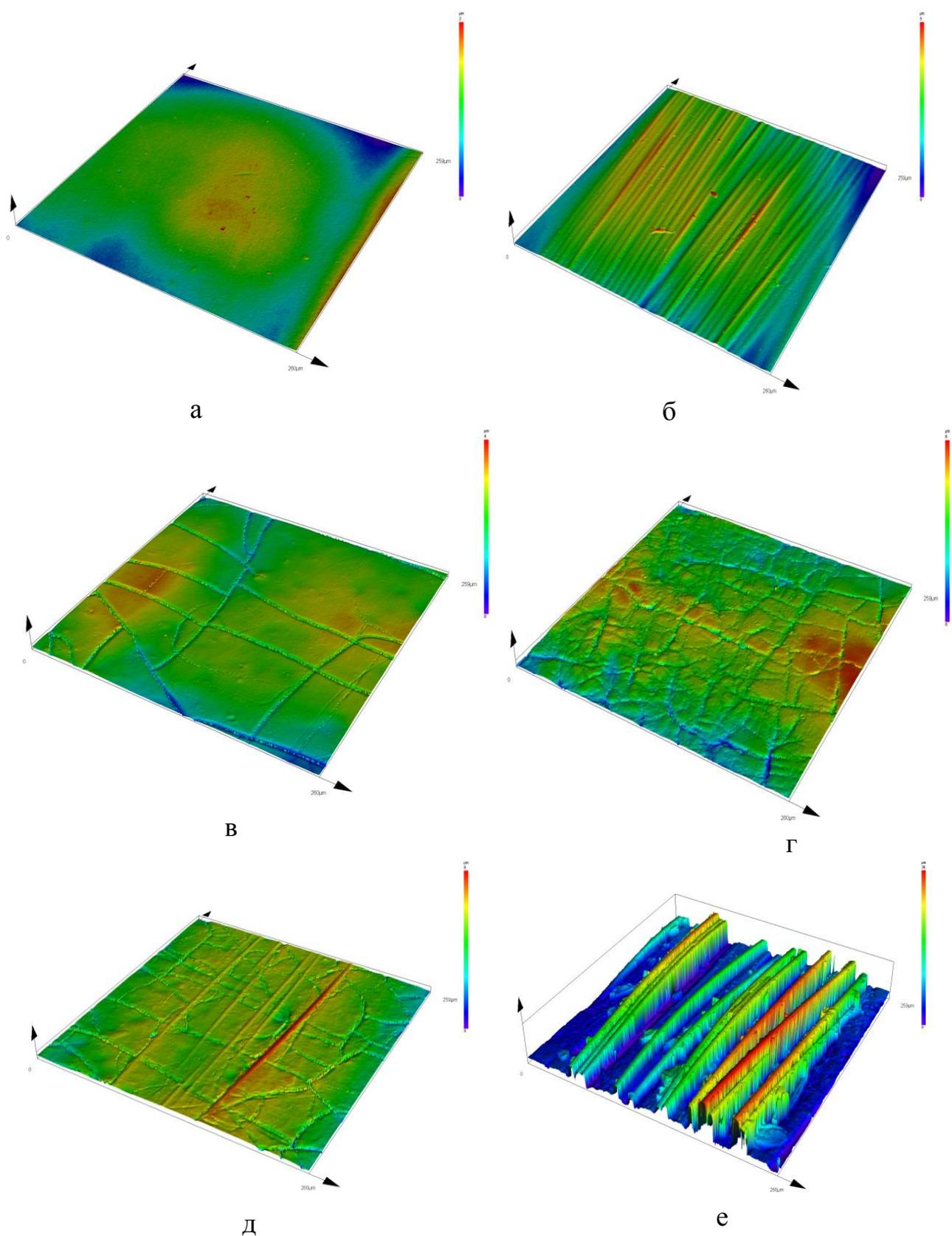


Рис. 47 – Топографическая модель поверхности образцов стеклопластика ВПС-72 в исходном состоянии (а,б) и после 1 года экспонирования в МЦКИ (в, д) и ГЦКИ (г, е)

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 23.

Таблица 23 – 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 22 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.

Экспозиция в натуральных климатических условиях в течение 1 года относится к начальному этапу наблюдения за изменениями характеристик материала, тем не менее, сопоставляя полученные значения физико-механических характеристик образцов стеклопластика ВПС-72 после экспозиции в МЦКИ и ГЦКИ с микрофотографиями и топографическими моделями поверхности можно сделать вывод, что наиболее агрессивное воздействие на стеклопластик оказывает умеренно теплый влажный климат, характерный для климатической площадки ГЦКИ. 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.

3.5.4 Исследование характеристик пожаробезопасности стеклопластика

К числу важных критериев эксплуатационных свойств ПКМ относится их пожаробезопасность. В настоящее время применение материалов для различных типов авиационной техники регламентируется рядом норм летной годности: АП-23, АП-25, АП-27, АП-29, АП-33.

Для исследования и оценки характеристик пожаробезопасности стеклопластика ВПС-72 были выбраны требования, которые регламентируются нормами АП-25 для применения в самолетах транспортной категории, а именно: тепловыделение, горючесть и дымообразование. Дополнительно, в рамках проведения работы были

По результатам проведенных исследований на пожаробезопасность установлено, что при толщине 1, 2 и 3 мм по показателям дымообразование, тепловыделение и горючесть стеклопластик марки ВПС-72 удовлетворяет требованиям АП-25 п.25.853. Также проведенные исследования показали, что стеклопластик марки ВПС-72 является огнестойким при воздействии открытого пламени горелки при температуре 1100 °С в течение 15 минут, концентрация регистрируемых образующихся при горении и термодеструкции токсичных газов минимальна, а высокое значение кислородный индекса (73%) также свидетельствует о пожаробезопасности данного материала.

ГЛАВА 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ В РАБОТЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На разработанный препрег и стеклопластик на его основе оформлена нормативная документация:

Паспорт на материал:

Паспорт №2028 «Стеклопластик марки ВПС-72».

Технологическая рекомендация:

ТИ 1.595-10-1370-2020 «Изготовление препрега стеклопластика марки ВПС-72»;

ТР 1.2.2841-2020 «Изготовление стеклопластика марки ВПС-72».

Технические условия:

ТУ 1-595-10-1876-2020 «Препрег стеклопластика марки ВПС-72».

Получено положительное заключение об опробовании стеклопластика ВПС-72 от ПАО НПО «Наука» (Приложение 1). 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. Фото заготовки электроизоляционной вставки из стеклопластика ВПС-72 приведено на рисунке 48.



Рис. 48 – Заготовка электроизоляционной вставки 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 (Приложение 2). 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 (Приложение 3).

Также, для повышения весового совершенства разрабатываемых теплонагруженных конструкций капотов и экранно-выхлопных устройств силовой установки вертолетной техники в применении стеклопластика ВПС-72 проявляет заинтересованность АО «НЦВ Миль и Камов» (Приложение 4).

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 наноса 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 структура стеклопластика, тем самым позволяя достичь более высокий уровень 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 СПП-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 СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПКМ	- полимерный композиционный материал
КИ	- кислородный индекс
PMR	- polymerizable monomer reactant (полимеризация мономерных реагентов)
VARTM	- vacuum assist resin transfer molding (вакуумная инфузия)
RTM	- resin transfer molding (пропитка под давлением)
RFI	- resin film Infusion (пропитка пленочным связующим под вакуумом)
БМИ	- бисмалеимид
ДМФА	- диметилформалид
МП	- метилпирролидон
ГТД	- газотурбинный двигатель
ПД	- перспективный двигатель
ПАВ	- поверхностно-активные вещества
ДМА	- динамический механический анализ
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
ТГА	- термогравиметрический анализ
$\text{tg}\delta$	- тангенс угла диэлектрических потерь
ϵ	- диэлектрическая проницаемость
φ	- влажность
T	- температура
ТИ	- технологическая инструкция
ТР	- технологическая рекомендация
ТУ	- технические условия
РЛС	- радиолокационная станция
ЦЭ	- цианэфиры
ПИ	- полиимиды

БЗ	- бензоксазины
КО	- кремнеорганика
ФН	- фталонитрилы
ФФ	- фенолформальдегиды
РЕТИ	- phenyl ethynil terminated imide (олигоимиды с реакционноспособными фенилэтильными концевыми группами)
ДАБТК	- диаминодифенилметан
КМ	- композиционный материал
ТМА	- термомеханический анализ
ИК	- инфракрасная спектроскопия
T_{\min}	- минимальная годовая температура воздуха
T_{\max}	- максимальная годовая температура воздуха
$T_{\text{ср}}$	- средняя годовая температура воздуха
$\Phi_{\text{отн}}$	- среднегодовая относительная влажность воздуха
Q	- интегральное значение солнечной радиации за год
ТО	- термообработка
$\epsilon_{\text{н}}$	- диэлектрическая проницаемость наполнителя
$\epsilon_{\text{м}}$	- диэлектрическая проницаемость матрицы
$V_{\text{н}}$	- объемное содержание наполнителя
$V_{\text{м}}$	- объемное содержание матрицы
$T_{\text{исп}}$	- температура испытаний
АП	- авиационные правила
$S_{\text{св}}$	- нанос связующего
$S_{\text{пр}}$	- поверхностная плотность препрега
$S_{\text{нап}}$	- поверхностная плотность армирующего наполнителя
$M_{\text{св}}$	- массовое содержание связующего

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. НИЦ «Курчатовский» институт – Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов: офиц. сайт. - URL: <https://viam.ru/> (дата обращения: 01.11.2021).
2. Каблов, Е.Н. Композиты: сегодня и завтра/ Е.Н. Каблов // Металлы Евразии. - 2015. - №1. - С. 36-39.
3. Гуняев, Г.М. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов/ Г.М. Гуняев, В.В. Кривонос, А.Ф. Румянцев, Г.Ф. Железина // «Конверсия в машиностроении». - 2004 г. - №4. - С. 65-69.
4. Вагин, А.Ю. Применение полимерных композиционных материалов в конструкциях вертолетов фирмы «Камов» / А.Ю. Вагин, Ю.С. Щетинин // Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении: тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции / НИЦ «Курчатовский» институт - ВИАМ – Москва: ВИАМ, 2009. - С. 20.
5. Голованова, М.А. Применение композиционных материалов в вертолетостроении/ М.А. Голованова, Е.И. Ружицкий // Техническая информация ЦАГИ. - 1988. - № 3-4. - С. 39-46.
6. Слюсарь, Б.Н. Технология вертолетостроения. Технология производства лопастей вертолетов и авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов / Б.Н. Слюсарь, М.Б. Флек, Е.С. Гольдберг - Ростов н/д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2013. – 230 с. – ISBN 978-5-4358-0056-2.
7. Аврасин, Я.Д. Стеклопластики в авиастроении/ Я.Д. Аврасин, М.Я. Бородин, Б.А. Киселев //Авиационная промышленность. - 1982. - №8 - С. 80 – 84.
8. Курносов, А.О. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения/ А.О. Курносов, Д.А. Мельников, И.И. Соколов. - DOI

- 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8 //Труды ВИАМ. - 2015. - №8. - С. 57-61.
9. Курносков, А.О. Пожаробезопасные стеклопластики для интерьера пассажирских самолетов (обзор)/ А.О. Курносков, И.И. Соколов, Д.А. Мельников, Т.Э. Топунова. - DOI 10.18577/2307-6046-2015-0-11-7-7// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2015. - № 11. – С.55-59. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.12.2021).
10. Поляков, М. Зеленая химия: очередная промышленная революция / М. Поляков //Химия и жизнь. – 2004. - №6. - С. 2-12.
11. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов //Авиационные материалы и технологии. - 2015. - №1 (34). - С. 3–33.
12. Курносков, А.О. Полимерные композиционные материалы на основе высокодеформативного связующего для применения в мотогондолах двигателей / А.О. Курносков // Физико-химия и технология неорганических материалов: сборник тезисов докладов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 18-21 октября 2016 г.) / Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. - Москва: ИМЕТ РАН, 2016. - С. 398-399.
13. Курносков, А.О. Композиционные материалы на основе термореактивных связующих и стеклянных наполнителей для изделий авиационной техники / А.О. Курносков, И.И. Соколов, Д.А. Мельников // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы II Всероссийской научно-технической конференции/ НИЦ «Курчатовский» институт - ВИАМ. – Москва: Изд-во ФГУП «ВИАМ», 2017. - С. 102-115.
14. Саргсян, А.С. Высокопрочные стеклопластики на основе теплостойких и термостойких полимерных связующих для изделий

- судовой электроники: специальность 05.16.09 «Материаловедение (по отраслям)»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Саргсян Артем Самвелович; ФГУП Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов Прометей. - Санкт-Петербург, 2016. – 143 с.
15. Сидорина, А.И. Тканые армирующие углеродные наполнители для полимерных композиционных материалов (обзор)/ А.И. Сидорина, А.Г. Гуняева // Химические волокна. - 2017. - №2. - С. 20–23.
 16. Вавилова, М.И. Стеклопластики на основе цианэфирных связующих/ М.И. Вавилова, Н.С. Кавун. - DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2- 19-23 // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - №S2. - С. 19–23.
 17. Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокомолекулярные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №2 (74). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.].
 18. ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина: офиц.сайт. - URL:<https://technologiya.ru/> (дата обращения: 12.10.2020).
 19. АО «ИНУМиТ»: офиц. сайт. - URL: <https://inumit.ru/> (дата обращения: 12.10.2020).
 20. Валуева, М.И. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор)/ М.И. Валуева, И.В. Зеленина, М.А. Жаринов, К.Р. Ахмадиева. - DOI:10.15577/2307-6046-2019-0-12-67-79 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. - 2019. - №12 (84). - С. 67-79. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020).
 21. Курносов, А.О. Полимерные композиционные материалы на основе терморезистивных полиимидных связующих для авиакосмической техники / А.О. Курносов, А.Е. Раскутин, Р.Р. Мухаметов, Д.А. Мельников // Вопросы материаловедения. - 2016. - №4. - С. 50–62.

22. Давыдова, И.Ф. Пленочные кремнийорганические связующие для стеклопластиков/И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун. - DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-15-18// Авиационные материалы и технологии. - 2014. - №S2. - С. 15–18.
23. ИТЕКМА.ru: офиц. сайт. - URL: <https://itescma.ru/> (дата обращения: 12.03.2022).
24. Гуняева, А.Г. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор)/А.Г. Гуняева, А.О. Курносков, И.Н. Гуляев. - DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53// Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2021. - №1 (95). - С. 43-53. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2022).
25. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. - СПб.: Профессия, 2006. - 624 с. - ISBN 5-93913-104-2
26. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник, И.В. Соколов, Н.Н. Трофимов, С.Г. Шалгунов. - Москва: Изд-во Мир, 2002. – 368 с. – ISBN 5-03-003541-9.
27. Каблов, Е.Н. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров - перспективные материалы/ Е.Н. Каблов, М.И. Валуева, И.В. Зеленина, В.В. Хмельницкий, В.М. Алексагин. - DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77// Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. - 2019. - №1. - С.68-77. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2022).
28. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials/ В. Kiskan, N. Ghosh, Y. Yagci // Polymer International. - 2011. - Vol. 60. - P. 167–177

29. Ishida, H. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology* / H. Ishida, P. Froimowicz. - Netherlands: Elsevier, 2017. - 1126 p. – ISBN-13 978-0128041703.
30. Меркулова, Ю.С. Связующие для получения полимерных композиционных материалов способом вакуумной инфузии: специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимер и композитов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Меркулова Юлия Исламовна; НИЦ «Курчатовский» институт – ВИАМ. - Москва, 2016. – 143 с.
31. Гусева, М.А. Циановые Эфиры – перспективные терморезактивные связующие (обзор)/ М.А. Гусева. - DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50 // *Авиационные материалы и технологии* электрон. науч.-технич. журн. - 2015. - № 2 (35). - С.45-50. - URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 15.05.2022).
32. Microporous Cyanurate Networks via Chemically Induced Phase Separation/ J. Kiefer et al // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. №26. - P. 8546–8548.
33. Microporous polycyanurate networks/ J.L. Hedrick et al // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* - 1996. - V. 34. №14. - P. 2879–2888.
34. Цегельская, А. Ю. Изучение процесса отверждения бис-циановых эфиров методами ДСК и ИК-спектроскопии/ А.Ю. Цегельская, Г.К. Семенова, А.А. Кузнецов // *Вопросы материаловедения – СПб.: Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей».* – 2012. - №4(72). - С.185-191.
35. Кузнецов, А.А. Перспективные высокотемпературные терморезактивные связующие для полимерных композиционных материалов/ А.А. Кузнецов, Г.К. Семенова // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* - 2009. - т.LIII. №4. - С.87-96.
36. Ткачук, А.И. Применение бисмалеимидного связующего марки ВСТ-57 для получения термостойких размеростабильных оснасток из полимерных композиционных материалов/ А.И. Ткачук, И.В. Терехов,

- Я.М. Гуревич, А.Н. Кудрявцева. - DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40 //Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 2 (59). – С. 32–40.
37. Михайлин, Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю. А. Михайлин. - СПб.: НОТ, 2011. - 416 с. - ISBN 978-5-91703-021-0.
38. HAL archives-ouvertes: офиц. сайт. - URL: <https://hal.archivesouvertes.fr/> (дата обращения: 17.12.2021).
39. Hexcel Corporation: офиц. сайт. - URL: <http://www.hexcel.com/> (дата обращения: 06.08.2021).
40. Teijin Carbon Europe GmbH: офиц. сайт. - URL: <https://www.tejincarbon.com/> (дата обращения: 06.08.2021).
41. Teijin Limited: офиц. сайт. - URL: <https://www.teijin.com/> (дата обращения: 07.08.2021).
42. Валуева, М.И. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) / М.И. Валуева, И.В. Зеленина, К.Р. Ахмадиева, М.А. Жаринов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2019. - №12. - С. 67-79. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2022).
43. Recent Advances in High Temperature Polymers / P.M. Hergenrother // Polymer Journal. - 1987. - V. 19. N. 1. - P. 73-83.
44. Киселев Б.А., Грибова А.М.: Никифорова А.В. Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических связующих контактного типа / Б.А. Киселев, А.М. Грибова, А.В. Никифорова // Материалы антенных обтекателей. - ОНТИ ВИАМ. - 1985. - С. 5 – 25.
45. Морган, Ф. Стеклопластики / Пер. с англ. Под ред. Ф. Моргана. - Москва: Иностранная литература, 1961. - С. 142-150.
46. Барановский, В.В. Слоистые пластики электротехнического назначения / В. В. Барановский, Г. М. Дулицкая. - Москва: Энергия, 1976. - 288 с.

47. Product Data Sheet of LC163 Silicone Prepreg from Barrday Composite Solutions
48. Product Data Sheet of Nelcote® S-860 Silicon Prepreg from Park Electrochemical Corp
49. Хахинов, В. В. Термическая, термоокислительная деструкция и стабилизация азотсодержащих полигетероариленов: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктор химических наук / Хахинов Вячеслав Викторович; Иркутский государственный университет. – Иркутск, 2004. - 48 с.
50. Vicki P. McConnell Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and Phthalonitriles. <http://www.compositesworld.com>.
51. Шимкин, А.А. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего / А.А. Шимкин, С.А. Пономаренко, Р.Р. Мухаметов // Журнал прикладной химии. - 2016. - Т.89. Вып. 2. - С. 256-264.
52. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer/ Т.М. Keller, D.D. Dominguez // Polymer. - 2005. - V. 46. - P. 4614–4618.
53. Бабкин, А.В. Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения, химические науки»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бабкин Александр Владимирович; ФГБОУВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. - Москва, 2016. – 143с.
54. Григорьев, М.М. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксиангидридного связующего и полупроницаемой мембраны / М.М. Григорьев, А.В. Хрульков, Я.М. Гуревич, Н.Н. Панина. - DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4 //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2014. -

- №2. – Ст.4. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.06.2021).
55. Зеленина, И.В. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора/ И.В. Зеленина, И.Н. Гуляев, А.И. Кучеровский, Р.Р. Мухаметов. - DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2016. - №2. – С. 64-71. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.05.2021).
56. Курносов, А.О. Безрастворная технология изготовления препрега на основе высокотемпературного порошкового фталонитрильного связующего/ А.О. Курносов, М.И. Вавилова, И.Н. Гуляев, К.Р. Ахмадиева // Вопросы материаловедения. - 2021. - №4. - С. 165–178.
57. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус; отв. ред. М.И. Бессонов; Акад. наук СССР, Ин-т высокомолекулярных соединений. - Л.: Наука, 1983. - 328 с.
58. Михайлин, Ю.А. Тенденции развития работ в области создания и применения имидопластов (обзор) / Ю.А. Михайлин, И.П. Мийченко // Пласт. массы. - 1990. - №12. - С. 6-18.
59. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. / К. У. Бюллер ; под ред. Я.С. Выгодского. - М. : Химия, 1984. - 1056 с.
60. Люблин, Дж. Справочник по композиционным материалам: в 2 т. / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. Кн. 1. - М. : Машиностроение, 1988. - 448 с. - ISBN 5-217-00225-5 (Кн. 1).
61. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные материалы» / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова - Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. - С. 42-46.
62. High temperature polyimides, chemistry and properties / D.A. Scola, J.H. Vontell // Polym. Composites. - 1988. - V. 9. No. 6. - P. 443-452.

63. Improved Melt Processabilities of Thermosetting Polyimide Matrix Resins for High Temperature Carbon Fiber Composite Applications / H. Zhang, L. Yuan, W. Hong, S. Yang // *Polymers*. – 2022. V. 14. – P. 965.
64. PMR-15 Polyimide Modification for Improved Prepreg Tack/ D. Vanucci Raymond // National Technical Conference of the Society of Plastics Engineers Bal Harbour - Florida, 1982.
65. Шалин, Р.Е. Термостойкий углепластик КМУ-8 / Р.Е. Шалин // *Авиационная промышленность*. - 1987. - №5 – С. 23-29.
66. Давыдова, И.Ф. Стеклопластики в конструкциях авиационной и ракетной технике / И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун // *Стекло и керамика*. - 2012. - №4. - С. 1–7.
67. Давыдова, И.Ф. Термостойкие негорючие полиимидные стеклотекстолиты для изделий авиационной и ракетной техники / И.Ф. Давыдова, Е.Н. Каблов, Н.С. Кавун // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. - 2009. - № 7. - С. 2-11.
68. Давыдова, И.Ф. Полиимидный стеклотекстолит с пониженной температурой отверждения / И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун – DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-8-8 // *Труды ВИАМ*. - 2015. - №2 - С. 44-49. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.06.2016).
69. Сперлинг, Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Л. Сперлинг. - М. : Мир, 1984. - 328 с.
70. Головкин, Г.С. Систематизация полимерных композиционных материалов / Г.С. Головкин // *Полимерные материалы*. – 2010. – № 5.
71. Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них: специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Вешкин Евгений Алексеевич; НИЦ «Курчатовский» институт - ВИАМ. - Москва, 2016. – 146с.

72. Постнов, В.И. Технологии изготовления препрегов с использованием расплавов полимерных связующих / В.И. Постнов, В.И. Петухов, С.В. Стрельников, Е.А. Вешкин // Сборник научных трудов Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта, 2010. – С. 458-461.
73. Шевчук, А.А. Расчёт производительности процесса получения препрегов принудительной пропиткой тканей расплавами полимеров / А.А. Шевчук, В.Н. Леонтьев, В.К. Крыжановский // Пластические массы. – 1990. – № 9. – С. 45-48.
74. Тростянская, Е.Б. Перспективные ПКМ и прогрессивные технологии производства из них элементов конструкции ЛА / Е.Б. Тростянская, Г.С. Головкин, В.П. Дмитренко // Авиационная промышленность. - 1987. - №2. - С. 37–42.
75. Колпачков, Е.Д. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) / Е.Д. Колпачков, А.П. Петрова, А.О. Курносов, И.И. Соколов. – DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2019. - №11. – С. 22-36. - URL: <https://viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2022)
76. Мельников, Д.А. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов / Д.А. Мельников, М.А. Хасков, М.А. Гусева, Н.В. Антюфеева. – DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2018. - №2(62). – С. 74-83. - URL: <https://viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2022).
77. Коллинз, Р. Течения жидкостей через пористые материалы / Р. Коллинз. - Москва: Мир, 1964. - 343 с.
78. Душин, М.И. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов/ М.И. Душин, А.В. Хрульков, А.Е. Раскутин // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2013. - №1. - С. 29-36. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2021).

79. Душин, М.И. Пути снижения пористости при изготовлении изделий из ПКМ безавтоклавными методами / М.И. Душин, А.В. Хрульков, Р.Ю. Караваев // Вопросы материаловедения. - 2015г. - №2 (82). – С. 86-96.
80. Курносов А.О. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков/А.О. Курносов, М.И. Вавилова, Д.А. Мельников// Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64-70.
81. Курносов, А.О. Сравнение свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного и расплавного типа / А.О. Курносов, А.П. Петрова, А.В. Славин, М.И. Вавилова, Е.В. Куршев. - DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-110-42-54 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2022. - №10. - С. 42–54. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.11.2022).
82. Стеклопластики на основе термореактивных полиимидных связующих / Е.Д. Колпачков, М.И. Вавилова, А.О. Курносов, А.Г. Гуняева // Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности: материалы Всерос. науч.-техн. конф. (Москва, 23 октября 2020 г.). - Москва: ВИАМ, 2020. - С. 31–41.
83. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 216 с.
84. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир. 1963. 590 с.
85. Жаринов, М.А. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа / М.А. Жаринов, А.А. Шимкин, К.Р. Ахмадиева, И.В. Зеленина. - DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2018. - №12. -

- С. 46–53. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2022).
86. Patent № 6184333B1 US, IPC C08G-073/10. Low-toxicity, High-Temperature Polyimides: application 15.01.1996: publ. 15.01.1999 / Robert A. Gray, assignor to Maverick Corporation, Cincinnati.
87. Pater, R. H. The 316 C and 371 C composite properties of an improved PMR polyimide: LaRC-RP46 / R.H. Pater // The 36th International SAMPE Symposium and Exhibition. - San Diego, CA, 1991. – С. 15-18.
88. Патент № 2666734 Российская Федерация, МПК C08G 73/10. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: №2017135540: заявл. 05.10.2017: опубл. 12.09.2018 / Е.Н. Каблов, М.А. Жаринов, К.Р. Ахмадиева, Р.Р. Мухаметов.
89. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: направления и перспективы / М.И. Валуева, И.В. Зеленина, К.Р. Ахмадиева, М.А. Жаринов // Материалы IV Всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий и направлений их переработки на период до 2030 года»» (Москва, 28 июня 2018 г.). – Москва: ВИАМ, 2018. – С.71–76.
90. Термореактивные полиимиды: направления исследований и перспективы применения / М.А. Жаринов, К.Р. Ахмадиева, И.В. Зеленина, М.И. Валуева // Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли» (Москва, 6 декабря 2019.). – Москва: ВИАМ, 2019. – С. 53-64.
91. Буланов, И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композитных материалов: учебное издание / И.М. Буланов, В.В. Воробей. – Москва: МГТУ имени Н. Э. Баумана, 1998. – 516 с.

92. Валуева, М.И. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт. Обзор / М.И. Валуева, И.В. Зеленина, А.В. Начаркина, К.Р. Ахмадиева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. - 2022. - № 6. – С. 80-95.
93. NASA Langley Research Center: офиц. сайт. - URL: <https://ntrs.nasa.gov/> (дата обращения: 04.12.2021).
94. Cytec engineered materials: офиц. сайт. - URL: <https://www.solvay.com/> (дата обращения: 25.12.2021).
95. Cytec engineered materials: офиц. сайт. - URL: <https://www.solvay.com/> (дата обращения: 25.12.2021).
96. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization / S. Tsampas, P. Fernberg, R. Joffe // Journal of Composite Materials. - 2018. - V.52. №2. - P. 261–274.
97. Gopinath, Thamilselvan. Methodology for fabricating high temperature composite panel and evaluation / Thamilselvan Gopinath. - Canada, 2011. - 98 p.
98. Колпачков, Е.Д. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов / Е.Д. Колпачков, А.О. Курносов, С.Н. Папина, А.П. Петрова. – DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2022. - № 7 (113). – С. 37-49. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.08.2022).
99. Autoclave processing for composites. In: Advani S., Hsiao K-T. (ed). Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs) / P. Hubert, G. Fernlund, A. Poursartip - Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2012. - 512 p.
100. Manufacturing processes for fabricating graphite / PMR-15 polyimide structural elements / С.Н. Sheppard, J.T. Hoggatt, W.A. Symonds - USA: NASA, Boeing aerospace company, Seattle, Washington, 1979. - 300 p.

101. Берлин, Ал. Ал. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) / Ал.Ал. Берлин, Л.К. Пахомова // Высокомолекулярные соединения. – 1990. - Том (А). – С. 1347-1382.
102. Душин, М.И. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ / М.И. Душин, К.И. Донецкий, Р.Ю. Караваев. - DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8 // Труды ВИАМ. - 2016. - №6(42). - С. 68-78. - URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.12.2021).
103. Деев, И.С. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру и характер разрушения эпоксидных стеклопластиков в условиях изгиба / И.С. Деев, Е.В. Куршев, С.Л. Лонский // Вопросы материаловедения. - 2017. - № 2 (90). - С. 166-178.
104. Деев, И.С. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру и характер разрушения в объеме эпоксидных углепластиков в условиях силового воздействия (изгиба и сжатия) / И.С. Деев, Е.В. Куршев, С.Л. Лонский, О.А. Комарова // Вопросы материаловедения. - 2018. - № 4 (96). - С. 170-184.
105. Кобец, Л.П. Структурообразование в терморезактивных связующих в матрицах композиционных материалов на их основе / Л.П. Кобец, И.С. Деев // Российский химический журнал Химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2010. - №1 - С. 67-78.
106. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / Б. И. Сажин [и др.] ; под ред. Б.И. Сажина. - 3-е изд., перераб. - М. : Химия, 1986. - 224 с.
107. Разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области высокотемпературных стекло- и углепластиков / А.О. Курносов, М.И. Валуева // III Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». (Москва, 27 июня 2022г.). – Москва: ВИАМ, 2022. - С. 98 – 115.

108. Соколов, И.И. Стеклопластики конструкционного и радиотехнического назначения / И.И. Соколов, И.В. Трошкин, В.А. Никифоров, А.В. Коваленко // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2015. - № 7. - С. 16-19.
109. Гуртовник, И.Г. Стеклопластики радиотехнического назначения / И. Г. Гуртовник, В. Н. Спортсмен. - М. : Химия, 1987. - 160 с.
110. Каблов, Е. Н. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) / Е.Н. Каблов, В.О. Старцев. - DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58 // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2. – С. 47–58.
111. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors / E.N. Kablov, V.O. Startsev // Russian metallurgy (Metally). – 2020. – V. 2020, N 4. – P. 364–372.
112. Каблов, Е. Н. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие / Е.Н. Каблов, А.Б. Лаптев, А.Н. Прокопенко, А.И. Гуляев. - DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80 // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. – 2021. – № 4. – С. 70-80. - URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 24.01.2022).
113. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытия в умеренно-тёплом климате: специальность 05.16.09 «Материаловедение (по отраслям)»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Старцев Валерий Олегович; НИЦ «Курчатовский» институт – ВИАМ. - Москва, ВИАМ. 2018. - 297 с.
114. Ефимов, В.А. Методические вопросы проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов / В.А. Ефимов, В.Н. Кириллов, О.А. Добрянская, Е.В. Николаев, А.К.

- Шведкова // *Авиационные материалы и технологии*. - 2010. - № 4. - С. 25 - 31.
115. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing / O.V. Startsev, A.S. Krotov, L.T. Startseva // *Polym. Degrad. Stab.* - 1999. - Vol. 63. - P. 183–186.
116. Dynamic mechanical analysis of KМУ-41 carbon fiber reinforced plastic after 12 years of exposure to space environment. 2. Factor of spesimens position in multilayer exposed stack / O.V. Startsev // *Vopr. Mater. (Rus.)*. - 2013. - № 4. - P. 69–76.
117. Система климатических испытаний авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ / В.О. Старцев // *Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»* (Москва, 27 мая 2022 г.) – Москва: ВИАМ, 2022. – С.46 – 65.



НПО НАУКА

Приложение 1

Публичное акционерное общество
Научно-производственное объединение «Наука»
ОГРН 1027700037420 ИНН 7714005350 КПП 771401001 ОКПО 07536712
3-я ул. Ямского поля, владение 2, Москва
телефон: +7(495) 775 31 10
факс: +7(495) 775 31 11
почта: info@npo-nauka.ru
сайт: www.npo-nauka.ru

Дата 16.12.22 № 11185/8437

На № _____ от _____

Заместителю генерального директора
НИЦ «Курчатовский институт» ВИАМ
В.В. Антипову

105005, г Москва, ул. Радио, д 17
e-mail: admin@viam.ru

Уважаемый Владислав Валерьевич!

ПАО НПО «Наука» провело лабораторные испытания макетного образца агрегата, выпускаемого нашим предприятием, в конструкции которого был установлен разработанный НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ высокотемпературный стеклопластик марки ВПС-72.

Сообщаем, что лабораторные испытания проведены с положительным результатом. Макет агрегата подтвердил работоспособность. Замечания по работе стеклопластика ВПС-72 отсутствуют. Оцениваем стеклопластик ВПС-72 как перспективный материал для применения в агрегатах ПАО НПО «Наука»

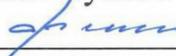
С уважением,

Первый заместитель
Генерального директора

В.В. Смолко

Исп.: Титов А.М.
Тел.: (495) 775-31-10 (доб. 12-88)

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ
Главный конструктор -
Начальник НИО-21
ОКБ Сухого ПАО «ОАК»
 А.А. Филатов

АКТ № 11ИТР 48-1172-22 от 15.12.22 г.

Настоящий акт составлен о том, что в ОКБ Сухого проведено сравнительное исследование образцов из стеклопластика ВПС-72 и аналогичных по толщине образцов стеклопластиков ВПС-32К10 на диэлектрическую проницаемость в требуемом диапазоне частот.

Результаты исследований ВПС-72 показали сопоставимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь в сравнении с ВПС-32К10, из чего можно предположить, что основной вклад в значения данных параметров определяется типом наполнителя (тканью). Для более детальной оценки радиотехнических характеристик материала необходимо провести измерение его РТХ под различными углами, а также изменение фазы ЭМВ на образцах размером 400x1200 мм.

Отмечено, что стеклопластик ВПС-72 - материал на основе полиимидного связующего, имеет теплостойкость до 320 °С, переработка указанного стеклопластика в изделия осуществляется прессовыми или автоклавными методами с конечной температурой формования 300 °С, что может в ряде случаев ограничивать варианты конструктивных исполнений изготавливаемых изделий (адаптивность формы деталей к прессовому методу изготовления, наличие совместимых по режимам и технологиям переработки наполнителей с пониженной плотностью, наличие отечественных вспомогательных материалов для автоклавного формования и т.п.).

СОГЛАСОВАНО

Зам. начальника НИО-21 -
начальник отд. 48



Б.Б. Морозов

Заместитель начальника отд. 75 -
начальник бригады 75-2



Н.С. Чистяков

Подпись А.А. Филатова удостоверяю

Начальник Управления по работе
с персоналом структурных подразделений



А.С. Вишневская

М.П.

Приложение 3



ООО «АРДсистемы»
140100, РФ, Московская область, Раменский г.о., г. Раменское, ул.
Карла Маркса, д. 5/3, ком. 11, ОГРН 1155040005185,
ИНН/КПП 5040135540/504001001
АО "АЛЬФА-БАНК", счет 40702810302490004788, БИК 044525593
К/с 30101810200000000593 в ГУ БАНКА РОССИИ ПО ЦФО

г. Раменское

02.09.2022

Начальнику лаборатории «Полимерные композитные
материалы на основе стеклянных наполнителей»
Курносову А.М.

Уважаемый Артем Олегович!

Образцы стеклопластика ВПС-72 великолепно показали себя в
испытаниях на прочность и температурное воздействие раскаленным
нихромовым ножом.

Испытание на температурное воздействие происходило в два этапа:

1. Воздействие разогретого до рабочей температуры (~ 330°C)
нихромового ножа на образцы стеклопластика в течении 6 часов.
2. Воздействие раскаленного нихромового ножа при критической
температуре (~ 550 °С, имитация короткого замыкания) на образцы
стеклопластика в течении 15 минут.

Результаты проведенных испытаний показали соответствие
предъявляемым требованиям и подтверждают возможность использования
стеклопластика ВПС-72 в качестве высокотемпературного изолятора в
конструкции термоусадочного оборудования нашего производства, а также
оборудования других производителей после механической обработки и
придания образцам стеклопластика требуемого профиля.

С уважением,
Ген. Директор



Судариков А.М.

В-2022-15592 06.09.2022





Акционерное общество
«Национальный центр вертолетостроения
им. М.Л. Миля и Н.И. Камова»
(АО «НИЦВ Миль и Камов»)
ул. Гаршина, д. 26/1, рп. Томилино,
г.о. Люберцы, Московская обл., 140070
тел.:(495)669-23-90, факс:(498)553-80-02
ОГРН 1027739032969, ИНН 7718016666
e-mail: info@nhc.aero
www.russianhelicopters.aero

08.11.2022 № 10-01/39469
И-22-17190 от 08.09.2022
на № _____

Начальнику НИО «Полимерные
композиционные материалы и
технологии их переработки»
НИЦ «Курчатовский институт» –
ВИАМ

Славину А.В.

admin@viam.ru

О стеклопластике ВПС-72

Уважаемый Андрей Вячеславович!

Рассмотрев выписку из паспорта № 2028 на стеклопластик ВПС-72 на основе полиимидного связующего, работоспособного при температурах до 320°C, сообщаем о его пригодности для изготовления теплонагруженных конструкций капотов и экранно-выхлопных устройств силовой установки вертолетов. Данный материал значительно превосходит ранее разработанный материал СП-97С по своим механическим характеристикам, что позволит улучшить весовое совершенство разрабатываемых элементов.

В то же время считаем необходимым отметить, что для переработки препрега стеклопластика ВПС-72 на предприятиях Холдинга «Вертолеты России» потребуется дополнительное оснащение производства оборудованием, обеспечивающим температуру формования 300°C и давление 10 – 14 атмосфер. В настоящее время данное оборудование отсутствует.

С уважением,

Главный конструктор по ПКМ и
аддитивным технологиям

Д.В. Калинин

Ляпкина Екатерина Александровна
+7 (495) 669-23-90 (66-08)

B-2022-19737 08.11.2022

