

На правах рукописи

Мосиук Виктория Николаевна

**ТЕПЛОСТОЙКОЕ ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ
С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПО БЕЗАВТОКЛАВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ФОРМОВАНИЯ**

Специальность 2.6.17
«Материаловедение»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

ОБНИНСК – 2024

Работа выполнена в АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г.Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»)

Научный руководитель: **Бухаров Сергей Викторович**
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Официальные оппоненты: **Цобкалло Екатерина Сергеевна**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерного материаловедения и метрологии ФГБОУ ВО «Санкт-петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Олихова Юлия Викторовна
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Акционерное общество «НПО Стеклопластик»

Защита состоится «__» _____ 2024 г. в __:__ часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, по адресу: 105005 г. Москва, ул. Радио, д.17. Тел: 8 (499) 267-86-77, e-mail:admin@viam.ru.

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

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 1005005, г. Москва, ул. Радио, д.17, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

М.А. Горбовец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: В настоящее время одним из основных индикаторов промышленного прогресса является увеличение доли применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности, но особенно следует отметить влияние на развитие направления ПКМ авиационно-космической отрасли, где доля их применения стремительно растёт. Это обусловлено такими свойствами ПКМ, как низкая плотность, высокая удельная прочность, жёсткость, коррозионная стойкость, длительным ресурсом работоспособности, технологичностью применения и др. В настоящее время в производстве высококачественных (с пористостью ≤ 1 %) ПКМ наибольшее распространение получили эпоксидные связующие. Их отличает сравнительно низкая стоимость исходного сырья, такие технологические свойства, как низкая вязкость, невысокая температура отверждения, высокая адгезия к волокнистым наполнителям. ПКМ на основе эпоксидных связующих обладают достаточно высокими показателями механической прочности, но недостаточной теплостойкостью. Температура стеклования эпоксидных связующих, как правило, не превышает 180 °С.

Для бисмалеимидных (БМИ) смол свойственна более высокая теплостойкость. Температура эксплуатации материалов на основе бисмалеимидных связующих варьируется в диапазоне 200-250 °С. Создание связующих на основе комбинирования эпоксидных и бисмалеимидных смол видится перспективным за счет сочетания тепло- и термостойкости бисмалеимидных материалов с технологичностью эпоксидных. При этом выпускаемый ассортимент смол позволяет подобрать разработать состав связующего, обладающего требуемыми свойствами.

С расширением области применения ПКМ увеличиваются требования не только к их физико-механическим характеристикам, но и возможностям переработки материалов с помощью современных энергосберегающих и экологически безопасных методов.

С целью уменьшения трудоемкости процесса формования и снижения стоимости конечного изделия, производители ПКМ зачастую рассматривают возможность ухода от традиционного автоклавного формования в сторону альтернативных технологий. Использование безавтоклавных технологий формования позволяет не ограничивать габариты изготавливаемых изделий габариты размерами автоклава. На сегодняшний день выпускается линейка связующих, разработанных для конкретных безавтоклавных технологий формования. Создание связующего, позволяющего изготавливать высококачественные (низкопористые) ПКМ по различным безавтоклавным методам формования является актуальной и перспективной задачей.

Особую роль в производстве высококачественных конструкций из полимерных композитов играет формующая оснастка. К основным требованиям современной оснастки в технологиях переработки композитов является простота ее изготовления, низкая материалоемкость, обеспечение равномерного температурного поля между формообразующей поверхностью оснастки и пакетом-заготовкой детали, высокая точность размеров оснастки и формуемой детали, повышенная жесткость и прочность оснастки на всех этапах технологического цикла формования деталей, в процессе транспортировки и монтажа. Для изготовления монолитной оснастки используют металлические сплавы, а для каркасной - легкие металлические сплавы и полимерные композиты. Для металлической оснастки характерна длительная эксплуатационная надежность. Однако, ее существенным недостатком является большая разница в температурных коэффициентах линейного расширения материалов оснастки и формуемых композитных деталей, что приводит к появлению остаточных напряжений и деформаций, влияющих на размеро- и формостабильность получаемого изделия. Перспективным направлением в технологии переработки композитов является создание оснастки из волокнистых полимерных композитов, имеющих термомеханические характеристики одного порядка с материалами формуемых деталей, что позволит повысить их точность размеров и геометрических форм.

Цель работы - разработка теплостойкого эпоксибисмалеимидного связующего с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать теплостойкое расплавное эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью и требуемым сочетанием технологических свойств.

2. Комплексно исследовать физико-механические свойства разработанного связующего.

3. Исследовать деформационные и фильтрационные свойства стекловолоконистой структуры и препрега на основе ткани Т-10-14 и разработанного эпоксибисмалеимидного связующего для выбора технологических параметров пропитки и уплотнения в процессе безавтоклавного формования стеклокомпозиционных материалов.

4. Разработать режимы безавтоклавного формования ПКМ на основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани в качестве наполнителя.

5. Исследовать свойства стеклопластиков на основе разработанного эпоксибисмалеимидного связующего.

6. Экспериментально оценить применение разработанного материала в формующей оснастке.

Научная новизна работы:

1. Разработано термореактивное эпоксибисмалеимидное связующее марки ТЭИС-53 для высокотемпературных полимерных композитов и определен его рациональный состав, включающий в себя: эпоксидные смолы ЭХД (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан) и ЭПАФ (N,N'-диглицидил-4-глицидилоксианилин, триглицидиловый эфир парааминофенола), диаминодифенилсульфон в качестве отвердителя и N,N'-гексаметиленбисмалеимид, позволяющий обеспечить

теплостойкость до 200 °С и трещиностойкость до 2,2 МПа·м^{1/2}. Состав связующего защищен патентом на изобретение № 2587169 «Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения». Проведены исследования технологических свойств разработанного связующего для отработки режимов изготовления на его основе ПКМ по трем безавтоклавным технологиям: вакуумного формования, дифференциального вакуумного формования и пропитки под давлением.

2. Показано, что в рассматриваемой системе не происходит химическое взаимодействие между эпоксидными и бисмалеимидным олигомерами как в исходном, так и в отвержденном состояниях. В структуре полимерной матрицы происходит образование системы взаимопроникающих сеток.

3. Изучены процессы смачивания поверхности стеклянных волокон разработанным связующим, уплотнения пакетов из стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 сатинового плетения в режимах температурной пропитки эпоксибисмалеимидным связующим ТЭС-53, позволившие установить показатели формования, обеспечивающие получение высококачественных ПКМ, а также температурно-временные режимы его отверждения.

Практическая значимость работы:

- разработано теплостойкое расплавное эпоксибисмалеимидное связующее с рабочей температурой до 200 °С и требуемым сочетанием механических и диэлектрических свойств. Разработан комплект технологической документации на связующее;

- изготовлены ПКМ на основе разработанного связующего и стекловолоконистого тканого наполнителя по безавтоклавным технологиям формования. На каждую технологию разработаны технологические инструкции;

- разработаны режимы безавтоклавного формования ПКМ на основе эпоксибисмалеимидного связующего: вакуумное формование, дифференциальное вакуумное формование, пропитка под давлением разработанным связующим сухого многослойного тканого пакета-заготовки, которые после отверждения матрицы обеспечивают получение материалов с пористостью не выше 0,5 % об;

- изучены структура и физико-механические свойства эпоксибисмалеимидных стеклокомпозитов, экспериментально апробировано их применение в качестве конструкционного материала оснастки при формовании изделия конструкции радиопрозрачного укрытия мобильной радиолокационной станции. На изготовленную оснастку получен патент № 2720312 «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованного оборудования и современных стандартизованных методик испытаний физико-механических, электрических и технологических характеристик материалов и значительным объемом проведенных исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав, технологические свойства эпоксибисмалеимидного расплавного связующего, экспериментальное подтверждение образования гомогенной структуры взаимопроникающих сеток после его отверждения.

2. Комплекс физико-механических свойств разработанного связующего.

3. Результаты экспериментальных исследований, устанавливающих зависимость теплостойкости связующего от его компонентного состава.

4. Методы безавтоклавного формования ПКМ на основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани в качестве наполнителя.

5. Результаты исследования физико-механических свойств изготовленных на основе разработанного связующего стеклопластиков.

6. Технология изготовления композитной формующей оснастки на основе разработанных композиционных материалов.

Апробация работы: Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- 21-ая Международной конференции «Авиация и космонавтика» (МАИ 21-25 ноября 2022 г.);

- Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2021» (ICMTMTE) (Севастополь, 2021 г.);

- III Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2018 г.);

- Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», (Сочи, 2016 г.);

- XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», (Обнинск, 2016 г.);

- Научно-техническая конференция «Полимерные конструкционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2016 г.);

- 7-я Московская Международная конференция «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)» (Москва, 2015 г.);

- 13-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2014 г.);

- 33-я Международная конференция «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2013 г.).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи в отечественных изданиях, отвечающих требованиям ВАК и 2 патента РФ, отражающие основное содержание работы.

Структура и объём работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, результатов экспериментов и их обсуждения, заключению по диссертации, списка использованной литературы из 64 наименований, содержит 61 рисунок и 26 таблиц. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны научная новизна, практическая значимость и апробация работы.

В главе **«Высокотемпературные слоистые стекловолоконистые полимерные композиционные материалы. Состояние вопроса и задачи исследования»** дан краткий анализ основных типов теплостойких связующих для ПКМ. Приведены общие сведения о трещиностойкости материалов и теории взаимопроникающих полимерных сеток. Рассмотрены основные неавтоклавные технологии формования ПКМ. Приведен теоретический анализ применения формообразующих оснасток из ПКМ.

В главе **«Объекты и методы исследования»** описываются выбранные в качестве объектов исследований материалы: эпоксидные и бисмалеимидные смолы.

В качестве полимерной основы для создания связующего использовали азотсодержащие эпоксидные смолы ЭХД (тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана) и ЭПАФ (N,N-диглицидил -4-глицидилоксианилин, триглицидиловый эфир парааминофенола) и N,N'-гексаметиленбисмалеимид (ГМБМИ). В качестве отвердителя был выбран диаминодифенилсульфон (ДДС).

В главе описаны применяемые в работе методы испытаний: оптическая микроскопия, электронная микроскопия, динамический механический анализ, термомеханический анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия Фурье, вискозиметрия, определение времени гелеобразования, определение краевого угла смачивания, электрофизические и механические методы испытаний.

В главе **«Формирование структуры и свойств эпоксибисмалеимидных полимерных матриц»** описываются исследования по разработке связующего и оценка его свойств.

Для создания технологичного теплостойкого расплавного связующего с температурой стеклования выше 200 °С на первом этапе работы был изготовлен ряд композиций на основе двух эпоксидных и бисмалеимидной смол. В качестве бисмалеимидной смолы был выбран гексаметиленбисмалеимид, отличительной особенностью которого является наличие в его структуре длинной алифатической цепочки, что позволяет получить как требуемые реологические характеристики связующего, так и повышенную трещиностойкость.

В качестве отвердителя был выбран диаминодифенилсульфон (ДДС), который в ряду аминных отвердителей для эпоксидных смол позволяет получать композиции с максимально высокой температурой стеклования.

В эпоксиимидных системах количество отвердителя рассчитывают исходя из содержания эпоксидных групп в применяемых эпоксидных смолах. Для оценки влияния количества отвердителя на теплостойкие эпоксибисмалеимидные композиции и реологические свойства связующего, было изготовлено несколько составов связующих с различным содержанием ДДС (таблица 1).

Таблица 1 – Составы перспективных композиций

Марка композиции	Состав композиции, мас.ч.				
	ЭХД	ЭПАФ	УП-605/3	ГМБМИ	ДДС
ТЭИС-50	50	50	-	25	46,2
ТЭИС-50К	50	50	0,02	25	46,2
ТЭИС-51	70	30	-	25	44,1
ТЭИС-52	80	20	-	25	43,1
ТЭИС-53	70	30	-	25	33,1
ТЭИС-54	70	30	-	25	55,1

Исследования динамической вязкости связующего в изотермических условиях проводили при температурах 90, 100 и 110 °С.

На рисунке 1 представлены изотермические зависимости динамической вязкости исследованных композиций связующего при различных температурах.

Значительное увеличение вязкости за относительно короткое накладывает ограничения на возможность применения связующего как для прямых технологий

формования ПКМ, так и для препреговых методов. Как видно из рисунка, композиция ТЭИС-53 занимает промежуточное положение, обладая достаточно низкой вязкостью при выбранных температурах и средней скоростью ее нарастания во времени, что позволяет считать его наиболее перспективными с точки зрения реологических свойств.

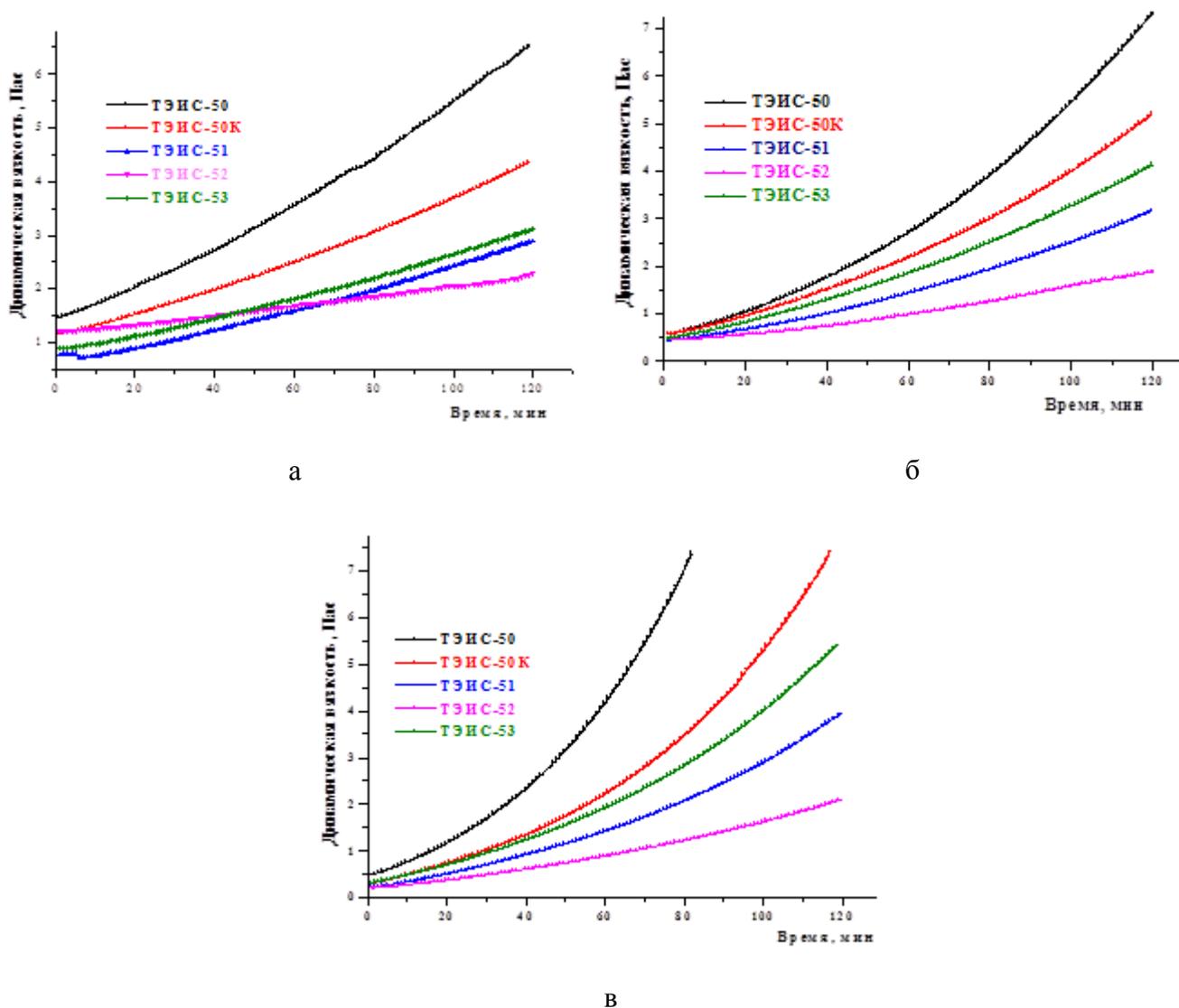


Рисунок 1 - Изотермические зависимости динамической вязкости различных композиций связующего при 80 (а), 90 (б) и 100 °С (в)

Исследования комплексной вязкости композиций связующего в сканирующем режиме нагрева проводили в режиме сдвига при частоте приложения нагрузки 1 Гц и скорости нагрева 1 °С/мин (рисунок 2). Композиция ТЭИС-50 обладает очень узкой областью минимальной вязкости, что неприемлемо для изготовления ПКМ по препреговой технологии, и тем более для прямых методов

формования. Напротив, для композиции ТЭИС-52 характерна очень широкая область минимальной вязкости, что может привести к повышенной пористости композиционных материалов за счет высокой текучести связующего. Поэтому по этому показателю предпочтительны составы ТЭИС-51, ТЭИС-53 и ТЭИС-54.

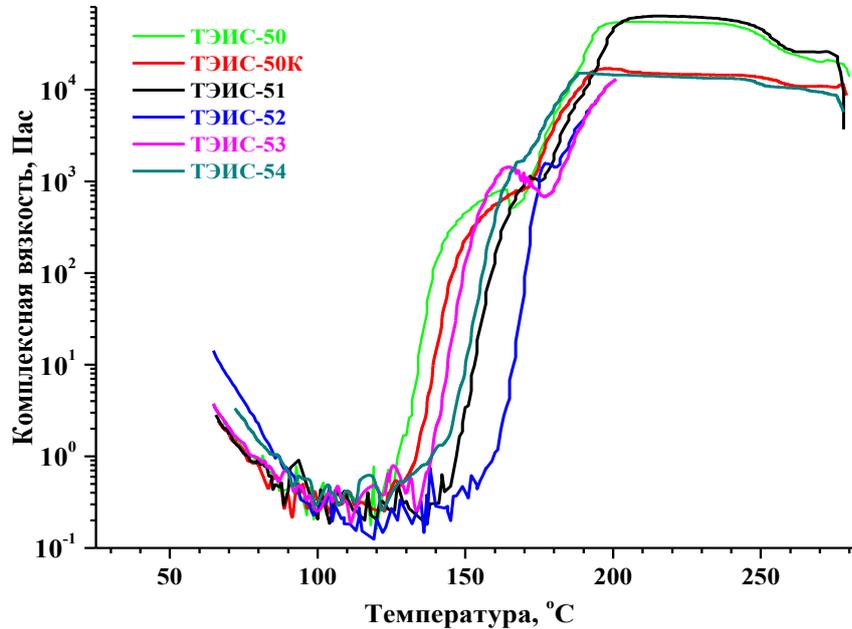


Рисунок 2 – Зависимость комплексной вязкости разработанных композиций от температуры

Для всех выбранных составов методом динамического механического анализа (ДМА) была проведена оценка теплостойкости в режиме двуконсольного изгиба. Скорость подъема температуры составляла 1,5 °C/мин, частота приложения нагрузки - 1 Гц. Образцы отверждали по режиму: 170 °C - 2 ч; 200 °C - 4 ч. Результаты испытаний представлены на рисунке 3. Температура стеклования, определенная по падению модуля упругости, достигает наибольшего значения для композиции ТЭИС-53. В целом теплостойкость образцов увеличивается при уменьшении до определенной величины содержания отвердителя по сравнению со значением, соответствующем стехиометрическому.

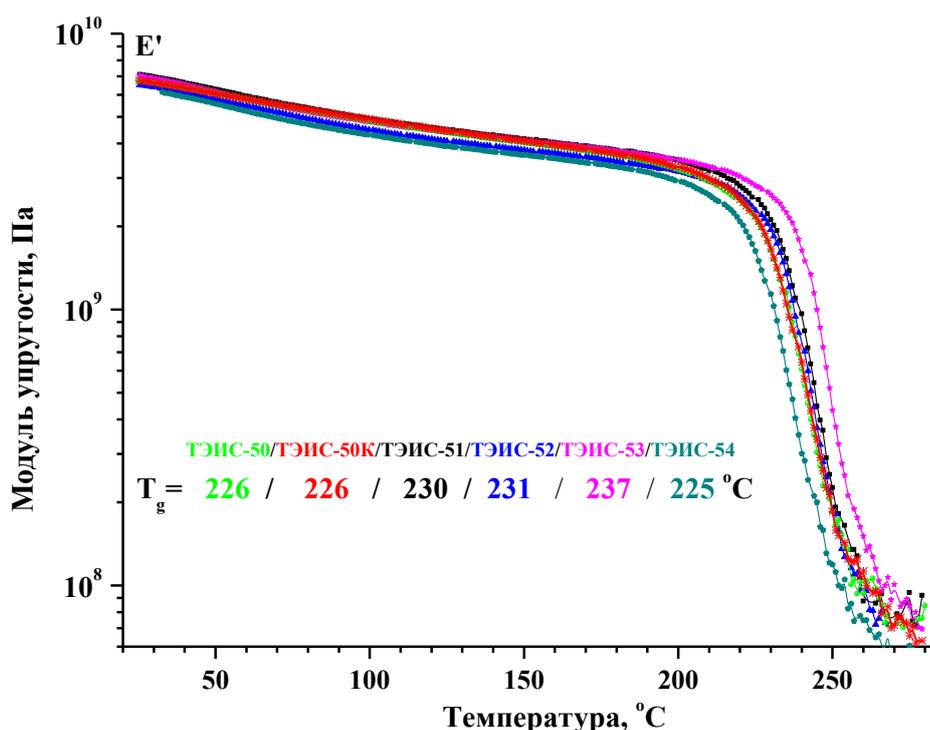


Рисунок 3 - Температурная зависимость модуля упругости эпоксибисмалеимидных композиций

Выводы о теплостойкости также можно сделать из анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Определение характеристических температур отверждения композиций - температуры начала активной реакции отверждения (T_a) и температуры максимальной скорости реакции (T_p) - проводили при скорости нагрева 8 °C/мин (таблица 2).

Смещение максимальной скорости отверждения в более высокотемпературную область для состава со значительно пониженным содержанием отвердителя является дополнительным подтверждением его более высокой теплостойкости. При анализе зависимостей температуры начала отверждения и теплостойкости от содержания отвердителя оптимальным выбран состав с содержанием ДДС на 25 % меньше рассчитанного стехиометрически - ТЭИС-53.

Методом ДСК для изготовленных композиций была определена теплота реакции отверждения ΔH (таблица 2).

Таблица 2

Состав композиции	ТЭИС-50	ТЭИС-50К	ТЭИС-51	ТЭИС-52	ТЭИС-53	ТЭИС-54
$T_a, ^\circ\text{C}$	180	180	181	184	185	171
$T_p, ^\circ\text{C}$	222	221	223	223	230	213
$\Delta H, \text{Дж/г}$	313,7	317,7	301,5	294,5	298	362

Необходимо отметить, что для качественного формования крупногабаритных, сложнопрофильных и, особенно, толстостенных изделий из ПКМ, следует стремиться к минимизации теплоты реакции отверждения, тем самым снижая вероятность саморазогрева. Как видно из таблицы, состав связующего ТЭИС-53 и в этом случае видится наиболее перспективным для дальнейшего применения.

Исходя из всех полученных данных был выбран состав ТЭИС-53.

Для выбранного состава связующего было проведено исследование его физико-механических характеристик (таблица 3).

Таблица 3

Показатель	Значение
Плотность, г/см^3	1,33
Время гелеобразования при $(170 \pm 1) ^\circ\text{C}$, мин	29
Температура стеклования отвержденного связующего по методу ДМА, $^\circ\text{C}$	≥ 220
Характеристические температуры реакции отверждения связующего, $^\circ\text{C}$: - T_A - температура начала отверждения; - T_p - температура максимальной скорости отверждения.	187 \pm 5 234 \pm 5
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	110 \pm 5
Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} , $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	2,2

Для разработанного эпоксибисмалеимидного связующего ТЭИС-53

определен критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} . Значение K_{IC} для разработанного связующего ТЭИС-53, составляет $2,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

На рисунке 4 приведен сравнительный анализ значений критических коэффициентов интенсивности напряжений K_{IC} для некоторых зарубежных эпоксидных и БМИ связующих в сравнении с разработанным эпоксидбисмалеимидным.

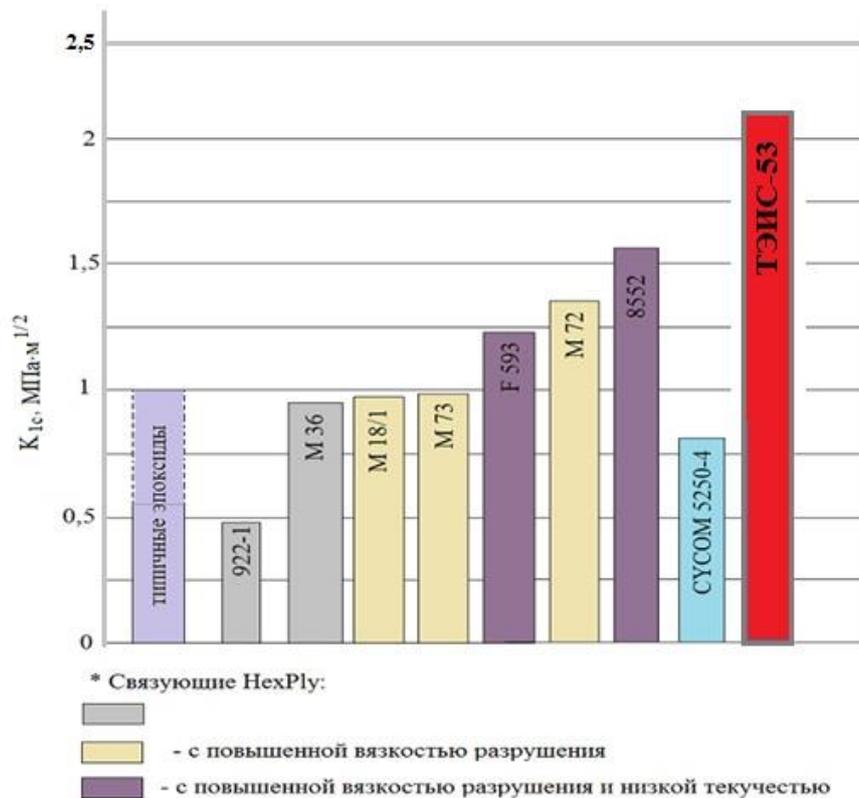


Рисунок 4 - Показатели трещиностойкости эпоксидных и БМИ связующих

Такая высокая трещиностойкость определяется строением выбранного бисмалеимида и образованной системой взаимопроникающих сеток. Подтверждение образования в разработанном связующем системы взаимопроникающих сеток проводилось с помощью методов ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, а также рядом исследований диэлектрических характеристик.

Анализ данных ИК Фурье-спектроскопии позволяет заключить, что в разработанном связующем происходит образование взаимопроникающих сеток,

первая из которых образуется в ходе реакции между эпоксидными смолами и отвердителем, вторая – в результате гомополимеризации ГМБМИ.

Фотографии микроструктуры поверхности отвержденного связующего (рисунок 5), полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа свидетельствует об образовании относительно равномерной глобулярной структуры отвержденного полимера. Отсутствие видимых включений или выделения компонентов связующего в отдельные фазы также согласуется с результатами спектральных исследований о формировании структуры взаимопроникающих сеток.

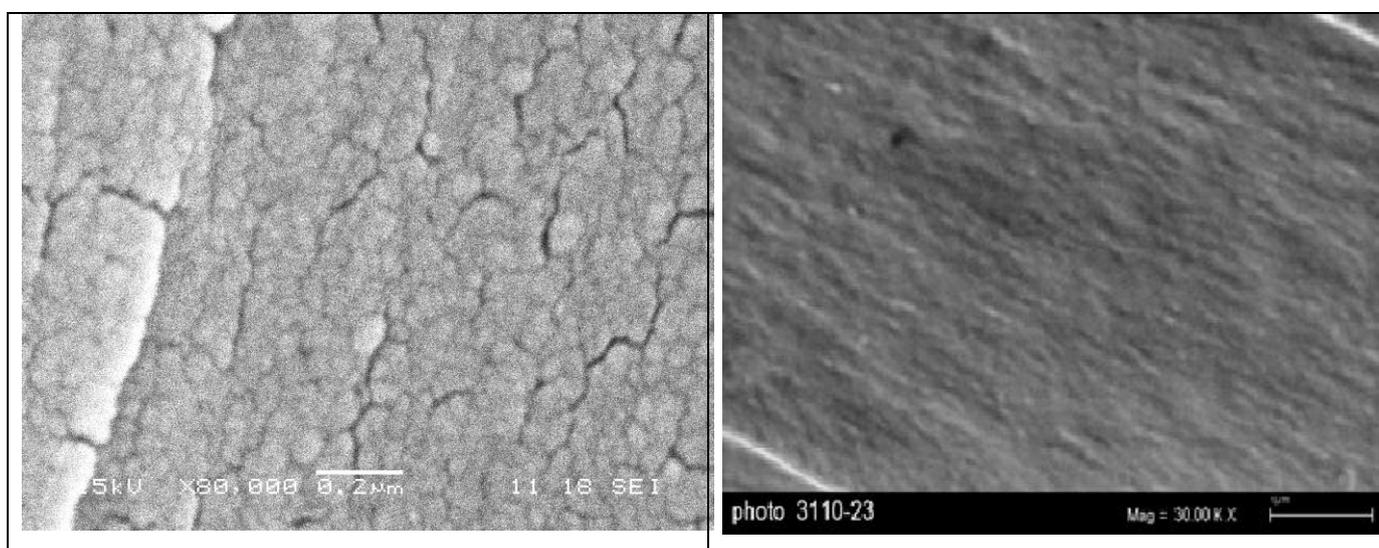


Рисунок 5 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности скола отвержденного связующего ТЭИС-53

В главе **«Физико-химические и физико-механические процессы в технологии формирования структуры и свойств ПКМ»** была проведена оценка смачивающей способности эпоксибисмалеимидным связующим поверхности моноволокон нитей стеклоткани Т-10-14, разработаны режимы формования эпоксибисмалеимидных стеклокомпозитов безавтоклавными методами и описано сравнение свойств полученных по различным технологиям формования ПКМ.

На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 были изготовлены стеклопластики по трем следующим технологиям формования – вакуумной, дифференциальной вакуумной и пропитке под давлением.

Вакуумное формование является самым простым и распространенным

неавтоклавным методом формования. Усовершенствованной технологией вакуумного формования является формование в двойном вакуумном пакете (Double Vacuum Bag (DVB) / Double Vacuum Debulking (DVD)). Его можно назвать дифференциальным вакуумным формованием, так как он позволяет управлять давлением, подаваемым на заготовку на первом этапе формования.

Наибольшее распространение среди «прямых» технологий формования ПКМ нашла пропитка под давлением и ее разновидности. Плюсами данной технологии являются:

- отсутствие вспомогательных материалов;
- высокое качество поверхности изготавливаемых изделий;
- отсутствие необходимости хранения полуфабрикатов или препрега.

Первым этапом изготовления ПКМ по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования является изготовление препрега на основе разработанного связующего ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14.

С учетом реологических характеристик препрега (рисунки 6-7) были подобраны оптимальные режимы формования образцов.

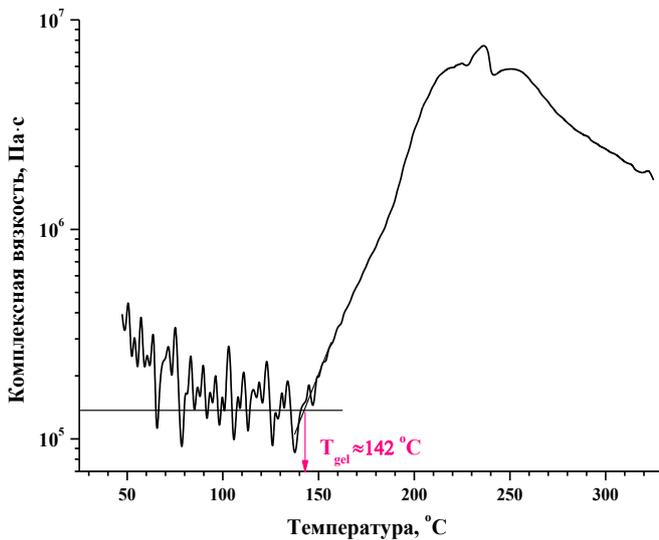


Рисунок 6 – Температурная зависимость комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14

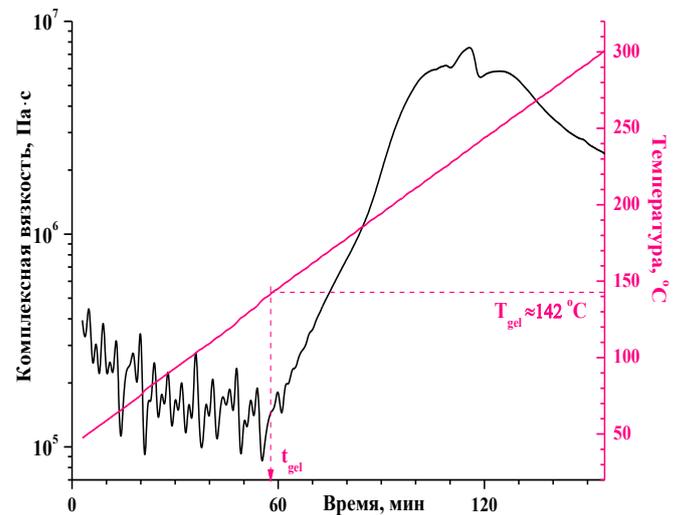


Рисунок 7 - Зависимость комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от времени проведения процесса

Выбранные режимы вакуумного и дифференциального вакуумного формования приведены в таблице 4. Каждый из режимов состоял из двух

изотермических выдержек и дополнительной термообработки. Выход на температуры выдержки проводился со скоростью 2 °С/мин.

Таблица 4 – Выбор режима формования ПКМ

Технологическая ступень	Вакуумное формование	Дифференциальное вакуумное формование
Вакуумирование при комнатной температуре, мин	40	40
Внешний вакуум, кгс/см ²	-	-0,8
Внутренний вакуум, кгс/см ²	-1,0	-1,0
Первая выдержка, °С	120	120
Длительность первой выдержки, мин	35	35
Вторая выдержка, °С	170	170
Длительность второй выдержки, мин	240	240
Дополнительная термообработка	200 °С в течение 2 ч	

Режим формования образцов по технологии пропитки под давлением состоял из одного линейного нагрева, изотермической выдержки при 170 °С в течение 4 ч и последующего доотверждения стеклопластика при 200 °С в течение 2 ч.

Для изготовленных образцов стеклопластика были определены компонентный состав (таблица 5) и прочностные характеристики (рисунки 9, 10). Значения пористости для всех образцов ниже предъявляемых требований к конструкционным ПКМ (не более 1 %).

Таблица 5 – Компонентный состав изготовленных по разным технологиям формования ПКМ

Технология формования	Плотность, г/см ³	Объемная доля волокна, %	Пористость, %
Вакуумная	1,903	48,3	0,4
Дифференциальная вакуумная	1,929	50,2	0,3
Пропитка под давлением	1,872	45,2	0,3

С целью определения уровня свойств изготовленных ПКМ был проведен анализ их прочностных характеристик с зарубежными аналогами (рисунки 8 и 9).

В качестве аналогов были выбраны:

- изготовленный методом вакуумного формования стеклопластик на основе бисмалеимидного связующего Hexcel F650 (компания Hexcel (США));
- изготовленный методом автоклавного формования стеклопластик на основе эпоксидного связующего Cysom 950-1 (компания Cytec (США)).

Как видно из рисунков, значения прочностных свойств разработанных ПКМ сравнимы со свойствами зарубежных аналогов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования эпоксибисмалеимидного связующего ТЭИС-53 при получении композиционных материалов конструкционного назначения по всем опробованным технологиям.

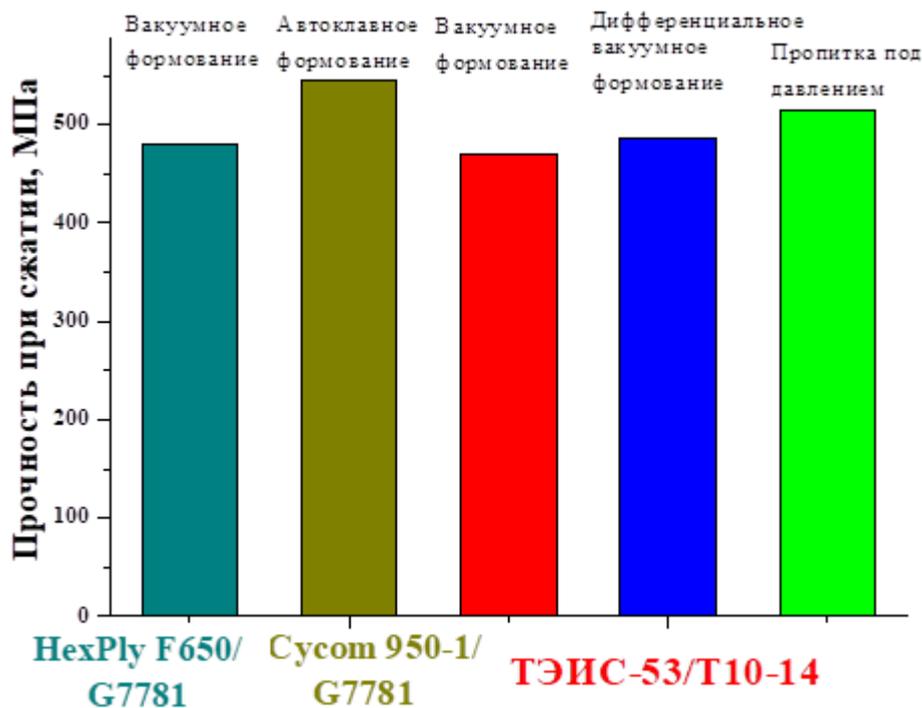


Рисунок 8 – Прочность при сжатии различных стеклопластиков

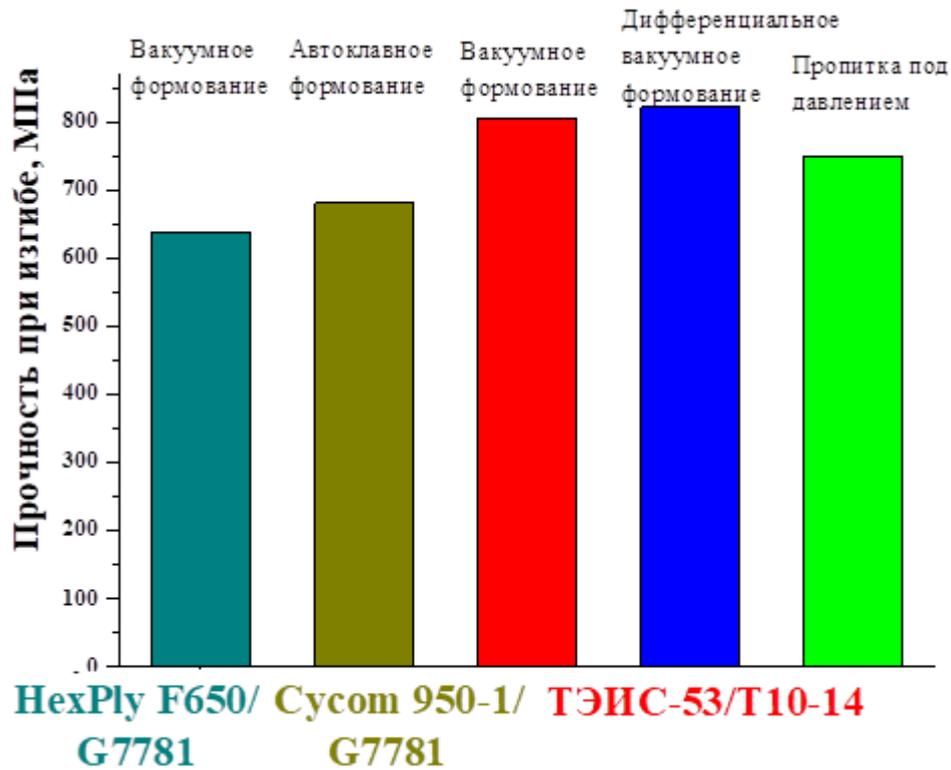


Рисунок 9 – Прочность при изгибе различных стеклопластиков

Теплостойкость изготовленных стеклопластиков подтверждалась сохранением их прочностных свойств при повышенных температурах (рисунки 10 и 11). Значения прочности при сдвиге и изгибе при температурах 180 °С и 200 °С сохранились на уровне не менее 75 % от исходного для всех изготовленных образцов.

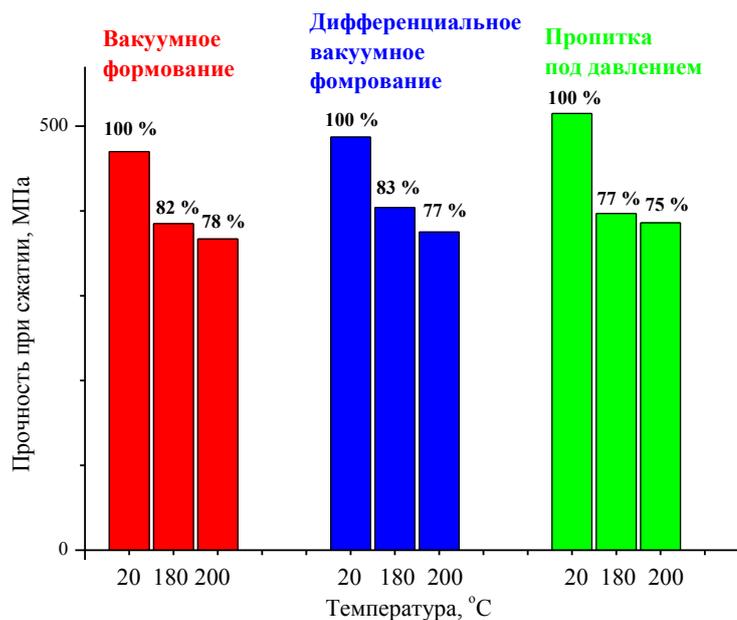


Рисунок 10 – Прочность при сжатии различных стеклопластиков

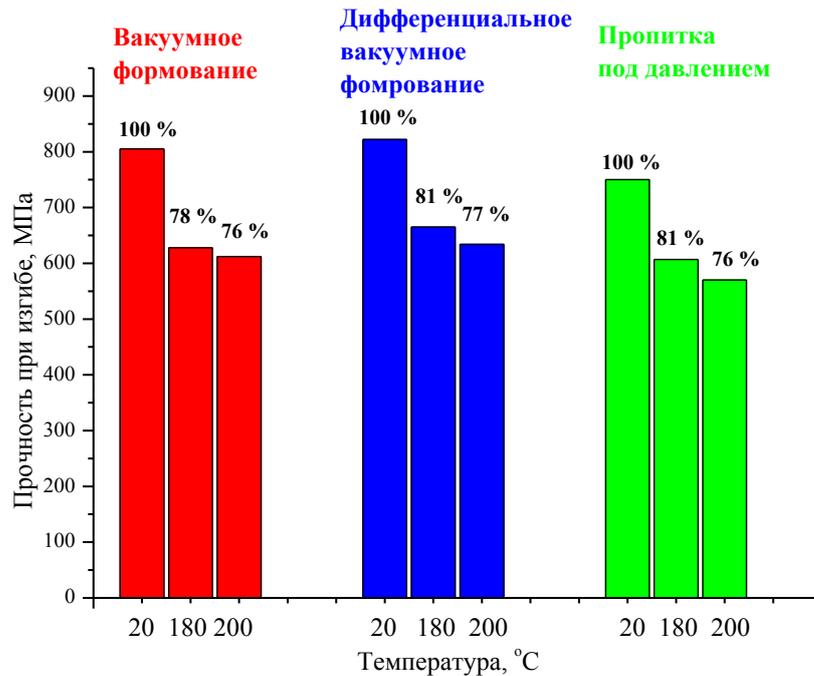


Рисунок 11 – Прочность при изгибе различных стеклопластиков

В главе «**Практическая реализация результатов работы**» описывается применение стеклопластика на основе разработанного связующего.

Основная область применения ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 - композитные оснастки для изделий из стекло- и углепластиков с повышенным ресурсом эксплуатации.

На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 методом вакуумного формования была изготовлена оснастка, которая может быть использована для формования и склейки трёхслойных сотовых конструкций сложной кривизны, используемых в авиастроении, судостроении, машиностроении, изделиях радиотехнического назначения (РЛС) (рисунок 12).



Рисунок 12 – Оснастка двойной кривизны

Применение разработанного материала для изготовления оснастки позволяет увеличить её ресурс, герметичность, уменьшить количество ремонтов формообразующей поверхности.

Изготовленная из разработанного материала формообразующая оснастка представляет собой трехслойную конструкцию сложной кривизны, которая характеризуется повышенной жесткостью, что позволяет исключить необходимость использования ребер жесткости.

На рисунке 13 схематично представлена изготовленная оснастка, которая включает внутреннюю обшивку 1, представляющую собой формующую поверхность, внешнюю обшивку 2, сотовую панель 3.

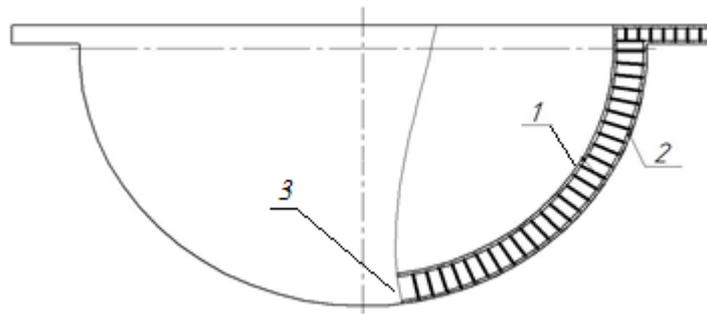


Рисунок 13 – Схема изготовленной оснастки

В качестве сотового заполнителя использовался стеклосотопласт ССП-1-8Э. К внешней обшивке оснастки требования, как правило, значительно ниже, в связи с чем в настоящем изделии ее изготавливали из препрега на основе более дешевого эпоксифенольного связующего ЭНФБ ТУ 1-596-36-2005 и ткани конструкционного назначения Т-10-14.

Заключение:

1. Разработано и комплексно исследовано расплавное терморезистивное эпоксибисмалеимидное связующее с рабочей температурой 200 °С. По результатам проведенных предварительных испытаний связующего в соответствии с разработанной программой ПМ ТЭИС выпущен комплект технологических документов с литерой «О» (ТИ 596.25000.1478 Связующее ТЭИС-53. Технологическая инструкция. Изготовление, ТУ 1-596-512-2013 Связующее эпоксиимидное ТЭИС-53). Показано, что материал обладает повышенной трещиностойкостью ($K_{IC}=2,2$ МПа), его состав защищен патентом на изобретение № 2587169 «Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения».

2. Экспериментально доказано отсутствие химического взаимодействия эпоксидных олигомеров в составе связующего с бисмалеимидной компонентой. Подтверждено образование системы взаимопроникающих сеток в отвержденном связующем.

3. Исследованы процессы смачивания разработанным связующим поверхности моноволокон нитей стеклянной конструкционной ткани Т-10-14, а также деформационные свойства ткани. Выбраны параметры пропитки наполнителя в процессе формования стеклокомпозитов.

4. На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 изготовлены ПКМ по трем технологиям безавтоклавного формования. Методы изготовления оформлены технологическими инструкциями: вакуумное формование (ТИ 596.25000.1499 Образцы стеклопластика на основе связующего ТЭИС-53. Технологическая инструкция. Изготовление), дифференциальное вакуумное формование (ТИ 596.25000.1519 Образцы стеклопластика. Технологическая инструкция. Изготовление методом дифференциального вакуумного формования), пропитка под давлением (ТИ 596.25000.1554 Образцы стеклопластика. Технологическая инструкция. Изготовление методом пропитки под давлением). Исследованы физико-механические свойства изготовленных стеклокомпозитов. Показано, что разработанные технологии получения ПКМ позволяют получать композиционные

материалы с пониженной пористостью (не выше 0,5 %), сравнимыми с зарубежными аналогами прочностными характеристиками, работоспособными при температуре до 200 °С.

5. Изготовлена и опробована трехслойная оснастка с применением сотового заполнителя и стеклокомпозита на основе разработанного связующего в качестве внутренней формообразующей поверхности. На изготовленную оснастку получен патент № 2720312 «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов». Оснастка внедрена в производство изделия конструкции радиопрозрачного укрытия мобильной радиолокационной станции.

Список основных трудов по теме диссертации:**Перечень ВАК:**

1. **Мосиук В.Н.**, Иванова С.М., Бойко Л.И., Бухаров С.В. Исследования по подтверждению образования взаимопроникающих сеток в эпоксибисмалеимидном связующем ТЭИС-53 // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). С. 77-84. DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-77-84.

2. Мухаметов Р.Р., **Мосиук В.Н.**, Шошева А.Л., Бухаров С.В. Эпоксибисмалеимидные композиции: особенности и преимущества // *Труды ВИАМ*. 2023. № 8 (126) С. 64-73. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-64-73.

3. **Мосиук В.Н.**, Томчани О.В. Оценка свойств стеклопластиков на основе эпоксибисмалеимидного связующего, полученных по различным неавтоклавным технологиям формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 47-52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-47-52.

4. **Мосиук В.Н.**, Ворвуть С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4. С. 37-41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.

Патенты:

1. Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2720312 РФ // А.А. Баранов, **В.Н. Мосиук**, Ю.Г. Мурашкин, А.М. Крюков, В.С. Волков; заявл. 10.07.2019; опубл. 28.04.2020.

2. Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения: пат. 2587169 РФ // С.А. Долматов, **В.Н. Мосиук**, М.А. Сидоренко, О.В. Томчани, С.В. Ворвуть; заявл. 15.12.2014; опубл. 20.06.2016.

Другие публикации:

1. **Mosiyuk V.**, Bukharov S. and Baranov A. Manufacture of Molding Tooling Based on Teis-53 Heat-Resistant Resin // *Key Engineering Materials (Materials Science Forum)*. Trans Tech Publication Ltd, Switzerland. 2022. ISSN: 1662-9795. Vol. 910. Pp. 351-356. DOI: 10.4028/p-st7n2q.

Отпечатан экз.

Исп. Мосиук В.Н.

Печ. Мосиук В.Н.

Автореферат Мосиук В.Н.

«Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования»

Подписано в печать

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

Отпечатано в типографии