

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Веверис Алнис Александрович

Структура и свойства термопластичного углепластика с дисперсно-упрочнённой
полиэфирсульфон-полиэфиримидной матрицей

2.6.17 – «Материаловедение»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н. профессор Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	12
1.1. Реактопластичные и термопластичные полимерные композиционные материалы	12
1.1.1. Препреги и тоупреги с однонаправленным армированием.....	14
1.1.2. Филаменты с непрерывным армированием	16
1.2. Термопласты как связующие углепластиков.....	18
1.2.1. Полиэфирэфиркетон как матрица термопластичных углепластиков.....	19
1.2.2. Полиэфирсульфон как матрица термопластичных углепластиков	23
1.2.3. Полиэфиримид как матрица термопластичных углепластиков.....	30
1.3. Упрочнение полимерной матрицы ТПКМ.....	33
1.3.1. Пластификация полимерной матрицы	34
1.3.2. Дисперсное упрочнение полимерной матрицы. Полимерные смеси.....	36
1.3.3. Известные дисперсно-упрочненные полимерные матрицы ПКМ.....	40
1.3.4. Смеси ПЭСФ-ПЭИ	40
1.3.5. Процессы смешения полимеров.....	44
1.4. Технологии получения термопластичных препрегов	46
1.4.1. Жидкофазные технологии	46
1.4.2. Твердофазные технологии.....	50
1.4.3. Теоретическое описание пропитки волокон суспензией полимера. Модель Водермайера..	53
1.5. Процессы получения ТПКМ из термопластичных препрегов.....	62
1.5.1. Прессование	62
1.5.2. Автоматизированная выкладка	64
1.6. Уточнение плана работ	66
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	68
2.1. Материалы.....	68
2.1.1. Армирующий наполнитель.....	68
2.1.2. Полимеры матрицы	69
2.2. Методы получения образцов.....	70
2.2.1. Получение полимерных пленок	70
2.2.2. Получение образцов микрокомпозитов	71
2.2.3. Растворное получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов	72

2.2.1. Суспензионное получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов	73
2.2.2. Получение консолидированных пластин.....	74
2.3. Методы исследования образцов.....	75
2.3.1. Исследование структуры полимерных пленок и ПКМ.....	75
2.3.2. Определение показателя текучести расплава полимеров.....	75
2.3.3. Определение температуры стеклования смесей полимеров	76
2.3.4. Определение межфазной адгезионной прочности образцов.....	77
2.3.5. Определение линейной плотности образцов	81
2.3.6. Определение объемной плотности материалов.....	81
2.3.7. Определение диаметра элементарной нити	82
2.3.8. Испытания на растяжение	83
2.3.9. Испытания на трехточечный изгиб.....	86
2.3.10. Испытания на межслойный сдвиг.....	87
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД.....	89
3.1. Характеризация структуры и физических свойств бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид	89
3.1.1. Макроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ.....	89
3.1.2. Микроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ.....	92
3.1.3. Температуры стеклования ПЭСФ, ПЭИ и их смесей	96
3.1.4. Текучесть расплава ПЭСФ, ПЭИ и их смесей.....	98
3.1.5. Влаго- и водопоглощение ПЭСФ, ПЭИ и их смесей	102
3.1.6. Объемные плотности ПЭСФ, ПЭИ и их смесей.....	102
3.2. Экспериментальное определение точки растворения в смеси полиэфирсульфон-полиэфиримид	103
3.3. Определение межфазной адгезионной прочности между УВ и смесями ПЭСФ-ПЭИ... ..	106
3.4. Итоги по главе 3	109
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПО РАСТВОРНОМУ МЕТОДУ, ИХ МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА	110
4.1. Получение округлых стержней (филаментов), характеризация их микроструктуры и физических свойств.....	110
4.1.1. Определение оптимальных параметров получения филаментов с однокомпонентной матрицей из полиариленов.....	111
4.1.2. Получение и характеризация филаментов с матрицей на основе смесей полиариленов	121

4.2. Получение препрегов по растворному процессу, характеристика их микроструктуры и физических свойств.....	122
4.2.1. Получение препрегов по растворному процессу	123
4.2.2. Микроструктура препрегов, полученных по растворному процессу.....	126
4.3. Консолидация и характеристика термопластичных углепластиков из филаментов и препрегов, полученных по растворному процессу	128
4.3.1. Объемные углепластики из филаментов.....	128
4.3.2. Объемные углепластики из однонаправленных и тканых препрегов	129
4.4. Итоги по главе 4	132
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПРОПИТКОЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ.....	
5.1. Модернизация оборудования и технологического процесса получения филаментов для получения термопластичных препрегов по суспензионному методу.....	133
5.2. Исследование порошков полимеров и их водных суспензий	134
5.2.1. Исследование исходных порошков	134
5.2.2. Исследование стабильности суспензий с различными ПАВ	136
5.2.3. Исследование стабильности суспензий с пеногасителем.....	137
5.2.4. Исследование стабильности суспензий со стабилизаторами.....	138
5.3. Разработка режимов пропитки волокон водными суспензиями ПЭЭК и ПЭИ	139
5.3.1. Уточнения к модели пропитки Водермайера	140
5.3.2. Пропитка единичного жгута водными суспензиями ПЭЭК и ПЭИ.....	142
5.3.3. Эксперимент по осуществлению стабильного по длине образца процесса пропитки углеродного жгута водными суспензиями ПЭЭК и ПЭИ	146
5.4. Получение суспензионных препрегов, характеристика их микроструктуры и физических свойств	151
5.5. Итоги по главе 5	157
ГЛАВА 6. ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ.....	
6.1. Подбор оптимального режима консолидации образцов сравнения на основе полиэфирэфиркетона и проведение испытаний для определения их уровня физико-механических характеристик	159
6.1.1. Подбор режима консолидации	160
6.1.2. Дефектоскопия образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ	162
6.1.3. Физико-механические характеристики образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ	163

6.2. Консолидация термопластичных ламинатов и характеристика их структуры на макро- и микроуровнях	165
6.3. Проведение физико-механических испытаний образцов термопластичных углепластиков	167
6.4. Итоги по главе 6	172
ГЛАВА 7. ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕНННО-АРМИРОВАННЫХ ФИЛАМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПО РАСТВОРНОМУ И СУСПЕНЗИОННОМУ МЕТОДАМ	174
7.1. Требования, предъявляемые к непрерывно-армированным филаментам	174
7.2. Получение филаментов по растворному методу и их характеристика.....	174
7.2.1. Отработка процесса получения филаментов по растворному методу	174
7.2.2. Получение и характеристика филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ по растворному методу	182
7.3. Получение филаментов по суспензионному методу и их характеристика.....	184
7.3.1. Отработка процесса получения филаментов по суспензионному методу	186
7.3.2. Получение филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ по суспензионному методу	188
7.3.3. Характеристика филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ, полученных по суспензионному методу	190
7.4. Итоги по главе 7	192
ВЫВОДЫ К РАБОТЕ	194
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	195
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	200
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) Акт об использовании результатов.....	216

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Активное внедрение в промышленность термопластичных полимерных композиционных материалов (ТПКМ) конструкционного назначения, в особенности, термопластичных углепластиков, армированных углеродными волокнами (УВ), обосновано интересом к ним в первую очередь авиационной отрасли, как к материалам, обладающим высокими упруго-прочностными характеристиками при повышенной технологичности относительно термореактивных аналогов, достигаемой за счёт использования передовых производственных технологий – штамповки, вакуумного формования, автоматизированной выкладки, намотки и 3D-печати.

Среди ТПКМ особенно выделяют материалы на основе полиариленов, в первую очередь - полиэфирэфиркетона (ПЭЭК). Его популярность оправдана высокими механическими и теплофизическими характеристиками при исключительной химической стойкости, но при этом ПЭЭК дефицитен, сложен в переработке и дорог в производстве. Последнее создаёт перспективы замены ПЭЭК в применениях, не подразумевающих длительного контакта с агрессивными средами, альтернативными полиариленами, например, полиэфирсульфоном (ПЭСФ) или полиэфиримидом (ПЭИ). Оба этих полимера негорючи, дешевле ПЭЭК, и потому популярны в создании элементов технических коммуникаций воздушного и наземного транспорта.

Сниженные относительно ПЭЭК механические характеристики ПЭСФ и ПЭИ могут быть улучшены за счёт образования их смесей, в которых наблюдается синергетическое взаимодействие компонентов. Получение ПКМ с улучшенными характеристиками за счёт использования матрицы на основе смесей полимеров широко применяется для термореактивных ПКМ, но крайне ограничено в области термопластичных ПКМ. К тому же смеси высокотемпературных термопластов исследованы слабо, что не позволяет производить их подбор по табличным данным.

Растворимость ПЭСФ и ПЭИ в ряде растворителей допускает использование растворных методов как в получении смесей, так и полуфабрикатов ТПКМ, что упрощает проведение лабораторных исследований, но усложняет масштабирование разработанных процессов за счёт влияния остаточного растворителя на свойства материала и высоких требований к обеспечению безопасности. Для масштабирования оправдан переход к суспензионным методам, не связанных с растворителями и, несмотря на отсутствие работ по получению ТПКМ на основе смесей

полимеров, обеспечивающих получение полуфабрикатов ТПКМ с такой матрицей в один этап, без дополнительных переделов смешения полимеров.

Находящаяся на стадии активного роста отрасль ТПКМ в России нуждается в высокотемпературных материалах, не требующих применения дефицитного и дорогостоящего ПЭЭК, локализованное производство которого неспособно удовлетворить потребности рынка. Также в отрасли существует запрос на получение полуфабрикатов ТПКМ в новых формах, более пригодных для высокопроизводительных технологий формования. Всё это обосновывает перспективность создания новых ТПКМ за счет внедрения смесей высокотемпературных термопластов в качестве матричного материала. Разработка углепластиков на основе сплавов ПЭСФ-ПЭИ в данном случае перспективна с точки зрения применения передовых методов производства ТПКМ для получения материала с дисперсно-упрочнённой матрицей и высоким уровнем упруго-прочностных характеристик без задействования дорогостоящих и опасных реактивов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Разработать новый термопластичный композиционный материал на основе углеродных волокон и полимерных матриц системы полиэфирсульфон-полиэфиримид, включая методы его получения, для достижения повышенных упруго-прочностных характеристик по сравнению с аналогами на основе однофазной матрицы.

ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ПОСТАВЛЕННОЙ ЦЕЛИ НЕОБХОДИМО БЫЛО РЕШИТЬ СЛЕДУЮЩИЕ ЗАДАЧИ

1. Определить характер микроструктуры смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид и концентрационные интервалы содержания компонентов, необходимые для получения стабильной во времени мелкодисперсной микроструктуры.
2. Разработать методы получения препрегов и филаментов на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой волоконных лент растворами полимеров и их водными суспензиями.
3. Провести сравнительный анализ микроструктуры и характеристик материалов в форме препрегов и филаментов, полученных по растворному и суспензионному методам, а также углепластиков на их основе, для определения влияния процесса получения на технологичность и свойства материалов.

4. Определить влияние компонентного состава системы полиэфирсульфон-полиэфиримид на уровень физико-механических характеристик углепластиков, чтобы установить оптимальный с точки зрения свойств компонентный состав матрицы композиционного материала.

5. Решить задачу достижения следующего уровня свойств слоистого углепластика, чтобы считать его конструкционным:

– Модуль упругости при растяжении вдоль направления армирования не менее 100 ГПа.

– Предел прочности при растяжении вдоль направления армирования не менее 1000 МПа.

– Модуль упругости при изгибе вдоль направления армирования не менее 80 ГПа.

– Предел прочности при изгибе вдоль направления армирования не менее 800 МПа.

– Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге не менее 60 МПа.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА ИССЛЕДОВАНИЯ:

1. Экспериментально определена микроструктура пленок бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид и её зависимость от компонентного состава смеси, определены концентрационные интервалы существования дисперсной микроструктуры при получении смесей осаждением из раствора.

2. Достигнут оптимальный размер частиц дисперсной фазы для смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид не превышающий 10 мкм, который обеспечивает эффект дисперсного упрочнения в матрицах полимерных композиционных материалов.

3. Предложенный метод определения точки помутнения смесей полимеров регистрацией проходящего инфракрасного излучения при переменной температуре позволяет зарегистрировать, в том числе, сдвиг полосы пропускания излучения для смеси по мере нагрева.

4. Показана возможность получения термопластичных препрегов на основе смесей полимеров по методу пропитки волоконной ленты водной суспензией порошков полимеров, ранее использованному только для получения препрегов с однофазной матрицей.

5. Модель Водермайера впервые применена для описания процесса пропитки волоконных лент водными суспензиями крупнодисперсных порошков, определены корректировки для учёта реального гранулометрического состава порошка.

6. Впервые получены массивные образцы термопластичных композиционных материалов на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид, использование матрицы с

дисперсной микроструктурой привело к получению материала с возросшей на 30 % прочностью при межслойном сдвиге при сопоставимом по отношению к материалам с однофазной матрицей уровне других физико-механических характеристик;

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ:

1. Определено, что для смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид процессы перехода смесей в однофазное состояние происходят при температурах ниже температур переработки чистых полимеров. Следовательно, смеси могут перерабатываться в изделия без необходимости разработки специальных режимов переработки.

2. Определены концентрационные интервалы содержания полиэфиримида менее 10 % и свыше 90 %, в которых смеси полиэфиримид-полиэфирсульфон обладают стабильной во времени мелкодисперсной микроструктурой, сохраняющейся с аналогичной или меньшей дисперсностью в массивных образцах углепластиков и обеспечивающей эффекты дисперсного упрочнения полимерной матрицы.

3. Для углепластиков на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид достигнута адгезионная прочность свыше 90 МПа, не уступающая конкурентным материалам на основе других полиариленов и реактопластичных эпоксидных связующих.

4. Разработан метод получения препрегов и филаментов на основе бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой углеродных волокон раствором полимеров. Показано, что критическое ограничение для получения массивных образцов из таких препрегов заключается во вскипании остаточного растворителя.

5. Разработан метод получения препрегов и филаментов на основе бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой углеродных волокон водной суспензией полимеров. Показано, что ограничение метода состоит в низкой сплошности препрегов, полученных с использованием крупнодисперсных порошков полимеров.

6. Разработан состав конструкционного углепластика на основе смеси высокотемпературных полиариленов, позволяющий достичь повышенного уровня упруго-прочностных характеристик, материал может производиться как в форме однонаправленных препрегов, так и композиционных филаментов;

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Использование двухкомпонентных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид с дисперсной микроструктурой в качестве матрицы термопластичных углепластиков позволяет достичь повышенных физико-механических характеристик за счёт улучшения адгезионного взаимодействия на границе матрица-наполнитель.

2. Создание композиционных материалов на основе системы полиэфирсульфон-полиэфиримид по растворному методу приводит к получению препрегов и филаментов с высокой сплошностью поперечного сечения. Ограничения метода состоят в неравномерном распределении волокон по площади сечения, слабом межфазном взаимодействии и вскипании остаточного растворителя в ходе консолидации.

3. Получение новых композиционных материалов на основе углеродных волокон и смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид по суспензионному методу позволяет создавать материалы напрямую из смесей порошков исходных полимеров с уровнем свойств, сопоставимым с аналогами на основе однофазной матрицы, при повышенной сдвиговой прочности.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Материалы данной работы диссертации были доложены на 5 конференциях, из которых 3 являются международными и 2 евразийскими.

ПУБЛИКАЦИИ

По материалам диссертационного исследования опубликованы 7 научных статей в рецензируемых журналах, из них 5 входящих в перечень ВАК рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и 2, входящих в библиографические базы данных цитирования WoS/Scopus.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ:

Достоверность основных результатов, положений и выводов диссертации подтверждена использованием в процессе выполнения работы современных апробированных методов

исследования полимерной термопластичной матрицы на основе компаунда полиэфирсульфон-полиэфиримид, армирующих углеродных волокон, микроструктуры и физико-механических характеристик полученных пропитанных термопластом волоконных структур и объёмных образцов термопластичных углепластиков – сканирующей электронной микроскопии, микроскопии видимого света, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, а также стандартизованными методами испытания физических и физико-механических характеристик массивных образцов волокнистых композиционных материалов.

О достоверности основных результатов работы также свидетельствует повторяемость результатов экспериментов, высокая оценка представленных данных на профильных конференциях. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие заимствований с помощью платформы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, изготовлении и подготовке образцов, проведении исследований их микроструктуры и свойств, а также в обработке и систематизации полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение научных результатов и формулировка выдвигаемых на защиту положений проведены совместно с научным руководителем.

Характеристики образцов препрегов и ТПКМ системы ПЭЭК-УВ являются результатом, полученным совместно с коллективом Композитного дивизиона ГК «Росатом».

Предложенный в работе метод спектроскопии пропускаемого образцом света видимого и инфракрасного диапазонов при сканировании по температуре, является результатом, полученным совместно с коллективом ФГУП «НИИ ПМТ».

СТРУКТУРА И ОБЪЁМ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов и списка используемых источников. Работа изложена на 217 страницах, содержит 135 рисунков, 50 таблиц и 47 формул. Список используемых источников включает 213 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1. Реактопластичные и термопластичные полимерные композиционные материалы

Композиционные материалы (композиты) – класс материалов, отличающихся возможностью к значительному управлению итоговым уровнем свойств в ходе их проектирования, производства и получения изделий. В наиболее общем смысле композиты определяют как гетерофазные материалы без взаимной растворимости фаз, в которых в непрерывной фазе матрицы распределена фаза наполнителя [1].

Будучи широким классом материалов, традиционно под композитами подразумеваются полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых непрерывная матрица из полимера, называемого связующим, наполнена дисперсными частицами или армирована волокнами [2]. При массовости наполненных дисперсными частицами или дискретными (рублеными, молотыми) волокнами ПКМ, они не показывают значительного прироста упруго-прочностных характеристик относительно таковых для исходного полимера матрицы и потому рассматриваются научно-техническим сообществом как модифицированные пластмассы [3].

Значительный прирост уровня прочностных свойств для ПКМ достижим только при использовании армирования из непрерывных или штапельных волокон различной природы, объединенных в волоконные структуры (однонаправленные ленты, тканые и вязаные полотна, плетёные рукава) [2]. Такие материалы нашли широкое применение в высоко ответственных отраслях – преимущественно в аэрокосмическом, авиационном, транспортном и специальном машиностроении [4]. Высокие удельные прочностные характеристики, обеспечиваемые анизотропией свойств в волокнах, позволяют создавать высоконагруженные тонкостенные изделия с минимальной массой, что привело к замене ряда цельнометаллических изделий на составные или полностью композитные, как, например, газовые баллоны [5], криогенные баки и емкости высокого давления [6].

Управление свойствами создаваемого ПКМ в первую очередь зависит от выбора армирующих волокон, которые разделяются на минеральные (стеклянные, углеродные, металлические и т. д.) и органические (полимерные), что также определяет специфику конечного применения создаваемого композита [2]. Так, ПКМ на основе органических волокон отличаются высокими динамическими прочностными характеристиками и во многом занимают нишу материалов специального назначения, и их свойства значительно отличаются от конструкционных материалов [7]. Среди минеральных армирующих наполнителей особо выделяют углеродные волокна (УВ), обладающие высокой прочностью при растяжении и

придающие ПКМ на их основе (углепластикам) жёсткость, недостижимую для стекло- и органопластиков [8].

Другим важным фактором, определяющим свойства ПКМ, является химическая природа используемого полимера. На данный момент наиболее широко распространены конструкционные углепластики с матрицей на основе реактопластичных смол, которые подвергаются необратимой химической сшивке с образованием единой трехмерной сетчатой структуры в ходе формования изделий [9]. Среди используемых реактопластичных связующих углепластиков преимущественно используют многокомпонентные системы с олигомерами эпоксидной природы или их аддуктами, такими как винилэфирные смолы [10].

При этом формование ПКМ с реактопластичной матрицей обладает низкой технологичностью – это длительный и энергозатратный процесс из-за необходимости поддержания скорости реакции сшивки для достижения требуемого уровня свойств [11], а вторичная переработка без экологически вредных процессов пиролиза или сольволиза невозможна. Последнее стало критически важной проблемой утилизации крупногабаритных изделий из ПКМ, включая лопасти ветрогенераторов [12], корпуса морских судов [13] или крыльев авиалайнеров [14].

Решение обоих вопросов переработки ПКМ, а именно интенсификации производственных процессов и возможности вторичной переработки без снижения уровня прочностных характеристик, стало возможно с появлением термопластичных ПКМ (ТПКМ), в которых для формирования матрицы применяются полимеры, обратимо переходящие между твердым и вязкотекучим состояниями (термопласты) [15].

Наиболее значимые причины внедрения ТПКМ включают [16]:

- возможность повышения производительности производств изделий из ПКМ за счёт внедрения сварки, горячей штамповки и прокатки, намотки и автоматизированной выкладки, гидро- и диафрагменного формования [17, 18] – многих подходов, отработанных на массовом производстве изделий из листового металла;
- использование сварки для создания изделий с полным соединением составных частей без поверхности раздела позволяет ускорить сертификацию по сравнению с клеевыми или механическими соединениями;
- способность матрицы к обратимому переходу между твердым и вязкотекучим состояниями позволяет вторичную переработку ТПКМ, а также восстановление потребительских свойств через повторное формование;
- повышенная ударная вязкость термопластов позволяет снизить чувствительность ПКМ к растрескиванию и ударным нагрузкам, а малый коэффициент трения – к абразивному износу;

- лучшая по сравнению с реактопластичными ПКМ стойкость к гидролизу и более стабильные свойства при повышенных температурах, в том числе, в насыщенном влагой состоянии;
- практическое отсутствие срока годности, возможность неограниченного по длительности хранения без использования холодильного оборудования.

Технологической особенностью термопластов является высокая вязкость их расплавов, что ограничивает способность к пропитке волоконных форм в ходе формирования конечного изделия без приложения давления [19]. Из-за этого ТПКМ преимущественно выпускаются в форме полуфабрикатов, представляющих собой предварительно совмещенные со связующим тканые полотна или однонаправленные ленты – препреги, из которых в дальнейшем формируют преформы для изготовления изделий различными методами [9]. Препреговая технология изначально была разработана для высоковязких многокомпонентных терморективных смол с повышенным уровнем характеристик, что частично уравнивает эти типы матриц в технической сложности переработки [2, 20].

1.1.1. Препреги и тоупреги с однонаправленным армированием

Препреги с однонаправленным (unidirectional, UD) армированием в форме пропитанных связующим нетканых безутковых лент (ленточные препреги) популярна как для реактопластичных, так и для термопластичных ПКМ, поскольку именно такая форма позволяет достичь наибольшего уровня реализации свойств волокна в направлении армирования из-за отсутствия перегибов волокон, свойственных тканым материалам [2]. Пример внешнего вида однонаправленного препрега приведен на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Различные формы термопластичных однонаправленных препрегов марки Tenax®-E TPUD (из источника [21])

Однонаправленные препреги перерабатывают в конечные продукты горячим прессованием и рядом высокопроизводительных процессов – намоткой, пультрузией и автоматизированной выкладкой [15], все упомянутые процессы более подробно рассмотрены в п. 1.5 настоящей работы.

Для термопластичных однонаправленных препрегов существует отдельный технологический процесс – ткачество из узких лент, позволяющее создание тканых препрегов полотняного переплетения, изделия из которых обладают упруго-прочностными характеристиками, сопоставимыми с аналогами на основе пропитанных термопластом сухих тканей [18, 22]. Плетеные из однонаправленных лент полотна известны как для термопластичных препрегов марки APC-2 (Syensqo) [22] на основе высокотемпературных полиариленов, так и для различных препрегов с низкотемпературной матрицей, известных под брендами TAFNEX™ (Mitsui Chemicals) [23], Neolaminate® и W8SVR® (Huesker) [24]. Пример такого полотна приведен на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Пример поверхности тканого препрега, полученного плетением из однонаправленных препрегов (из источника [23])

Терминология касательно узких лент различается – для описания материалов, полученные из единой нити-ровницы (жгута) рядом производителей [25] используется термин «тоупрег» (towpreg), от «tow» – нить-ровница (далее в работе – жгут) и «preg» (impregnated) – пропитанный. Данный термин используется для отделения единичных пропитанных жгутов от подвергнутого продольной резке однонаправленного препрега, но техническая разница между этими типами материалов незначительна и далее в тексте настоящей работы все подобные материалы обозначаются как «препреги».

1.1.2. Филаменты с непрерывным армированием

Отдельной и новой формой полуфабрикатов ПКМ являются композитные филаменты, предназначенные для получения изделий методами 3D-печати [26–28]. Это длинномерные стержни круглого сечения, полученные пропиткой одной армирующей ровинговой нити (жгута) термопластом в ходе процесса пультрузии реактопластом [29] или термопластом [30–32]. Для этих материалов также существует конфликт с общепринятой терминологией, так как под термином «филамент» одновременно в технологии химических волокон подразумевается элементарное волокно в составе комплексной нити [20], а в технологии 3D-печати им же описывается сырье в форме толстой монофиламентной нити из пластика [33]. Далее в тексте работы термин «филамент» относится только к композиционным филаментам в форме пультрузионных прутков, армированных по всей длине волоконным жгутом. Проприетарные филаменты компании Markforged были исследованы в ряде работ с получением изображений поперечного сечения, представленных на рисунке 1.3.

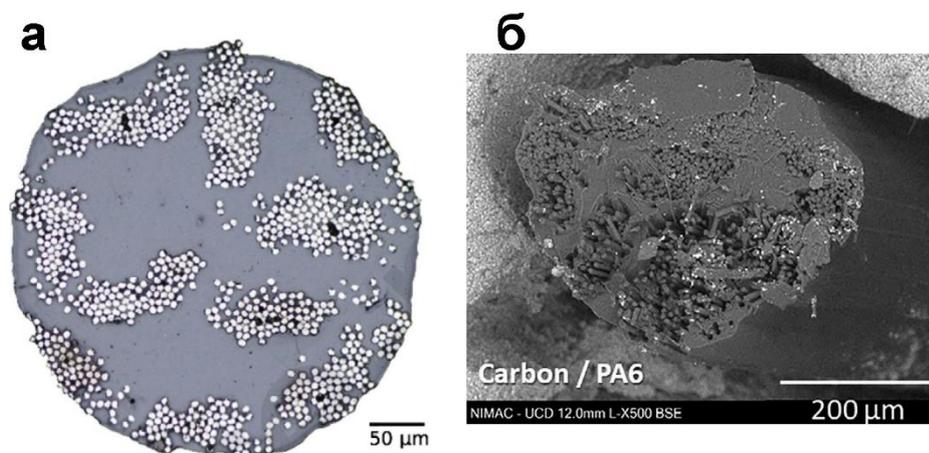


Рисунок 1.3 – Микрофотографии поперечного сечения углепластикового филамента компании Markforged, полученных методами оптической (а, из источника [27]) и сканирующей электронной (б, из источника [34]) микроскопии

Главным преимуществом композитного филамента относительно однонаправленного препрега является его округлость, что позволяет изменять направление выкладки ПКМ без разворота печатной головки, свойственной всему оборудованию по выкладке лент, включая системы для микроразмерной выкладки компании 9TLabs [35]. Пример печатного изделия, полученного с применением композитных филаментов приведен на рисунке 1.4.

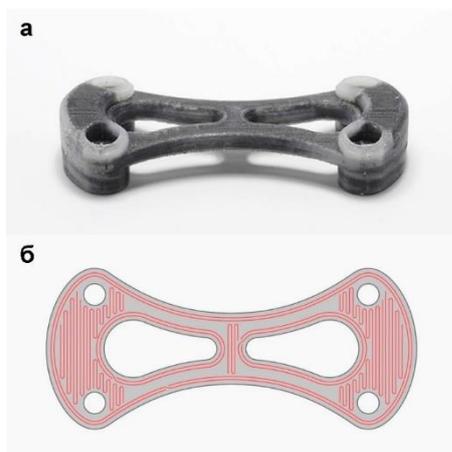


Рисунок 1.4 – Пример изделия с армированием композитными филаментами (а) и схема выкладки армирующего каркаса ПКМ этого изделия (б) (из источника [36])

Использование экструзионной печати композитным филаментом приводит к изделиям, подвергнутым консолидации *in situ*, что повторяет типовой АФР-процесс (Automated Fiber Placement, автоматизированная выкладка волокон) для узких лент термопластичных препрегов [37], но в меньшем масштабе. Отсутствие дополнительной консолидации изделий под давлением приводит к получению изделий в один этап и значительному сокращению времени цикла создания изделия ценой снижения упруго-прочностных характеристик материала и повышенной пористости.

Так как вышеупомянутые процессы печати в качестве матрицы используют размягчаемый эпоксид (процесс Anisoprint [29]) или низкотемпературные термопласты по типу полиамида-6 (процесс Markforged [27]), сфера реальных применений технологии состоит в прототипировании и штучном производстве бытовых изделий. Повышение физико-механических характеристик итоговых изделий в таком случае возможно при переходе к более прочным материалам матрицы, предпочтительно, обладающим аморфной структурой как более приспособленной к процессам печати и высокоскоростного формования [33].

Базовые требования к филаментам, получаемым пропиткой углеволоконных жгутов номиналом 3К включают в себя:

- диаметр $0,60 \pm 0,05$ мм;
- объемная доля волокна не более 60 %;
- пористость не более 10 %;
- округлость (соотношение полуосей) поперечного сечения не менее 0,9.

Далее мы рассмотрим основные типы термопластичных матриц, используемых при формировании ТПКМ, их преимущества и особенности развития технологий получения препрегов на их основе.

1.2. Термопласты как связующие углепластиков

По аналогии с реактопластичными смолами, термопласты подразделяются по сфере применения на материалы общего, инженерного и высокотемпературного (суперконструкционного) назначения [38]. В то время, как для полимеров общего и инженерного назначения при формировании ТПКМ основным армирующим материалом являются стеклянные волокна, что оправдано экономической эффективностью [3], в области армирования углеродными волокнами интерес научно-технического сообщества обращен к суперконструкционным (высокотемпературным) термопластам, применение которых приводит к созданию материалов, сопоставимых по уровню характеристик с термореактивными ПКМ на основе упрочнённых эпоксидных смол [4].

Повышенная стойкость к высоким температурам среди термопластов определяется наличием ароматических структур в молекулярной структуре [38, 39], что связывает ароматические жесткоцепные полимеры в общую группу полиариленов [40]. Полиарилены, применяемые в качестве матриц ТПКМ аэрокосмического и авиационного назначения, включают в себя полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфирсульфон (ПЭСФ), полиэфиримид (ПЭИ) и полифениленсульфид (ПФС [41–44]). Сравнительные характеристики материалов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-механические характеристики полиариленов, используемых для формирования матриц ТПКМ (на основе данных из источника [38])

Полимер	ПЭЭК	ПЭСФ	ПЭИ	ПФС
Структура*	К	А	А	К
Плотность, г/см ³	1,31	1,37	1,27	1,35
Температура стеклования, °С	143	228	217	85
Температура размягчения под нагрузкой 1,8 МПа (НДТ), °С	160	207	200	110
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,5	2,7	3,0	4,2
Ударная вязкость по Изоду, с надрезом, Дж/см	0,8	0,7	0,5	0,4
Средняя рыночная стоимость за 1 кг, долларов США	60-100 [45]	15-20 [46]	12-30 [47]	5-10 [48]

* К – полукристаллический полимер, А – аморфный полимер.

Полифениленсульфид, как полукристаллический материал, существенно отличающийся от других перечисленных термопластов по теплофизическим свойствам и обладающий температурой размягчения ниже 150° С, в дальнейшем в работе не рассматривается. Сравнивая между собой характеристики из таблицы 1.1, становится очевидно, что экономическая эффективность решений на основе ПЭЭК ниже, чем у аналогов на основе других полиариленов с сопоставимым уровнем физико-механических и теплофизических характеристик. Вкупе с наблюдениями об отсутствии первостепенной роли полимера матрицы в упруго-прочностных свойствах получаемого ПКМ [22], это свидетельствует о том, что популярность ПЭЭК в ТПКМ обеспечивается только высокой рабочей температурой и химической стойкостью. Таким образом, актуальной является задача создания альтернатив материалам на основе ПЭЭК, обладающих большей экономической эффективностью при сопоставимых эксплуатационных характеристиках.

В дальнейших параграфах в отдельности мы рассмотрим состояние производства углепластиков на основе вышеупомянутых термопластов, за исключением ПФС, что уже было оговорено ранее.

1.2.1. Полиэфирэфиркетон как матрица термопластичных углепластиков

Наибольшей популярностью в качестве матрицы термопластичных углепластиков среди полиариленов обладает полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), относящийся к классу полиарилэфиркетонов и получаемый поликонденсацией по реакции Фриделя-Крафтса [38, 49], синтез проходит в расплаве диметилдисульфона. Пример структурной формулы ПЭЭК приведен на рисунке 1.5.

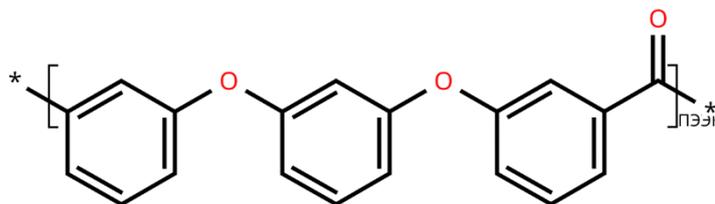


Рисунок 1.5 – Структурная формула ПЭЭК

Это полукристаллический полимер с равновесной степенью кристалличности около 38 % [50], что справедливо для чистого ПЭЭК, но в углепластике наблюдаются повышенные значения кристалличности из-за влияния углеродных волокон как центров кристаллизации [40]. Наличие кристаллической фазы определяет устойчивость ПЭЭК к агрессивным средам и большинству известных растворителей, за исключением расплавов бензофенона и дифенилсульфона [51]. По

той же причине полимер отличается стойкостью к термическому и радиационному старению [52], а также кратковременной термостойкостью до 250 °С [53].

Серийное производство ПЭЭК в России осуществляется Институтом Пластмасс им. Г. С. Петрова с 2018 г. [54], но в 2019-2024 гг. производство не было способно покрыть потребности в материале, что потребовало импортировать от 20 до 50 тонн этого полимера в год. Известно о работах по синтезу ПЭЭК, проводимых КБГУ им. Х. М. Бербекова [55], но находящихся на лабораторном этапе масштабирования. Таким образом, внутри РФ материал является дефицитным, что дополнительно снижает его доступность и создаёт риски для стабильного производства материалов и изделий на его основе.

Работы по получению углепластиков авиационного назначения на основе ПЭЭК известны с начала 1980-х годов [56], но в форме препрегов они появились только в 1984 г. [57] под маркой APC (Aromatic Polymer Composite, полиариленовый композит) производства Imperial Chemical Industries (ICI, ныне Syensqo), первооткрывателей самого полимера [58, 59]. Помимо ПЭЭК в качестве связующих в препрегах марки APC использовались и прочие полиарилены, поэтому материалы с матрицей из ПЭЭК были выделены как APC-2, включая материалы с армированием стеклянными и арамидными волокнами, в том числе тканей из них [18]. Весь спектр материалов линейки APC-2 представлен на рисунке 1.5.

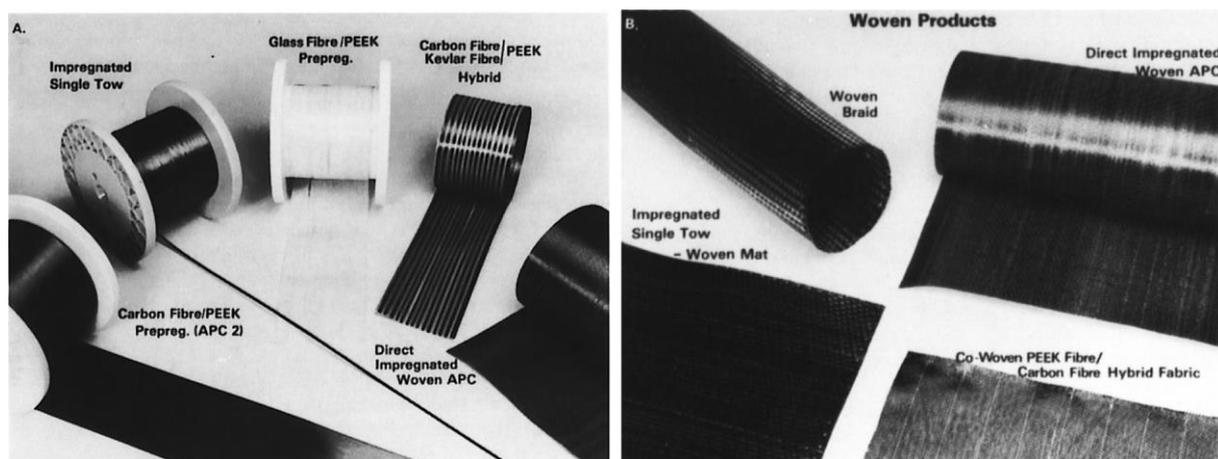


Рисунок 1.5 – Различные формы препрегов марки APC-2 (из источника [18])

Основной маркой армирующих волокон в препрегах APC-2 является HexTow® AS4-12K (производство Hexcel, США) из класса высокопрочных углеродных волокон со стандартным модулем упругости, известно также о существовании препрегов APC на основе среднемодульных волокон HexTow® IM7 для применения в аэрокосмической технике [60]. Характеристики материалов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Заявленные производителем характеристики ТПКМ на основе препрегов марки APC-2 (из источника [61])

Характеристика	Марка препрега	
	APC-2/AS4	APC-2/IM7
Поверхностная плотность армирующего наполнителя, г/м ²	145	145
Объемная доля армирующего наполнителя, %	60	60
Массовая доля связующего, %	34	32
Прочность при растяжении (0°), МПа	2070	2830
Модуль при растяжении (0°), ГПа	138	172
Прочность при сжатии (0°), МПа	1520	1310
Модуль при сжатии (0°), ГПа	131	152
Прочность при изгибе (0°), МПа	2000	2170
Модуль при изгибе (0°), ГПа	124	159
Прочность при растяжении (90°), МПа	86	60
Модуль при растяжении (90°), ГПа	10	10
Прочность при межслойном сдвиге, МПа	107,1 [60]	н/д
Трещиностойкость по моде 1, кДж/м ²	1,7	2,3
Трещиностойкость по моде 2, кДж/м ²	2,0	1,9

Материалы марки APC-2/AS4 были квалифицированы рядом производителей авиационной и аэрокосмической техники по внутренним стандартам, включая крупных производителей гражданской и военной авиации (Airbus, Dassault, Fokker, Collins) [62]. Помимо Syensqo, известно о производстве однонаправленных углеволоконных препрегов на основе ПЭЭК следующими компаниями:

- Toray Industries Inc., Япония (линейка Cetex® TC) [63];
- Teijin Corp., Япония (линейка Tenax® TPUD) [64];
- Evonik Industries, Германия (линейка VESTAPE®) [65];
- Suprem SA, Швейцария (линейка SUPREM™ T) [66];
- Barrday Inc., США (линейка TU) [37].

В России работы по созданию препрегов на основе ПЭЭК с однонаправленным армированием углеродным волокном ведутся рядом научных групп при университетах, включая коллективы НИТУ МИСИС [67], СПбПУ [68], МГТУ им. Н.Э. Баумана [69] и ТулГУ [70], а также НИЦ КИ-Прометей [71], но данные разработки находятся на лабораторном уровне. Опытное производство препрегов ПЭЭК-УВ под маркой ВКУ-65 было организовано НИЦ КИ-ВИАМ в

2022 г. [72], но материалы на основе тканых структур, как и запущенные в 2020 г. в производство композитным дивизионом Госкорпорации Росатом материалы под маркой АСМ РЕЕК С285S [73], находятся вне фокуса данной работы.

Примеры существующих изделий из углепластиков на основе однонаправленных препрегов ПЭЭК-УВ включают демонстраторы горизонтального оперения и многофункциональные демонстраторы секции фюзеляжа производства GKN Fokker, а также панели пола кабины пилотов авиалайнера Airbus 400 производства Daher [16]. Обобщенная хроника внедрения ТПКМ в авиацию приведена на рисунке 1.6.

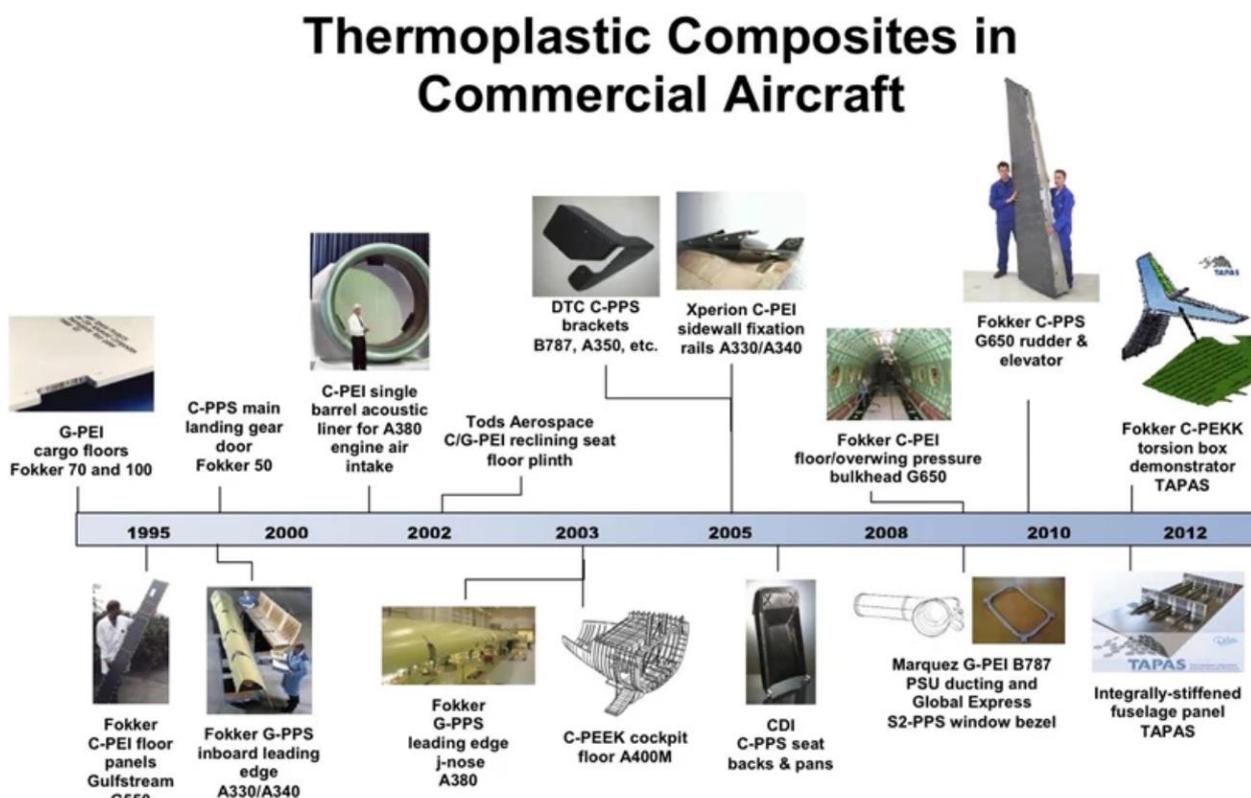


Рисунок 1.6 – Обобщенная хроника внедрения термопластичных композитов в авиационную технику (из источника [16])

Из приведенной выше хроники следует, что внедрение ТПКМ на основе ПЭЭК в гражданскую авиацию не является ключевым, и большинство примеров относится к ТПКМ на основе других суперконструкционных полимеров. Это связано с некоторыми ключевыми проблемами создания композиционных материалов с ПЭЭК в качестве связующего, среди которых можно выделить две основные:

- высокие температуры переработки с узким технологическим окном (380–420 °С), что приводит к исключительно высоким требованиям к оборудованию для возможности стабильной переработки материала;

– высокая рыночная стоимость, в разы превышающая таковую для других полиариленов, и низкая доступность материала в ряде стран, включая РФ.

Как следствие, в новых конструкциях ПЭЭК уже подвергается постепенному вытеснению другими полиарилэфиркетонами [16] – для авиационных применений сертификации NSAMP подвергаются ТПКМ на основе блок-сополимера ПАЭК (он же LMPAЕК™) [74] и полиэфиркетонкетон (ПЭКК). Оба полимера отличаются от ПЭЭК сниженными температурами переработки и меньшей (в случае с ПЭКК) рыночной стоимостью.

Из вышеописанного следует, что существует проблема замены углепластиков на основе ПЭЭК на менее дорогостоящие материалы с максимально возможным сохранением уровня физико-механических характеристик вместе со снижением температуры переработки материала, особенно для применений вне аэрокосмической техники, не требующих исключительной химической стойкости.

1.2.2. Полиэфирсульфон как матрица термопластичных углепластиков

Основной альтернативой ПЭЭК выступает полиэфирсульфон (ПЭСФ) – аморфный полимер из класса полисульфонов, отличающийся отсутствием кристаллической структуры и, как следствие, растворимостью в ряде высокополярных растворителей, таких, как диметилсульфоксид или 1-метил-2-пирролидон (НМП). Полисульфоны как класс включают множество полимеров с различным мономерным составом, влияющим на температуру стеклования [38], из-за чего под понятие «полиэфирсульфон» как могут попадать различные сополисульфоны и с наличием эфирной связи в основной цепи, так и наоборот, ПЭСФ может обозначаться как «полиарилсульфон» [75]. В рамках данной работы под термином «полиэфирсульфон» подразумевается только поли(1,4-фениленэфирсульфон) [49] с молекулярной структурой, представленной на рисунке 1.7.

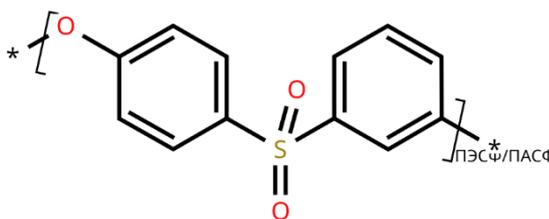


Рисунок 1.7 – Структурная формула ПЭСФ

Обладающий вышеуказанной структурой ПЭСФ под маркой Victrex®, как и ПЭЭК, был разработан ICI [53] и изначально позиционировался как альтернативный продукт. Сравнительные характеристики обоих полимеров приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сравнительные характеристики ПЭСФ и ПЭЭК марки Victrex® (из источника [53])

Характеристика	Материал	
	ПЭСФ	ПЭЭК
Плотность, г/см ³	1,37	1,32
Предел прочности при растяжении, МПа (20 °С)	84	93
Предел прочности при растяжении, МПа (150 °С)	55	37
Модуль упругости при изгибе, ГПа (20 °С)	2,6	3,6
Модуль упругости при изгибе, ГПа (150 °С)	2,5	2,5
Температура размягчения под нагрузкой 1,8 МПа (HDT), °С	203	165
Ограничивающий кислородный индекс	33–39	24–35

Из характеристик, представленных в таблице, следует, что при меньшем уровне прочностных характеристик при комнатной температуре, ПЭСФ более пригоден для высокотемпературных применений, так как остаточные характеристики при 150 °С сопоставимы или превышают таковые для ПЭЭК. Также, больший кислородный индекс означает негорючесть и самозатухание материала, что важно для применения пластиковых изделий в замкнутых объемах, например, внутри фюзеляжа самолёта.

В РФ синтез полисульфонов производится Институтом Пластмасс им. Г. С. Петрова в промышленном масштабе, синтез ПЭСФ реализован на опытной стадии. Также известно, что лабораторные процессы синтеза полиэфирсульфонов различной мономерной структуры отрабатываются коллективами КБГУ им. Х. М. Бербекова [76], МГТУ им. Н. Э. Баумана [77] и, в том числе, последними заявлено о создании НТД на разработанные материалы в виде ТУ 2226.45-002-78498082-2023 на марки с температурой стеклования от 230 до 255 °С [69]. Так как материал востребован в качестве модификатора ударной вязкости эпоксидных связующих углепластиков [20], работы по данному направлению интенсифицированы в рамках обеспечения независимости отечественной аэрокосмической промышленности от импортных компонентов в условиях санкционного давления.

Однонаправленные препреги на основе ПЭСФ также первоначально известны как продукция ICI марки APC-НТА с использованием высокопрочных углеродных волокон марок HexTow® AS4 [22] и IM8 [78], в первую очередь, как материалы, не претерпевающие размягчения, при температурах свыше 150 °С. Их получение производится по проприетарной технологии с пропиткой волокон смесью порошков полимера и пластификатора с последующей

отгонкой последнего [79–81] использованием смеси порошка полимера и пластификатора для пропитки волокон с последующей отгонкой пластификатора.

Менее сложный технически растворный процесс получения UD-препрегов ПЭСФ-УВ пропиткой углеродных жгутов раствором ПЭСФ в высокополярном растворителе (НМП) впервые описан в статье [82] и, более подробно, в тексте диссертации [83], которая посвящена получению однонаправленных препрегов ПЭСФ-УВ непрерывной пропиткой жгутов углеродных волокон раствором полимера. В качестве армирующего наполнителя использовались УВ марок HexTow® AS4-12K и AU4-12K (производство Hexcel), аппретированные и не аппретированные соответственно. Полимерной матрицей в работе выступал мелкодисперсный ПЭСФ марки Victrex® 3600P (производство ICI). Получение препрегов осуществлялось непрерывной протяжкой предварительно нагретого до 250 °С (для отжига остаточного аппарата) жгута углеродного волокна через пропиточную ванну с 20-50 % (по массе) раствором ПЭСФ в НМП со штифтами, погруженными в раствор, и щелевой фильерой на выходе. Пропитанное раствором волокно спирально наматывалось на барабан, образуя закольцованную однонаправленную ленту препрега. Сушка препрега производилась в конвекционной печи при 300 °С в течение 6 ч до полного удаления растворителя. Далее из препрега собирались преформы размером 152x152 мм (231 см²) в 9 слоев (итоговая толщина 1,56 мм), что соответствовало толщине монослоя 174 мкм против 140 мкм у серийного препрега ICI. Собранные преформы отправляли на консолидацию термопрессованием, режим которого приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Режим горячей консолидации образцов из однонаправленных препрегов системы ПЭСФ-УВ (из источника [83])

Этап	Температура	Длительность этапа	Давление, МПа
Нагрев	23-304 °С	47 мин (+6 /мин)	0,69
Консолидация	304 °С	60 мин	3,45
Охлаждение	304-23 °С	188 мин (1,5 °С/мин)	1,72

Для полученных таким образом консолидированных пластин авторы привели значения физико-механических характеристик в сравнении с серийным препрегом HTA/AS4, приведенные в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Результаты испытаний консолидированных углепластиков ПЭСФ-УВ (из источника [83])

Производитель	Материал	Содержание матрицы, % _{масс}	Растяжение (90°)		Энергия разрушения при росте трещины, испытание по 1 моде (G_{1C}), кДж/м ²
			Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	
ICI	HTA/AS4	31,0	63±5	8,8±2,0	1,49
VirginiaTech	PES/AU4	37,1	42±2	7,7±0,2	1,01

Известно о повторении вышеописанного метода в работе [84] с использованием высоколетучего растворителя (смесь циклопентанон-ацетон, 2:1 по объему) для создания 30 % (по массе) растворов ПЭСФ марок 3600P и 5200P. Достигнутая авторами массовая доля полимера составила 32 %, что сопоставимо с таковой для препрегов APC-HTA. Изменение режима сушки состояло в использовании нагреваемого барабана установки с дополнительной сушкой под вакуумом в течение 24 ч при температуре 125 °С. Режим прессования 24- (для ILSS) и 12-слойных (для остальных тестов) однонаправленных ламинатов также отличался и приведен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Режим горячей консолидации образцов из однонаправленных препрегов ПЭСФ-УВ (из источника [84])

Этап	Температура	Длительность	Давление
Удаление растворителя	350 °С	15 мин	0,1 МПа
Консолидация	350 °С	5 мин	3,0 МПа
Охлаждение	350-23 °С	65 мин (5 °С/мин)	3,0 МПа

Результаты испытаний физико-механических характеристик ламинатов из работы [84] приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Результаты испытаний консолидированных углепластиков ПЭСФ-УВ (из источника [84])

Материал	Изгиб в продольном направлении (0°)		Изгиб в поперечном направлении (90°)		Изгиб короткой балки (0°)	Межслойная трещиностойкость по 1 моде (G_{IC}), кДж/м ²
	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Сдвиговая прочность, МПа	
PES/AS4 (3600P)	137	1335	8	48	72	1,08
PES/AS4 (5200P)	132	1431	9	55	75	1,58

Значения физико-механических характеристик, получение которых описано в источнике [84] для ТПКМ из препрегов на основе ПЭСФ марки Victrex® PES 3600P сопоставимы с данными из источника [83] для идентичного материала по показателю трещиностойкости.

Без использования растворителя в лабораторном масштабе известны опыты с получением препрегов электростатическим нанесением порошков ПЭСФ на волокно по методу, аналогичному описанному в патенте [85], и осуществленные коллективом МГТУ им. Н. Э. Баумана [69], результаты которых приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Результаты испытаний углепластиков ПЭСФ-УВ, полученных из препрегов, покрытых полимером электростатически (из источника [69])

Полимер	Содержание матрицы, % _{масс}	Сжатие в продольном направлении (0°)		Изгиб в продольном направлении (0°)	
		Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
PES-240	50	0,69	433	55,4	950
PES-250	50	0,82	449	64,4	1103
Ultrason® E 3010	50	1,03	425	75,7	995

Ограниченное применение ПЭСФ-УВ композитов в конструкционных применениях связано с меньшей стойкостью ПЭСФ к УФ и ионизирующему излучению по сравнению с ПЭЭК [52]. Так как первоначальное внедрение ПЭЭК-УВ композитов произошло в военную авиацию

[22, 60], наиболее критичным считалось влияние агрессивных жидкостей, в частности, военного авиационного топлива марки JP-4. Известные обширные исследования влияния данного топлива на прочностные характеристики углепластиков на основе ПЭСФ и ПЭЭК, проведенные научно-исследовательским центром Райт [60, 86]. В работе фигурируют отличающиеся от приведенных выше режимы консолидации, которые представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Параметры консолидации UD-препрегов из работы [86]

Марка матрицы	Температура, °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа
АРС-2	380	30	1,4
АРС-НТА	360	30	1,4

Сравнительные результаты испытаний приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Результаты исследования сравнительных физико-механических характеристик ТПКМ ПЭЭК-УВ и ПЭСФ-УВ (из источника [86])

Материал		Температура испытания, °С	Тип испытания				
			4-точечный изгиб (0°)		4-точечный изгиб (90°)		4-точечный сдвиг (0°)
			Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Предел прочности, МПа
АРС-2/ AS4	Контроль	23	141,0	1875	11,4	136,5	107,1
		82	150,2	1619	Не исп.	Не исп.	Не исп.
		121	125,7	1211			
	JP-4, 900 ч	23	100,8	1515	11,2	135,8	99,2
		82	102,7	1347	Не исп.	Не исп.	Не исп.
		121	126,0	1234			
АРС-НТА/ IM8	Контроль	23	169,9	1472	8,8	99,2	85,0
		82	186,6	1277	Не исп.	Не исп.	Не исп.
		177	152,8	865			
	JP-4, 900 ч	23	122,3	1182	9,0	82,6	89,2
		82	125,2	1084	Не исп.	Не исп.	Не исп.
		177	153,0	949			

Из этих результатов авторы сделали вывод, что композиты ПЭСФ-УВ показали пониженный уровень исходных физико-механических характеристик и более выраженное его снижение при контакте с топливом, из-за чего предпочтение было отдано материалам на основе

ПЭЭК [86]. При этом, состав армирующего наполнителя материалов (AS4 со стандартным модулем и среднемодульное IM8), а также условия испытаний (испытания при 120 °С для APC-2/AS4 и при 177 °С для APC-НТА/IM8) не являются идентичными, что вносит сомнения в корректность сравнения, проведённого в публикации [86].

Также значительным ограничивающим фактором является слабое адгезионное взаимодействие ПЭСФ с УВ, покрытым аппретом, совместимым с эпоксидными смолами, и с УВ без аппрета [87], что приводит к снижению стойкости композита к расслоению по границе фаз «матрица-волокно», как показано в [83].

Вопросами модификации поверхности армирующих волокон для обеспечения их совместимости с ПЭСФ в том числе занимается коллектив НИЦ КМ НИТУ «МИСИС» в ряде работ [88–90]. В работе [89] термической модификацией (окислением) поверхности УВ достигнута межслойная сдвиговая прочность композитов ПЭСФ-УВ, полученных по растворному методу, до 60 МПа, что сопоставимо со значениями для аппретирования бром-замещёнными эпоксидными смолами из работы [87].

При этом использование ПЭСФ-УВ композитов для внутренних силовых конструкций, не подверженных контакту с гидравлическими жидкостями и топливом, продолжается - в отчётной документации по проекту DEfcodoor [91] по разработке технологии автоматизированной выкладки вертолётной двери из термопластичных однонаправленных препрегов, утверждается, что препреги на основе ПЭСФ на территории Европейского Союза производятся компаниями TenCate (Нидерланды) и Suprem (Швейцария).

Также известно о созданном производстве коммерчески доступных термопластичных препрегов на основе ПЭСФ-компаниями Teijin (под брендом Tenax®-E [64]) и Toray Advanced Composites (под брендом Cetex® [92]).

В РФ известен только один поставщик серийных препрегов ПЭСФ-УВ в лице НИЦ КИ-ВИАМ, поставляющий материалы марки ВКУ-44 [93] на основе углеродной ленты марки ЭЛУР. Особенностью препрегов, армированных готовой лентой ЭЛУР, является малая поверхностная плотность (68–120 г/м²) и толщина монослоя (70–130 мкм) при сравнительно низких физико-механических характеристиках (предел прочности при растяжении не менее 900 МПа, модуль упругости при изгибе 145 ГПа).

Это приближает их к так называемым «синпрегам» (thinpreg, тонкий препрег), используемым как вспомогательный материал при выкладке изделий из стандартных препрегов для обеспечения повышенной поперечной (трансверсальной) прочности при минимальном увеличении массы изделия. Таким образом, препреги ВКУ-44 являются материалом, лишь ограниченно пригодным для полного формования изделий, а использование готовых углеволоконных лент в технологии их получения значительно ограничивает как уровень физико-

механических характеристик материала, так и перспективы по модернизации материала за счёт использования иных углеродных наполнителей. Поэтому можно сделать вывод, что однонаправленно-армированные углепластики на основе ПЭСФ лишь ограниченно представлены в РФ, а создание высокопрочного ТПКМ по препреговой технологии из отдельных жгутов УВ, а не готовой ленты, является перспективным направлением развития отрасли с точки зрения замены композитов ПЭЭК-УВ в применениях, не требующих высокой радиационной и химической стойкости.

1.2.3. Полиэфиримид как матрица термопластичных углепластиков

Другой известной альтернативой ПЭЭК для образования ТПКМ представляется полиэфиримид (ПЭИ) – широко известный высокотемпературный полиарилен, так же, как и ранее упомянутые, синтезируемый поликонденсацией по Фриделю-Крафтсу [38]. Преимущественно ПЭИ известен под торговым наименованием Ultem™ (General Electric, США), так же, как и различные смеси с другими полимерами на его основе [94]. Так как термином «полиэфиримид» могут описываться различные имидизируемые соединения с эфирными связями в основной цепи [95], в рамках данной работы под этим названием подразумевается только полимер, соответствующий структурной формуле, представленной на рисунке 1.8.

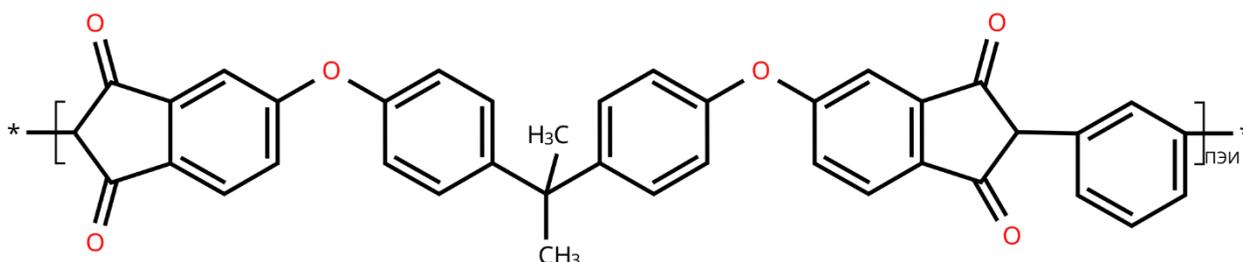


Рисунок 1.8 – Структурная формула ПЭИ

Благодаря наивысшему среди полиариленов кислородному индексу [20], ПЭИ получил очень широкое внедрение в аэрокосмической технике как негорючий и самозатухающий конструкционный термопласт [42], а также как добавка-антипирен к другим термопластам [96].

В РФ серийно синтез ПЭИ не осуществляется. Известно о множестве разработок, проводимых ИВС РАН [97] в областях полиимидов и полиэфиримидов с другой молекулярной структурой, но создание прямого аналога ПЭИ марки Ultem™ не является их целью. Близкие к упомянутому ПЭИ материалы заявлены как разрабатываемые МГТУ им. Н.Э. Баумана [98] и ИрНИТУ [99].

Несмотря на присущую полиимидам гидролитическую нестабильность при контакте с перегретым паром [38], а также склонность к растрескиванию при контакте с многоатомными спиртами, негативно влияющей на эксплуатацию материала во внешней обшивке воздушных судов, ТПКМ на основе ПЭИ достаточно широко внедрены в авиационную технику [16]:

- панели пола кабины из ПЭИ-УВ композита для самолётов бизнес-класса (бизнес-джета) Gulfstream моделей G450, G550 и G650, прикрепляемые точечной сваркой к литым крепежным площадкам;
- углепластиковый гермошпангоут для бизнес-джета Gulfstream G650;
- противообледенительные щитки из углепластика на основе ПЭИ для авиалайнеров Fokker 50 и Dornier 328;
- выходящая кромка крыла из углепластика на основе ПЭИ для авиалайнера Fokker 50;
- панели пола кабины для авиалайнеров Fokker 70 и 100 из сэндвич-панелей с облицовкой стеклопластиком на основе ПЭИ;
- сэндвич-панели с облицовкой из углепластика на основе ПЭИ для звукопоглощающей конструкции (вкладыша) турбореактивного двигателя авиалайнера Airbus A380;
- углепластиковые рельсы крепления панелей салона для авиалайнеров Airbus A330 и A340;
- гибридное угле- и стеклопластиковое крепление пассажирского кресла компании Tods Aerospace;
- корпус датчиков дыма для авиалайнеров Boeing, штамповка из листовых панелей стеклопластика на основе ПЭИ.

Одной из основных причин столь широкого применения, помимо уникальных для полиариленов характеристик, является растворимость ПЭИ в высокополярных растворителях, позволившая организовать их производство. Наиболее известны материалы линейки Cetex® [63] (производство TenCate, Нидерланды), известные в тканой форме как TC1000 (ранее как AS4/PEI) [100]. В силу особенностей технологии производства однонаправленных препрегов, такой тип материалов на основе ПЭИ не получил сопоставимого распространения – о существовании материала марки AS4-3K-PEI от TenCate [101] известно по единственному упоминанию. О других серийных однонаправленных препрегах на основе углеволокна и ПЭИ известно мало, наибольший набор характеристик известен для марки TU400 производства Barrday (США), характеристики которого приведены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Заявленные производителем характеристики ТПКМ на основе однонаправленного препрега ПЭИ-УВ (из источника [102])

Характеристика	Barrday TU400
Поверхностная плотность армирующего наполнителя, г/м ²	145
Объемная доля армирующего наполнителя, %	60
Массовая доля связующего, %	34
Толщина монослоя, мкм	140
Прочность при растяжении (0°), МПа	2500
Модуль при растяжении (0°), ГПа	149
Прочность при сжатии (0°), МПа	1240
Модуль при сжатии (0°), ГПа	136
Прочность при изгибе (0°), МПа	1970
Модуль при изгибе (0°), ГПа	141

Единственный известный материал в форме однонаправленно-армированных углеволоконных препрегов на основе ПЭИ заявлен МГТУ им. Н. Э. Баумана в работе [69], результаты проведенных авторами испытаний приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – результаты испытаний углепластиков ПЭИ-УВ из препрегов, полученных из препрегов, покрытых полимером электростатически (из источника [69])

Полимер	Содержание матрицы, % _{масс}	Сжатие в продольном направлении (0°)		Изгиб в продольном направлении (0°)	
		Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
Ultem™ 1000	50	1,01	402	78	1163

Известно [103] о существовании однонаправленного препрега APC(PEI)/AS4 145/32 под брендом CYCOM® (Syensqo, США) [22], который квалифицирован Greene Tweed [62] в качестве насыпного пресс-материала (BMC, bulk molding compound) под маркой Xycomp® DLF™, пример изделий из которого приведен на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 – Изделия из пресс-материала Хусомр® DLF™, полученные методом горячего прессования (из источника [104])

Известно [105], что образцы, полученные консолидацией из такого пресс-материала, обладают при приложении растягивающей нагрузки прочностью не выше 250 МПа и модулем упругости не выше 40 ГПа, что составляет примерно 35 % и 75 % от соответствующих значений для аналогов из однонаправленных препрегов с квази-изотропной выкладкой. Таким образом, сфера использования насыпных пресс-материалов на основе ПЭИ ограничена высокоскоростным формованием не ответственных изделий со сложной геометрией для замены металлических литых или фрезерованных аналогов, обладающих большей массой.

При условии, что ни ПЭИ, ни препреги на его основе серийно в РФ не производятся, к ним существует определённый научно-технический интерес, выраженный как в ранее упомянутых работах по получению самого полимера [98] и препрегов на его основе [69], так и в экспериментальных работах по консолидации ламинатов из препрегов методами ультразвуковой сварки [106–108].

1.3. Упрочнение полимерной матрицы ТПКМ

Для повышения физико-механических характеристик ПКМ без смены матричного полимера существуют различные подходы упрочнения существующей матрицы. Они образовались при решении проблем внедрения термореактивных ПКМ в авиацию – однофазные матрицы на основе термореактивных смол с высокой степенью сшивки являются очень хрупкими [10], что приводило к образованию микротрещин (крэйзингу) и последующему катастрофическому разрушению изделий из композитов при повторном нагружении [109, 110]. Считается, что для конструктивных применений необходимы материалы, чья критическая скорость высвобождения энергии при раскрытии трещины (трещиностойкость) превышает

0,5 кДж/м², предпочтительно превышает 1,0 кДж/м² [9], что соответствует трещиностойкости ТПКМ на основе чистого ПЭСФ [60, 83, 84, 111].

Способность хрупких полимеров, включая аморфные термопласты, такие, как ПЭСФ и ПЭИ, поглощать энергию без катастрофического разрушения может быть улучшена двумя путями: пластификацией и дисперсным упрочнением [20].

1.3.1. Пластификация полимерной матрицы

Пластификация хрупких полимеров состоит во внедрении взаимно растворимого с матричным полимером компонента, что нередко приводит к снижению статических характеристик. Так как ПЭСФ и ПЭИ являются полиэфирами, то они обладают общим классом нелетучих пластификаторов для всех полиэфиров – полигидроксиэфирами (ПГЭ), которые типично представляют собой высокомолекулярные сополимеры бисфенола А (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана) и эпихлоргидрина [10] и относятся к твёрдым эпоксидным смолам, из-за высокой (свыше 1000 Да) молекулярной массы и малого числа реакционно-способных групп утративших способность к межмолекулярной сшивке. Структурная формула ПГЭ представлена на рисунке 1.10.

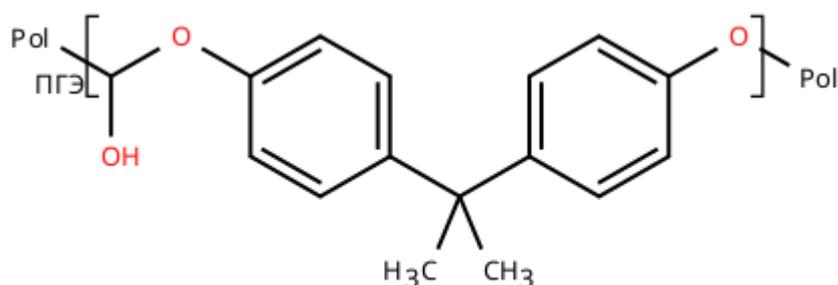


Рисунок 1.10 – Структурная формула полигидроксиэфира

Исследованиями подтверждено [112], что ПГЭ с ММ около 60 кг/моль образуют твёрдый раствор с ПЭСФ, обладающий единой температурой стеклования и нижней критической температурой распада порядка 190 °С при массовом содержании ПГЭ порядка 50-55 %, что выражено на рисунке 1.10.

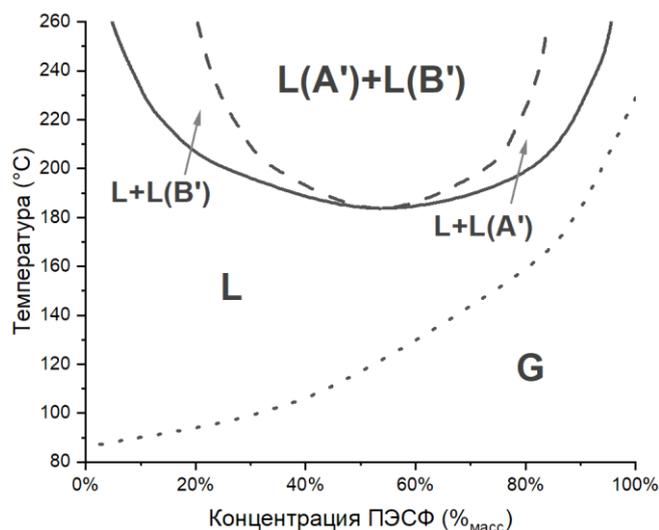


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма смеси ПЭСФ-ПГЭ (на основе данных из работы [112])

Подобные смеси рассматривались как менее хрупкая альтернатива чистому ПЭСФ для образования барьерных пленок и мембран для сепарации газов и жидкостей [112, 113]. Наличие в системе расслоения расплава при повышении температуры является типичным для смесей, однофазных при низких температурах [114].

Также известно, что помимо ПЭСФ, ПГЭ с ММ порядка 45–60 кг/моль также выступают пластификаторами для поли(этилен)терефталата и полисульфона (ПСФ), приводя к повышению текучести расплава до 60 % при внесении ПГЭ в количествах до 10 % по массе [115]. Таким образом, механизм действия высокомолекулярных пластификаторов заключается в образовании раствора с пластифицируемым полимером, а полученный раствор, согласно принципам образования полимерных смесей [94], обладает пропорциональными физико-механическими характеристиками.

В формировании ТПКМ ПГЭ является значимым компонентом функциональных покрытий стеклянных и углеродных волокон – аппретов, выступающих прослойкой между функциональными группами поверхности волокон или замазливателя с одной стороны, и функциональными группами матричного полимера с другой [116]. Известно о применении ПГЭ в качестве аппретов для обеспечения совместимости в системах стекловолокно-поликарбонат [117] и углеволокно-поликарбонат [118]. Так как ПГЭ обладают пластифицирующими свойствами для всех аморфных полиариленов, включая поликарбонат, то обработанные ПГЭ волокна, как следствие, должны обладать лучшей сдвиговой прочностью в композитах с ПЭСФ и ПЭИ по сравнению с композитами без подобной обработки.

Исходя из сниженного (менее 70 МПа) предела прочности ПГЭ при растяжении по сравнению с ПЭСФ, а также пропорциональности свойств, включая температуры размягчения и стеклования, использование данных смесей как полимерной матрицы не приведёт к упрочнению

композитов ПЭСФ-УВ, но вполне оправдано для получения препрегов по расплавленным процессам, в которых текучесть расплава имеет критическое значение [15]. О проведении аналогичных исследований по пластификации ПЭИ из научных источников не известно.

Таким образом, применение пластификации для повышения эксплуатационных характеристик углепластиков на основе ПЭСФ и ПЭИ не является перспективным направлением, уступая дисперсному упрочнению, но может быть перспективным для улучшения их сдвиговых свойств при использовании специально аппретированных волокон.

1.3.2. Дисперсное упрочнение полимерной матрицы. Полимерные смеси

Упрочнение в полимерных системах может происходить по различным механизмам, но в хрупких смолах оно разделяется на преобразование разрушающих напряжений в локальные сдвиговые деформации мелкими пластичными частицами (до 0,5 мкм в поперечине) [116] и образование волосных трещин (крейзов) вместе с полосами сдвига для релаксации напряжений крупными (до 5 мкм в поперечине) частицами [20].

Первоначально упрочнение развивалось в сторону внесения мелкодисперсных (менее 100 мкм) частиц полимеров с вязким характером разрушения – как правило, эластомеров или термопластов, приводящих к упрочнению по ряду различных механизмов, обязательным условием для которых является наличие адгезионного взаимодействия между компонентами [116]. Дальнейшее развитие подхода дисперсного упрочнения полимерных смол привело к появлению частиц с твёрдым ядром и эластичной поверхностью («ядро-оболочка»), что достигается как экранированием твёрдых частиц мягким сополимером, так и созданием частиц с различной по глубине степенью сшивки [116, 119].

По мере перехода от низковязких связующих, перерабатываемых ручной выкладкой и инфузией [2, 110] к высоковязким связующим, пропитка волокнистых структур которыми осуществляется в состоянии расплава [9], появилась возможность внедрения в состав термореактивной смолы растворимых в ней термопластов, в ходе отверждения образующих дисперсную фазу за счёт изменения растворимости [94, 120].

Данный подход основывается на создании так называемых «совместимых» смесей между реактопластом и термопластом, которые отличаются однофазной микроструктурой в твёрдом и вязкотекучем состоянии, а затем претерпевают распад по мере роста молекулярной массы реактопласта.

Термодинамически явления взаимной растворимости полимеров и полимеров с олиго- и мономерами при смешении описываются уравнением энергии Гиббса смешения, приведенным в формуле 1.1.

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \cdot \Delta S_{\text{см}} \quad (1.1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – энергия Гиббса смешения, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{см}}$ – изменение энтальпии системы при смешении, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К;

$\Delta S_{\text{см}}$ – изменение энтропии системы при смешении, кДж/(моль·К).

При этом $\Delta S_{\text{см}}$ в идеальном случае (при слабом взаимодействии компонентов) определяется комбинаторикой – увеличением числа комбинаций разнородных молекул в единице объёма при их смешении [114]. Для полимеров с высокой степенью полимеризации количество молекул в единице объёма мало и, как следствие, $\Delta S_{\text{см}} \ll \Delta H_{\text{см}}$, а физический смысл $\Delta S_{\text{см}}$ состоит в соответствии как процессам энергетического взаимодействия между функциональными группами полимеров, так и конформации полимерных цепочек в аморфных областях и интерфазе. Это было подтверждено экспериментально [121], как и показано, что при преобладающем вкладе энергетического взаимодействия в системе повышается общая температура стеклования, но снижаются свободный объём смеси и конформационная энтропия, и наоборот.

Оценить $\Delta H_{\text{см}}$ в смесях полимеров возможно из модели Хансена, в которой используется подход расчёта взаимной растворимости их мономеров [122]. Этот подход применим, так как в высокомолекулярных соединениях существует два типа кинетических единиц – макромолекулы и их сегменты [114]. Макромолекулы взаимонерастворимы, и в смеси образуют эмульсии, а их сегменты могут быть хорошо растворимы и в смеси образуют интерфазу.

Общий параметр растворимости, он же параметр растворимости Гильдебранда, в модели Хансена разлагается на три параметра растворимости в зависимости от типа взаимодействия компонентов – дисперсный, полярный и водородный [122]. Первые два относятся к взаимодействиям, соответствующим силам Ван-дер-Ваальса, третий – к процессам электронного обмена между молекулами. Получение общего параметра из трёх параметров растворимости Хансена производится согласно формуле 1.2.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1.2)$$

где δ – общий параметр растворимости, Дж^{1/2}/моль^{3/2};

δ_d – параметр дисперсного взаимодействия, Дж^{1/2}/моль^{3/2};

δ_p – параметр полярного взаимодействия, Дж^{1/2}/моль^{3/2};

δ_h – параметр водородного взаимодействия, Дж^{1/2}/моль^{3/2};

Этот подход показал наибольшую эффективность для материалов на основе ПЭСФ, для которого параметры растворимости определены с высокой (99,9%) сходимостью с экспериментальными данными, и достаточно высокой (93,7%) сходимостью при расчёте процессов пластификации и растворения ПЭСФ низкомолекулярными соединениями [122].

Применимость этой теории к смесям полимеров осуществляется только переносом данных, полученных при исследовании мономеров и их смесей, так как параметры преимущественно рассчитываются из экспериментально определенной энергии испарения [122] – процесса, трудно осуществимого для полимеров. При этом Хансен уточняет [122], что все расчёты относятся к состоянию при температуре 25 °С, и достаточных исследований температурных зависимостей не проводилось. Оценочно все три параметра растворимости Хансена обладают отрицательной зависимостью от температуры, пропорциональной коэффициенту линейного теплового расширения жидкости [122], но табличных данных для большинства мономеров не существует.

Таким образом, необходимое для оценки фазового состояния системы при температуре 25 °С значение энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ получают расчётным методом [123] по формуле 1.3:

$$\Delta H_{см} = \sqrt{M_{w1}X_1\rho_1 \cdot \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2} \cdot \sqrt{\frac{X_2}{M_{w2}X_1\rho_1 + M_{w1}X_2\rho_2}}} \quad (1.3)$$

где M_{wi} – молекулярная масса мономера компонента i , г/моль.;

X_i – массовая доля компонента i в смеси;

ρ_i – плотность компонента i , г/см³.

Так как температура влияет и на энтальпию, и на энтропию смешения, процессы растворения ($\Delta G_{см} < 0$) и распада ($\Delta G_{см} > 0$) смеси управляются температурой за счёт образования и распада смешанных ассоциатов из сегментов макромолекул смешиваемых полимеров [114], что определяет существование фазовых диаграмм смесей с нижней и верхней критической температурами растворения, что приведено на рисунке 1.12.

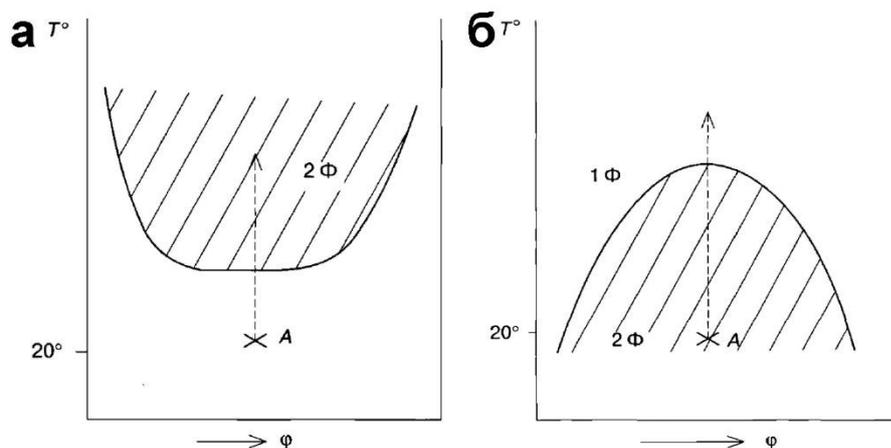


Рисунок 1.12 – фазовые диаграммы с нижней (а) и верхней (б) критическими температурами растворения (из источника [114])

Полимеры преимущественно образуют смеси с верхней критической температурой растворения [114], но существуют и смеси с нижней критической температурой, например, смесь ПЭСФ-ПГЭ, диаграмма которой приведена на рисунке 1.11.

Для бинарных и множественных, при условии внесения добавок в количестве не больше 2 % по массе [94], смесей термопластичных полимеров условие однофазности не является настолько значимым, насколько значимой является «механическая совместимость» смесей [94, 116], выражающаяся в наличии сильного адгезионного взаимодействия компонентов и дисперсной микроструктуры, что отличает их от «несовместимых». Из «совместимых» смесей также выделяют «полимерные сплавы», которые создаются за счёт химической или физической модификации компонентов смесей, внесением полифункциональных совместителей и процессинговых добавок для создания материалов с мелкодисперсной микроструктурой и требуемым уровнем характеристик [94].

На рисунке 1.12 отражены только кривые разделяющие однофазную и двухфазные области диаграммы, что соответствует кривой бинодали. Кривая спинодали ограничивает область абсолютной неустойчивости, в которой расслоение приводит к образованию крупных областей вплоть до отдельных слоев исходных компонентов [114]. Область между ними наиболее интересна для образования смесей полимеров, так как она соответствует метастабильным смесям, в которых распад проходит по механизму зародышеобразования, при достаточном сдвиге при смешении приводящий к образованию устойчивых и оптически прозрачных наноэмульсий (размер частиц менее 100 нм) капель расплава одного компонента в расплаве другого.

В целом для «механически совместимых» смесей наблюдается выраженная синергичность ряда свойств – аномалия температуры стеклования, аномалия вязкости, повышенные физико-механические характеристики при статическом и, главное, динамическом (ударном) нагружении.

1.3.3. Известные дисперсно-упрочненные полимерные матрицы ПКМ

Наиболее известным примером дисперсно-упрочнённого термопластом реактопластичного связующего являются препреги марки HexPly® 914 (производство Hexcel) на основе эпоксидных смол, упрочнённых ПЭСФ [20]. В них наблюдается однофазная микроструктура при добавлении до в которых наблюдается однофазная микроструктура при внесении до 8 % ПЭСФ по массе, двухфазная дисперсная до 34%, со-непрерывная до 45% и инверсная двухфазная дисперсная при большем содержании ПЭСФ. Так как в описанной системе происходит процесс сшивки одного из компонентов гетерогенной системы, то растворимость ПЭСФ в эпоксидной смоле непрерывно снижается и вышеописанные типы микроструктур по концентрационным пределам существования условно соответствуют процессам распада, что видно из диаграммы, приведенной ранее, на рисунке 1.11 [112].

Помимо системы HexPly® 914, ПЭСФ как упрочняющая добавка упоминается в иных источниках [124, 125], включая гибридные системы ПЭСФ-ПГЭ [126] наряду с полисульфоном [127–129] и ПЭИ [20].

Дисперсно-упрочнённые полимерные смеси термопластов (полимерные сплавы) известны и широко распространены в производстве изделий из ненаполненных пластмасс [94], например, смеси на основе полифениленсульфида и полифениленэфира (ПФС-ПФЭ, известны под обозначениями DIC PPS и Noryl™ APS-440), предназначенные для улучшения технологичности процесса литья таких изделий, как вкладыши силовых разъёмов или крыльчатки центробежных насосов, или смеси на основе поликарбоната и акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС-ПК), отличающиеся повышенной геометрической стабильностью литых изделий [94]. При известности механизмов дисперсного упрочнения для термопластичных и термореактивных смол, в качестве связующих ТПКМ полимерные сплавы практически не используются, что подчёркивает новизну использования подхода именно для формирования ТПКМ на основе сплава полиариленов.

1.3.4. Смеси ПЭСФ-ПЭИ

По отдельности ПЭСФ и ПЭИ считаются хрупкими материалами со склонностью к сколам тонкостенных элементов изделий, в случае с ПЭИ – частично хрупкими, что подтверждено [130], где исследователи описывают вязкое разрушение в примерно 75 % случаев.

Из теории Ваноуэна [131] известно, что достижение коллоидной морфологии смесей требует внесения более упругого компонента с вязким характером разрушения, в менее упругий, обладающий хрупким характером разрушения. Так, на основе этой полуколичественной теории,

возможно предположить, что наиболее эффективным будет внесение ПЭИ в ПЭСФ в форме дискретных частиц (капель, волокон). Это же теоретически позволит минимизировать влияние склонности ПЭИ к гидролизу, так как в дисперсной форме он будет инкапсулирован в непрерывной фазе ПЭСФ, известного наивысшей стойкостью к гидролизу среди полисульфонов [38].

Бинарные смеси ПЭСФ-ПЭИ впервые были описаны в патенте General Electric [132], где отмечено помутнение пленок, содержащих порядка 50 % ПЭИ по массе и обнаружение двух температур стеклования при том же составе. Компаундирование смесей при 320–340 °С привело к образованию смесей с различной морфологией и нелинейным характером физико-механических характеристик, что отражено в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Физико-механические характеристики смесей ПЭСФ-ПЭИ (из источника [132])

Доля ПЭИ, % _{масс}	Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), Дж/м	Температура размягчения НДТ (°С @ 1,8 МПа)	Удар по Гарднеру, Дж	Трехточечный изгиб		Изостатическое растяжение		
				Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Деформация при пределе прочности, %	Предел прочности, МПа
100	58,7	186	13	3,46	172,94	106,11	6	86,13
90	32,0	188	13	3,45	168,81	99,91	30	85,44
70	32,0	186	11	3,27	159,85	96,46	32	75,79
50	69,4	188	19	3,17	157,09	95,08	85	75,10
30	69,4	183	29	3,02	150,89	87,50	66	65,87
10	64,1	181	36	3,20	135,04	н/д	12	84,75
0	69,4	191	36	2,76	121,95	84,06	65	59,87

В относительных величинах характеристики смесей из патента графически приведены на рисунке 1.12.

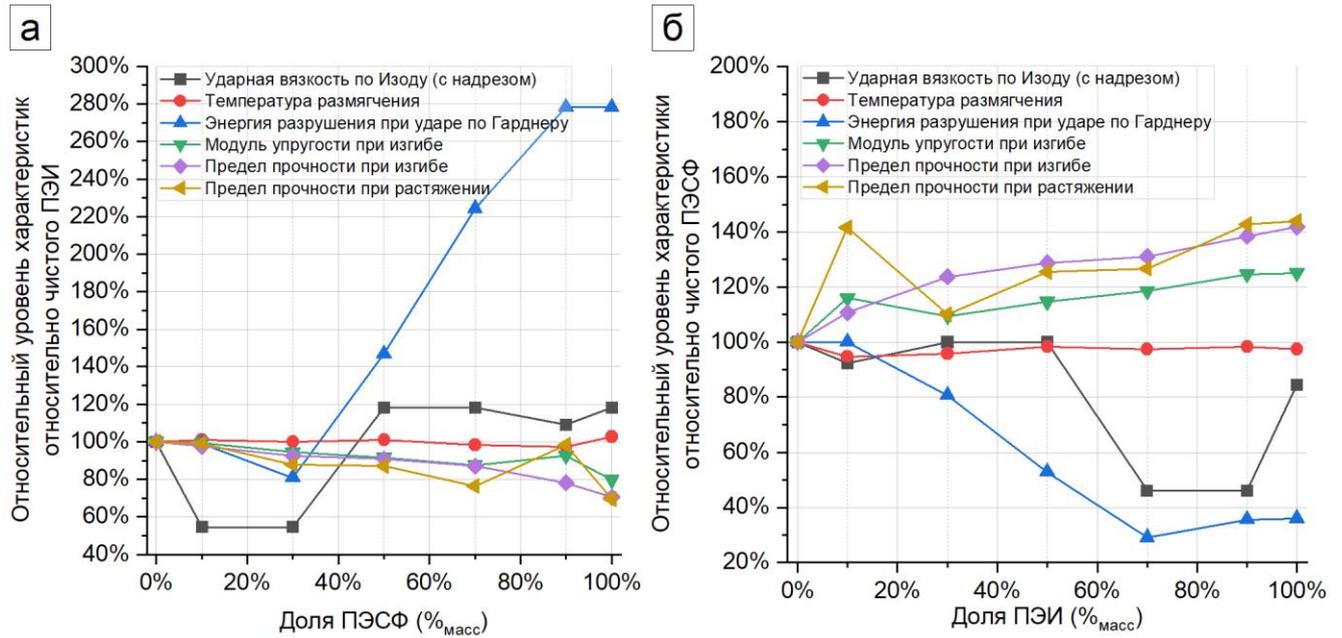


Рисунок 1.12 – Зависимости физико-механических характеристик от компонентного состава в системе ПЭСФ-ПЭИ относительно чистого ПЭИ (а) и ПЭСФ (б) (на основе данных из источника [132])

Аналогичное исследование [130] было проведено коллективом Чанчуньского института прикладной химии, в котором авторы подтвердили дисперсную микроструктуру смесей методами СЭМ, что приведено на рисунке 1.13.

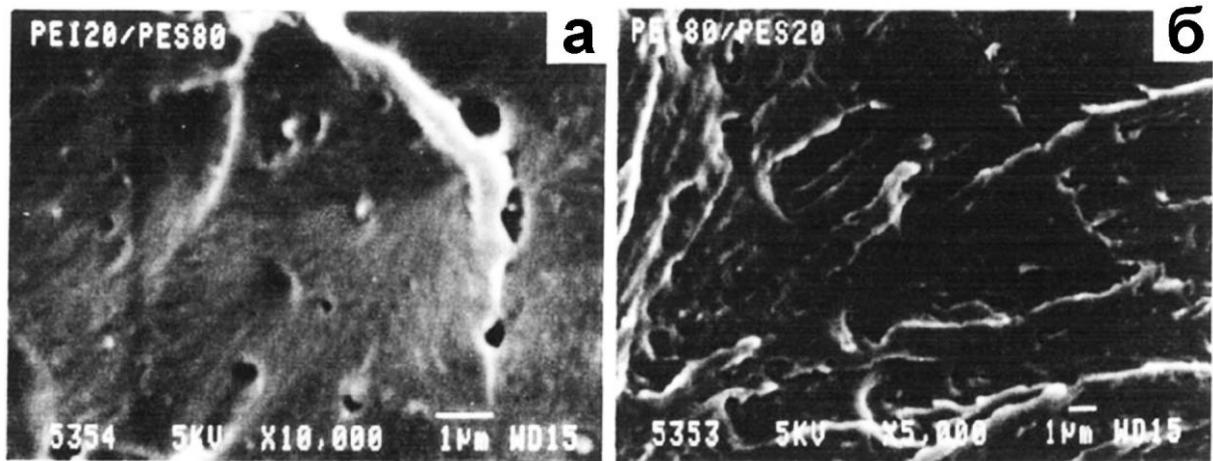


Рисунок 1.13 – Микрофотографии топологии поверхностей скола образцов с преобладанием ПЭСФ (а) и ПЭИ (б) в составе (из источника [130])

Наличие мелких включений и неровности на поверхности материала являются следствием того, что авторы получали смеси осаждением из раствора в общем растворителе (метакрезоле) внесением избытка нерастворителя (этанола) [130], что ограничивало время нахождения

компонентов в растворе, и, как следствие, коалесценция дисперсной фазы была подавлена. В ходе определения упруго-прочностных свойств образцов при растяжении авторы получили зависимости, приведенные на рисунке 1.14.

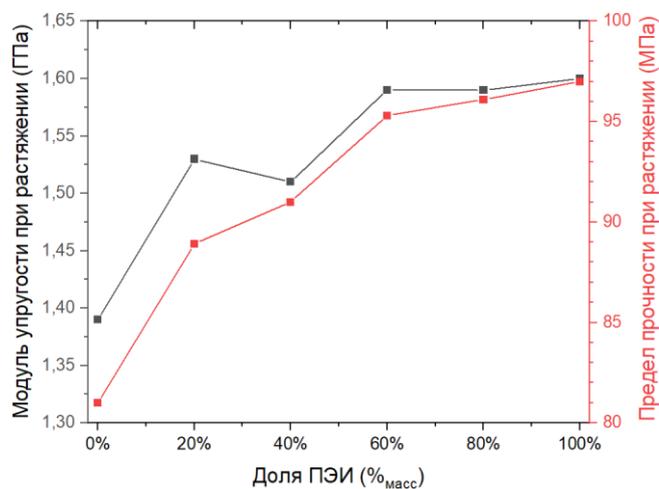


Рисунок 1.14 – Зависимости физико-механических характеристик от компонентного состава в системе ПЭСФ-ПЭИ (на основе данных из источника [130])

Вышеуказанная зависимость в целом соответствует известной из источника [132], за исключением отсутствия данных о составе с 10 % массовой долей ПЭИ, для которого наблюдался наибольший прирост прочности.

Предположительный механизм взаимодействия в смесях ПЭСФ-ПЭИ был описан в работе [123] на основе результатов ИК-Фурье спектроскопии за счёт изменения формы и площади пика 1291 см^{-1} , относимого авторами к спектру растяжения сульфогруппы и отражающим образование водородных связей, являющихся ключевым фундаментальным основанием для совместимости компонентов полимерной смеси [94]. Так, авторами [123] обнаружено, что для смесей с массовой долей ПЭИ 10 % доля связанных сульфогрупп составляет 53,0 %, для смесей с 20 % ПЭИ – 62,6 %. Структурная формула связанных ПЭСФ и ПЭИ приведена на рисунке 1.15.

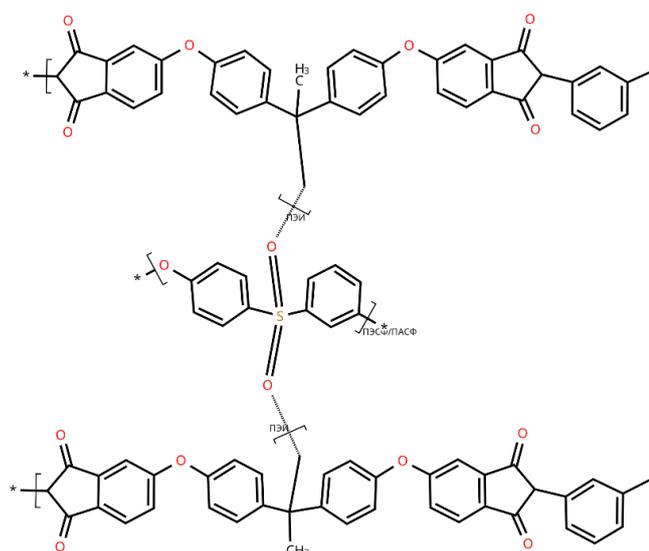


Рисунок 1.15 – Схема водородного взаимодействия между ПЭСФ и ПЭИ
(из источника [123])

Несмотря на ряд исследований, приведённых выше, считается [94, 133], что сплавы ПЭСФ-ПЭИ практически не исследованы с позиции механических свойств, так как большинство публикаций оценивает их как материалы для мембран. По аналогии со смесями ПСФ-ПЭИ [133], сплавы ПЭСФ-ПЭИ являются перспективными, в том числе, как термопласты конструкционного назначения, а повышенный уровень прочностных свойств приближает их к ПЭЭК, что делает их потенциальными материалами для формирования высокопрочных ТПКМ, в частности, углепластиков. На данный момент нет публикаций по тематике армированных волокнами сплавов ПЭСФ-ПЭИ, что определяет важность проведения исследований в упомянутой области и научную новизну данной работы.

1.3.5. Процессы смешения полимеров

Создание смесей полимеров – отдельная отрасль, обладающая множеством приёмов и типов оборудования для проведения смешения полимеров, что оправдано различным физическим состоянием и химической природой исходных полимеров. Далее мы кратко рассмотрим основные процессы смешения полимеров в смесях без взаимной растворимости.

Наиболее распространены непрерывные методы смешения полимеров в расплаве [94, 114] за счёт деформаций сдвига и, в меньшей мере, растяжения. Преимущественно в расплаве смешение происходит в ходе ламинарного сечения, при котором диспергируемая фаза вытягивается в жидкие цилиндры (нити), самопроизвольно распадающиеся на капли под воздействием межфазного натяжения [114], что запечатлено на photographиях, приведенных на рисунке 1.16.

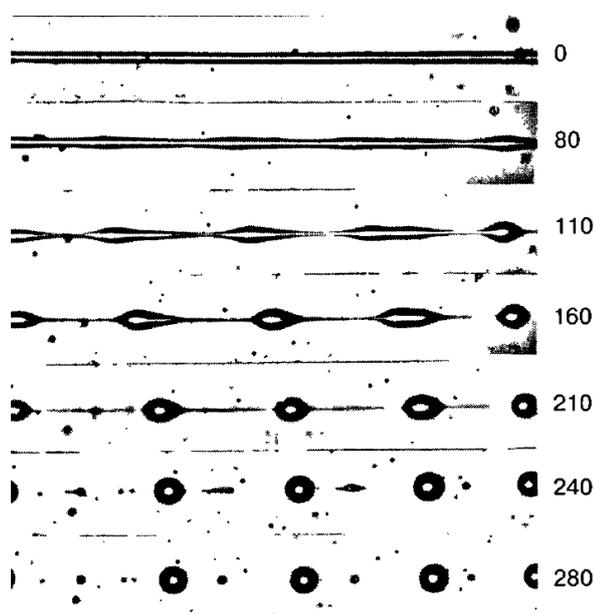


Рисунок 1.16 – Процесс распада жидкого цилиндра (нити) с течением времени, на шкале справа приведено время в секундах (из источника [114])

Для этого используются смесители в виде шнековых экструдеров, преимущественно двушнекового типа, также называемые компаундерами [94], позволяющих создание высокого показателя сдвига и скорости сдвига при небольшом времени пребывания материала в состоянии расплава. Использование расплавного смешения также сильно замедляет процессы коалесценции дисперсной фазы в «механически-совместимых» смесях и расслоения в «механически несовместимых», в основном, из-за высокой вязкости расплавов термопластов, чем определяется различие морфологии смесей ПЭСФ-ПЭИ, отмеченной в работах [130, 132]. Так как и ПЭСФ, и ПЭИ являются высоковязкими термопластами, обладающими значительными требованиями к оборудованию, используемому для смешения их в расплавленном состоянии, процессы такого смешения детально в работе не рассматриваются.

Альтернативным методом смешения является смешение растворов полимеров в общем растворителе – оно более применимо в лабораторном масштабе и позволяет оценивать процессы смешения и распада смеси без влияния термического окисления на компоненты смеси. При особо низких концентрациях полимеров, не достигающих их критической концентрации расслоения в общем растворителе, возможно получение гомогенной смеси с наиболее полным смешением компонентов, которая неизбежно расслоится в ходе удаления растворителя [114]. При удалении растворителя сушкой происходит наиболее полное расслоение системы вплоть до образования слоистой морфологии смеси [114], а при внесении осадителя, как было показано в [130], возможно сохранить мелкодисперсную микроструктуру смеси, избежав коалесценции. Этим объясняется разница в механических характеристиках смесей ПЭСФ-ПЭИ, полученных в работах [123, 130, 132].

Вышеупомянутые методы удаления общего растворителя и внесением осадителя (нерастворителя) называются процессами сухой и мокрой [94] инверсии фаз соответственно. При достижении высокой дисперсности компонентов в смеси мокрая инверсия приводит к образованию асимметричных материалов, обладающих высокой пористостью при больших скоростях осаждения, что известно из работы [134], поэтому в рамках данной работы рассматривается только сухая инверсия.

Также известно, что скорость осаждения напрямую зависит от температурного и концентрационного градиента на границе раствор-среда, от площади этой границы, и влияет на скорость инверсии фаз – согласно кинетике, при возрастании скорости осаждения уменьшается размер дисперсной фазы (в случае с механически-совместимыми системами) [94]. В то же время, так как температура стеклования полимера зависит от содержания растворителя, наиболее быстрое испарение при высокой температуре может ускорять процессы роста частиц как следствие увеличения времени пребывания материала при температуре выше точки стеклования и повышенной подвижности молекул полимера в смеси.

1.4. Технологии получения термопластичных препрегов

Существуют различные технологии получения ТПКМ, с общей тенденцией движения от прямого получения изделий к получению полуфабрикатов (препрегов) [43], что обеспечивает лучшую технологичность дальнейшего процесса получения и, как следствие, повышенный уровень эксплуатационных характеристик изделий. Так как фокус данной работы состоит в препреговой технологии, более подходящей для однонаправленно-армированных ТПКМ, рассмотрим некоторые из них. Основное разделение происходит по состоянию пропитываемого материала, и справедливо как для термопластичных, так и для термореактивных матриц [2].

1.4.1. Жидкофазные технологии

Связующее может вноситься в матрицу в вязкотекучем виде – например, как полимерный расплав, пластификат или раствор. В расплавных процессах связующее наносится в форме расплава на ленту или ткань, после чего весь материал подвергается каландрованию, плочению [135] или пултрузии через фильеру сложной формы [80, 136] для приложения давления и распределения связующего по всему объёму материала, что представлено на рисунке 1.17.

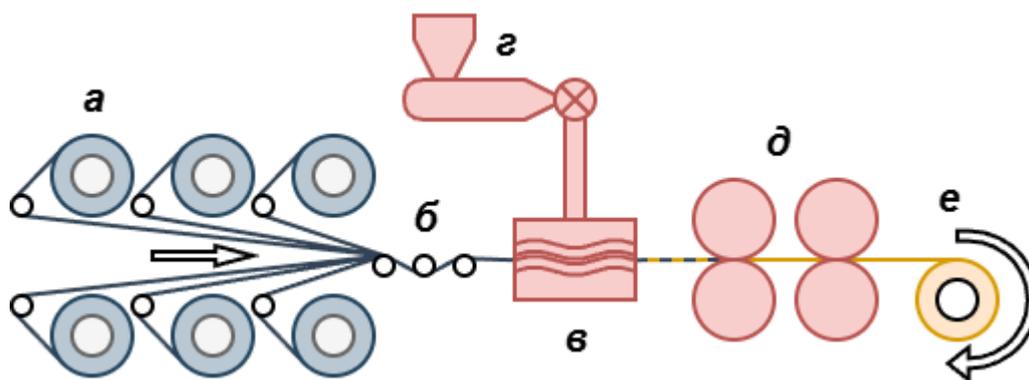


Рисунок 1.17 – Принципиальная схема расплавного процесса получения термопластичных препрегов, с этапами выдачи материала (а), плетения волокон в ленту (б), пропитки ленты в фильере (в) с подачей расплава экструдером (г), горячего каландрования препрега (д) и намотки готового препрега (е)

Так как расплавы термопластов обладают значительной вязкостью из-за высокой молекулярной массы, практически не меняющейся в ходе их переработки в препреги и композитные изделия, пропитка ими волокон сопряжена с высокими сдвиговыми напряжениями в расплаве [80], требуемыми для разжижения расплава за счёт его псевдопластичности и преодоления гидравлического сопротивления, оказываемого волоконной лентой как системой из капилляров. Более того, значительное давление, оказываемое расплавом на волокна, приводит к их компактированию и увеличению гидравлического сопротивления. Высокие напряжения сдвига также приводят к повреждению волокон и, как следствие, к снижению технологичности препрега и уровня свойств итогового композита. Значительная вязкость расплава также затрудняет удаление пузырьков воздуха из межволоконного пространства, что определяет препреги, полученные по расплавной технологии, как материалы с высокой пористостью и неравномерным распределением волокон в объёме. Пример поперечного сечения препрегов, полученных по расплавному процессу, приведен на рисунке 1.18.

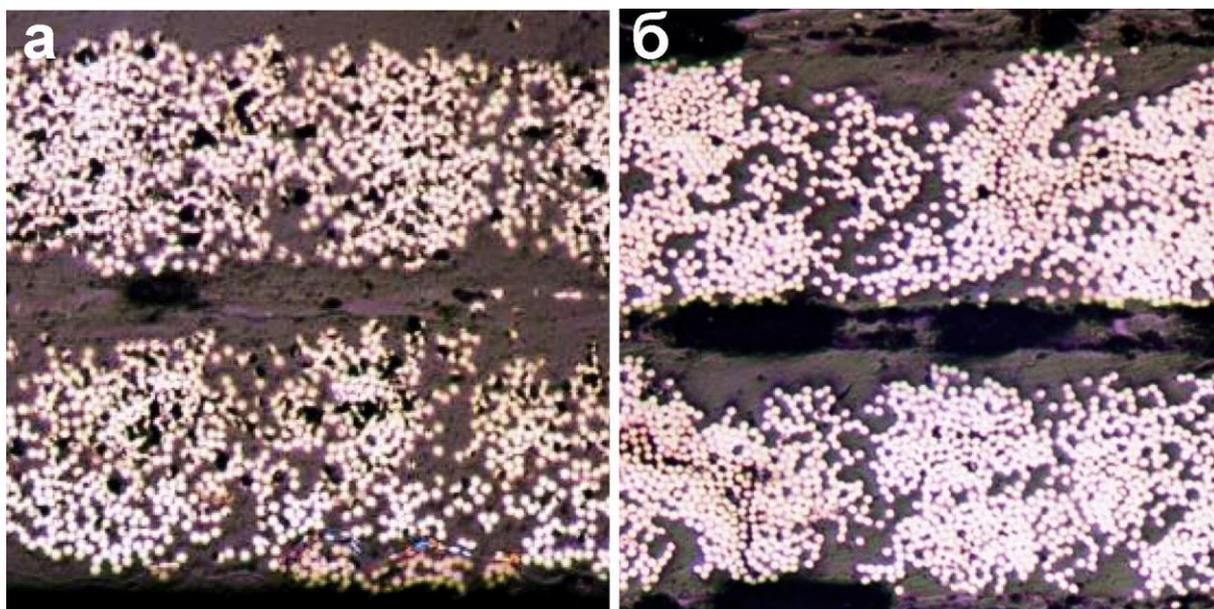


Рисунок 1.18 – Микрофотографии поперечного среза однонаправленных препрегов на основе углеволокна, армированного полипропиленом (а) и полиамидом (б)
(из источника [37])

Нивелированию проблем высокой вязкости связующего при пропитке посвящены другие жидкофазные технологии. Наиболее простой из подходов – пропитка волокон моно- или олигомерами термопласта [137] с последующей *in situ* полимеризацией для достижения требуемого уровня свойств. Этот подход ограниченно применим только к полимерам, получаемых в одну стадию раскрытием гетероцикла – например, в ходе синтеза полиамидов, полиамидов [138], но не применим для ранее описанных высокотемпературных полимеров, получаемых поликонденсацией в среде растворителя.

Применимым к высокотемпературным термопластам подходом является пластификация расплава, известная по процессам производства термореактивных препрегов, в которых снижение вязкости достигается за счёт образования однофазного расплава компонентов при повышении температуры [20]. При использовании низкомолекулярных пластификаторов, прямо влияющих на температуру стеклования и плавления смеси, грань между расплавными методами с пластификацией и растворными методами состоит только в содержании пластификатора в полимере в ходе пропитки. Так, гибридные процессы пластификации ПЭЭК и ПЭСФ твёрдыми при нормальных условиях растворителями, о применении которых известно на примере производства препрегов марки APC-2 и APC-НТА [81] скорее относятся к растворным из-за высокой доли пластификатора (свыше 25 %) и необходимости его отгонки после пропитки. Данный процесс также не позволяет получить препрег с высокой равномерностью пропитки, что отражено на рисунке 1.19.

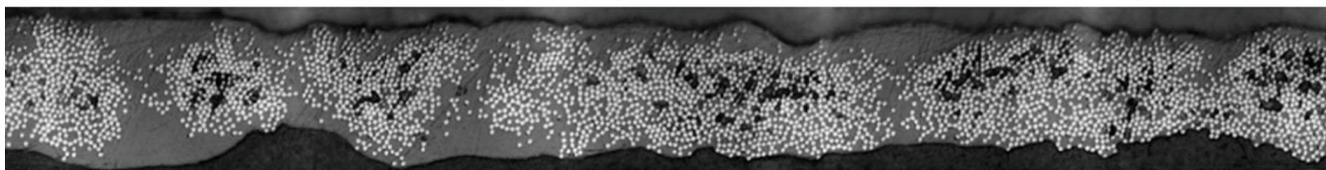


Рисунок 1.19 - Микрофотография поперечного среза однонаправленных препрегов на основе углеволокна, армированного ПЭЭК (из источника [139])

Растворные процессы длительное время являлись основными для производства термопластичных препрегов – для тканых материалов на основе ПЭСФ и ПЭИ производства TorayTAC это основной процесс [63], изначально созданный для материалов на основе ПЭИ из линейки Cetex® [140]. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.20.

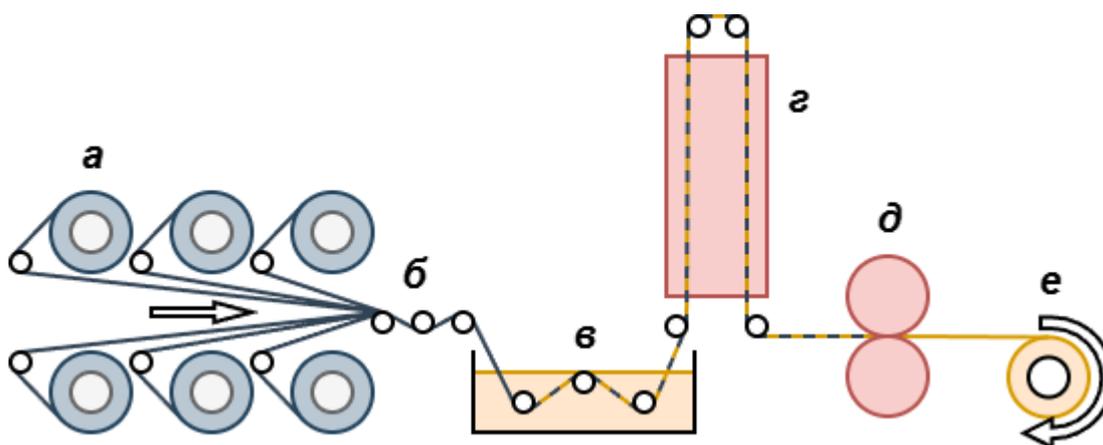


Рисунок 1.20 – Принципиальная схема растворного процесса получения препрегов, состоящего из стадий выдачи волокна с паковок (а), объединения их в ленту (б), пропитки погружением в раствор полимера (в), удаления растворителя в шахтной сушилке (г), каландрования (д) и намотки (е) готового препрега

Растворный процесс удобен для лабораторных исследований, так как позволяет получать более равномерную пропитку волоконных структур полимером (или смесью полимеров) и избегать избыточного термического воздействия на материал по сравнению с конкурентными расплавленными процессами, но удаление растворителя сопряжено с резкими изменениями вязкости и газопроницаемости полимерной части ТПКМ, что приводит к образованию нежелательной пористости и общему снижению характеристик [44]. Также высокая подвижность молекул полимера в растворе приводит к эффекту молекулярного фракционирования связующего [141], влияние которого состоит в миграции хрупкой низкомолекулярной фракции к межфазным границам, что негативно влияет на межфазную адгезионную прочность и трещиностойкость получаемых таким образом ТПКМ [20].

Таким образом, для лабораторных работ по получению препрегов ПЭСФ-ПЭИ наиболее применимы растворные процессы как позволяющие получить материал без решения сопряжённых с расплавленными процессами вопросов окисления и контроля реологии связующего, но их использование для дальнейшего масштабирования разработки крайне ограничено.

1.4.2. Твердофазные технологии

Твердофазные технологии включают внесение матричного полимера в волокнистую структуру в твёрдой форме пленок [142], волокон [143] или порошка [144], с последующим спеканием и удалением пор. Цель подобных изменений – произвести распределение полимерного материала в объёме будущего композита в условиях минимального или отсутствующего гидравлического сопротивления, после чего перевести его в расплав и осуществить пропитку, что для всех процессов, за исключением пленочного, позволяет улучшить равномерность получаемого материала и предотвратить группировку волокон армирующего наполнителя в плотные пряди, недоступные к пропитке расплавом [2].

Плёночные и волоконные подходы в наибольшей мере реализуются для материалов на основе тканых армирующих наполнителей, а также однонаправленных лент из стекловолокна, и далее в настоящей работе не рассматриваются. Порошковые процессы подразделяются на прямое нанесение связующего рассевом и на процессы окунания волоконных лент в дисперсию порошкового полимера.

Наиболее широко применимой твердофазной технологией является скаттеринг (рассев) связующего, в котором сухой полимер наносится на ленту (или ткань) армирующего наполнителя с одной или двух сторон за счёт вибрации или электростатического взаимодействия [145], затем материал подвергают спеканию и (опционально) каландрованию для получения полностью пропитанного препрега. Данный процесс изначально разрабатывался BASF для однонаправленных лент с терморезактивными связующими [144], твёрдыми при комнатной температуре, но при адаптации подхода к крупнодисперсным порошкам термопластов, он стал основным для производства тканых препрегов [15].

Так как фактически пропитка осуществляется в форме горячего раствора или расплава, а рассев осуществляет лишь нанесение матричного полимера с одной стороны, процесс ICI [79], в том числе, с использованием смеси порошков полимера и пластификатора [81], может быть в равной степени отнесён к порошковым, растворным и расплавленным. При общей простоте подхода получение высококачественных однонаправленно-армированных препрегов с его применением затруднено, так как порошковый материал не распределяется в объёме ленты перед спеканием – так, единственное преимущество перед расплавленным процессом состоит только в возможности

использования реакторного порошка без компаундирования. Упрощённо порошковый процесс ICI представлен на рисунке 1.21.

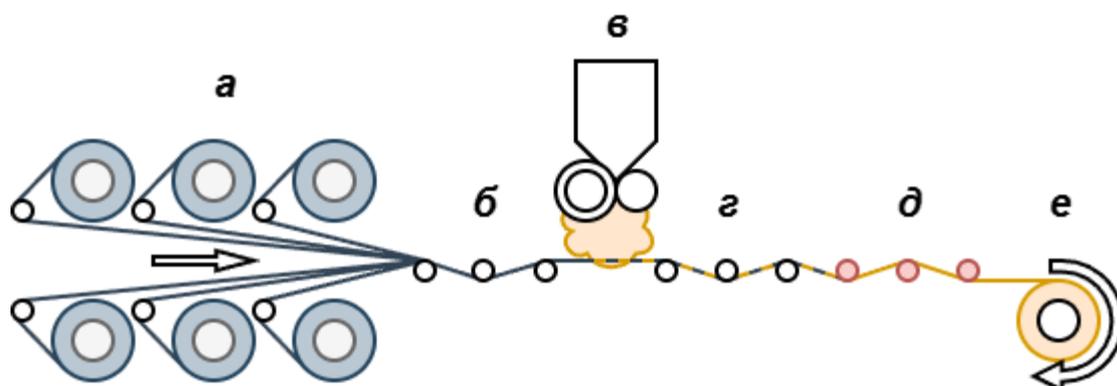


Рисунок 1.21 – Принципиальная схема порошкового процесса получения препрегов, состоящего из этапов выдачи волокна с паковок (а), объединения их в ленту (б), рассев порошка на ленту (в), холодного распределения порошка по поверхности ленты (г), расплавления и пропитки волокон (д) и намотки готового препрега (е)

Существуют и другие процессы нанесения сухого порошка термопласта, включающие электростатическое напыление [146, 147] и пропускание волоконной ленты через ванну с псевдооживленным слоем порошка [148], но они не получили широкого распространения.

Наиболее перспективный твердофазный процесс - пропитка волоконных структур водной суспензией полимера, что изначально разрабатывалось для полиимидных термореактивных связующих [144], но в дальнейшем было перенесено на термопласты компанией Sulzer Innotec [149–151]. Последние развили данную методику в ряде работ [91, 152] и используют её для создания ряда линейки термопластичных UD-препрегов марки Suprem™ [66]. Данный процесс – прорывной для отрасли, так как явление «запутывания» частиц порошка между волокнами приводит к получению наиболее однородных по сечению материалов с повышенным содержанием армирующего наполнителя, не содержащих остаточного растворителя. Микрофотографии поперечного сечения препрегов, полученных пропиткой из суспензии, приведены на рисунке 1.22.

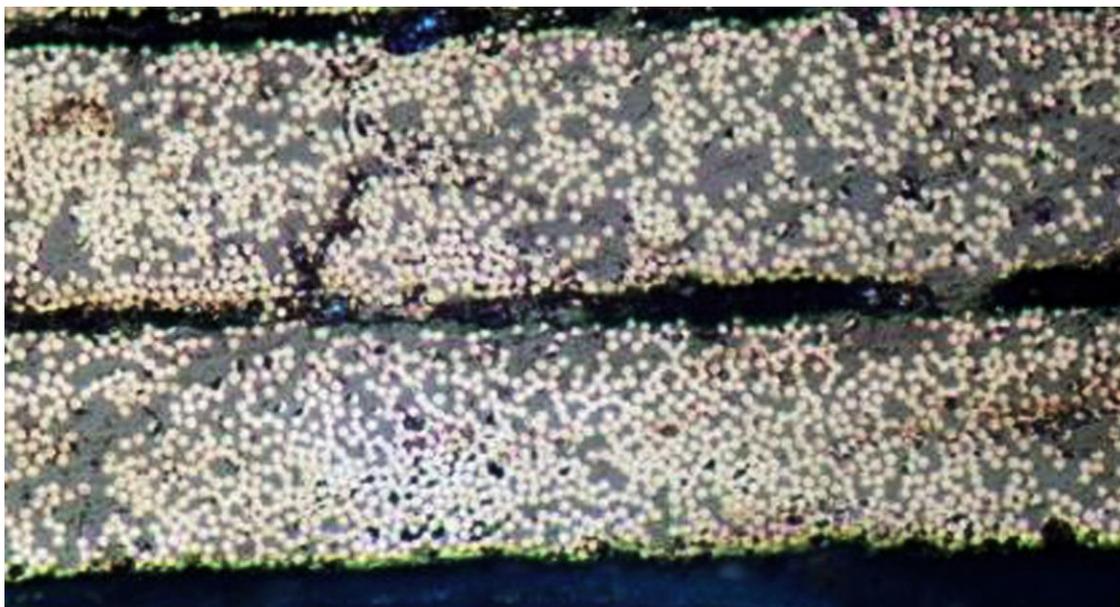


Рисунок 1.22 – Микрофотографии поперечного среза однонаправленного препрега на основе углеволокна, армированного ПЭК (из источника [37])

При этом малое количество опубликованной информации о стабильной реализации такого процесса не позволяет реализовать его за счёт сторонних наработок, и требует проведения собственных исследований для каждого этапа технологического процесса. Принципиальная схема процесса Suprem™ представлена на рисунке 1.23.

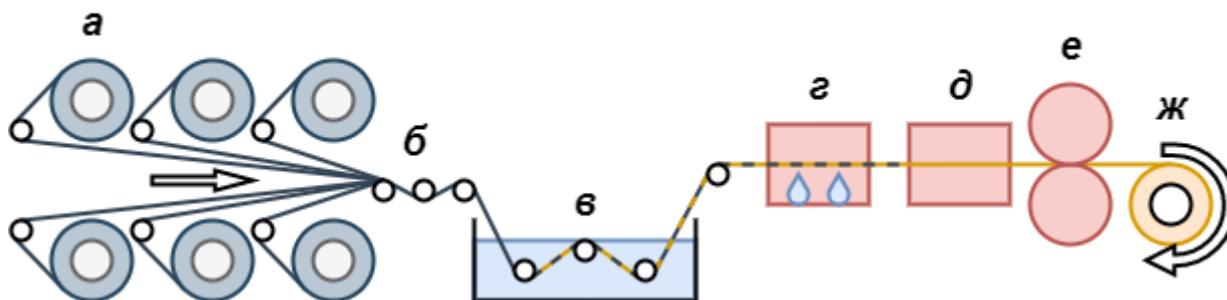


Рисунок 1.23 – Принципиальная схема суспензионного процесса получения препрегов, состоящего из этапов выдачи волокна с паковок (а), объединения их в ленту (б), протягивания ленты через суспензию порошка полимера (в), удаления дисперсионной среды испарением в печи (г), спекания порошка в печи (д), каландрования ленты (е) и намотки (ж) готового препрега

Особенностью процесса является переход к спеканию полимера вместо его расплавления за счёт высокой поверхностной энергии частиц, что отражено в работе [153] на основании теории спекания Френкеля и частично представлено в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Предполагаемое время спекания частиц по теории спекания как вязкого течения (из источника [153])

Полимер	ПЭЭК	ПЭИ
Температура переработки, °С	390	350
Вязкость расплава, Па*с	3500	2000
Время спекания для частиц диаметром 10 мкм, с	≤0,39	≤0,22
Время спекания для частиц диаметром 100 мкм, с	≤3,90	≤2,22
Время спекания для частиц диаметром 250 мкм, с	≤9,72	≤5,56

Применение полимерных компаундов в твердофазных технологиях затруднено по различным причинам – невозможности сформировать волокна [154], дополнительного этапа пересадения порошка или литья плёнки. При этом, известно о суспензионном получении препрегов из двух порошков различных полимеров [155], что делает суспензионную технологию пригодной для производства препрегов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ без предварительного смешения компонентов в расплаве или растворе и последующего измельчения для получения порошка.

1.4.3. Теоретическое описание пропитки волокон суспензией полимера. Модель Водермайера

Для описания процесса пропитки ленты из углеродных волокон мелкодисперсными водными суспензиями существует модель, предложенная коллективом Берлинского технического университета в публикации [152], далее в работе упоминаемая как модель Водермайера. Предложенная ими модель отражает явную зависимость концентрации водной суспензии порошка полимера, требуемой для достижения целевого содержания компонентов в препреге, от медианного размера его частиц.

Данная модель строится на предположении, что все частицы являются идеально сферическими, все волокна – идеально цилиндрическими и сонаправленными, из чего следует, что в ходе пропитки обе фазы ориентируются в гексагональную (плотнейшую) упаковку, которая приведена на рисунке 1.24.

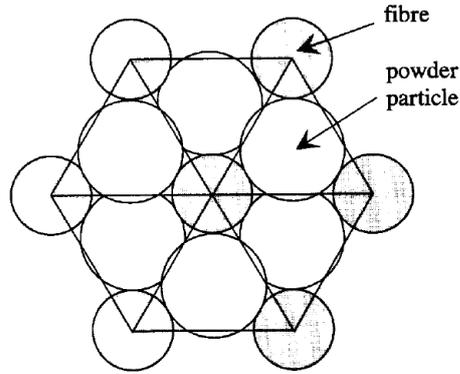


Рисунок 1.24 – Плотнейшая упаковка волокон и частиц полимера (из источника [152])

Так как в случае с углеродными волокнами частицы полимера практически всегда крупнее волокон, то геометрия элементарной ячейки соответствует рисунку 1.25.

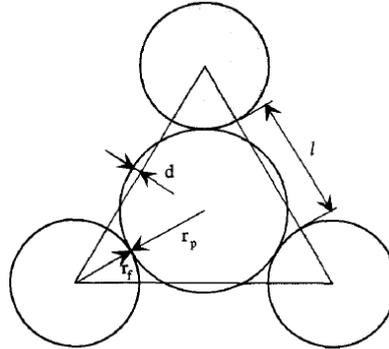


Рисунок 1.25 – Элементарная ячейка (из источника [152])

Согласно рисунку 1.25, расстояние между волокнами l в ГПУ упаковке описывается формулой 1.4 [152]:

$$l = 2[\cos 30^\circ (r_f + r_p)] - 2r_f \quad (1.4)$$

где l – расстояние между волокнами, мкм;

r_f – радиус волокна, мкм;

r_p – радиус частицы полимера, мкм.

Если частицы крупнее волокон, то они соприкасаются между собой, образуя контактный радиус $r_{p,contact}$, который возможно определить по формуле 1.5 [152]:

$$r_{p,contact} = \frac{1}{2}r_f(1 + \sqrt{3}) \quad (1.5)$$

где $r_{p,contact}$ – контактный радиус, мкм;

С увеличением диаметра частиц расстояние между частицами вдоль направления волокна L_{\parallel} , может быть выражено согласно формуле 1.6 [152]:

$$L_{\parallel} = 2 \left(\sqrt{3r_p^2 - r_p r_f - r_f^2} - r_p \right) \quad (1.6)$$

где L_{\parallel} – расстояние между частицами полимера вдоль направления волокон, мкм;

Данный параметр может считаться несущественным (нулевым) в случае, если контактный радиус больше или равен радиусу частицы, что отражено на рисунке 1.26.

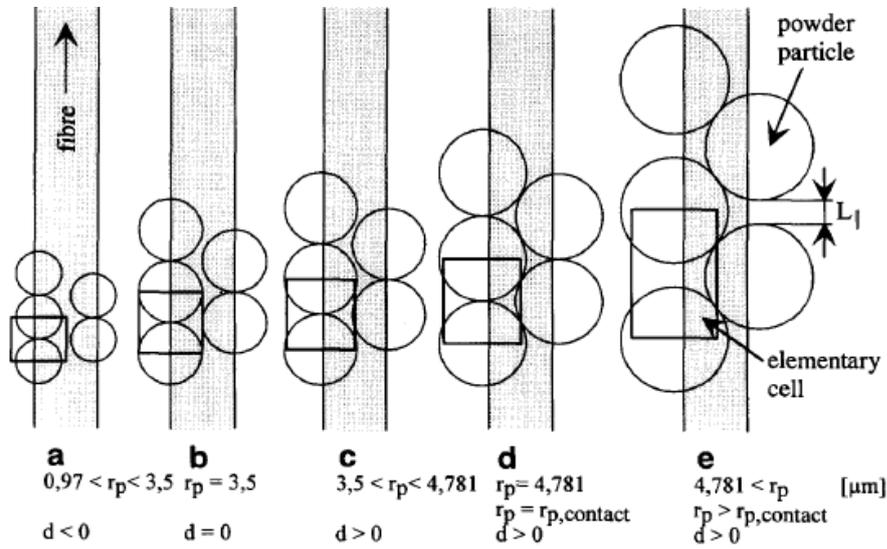


Рисунок 1.26 – Вертикальные размеры элементарной ячейки в зависимости от радиуса частиц полимера при фиксированном радиусе волокон в 3,5 мкм (из источника [152])

Элементарная ячейка, приведенная на рисунке 1.25, в таком случае состоит из двух половин частицы, трёх волокон (одна шестая от каждого) и свободного объёма V_f , который может быть выражен из формулы 1.7 [152]:

$$V_{free} = \left[\sqrt{3} \left(r_f + \frac{l}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \pi r_f^2 \right] (2r_p + L_{\parallel}) - \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (1.7)$$

где V_{free} – свободный объем ячейки, мкм³;

Таким образом, объёмная доля полимера в ячейке может быть выражена согласно формуле 1.8 [152]:

$$\Phi_{FVC} = \frac{\frac{1}{2}\pi r_f^2}{\sqrt{3}[\cos 30^\circ (r_f + r_p)]^2} \quad (1.8)$$

где Φ_{FVC} – объёмная доля полимера в элементарной ячейке;

Согласно модели Водермайера, объём ячейки значительно меняется в ходе спекания порошка полимера и консолидации препрега за счёт смещения и уплотнения волокон, а также заполнения объёма между ними расплавом полимера, что проиллюстрировано рисунком 1.27.

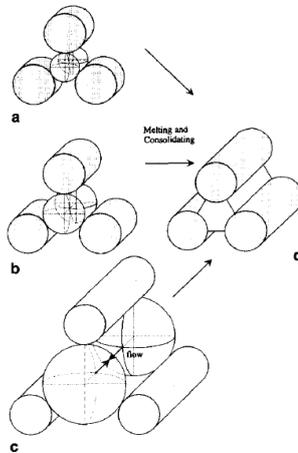


Рисунок 1.27 – Изменение объёма элементарной ячейки в ходе спекания порошка полимера для различных размеров частиц (из источника [152])

Так как свободный объем ячейки, рассчитанный по формуле 1.7, отражает состояние препрега до консолидации и удаления пор, то необходимо внести параметр объёма между волокнами, рассчитываемый по формуле 1.9 [152]:

$$V_{betw} = \left[\sqrt{3} \left(r_f + \frac{l}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \pi r_f^2 \right] (2r_p + L_{\parallel}) \quad (1.9)$$

где V_{betw} – объем пространства между волокнами, мкм³;

При консолидации этот объём полностью заполняется объёмом сферических частиц полимера, рассчитываемым по формуле 1.10 [152]:

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \quad (1.10)$$

где V_p – объём сферической частицы полимера, мкм³;

Как следствие, волокна перемещаются на меньшее расстояние, обозначаемое как «консолидированное», рассчитываемое по формуле 1.11 [152]:

$$l_c = 2 \left[\sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{2}{3} r_p^2 + \frac{1}{2} r_f^2 \right)} - r_f \right] \quad (1.11)$$

где l_c – «консолидированное» расстояние между волокнами, мкм;

Из этого исходит, что объёмная доля полимера в консолидированном композите может быть выражена согласно формуле 1.12 [152]:

$$\Phi_{FVC,c} = \left(\frac{8r_p^3}{3r_f^2(2r_p + L_{\parallel})} + 1 \right)^{-1} \quad (1.12)$$

где $\Phi_{FVC,c}$ – объёмная доля волокон в ячейке после консолидации;

При нулевой длине контакта (радиус частицы меньше или равен контактному) уравнение упрощается до формы, представленной в формуле 1.13 [152]:

$$\Phi_{FVC,c} = \left(\frac{4r_p^2}{3r_f^2} + 1 \right)^{-1} \quad (1.13)$$

Из свойств ГПУ следует, что максимальная достижимая доля волокна составляет 91% по объёму, но технико-экономически оптимальной объёмной долей армирующего наполнителя в ПКМ является доля в 60% [152].

В таком случае зависимость расстояния между волокнами от доли волокон становится соответствующей формуле 1.14 [152]:

$$l_{FVC,c} = 2 \left(\sqrt{\frac{\frac{1}{2} \pi r_f^2}{\sqrt{3} \Phi_{FVC,c}}} - r_f \right) \quad (1.14)$$

где $l_{FVC,c}$ – расстояние между волокнами после консолидации, мкм;

Таким образом, оптимальный размер частицы составляет порядка 5 мкм, что отражено на рисунке 1.28.

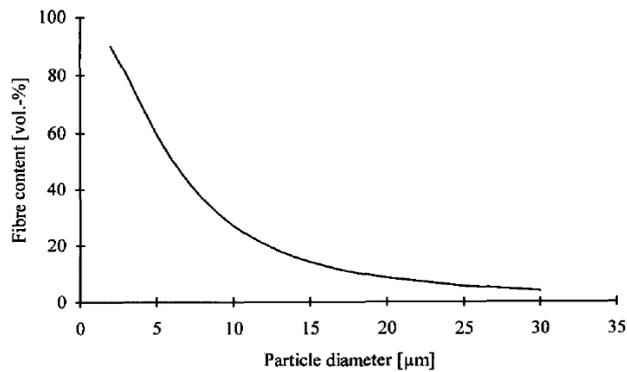


Рисунок 1.28 – Расчётная зависимость объемной доли волокна от диаметра полимерных частиц при радиусе волокон, равном 3,5 мкм (из источника [152])

Если радиус частицы больше контактного, то оптимальная (плотнейшая) упаковка не достижима, и наблюдается значительный поток расплава на расстояние $L_{F\parallel}$, что отражено на рисунке 1.29.

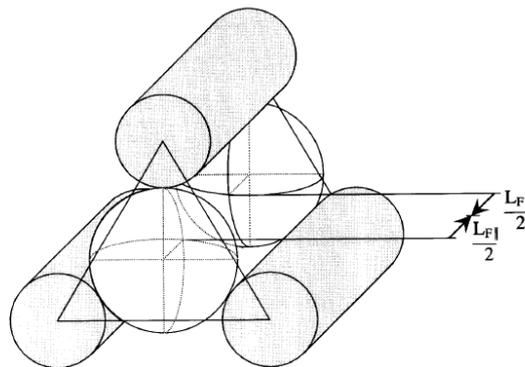


Рисунок 1.29 – Направление течения потока расплава (из источника [152])

Данное расстояние может быть выражено по уравнению, приведенному в формуле 1.15 [152]:

$$L_{F\parallel} = \left(\frac{\frac{8}{3}r_p^3}{r_f^2 \left[\left(\frac{1}{\Phi_{FVC,c}} \right) - 1 \right]} \right) - 2r_p \quad (1.15)$$

где $L_{F\parallel}$ - путь потока расплава между центрами частиц в ходе консолидации, мкм;

При постоянной доле волокна длина пути потока возрастает быстрее с ростом размера частиц, что приводит к повышенной пористости композита.

Объёмы ячейки между волокон и её свободного объёма тогда могут быть выражены согласно уравнению 1.16 [152]:

$$V_{free} = V_{betw} - V_p = \left[\sqrt{3} \left(r_f + \frac{l}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \pi r_f^2 \right] (2r_p + L_{F\parallel}) - \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (1.16)$$

Предположительно, свободный объём идентичен количеству воды, уносимому лентой при пропитке. Так как объём частицы порошка и воды известны, то возможно рассчитать оптимальную концентрацию суспензии для заданной доли волокна, используя плотность полимера матрицы.

Предполагая, что концентрация в ванне и в ленте равна, возможно определить оптимальную концентрацию суспензии, также предполагая, что доля волокна и концентрация уносимой суспензии постоянны во времени. Оптимальная концентрация суспензии в таком случае выражается по формуле 1.17 [152]:

$$c_{opt} = \frac{1000V_p\rho_p}{V_{free}} \quad (1.17)$$

где c_{opt} – оптимальная концентрация порошка полимера в суспензии, г/л;

ρ_p – плотность полимера, г/см³;

Стоит отметить, что вышеописанная модель использует только средний размер частиц порошка без учёта его гранулометрического состава, не учитывает влияние натяжения и скорости протяжки волокна через пропиточную ванну. Также модель не в полной мере обладает сходимостью с экспериментальными результатами из той же публикации и, по мнению авторов, только отражает общую зависимость.

В рамках экспериментальных работ, авторами [152] были построены зависимости объемной доли волокна от концентрации полимера в пропиточной ванне и скорости протяжки волокна через ванну, представленные на рисунке 1.30. Пунктирными линиями отложены результаты теоретических расчётов для выбранных авторами концентраций.

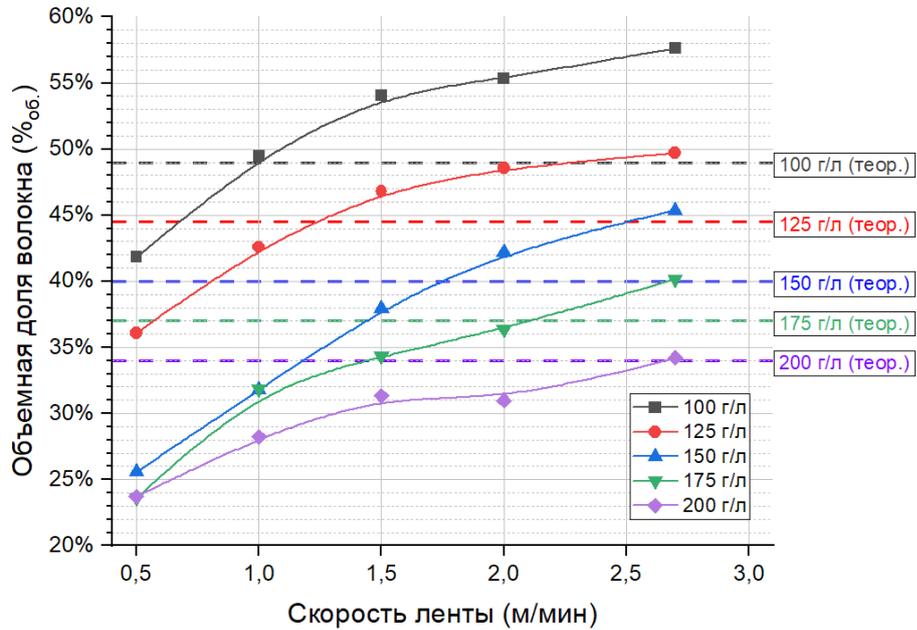


Рисунок 1.30 – Зависимости объемной доли волокна в препреге от концентрации полимера в пропиточной ванне и скорости протяжки волокна через ванну, полученные с использованием порошка ПФС марки Fortron 0205 (22,5 мкм) и УВ марки Celion G30-500 12К (на основе данных из источника [152])

При перерисовывании графиков для получения зависимости объемного содержания волокна от концентрации ванны графики принимают форму, приведенную на рисунке 1.31.

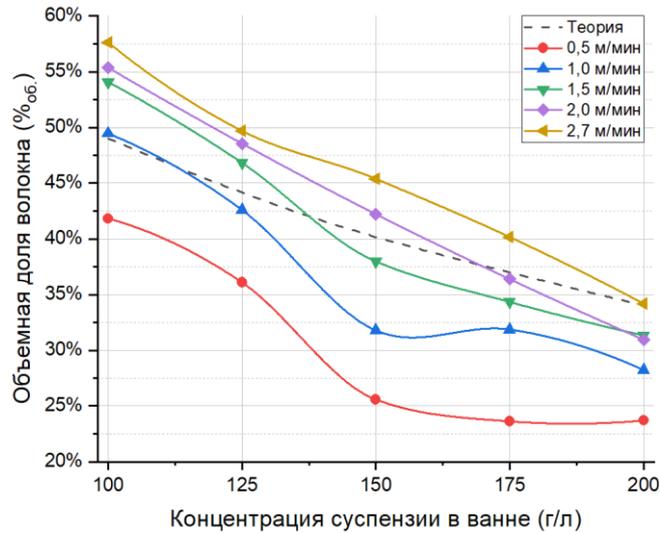


Рисунок 1.31 – Зависимости объемной доли волокна в препреге от концентрации полимера в пропиточной ванне и скорости протяжки волокна через ванну, полученные с использованием порошка ПФС марки Fortron 0205 (22,5 мкм) и УВ марки Celion G30-500 12K (на основе данных из источника [152])

Для оценки стабильности процесса получения препрега авторами был проведен анализ содержания волокна в препреге по длине при разных скоростях и при поддержании постоянного уровня суспензии в ванне, что приведено на рисунке 1.32.

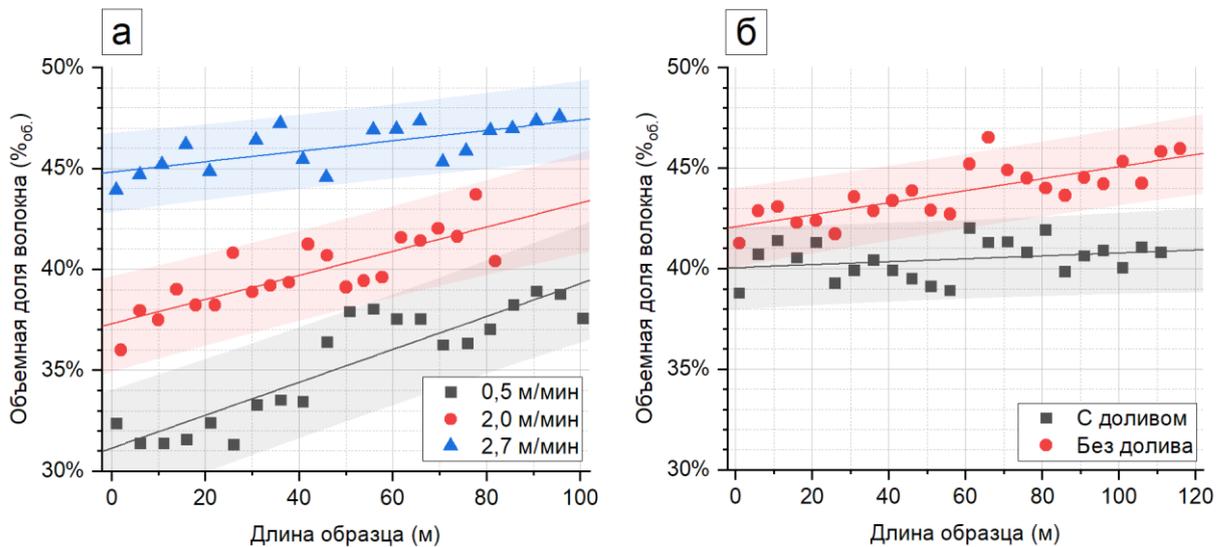


Рисунок 1.32 – Зависимости объемной доли волокна в препреге от скорости протяжки волокна через ванну (а) и наличия долива суспензии в ванну (б) для препрегов на основе порошка ПФС марки Fortron 0205 (22,5 мкм, концентрация 200 г/л) и УВ марки TorayCA™ T700SC 12K (на основе данных из источника [152])

Из зависимостей, приведенных на рисунке 1.31(а), видно, что доля волокна растёт по длине образца от начала для любой скорости протяжки, и это является индикацией постоянно разбавляющейся суспензии в ванне – уносимая волокном суспензия более концентрирована, чем находящаяся в ванне. Различие в скорости разбавления связано с различным количеством уносимой суспензии и долей волокна в препреге.

Аналогично, из рисунка 1.31(б) следует, что использование долива суспензии с концентрацией, идентичной концентрации ванны, позволило частично нивелировать эффект разбавления ванны, снизив непрерывный рост объемной доли волокна с 0,030 %/м до 0,007 %/м.

1.5. Процессы получения ТПКМ из термопластичных препрегов

Препреги не являются конечным материалом – будучи полуфабрикатом, получение массивных изделий подразумевает консолидацию препрегов по различным технологическим процессам [2]. Притом, использование термопластичных связующих позволяет использовать для формирования ТПКМ приёмы обработки давлением, ранее применявшиеся только для металлов, таких, как штамповка, прокатка и гидроформование [18]. Так как в работе планируется исследование свойств материалов, то далее мы рассмотрим несколько основных процессов получения плоских консолей из ТПКМ, необходимых для получения стандартных образцов для проведения испытаний на определение физико-механических свойств.

1.5.1. Прессование

Горячее компрессионное формование является основным методом получения ТПКМ в форме листов [22], называемых пластинами или консолями, в более широком смысле характеризуемыми как консолидированные ламинаты. Такие листы используются для проведения испытаний на определение характеристик ТПКМ в ходе разработки материала и контроля уровня его свойств при производстве, но в первую очередь они необходимы как заготовка для дальнейшего формования высокопроизводительными процессами, упомянутыми ранее.

Типовой процесс прессования состоит из трёх стадий – сборки преформы из листов препрега, нагрева преформы при контактном давлении, горячей консолидации с приложением давления, и охлаждения полученного ламината. Принципиально процесс изображен на рисунке 1.33.

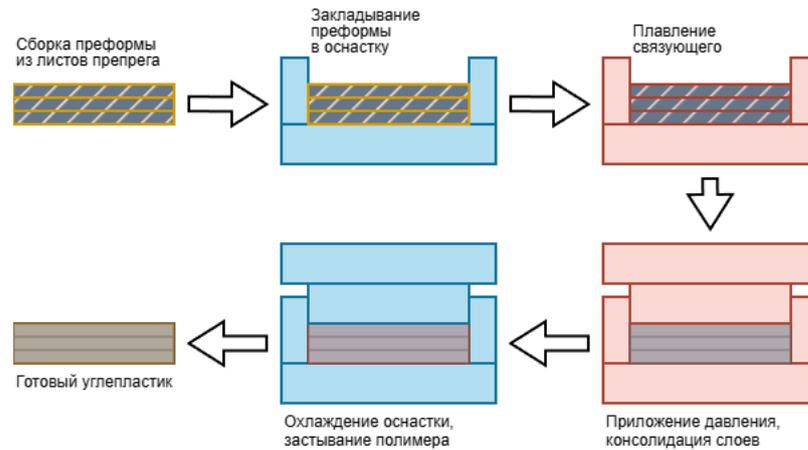


Рисунок 1.33 – Принципиальная схема получения образцов ТПКМ прессованием

Большинство работ, рассмотренных в настоящем обзоре, описывают получение образцов ТПКМ только по способу компрессионного формования. Основными и наиболее важными параметрами процесса консолидации являются температура, давление и время выдержки [2], сводные значения которых приведены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Сводные параметры консолидации термопластичных препрегов

Полимер матрицы	Температура консолидации, °С	Давление консолидации, МПа	Время выдержки, мин	Источник
ПЭЭК	380	1,38	30	[86]
ПЭЭК	390	1,38	10	[61]
ПЭЭК	380	5,00	10	[156]
ПЭСФ	304	3,45	60	[83]
ПЭСФ	350	3,00	5	[84]
ПЭСФ	360	1.38	30	[86]
ПЭСФ	340	1,50	-	[157]
ПЭИ	360	1.72	30	[102]

Таким образом, для препрегов на основе ПЭСФ и ПЭИ, учитывая схожесть режимов переработки этих полимеров в ненаполненном виде [38], средняя температура консолидации составляет 350 °С, среднее давление консолидации 1,5 МПа и среднее время выдержки около 30 мин.

Конкурентными процессами являются автоклавное [158] и безавтоклавное (вакуумное) [159] формование изделий, в которых давление обеспечивается разницей давлений между средой

внутри автоклава или печи и внутри герметичного пакета из полиимидной пленки, из которого непрерывно откачивается воздух. Эти процессы перспективны для получения консолей, но избыточно сложны для процессов разработки и валидации свойств материалов, и потому детально не рассматриваются.

Помимо прямого получения консолей ТПКМ из термопластичных препрегов, прессование используется для дополнительной консолидации преформ, полученных другими методами, наподобие автоматизированной выкладки, которая рассмотрена далее.

1.5.2. Автоматизированная выкладка

Автоматизированная выкладка – ряд процессов, в которых преформа собирается из широких (выкладка ленты, ATL) или узких (выкладка волокон, AFP) лент препрегов на оснастке с использованием роботизированного выкладочного комплекса [37, 160]. Отсутствие липкости термопластичных препрегов, позволяющих выкладку реактопластичных препрегов и сухих волокон [161], нивелируется приваркой препрега к оснастке или предыдущему слою с помощью лазерного или иного нагрева. Принципиальная схема процесса выкладки приведена на рисунке 1.34.

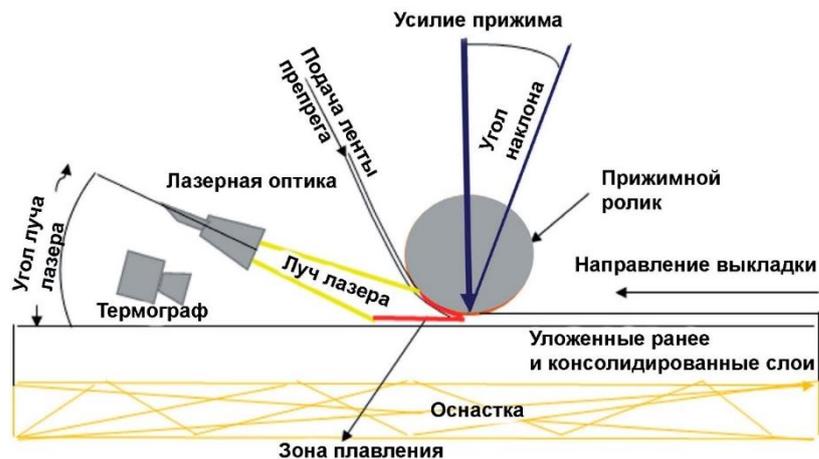


Рисунок 1.34 – Принципиальная схема процесса автоматизированной выкладки термопластичного препрега (адаптировано из источника [37])

Узкие ленты препрега и тоупреги предназначены, в первую очередь, для процесса автоматизированной выкладки, чтобы упростить сборку преформ с различной кривизной, в том числе, по двояковыпуклым или вогнутым поверхностям. Автоматизированная намотка изделий является частным случаем автоматизированной выкладки, в которой оснастка представляет собой тело вращения. Пример изделия, полученного намоткой, приведен на рисунке 1.35.



Рисунок 1.35 – Поверхность трубки, полученной намоткой термопластичного препрега (из источника [162])

Основным недостатком автоматизированной выкладки и намотки является низкая сплошность получаемых ламинатов, которые подвергнуты консолидации *in situ* за счёт локального разогрева и прижима роликом [139], значительно снижающая итоговый уровень прочностных характеристик изделия. Преимущественно дефекты состоят в остаточной пористости как следствие зазоров или перехлёстов лент в ходе выкладки, что видно из микрофотографий поперечного среза, приведенных на рисунке 1.36.

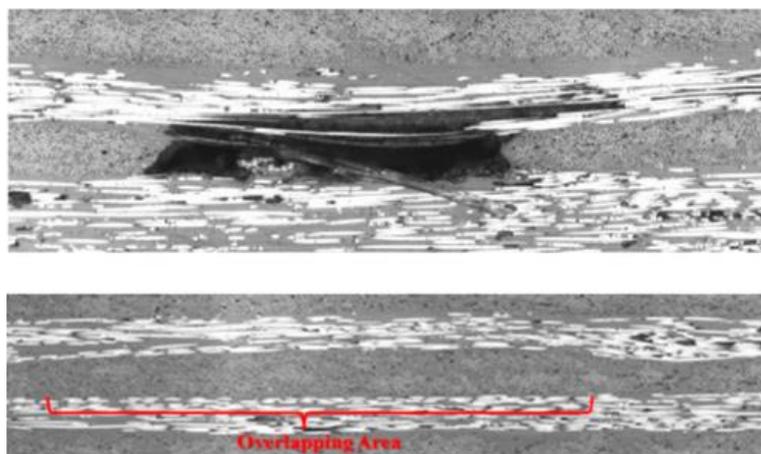


Рисунок 1.36 – Пустоты и перехлёсты ленты в выложенном изделии (из источника [139])

Из-за низкой сплошности получаемых выкладкой изделий, для достижения беспористой структуры и максимального уровня упруго-прочностных характеристик необходима дополнительная консолидация с применением компрессионных или автоклавных методов.

1.6. Уточнение плана работ

Таким образом, на основе проведенного литературного обзора можно прийти к выводу, что наибольший интерес представляет разработка нового термопластичного композиционного материала на основе углеродных волокон и полимерных матриц системы полиэфирсульфон-полиэфиримид, включая методы его получения, для достижения повышенных упруго-прочностных характеристик по сравнению с аналогами на основе однофазной матрицы.

В силу того, что смеси ПЭСФ-ПЭИ исследованы слабо, что отмечено в литературе [133], а опубликованные [130, 132] данные о их характеристиках не учитывают разницу в методах получения образцов, необходимо определить характер микроструктуры смесей ПЭСФ-ПЭИ и концентрационные интервалы содержания компонентов, которые соответствуют областям существования метастабильных «критических смесей» с дисперсной микроструктурой. Как было отмечено в источнике [114], наиболее информативным будет исследование микроструктуры образцов, полученных из смесей растворов компонентов за счёт наиболее полного протекания процессов расслоения фаз. Помимо прямых исследований микроструктуры, метастабильные смеси быть обнаружены влиянием на температуру стеклования и реологию смесей [114]. Важным технологическим результатом будет определение температуры растворения смесей, которая необходима для установки технологического окна переработки таких смесей.

Так как смеси ПЭСФ-ПЭИ ранее не использовались в создании углепластиков как связующие, необходимо разработать методы получения таких материалов. При значительном количестве публикаций о получении ТПКМ из выбранных полимеров по растворному методу [83, 84, 89], суспензионный метод в литературе практически не представлен, что не позволяет использовать сторонние наработки для получения материала. Исходя из этого, необходимо разработать метод получения термопластичного композиционного материала в форме препрега на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ по суспензионному методу.

Так как различные методы получения полуфабрикатов ТПКМ приводят к получению материалов с различающейся микроструктурой сечения, однородностью и уровнем характеристик, то необходимо провести сравнительный анализ микроструктуры и характеристик препрегов и филаментов, полученных по выбранным растворному и суспензионному методам. В силу того, что к полуфабрикатам ТПКМ не предъявляются требования по физико-механическим характеристикам, наиболее информативным будет исследование морфологии их поперечного сечения.

Для образцов термопластичных углепластиков, изготовленных консолидацией ранее полученных препрегов, необходимо оценить влияние компонентного состава смесей ПЭСФ-ПЭИ на уровень физико-механических характеристик, чтобы установить оптимальный с точки зрения

свойств компонентный состав матрицы разрабатываемого ТПКМ. Наиболее целесообразным при этом будет получать образцы горячим прессованием, как основным промышленным подходом получения образцов, не требующих дополнительных операций для достижения максимального уровня характеристик.

Чтобы считать разрабатываемые в рамках работы углепластики конструкционными, необходимо достичь уровня свойств, приведенного далее:

- предел прочности при растяжении вдоль направления армирования не ниже 1000 МПа;
- модуль упругости при растяжении вдоль направления армирования не ниже 100 ГПа;
- предел прочности при изгибе вдоль направления армирования не ниже 800 МПа;
- модуль упругости при изгибе вдоль направления армирования не ниже 80 ГПа;
- предел прочности при межслойном сдвиге не ниже 60 МПа.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Материалы

2.1.1. Армирующий наполнитель

В качестве армирующего волокнистого наполнителя в работе применялись углеродные волокна (УВ) двух марок:

- УМТ49-12К-ЕР (Композитный дивизион Госкорпорации «Росатом», РФ), марка с высоким номиналом в 12000 элементарных волокон для формирования однонаправленных препрегов, с аппретом, совместимым с эпоксидными смолами.
- УМТ42-3К-ЕР (Композитный дивизион Госкорпорации «Росатом», РФ), марка с низким номиналом в 3000 элементарных волокон для формирования композитных филаментов, с аппретом, совместимым с эпоксидными смолами.

Вышеуказанные материалы поставлялись в форме некрученных комплексных нитей (жгутов) и перед работой были подвергнуты комплексу входных испытаний для определения следующего перечня характеристик:

- Линейная плотность, текс (г/км);
- Объемная плотность, г/см³;
- Диаметр элементарной нити, мкм;
- Модуль упругости и предел прочности при растяжении нити, пропитанной смолой, ГПа и МПа соответственно.

Перечень и описание методик, использовавшихся для входных испытаний, приведены в п. 2.3 данной главы. Таким образом, для использованных УВ были определены характеристики, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-механические свойства использованных углеродных волокон

Характеристика	Марка УВ	
	УМТ49-12К	УМТ42-3К
Линейная плотность, текс	754±4	185±0
Объемная плотность, г/см ³	1,75±0,00	1,75±0,00
Диаметр элементарной нити, мкм	6,78±0,04	6,69±0,00
Модуль упругости при растяжении, ГПа	255±4	276±5
Предел прочности при растяжении, МПа	4,69±0,16	3,86±0,11

2.1.2. Полимеры матрицы

В качестве полимерной матрицы в работе использовались четыре типа полимеров:

- полиэфирсульфон (ПЭСФ) марок Ultrason® E 2020 P (BASF, Германия) и E200RP (производство Shandong Horan Super Engineering Plastics, КНР);
- полиэфиримид (ПЭИ) марки Ultem® 1000P (SABIC, Саудовская Аравия);
- полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) марки 50П (Институт Пластмасс им. Г. С. Петрова, РФ) в качестве термопластичной матрицы сравнения;
- пултрузионное эпоксидное связующее (ЭП) марки ЭПС-П-316 (ООО «СУПЕРПЛАСТ», РФ) в качестве термореактивной матрицы сравнения.

Для получения образцов полимерных пленок, а также растворного получения филаментов и препрегов, ПЭСФ и ПЭИ были растворены в общем растворителе, 1-метил-2-пирролидоне (НМП).

Для получения водных суспензий полимерные порошки диспергировались в водных растворах различных поверхностно-активных веществ (ПАВ):

- додецилсульфат натрия (СДС), в форме безводных микрогранул;
- диоктилсульфосукцинат натрия (ДОСС), в форме 40 % (по массе) водного раствора;
- трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля-10 (ТХ100 марки Triton® X-100, производства Dow, США), в форме 50 % (по массе) водного раствора;
- стеариловый эфир полиэтиленгликоля-100 (С100 марки Brij® S-100, производства Croda, Соединённое Королевство), в форме безводных хлопьев.

В рамках работ по улучшению технологичности суспензий в процессе получения препрегов пропиткой водными суспензиями использовались следующие модификаторы:

- смесь модифицированных полидиметилсилоксанов (МПДМС марки ХИМЭКСИ ПС-1, производства ЕвроХим, РФ);
- полиакрилат натрия (ПААС), в форме безводных кристаллов;
- полиэтиленгликоль-1000 (ПЭГ-1000), в форме безводных хлопьев.

Так как часть вышеперечисленных ПАВ и модификаторов поставлялась в безводной воскообразной форме, перед смешением с полимерными порошками они были переведены в водные растворы с массовой долей сухого вещества от 10 до 50 %. СДС и ПАВ на основе ПЭГ переводили в раствор перемешиванием в нагретой до 60 °С воде верхнеприводной мешалкой с мешальником в форме фрезы-диспергатора при линейной скорости 2 м/с. ПААС переводили в гель идентичным перемешиванием в холодной воде с последующим выдерживанием в течение 24 часов.

2.2. Методы получения образцов

2.2.1. Получение полимерных пленок

Пленки чистых полимеров (ПЭСФ, ПЭИ) были получены литьём из растворов полимеров в общем растворителе (НМП), для работы использовались растворы с массовой долей полимера 20–30 %. Растворы приготавливали внесением навески сухого полимера в горячий (60 °С) растворитель и выдержкой при указанной температуре в течение не менее 24 ч при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой.

Получение растворов смесей ПЭСФ-ПЭИ производили механическим смешением верхнеприводным (погружным) низкоскоростным диспергатором при линейной скорости вращения мешальника-фрезы 2 м/с. После смешения смеси растворов напрямую использовались для получения плёнок без дополнительной дегазации.

Литьё полимерных плёнок осуществляли на стеклянные подложки диаметром 90 мм (чашки Петри) из навесок, составлявших порядка $20,0 \pm 0,1$ г раствора. Удаление растворителя производили выдержкой в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 105 °С в течение не менее 8 ч, с последующей выдержкой в деионизованной воде при 85 °С в течение 2 ч и дополнительным циклом сушки длиной 3 ч для полного удаления растворителя. Внешний вид плёнок после сушки представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид образцов плёнок, осаждённых из раствора

Для проведения испытаний на объёмную плотность и исследования микроструктуры полученные пленки были нарезаны на квадраты со стороной 20 мм. Для исследования оптической

проницаемости в ближнем ИК-диапазоне плёнки дополнительно нагрели до 240 °С между двумя предметными стёклами для получения образцов с плоскопараллельными гранями.

2.2.2. Получение образцов микрокомпозитов

Согласно методике испытаний адгезионной прочности Pull-Out, использованной в работе, образцы для испытаний представляли собой микрокомпозиты, полученные погружением элементарного углеродного волокна в тигель с каплей полимерного расплава на заданную глубину. Погружение производилось ровно в центр образуемого расплавом мениска, как приведено на рисунке 2.2.

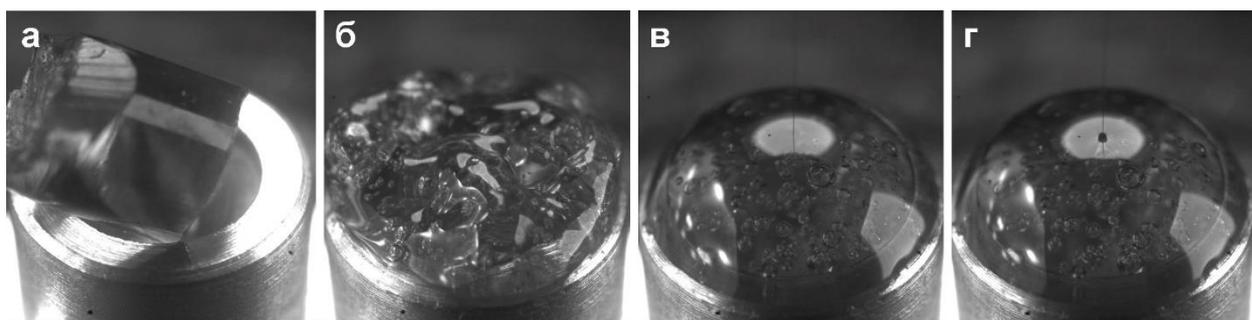


Рисунок 2.2 – Пробоподготовка микрокомпозита ПЭИ-УВ: помещение навески (а), плавление полимера (б), установка волокна (в), готовый образец (г)

Для пробоподготовки использовалась станция FIMABOND производства TEXTECHNO (Германия). В силу близких температур переработки исходных компонентов изготовление всех образцов микрокомпозитов проводили по единому режиму, состоявшему из этапов:

- нагрева тигля до 380 °С со скоростью 100 К/мин;
- закладки гранулы полимера в тигль с выдержкой в течение 5 мин для плавления гранулы и удаления пузырьков воздуха из полученного расплава, стабилизации формы мениска;
- установки элементарного волокна в центр мениска на глубину 220 мкм со скоростью 250 мкм/мин;
- охлаждения тигля до 185 °С со скоростью 100 К/мин и последующей изотермической выдержкой в течение 1 мин;
- охлаждения тигля до 50 °С со скоростью 100 К/мин и активной продувкой камеры пробоподготовки сжатым воздухом;

Ступенчатый режим охлаждения был введен для реализации плавного перехода материала через температуру стеклования без значительного переохлаждения и усадки, приводящих к

уменьшению глубины погружения и, в ряде случаев, к вытягиванию волокна в ходе пробоподготовки.

Полученные образцы микрокомпозитов в дальнейшем подвергли испытаниям для определения адгезионной межфазной прочности, по методике, приведенной в п. 2.3.4 настоящей работы.

2.2.3. Растворное получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов

Получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов пропиткой углеродных нитей растворами термопластичных полимеров производилось на основе методики для термореактивных смол, установленной «ГОСТ Р ИСО 10618. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» [163], а именно – на основе схемы, приведенной на рисунке 2.3.

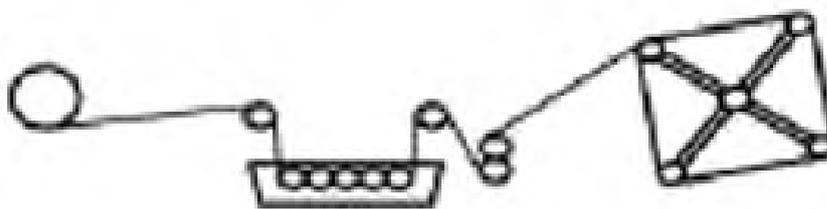


Рисунок 2.3 – примеры приспособлений для пропитки (из источника [163]).

Получение как препрегов, так и филаментов производилось в прерывистом режиме, с длиной образца, зависящей от геометрии оснастки.

Для получения филаментов использовались 20, 25 и 30 % (по массе) растворы полимеров и смеси этих растворов. Уровень раствора полимера в ванне поддерживался вручную так, чтобы волоконный жгут проходил всю гребенку в ванне, не поднимаясь на поверхность раствора. Скорость и шаг спиральной намотки были подобраны экспериментально, что приведено в главе 4 настоящей работы. Режим сушки, по аналогии с процессом получения пленок из полимерных растворов, составлял выдержку в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 105 °С длительностью не менее 8 ч.

Получение однонаправленных препрегов было произведено по схожему принципу, с заменой вращающейся рамки на стальной барабан с длиной окружности, равной 1 м. Таким образом, в миниатюре был воссоздан процесс барабанной намотки препрега, широко

применяющийся для получения препрегов на основе реакто- и термопластичных полимерных связующих. Принципиальная схема процесса получения препрегов приведена на рисунке 2.4.

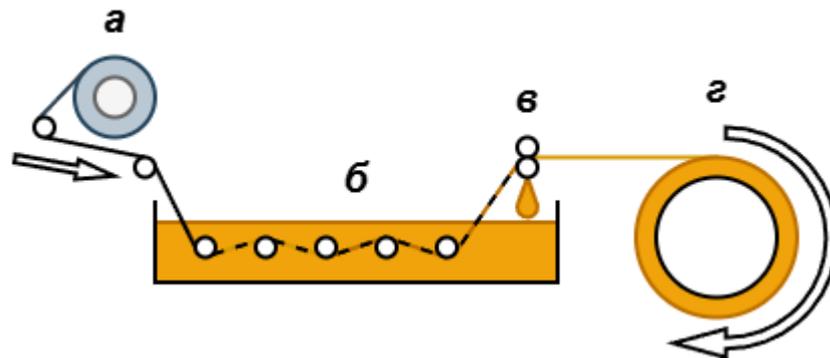


Рисунок 2.4 – принципиальная схема процесса получения филаментов, использовавшегося в работе, состоящая из подачи волокна (а), протягивания волокна через ванну с раствором полимера и гребёнкой (б), отжима избытка раствора полимера на фильере (в) и спиральной намотки пропитанного жгута на барабан (г).

Отличие метода от получения филаментов из раствора состояло также в смене круглой фильеры на плоскощелевую, и том, что материал проходил сушку не на оснастке, а в горизонтальном, расправленном положении на полках сушильного шкафа. По аналогии с получением филаментов, оптимальные для реализации процесса габариты канала фильеры, скорость намотки и шаг раскладки пропитанного жгута определялись экспериментально, как описано в главе 4.

2.2.1. Суспензионное получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов

Получение безутковых однонаправленных препрегов и филаментов пропиткой углеродных нитей водными суспензиями термопластичных полимеров производилось на основе собственного метода, процесс разработки которого изложен в главе 5. Для получения филаментов была использована Лабораторная установка получения филаментов для 3D-печати из непрерывного углеродного волокна в исходном виде с дополнительной модернизацией для реализации процесса получения однонаправленных препрегов. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 2.5.

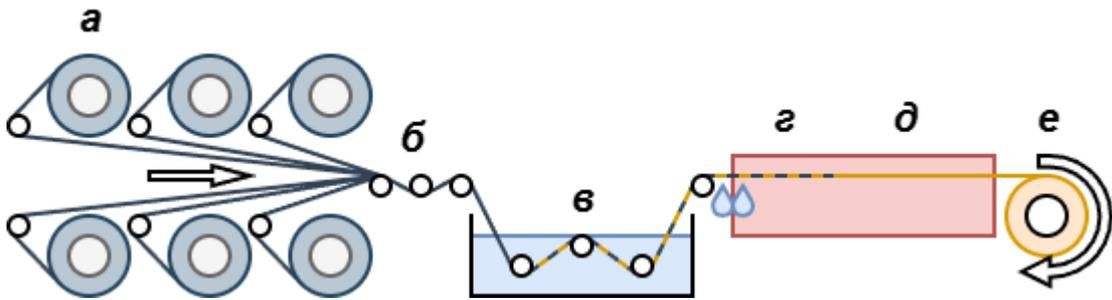


Рисунок 2.5 – принципиальная схема суспензионного процесса получения однонаправленных препрегов, состоящего из подачи волокон со шпулярника (а), сведения волокон в единую ленту (б), пропитки ленты водной суспензией полимера (в), удаления воды выпариванием (г), спекания полимера (д) и намотки готового препрега (е).

Ключевая разница между суспензионными процессами получения препрегов и филаментов, по аналогии с растворными, состояла в использовании фильеры с круглым просветом канала для придания филаменту формы и конечного диаметра. При этом, для получения препрегов вместо фильеры был использован набор горячих стержней, предназначенных для сбора избытков полимера и их перераспределения в направлении, перпендикулярном направлению движения полотна препрега.

Более подробно процессы получения однонаправленных препрегов и филаментов по суспензионному методу рассмотрены в главах 5 и 7 соответственно.

2.2.2. Получение консолидированных пластин

Получение образцов ТПКМ в форме консолидированных пластин (ламинатов) производили горячим прессованием с использованием лабораторного вулканизационного пресса ПКМВ-100, оснащённого плоскими плитами с электрическим нагревом до 450 °С и системой водяного охлаждения, позволявшей плавное охлаждение пластин. Для консолидации пластин использовалась пресс-форма с 5 рабочими гнёздами и максимальным габаритом каждой рабочей полости 350 x 50 x 12 мм.

Образцы ТПКМ в форме пластин формировались из листов однонаправленного препрега длиной 300–330 мм и шириной до 50 мм, по схеме армирования [0], с ориентацией волокон во всех слоях образца вдоль длинной стороны образца. Количество слоёв препрега подбиралось таким образом, чтобы толщина получаемой пластины составляла 2,0–2,5 мм. Стопки слоёв пластин упаковывали в пакет из полиимидной пленки ПМ-1 (ТУ 6-05-20-15-86) с дополнительной герметизацией клейкой алюминиевой лентой. Режимы консолидации различались для ряда образцов, что подробно рассмотрено в главе 6. Резка полученных пластин

на единичные образцы для испытаний производилась с использованием ленточной пилы согласно размерам, устанавливаемым стандартами, приведенными в п. 0-2.3.10 настоящей работы.

Вышеуказанная методика отличалась от установленной «ГОСТ Р 56813. Композиты полимерные. Руководство по изготовлению пластин для испытания и механической обработки» в части материалов, методов укладки слоёв и отверждения, что связано как с термопластичной природой ПКМ в работе, так и с лабораторным этапом развития технологии, не позволяющим производство достаточно стабильного и массового материала, удовлетворяющего требованиям по воспроизводимости всех методов.

2.3. Методы исследования образцов

2.3.1. Исследование структуры полимерных пленок и ПКМ

Микроструктура образцов исследовалась методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Методами оптической микроскопии образцы полимеров и ТПКМ исследовали с использованием микроскопа Olympus VX53. Образцы полимерных пленок исследовали в форме препаратов (между покровным и предметным стеклами) в проходящем свете в режиме темного поля для увеличения фазового контраста. Образцы ТПКМ в форме препрегов и отпрессованных консолей исследовали на своих продольных и поперечных срезах в отраженном свете. Для получения срезов образцы предварительно устанавливали в акриловую смолу холодного отверждения, после чего подвергали шлифованию и полировке.

Методами сканирующей электронной микроскопии исследовали образцы ТПКМ в форме однонаправленного препрега (поверхность) и поверхности разрушения образцов, подвергнутых механическим испытаниям. Исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 с ускоряющим напряжением от 3,5 до 10 кВ.

2.3.2. Определение показателя текучести расплава полимеров

Показатель текучести расплава (ПТР) чистых термопластов и их смесей измеряли согласно стандарту «ГОСТ 11645. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов» [164] с использованием экструзионного пластометра, принципиальная схема которого приведена на рисунке 2.6.

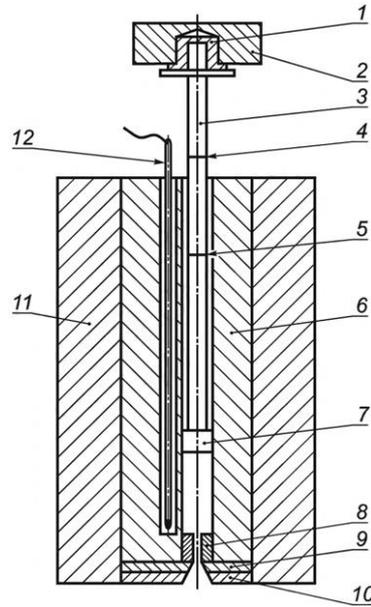


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема экструзионного пластометра:

(1) теплоизоляция, (2) съемный груз, (3) поршень, (4) верхняя контрольная метка, (5) нижняя контрольная метка, (6) экструзионная камера, (7) направляющая головка поршня, (8) капилляр, (9) пластина, удерживающая капилляр, (10) изолирующая пластина, (11) теплоизоляция, (12) датчик температуры (из источника [164])

Согласно методике [164], обработка результатов проводилась по методу А, согласно формуле 2.1:

$$\text{ПТР} = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (2.1)$$

где ПТР – показатель текучести расплава, г/10 мин;

m – масса пробы, г;

t – время истечения пробы, с.

Отличия от методики, установленной ГОСТ, состояли в отсутствии предварительного прессования образцов полимеров в форме порошка – пробы, содержавшие пузырьки воздуха и крупные инородные включения, в исследовании не учитывались.

2.3.3. Определение температуры стеклования смесей полимеров

Так как оба полимера, использовавшихся для образования смесей, являлись аморфными (стекловидными), единственным доступным для определения фазовым переходом, отражающим

наличие межкомпонентного взаимодействия, являлось стеклование. Определение температуры стеклования проводили согласно стандартной методике «ГОСТ Р 55135. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования» [165] с использованием дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 214 Polyma. Исследование проводили по следующему трёхступенчатому режиму:

- нагрев от 30 до 350 °С со скоростью 10 К/мин;
- изотермическая выдержка при 350 °С в течение 10 мин;
- охлаждение от 350 до 100 °С со скоростью 10 К/мин;
- быстрое охлаждение от 100 до 30 °С со скоростью 20 К/мин.

Измерение производили в токе азота как рабочего и защитного газа, чтобы предотвратить окисление материала и изменение его свойств в ходе исследования. В силу опасности для прибора закипания остаточного растворителя в полимерных плёнках, полученных осаждением из раствора, для исследования использовались гранулы, полученные при исследовании смесей полимеров на пластометре по методике, описанной в п. 3.1.4 настоящей работы. Гранулы были подвергнуты сушке в течение 3 часов при 170 °С для минимизации содержания в них влаги. Изотермическая выдержка была добавлена в режим испытания, чтобы достигнуть в материале прохождения процессов растворения или распада раствора, влияющих на количество регистрируемых температур стеклования и их значения.

2.3.4. Определение межфазной адгезионной прочности образцов

Определение межфазной адгезионной прочности между углеродным волокном и исследовавшимися в работе полимерами и их смесями проводили по методу вытягивания (Pull-out) с использованием микроразрывной машины FAVIMAT+ с прилагающимся к ней программным обеспечением FIMATEST производства TEXTECHNO (Германия). Метод находится на этапе утверждения как национального стандарта «DIN SPEC 19289:2022-08. Faserverbundwerkstoffe - Messung der Grenzflächen-Scherfestigkeit mittels mikromechanischem Einzelfaser-Auszugsversuch» [166].

Для проведения испытания использовалась силоизмерительная головка с регистрируемым усилием от 2 до 2100 мН. Испытание проводили со скоростью 100 мкм/мин в интервале перемещений траверсы от 70 до 300 мкм.

Программное обеспечение автоматически извлекало из регистрируемой диаграммы «нагрузка – деформация» следующие параметры:

- нагрузка отслоения (F_d), сН;
- максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца (F_{max}), сН;

- сила трения (F_b), сН;
- фактическая глубина погружения волокна в полимер (l_e), мкм.

Модельный пример регистрируемой кривой «нагрузка – деформация» приведён на рисунке 2.7.

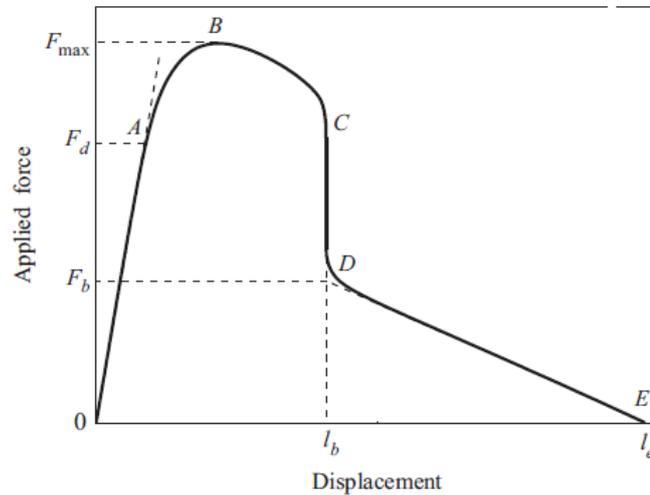


Рисунок 2.7 – Модельный график «нагрузка – смещение», регистрируемый в ходе испытания на определение межфазной адгезионной прочности методом вытягивания (из источника [167])

Реальные графики, регистрируемые машиной, значительно отличаются от модельных, пример реальных диаграмм «сила – смещение» приведен на рисунке 2.8.

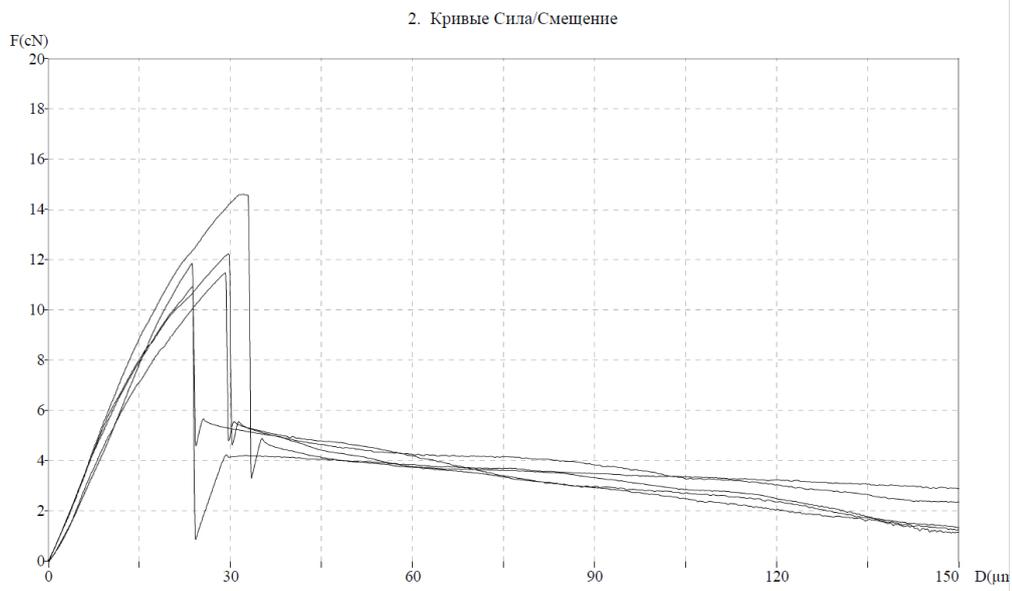


Рисунок 2.8 – Графики «нагрузка – смещение», полученные в ходе испытания образца на основе смеси С9010

И автоматически рассчитывало на их основе ряд характеристик материала по методике, опубликованной в ряде статей [168, 169]:

- усилие межфазного трения (τ_f), МПа;
- кажущаяся адгезионная (межфазная) прочность материала при сдвиговой нагрузке (τ_{app}), МПа;
- локальная адгезионная (межфазная) прочность материала при сдвиговой нагрузке (τ_d), МПа;
- критическая скорость высвобождения адгезионной (межфазной) энергии (G_c), Дж/м².

В силу низкой точности метода для расчёта усилия межфазного трения из-за сильной зависимости от табличных значений или вспомогательных измерений [170], как и для критической скорости высвобождения энергии межфазного взаимодействия, в рамках данной работы интерес вызывали только показатели кажущейся и локальной адгезионной (межфазной) прочности образцов.

Расчёт кажущейся адгезионной (межфазной) прочности материала при сдвиговой нагрузке проводился по формуле 2.2:

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{\pi \cdot d_f \cdot l_e} \quad (2.2)$$

Локальная адгезионная прочность, как параметр, определяющий разрушение межфазной границы в точке перехода материала из области упругой деформации в пластическую, рассчитывалась по формуле 2.3:

$$\tau_d = \frac{F_d \cdot \beta}{\pi \cdot d_f} \cdot \coth(\beta \cdot l_e) + \tau_T \cdot \tanh\left(\frac{\beta \cdot l_e}{2}\right) \quad (2.3)$$

где β – параметр отставания сдвига, рассчитанный по формуле 2.4, мкм⁻¹;

d_f – диаметр элементарного волокна, мкм;

τ_T – температурное напряжение, рассчитанное по формуле 2.5, МПа.

Необходимый для расчёта локальной адгезионной прочности параметр отставания сдвига рассчитывался из выражения, описанного Найфэ [171] и приведенного в формуле 2.4:

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{r_f^2 \cdot E_A \cdot E_m} \cdot \left[\frac{E_A \cdot V_f + E_m \cdot V_m}{\frac{V_m}{4 \cdot G_A} + \frac{1}{2 \cdot G_m} \left(\frac{1}{V_m} \cdot \ln \frac{1}{V_f} - 1 - \frac{V_f}{2} \right)} \right]} \quad (2.4)$$

где E_A – осевой модуль упругости волокна, МПа;

E_m – модуль упругости матрицы, МПа;

V_f – объемная доля волокна;

V_m – объемная доля матрицы;

G_A – модуль продольного сдвига волокна, МПа;

G_m – модуль сдвига матрицы, МПа.

Аналогично, температурное напряжение рассчитывалось по формуле 2.5:

$$\tau_T = \frac{\beta \cdot r_f \cdot E_A}{2} \cdot (\alpha_A - \alpha_m) \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

где α_A – осевой коэффициент теплового расширения (КТР) волокна, K^{-1} ;

α_m – поперечный КТР матрицы, K^{-1} ;

ΔT – разница между температурой испытания и эталонной температурой при отсутствии напряжений, К;

Для обеспечения расчётов по формулам 2.2–2.5 использовался набор табличных или определенных в ходе работы параметров, приведенных далее:

- модуль упругости при растяжении полимера матрицы для всех образцов был установлен на уровне 2,7 ГПа, что соответствует табличному значению для ПЭСФ и отличается от такового для ПЭИ менее, чем на 10 % [38];

- осевой модуль упругости при растяжении волокна, для всех расчётов составил 255 ГПа, что соответствует экспериментально полученному значению, указанному в п. 2.1.1 настоящей работы;

- осевой модуль сдвига волокна был установлен как 10 ГПа [172], для полимера та же характеристика составила 1 ГПа, что соответствует как ПЭСФ, так и ПЭИ [38];

- осевой коэффициент линейного теплового расширения волокна, составлял $-1 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, и был взят на основе литературного источника по использованной методике [173];

– поперечный коэффициент линейного теплового расширения матрицы, составлял $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что соответствует табличному значению для ПЭСФ и ПЭИ при испытании образцов вдоль направления течения полимера [38];

– свободная от напряжений эталонная температура, была установлена как средняя температура стеклования материалов и составила $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура помещения, была установлена как температура испытания и составила $23 \text{ }^\circ\text{C}$, что является типовым требованием методик по проведению испытаний образцов полимеров и ПКМ.

2.3.5. Определение линейной плотности образцов

Линейная плотность длинномерных образцов (филаментов, однонаправленных препрегов, исходных нитей) определялась согласно методике, описанной в стандарте «ГОСТ ISO 1889. Нити армирующие. Метод определения линейной плотности» [174], с использованием аналитических весов Сартогосм SE224-С. Предварительное кондиционирование образцов не проводилось. Расчёты производили по формуле 2.6 [174]:

$$T_t = \frac{1000 \cdot m}{L} \quad (2.6)$$

где T_t – линейная плотность пробы, текс (г/км);

m – масса пробы, г;

L – длина испытываемой пробы, м.

Для филаментов и однонаправленных препрегов отобранные пробы длиной 1 м были предварительно нарезаны на фрагменты длиной порядка 150 мм, чтобы их возможно было разместить на площадке для взвешивания без контакта с корпусом весов.

2.3.6. Определение объемной плотности материалов

Объемная плотность углеродных волокон в ходе определялась согласно стандарту «ГОСТ Р ИСО 10119. Волокно углеродное. Методы определения плотности» по методу «С» с использованием колонки с градиентом плотности. Градиент плотности создавался смесью тетрахлорметана с бромформом, для измерений использовалась автоматическая градиентная колонка Ray-Ran DGA.

Объемная плотность образцов плёнок и гранул на основе чистых полимеров и их смесей определялась по способу гидростатического взвешивания, установленному стандартом «ГОСТ 15139. Пластмассы. Методы определения плотности (объёмной массы)» [175] с использованием аналитических весов Сартогосм SE224-С. В качестве среды испытания использовались изопропиловый спирт или вода, плотность спирта получали интерполяцией из известных значений для 20 °С (0,7875 г/см³) и 30 °С (0,7778 г/см³), плотность воды определяли для заданной температуры из справочной таблицы «ГСССД 2-77. Таблицы стандартных справочных данных. Вода. Плотность при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100 °С». Плотность образца определяли по формуле 2.7 [175]:

$$\rho = \rho_{\text{среды}} \cdot \frac{m_0}{m_0 - m_1} \quad (2.7)$$

где ρ – плотность образца, г/см³;

$\rho_{\text{среды}}$ – плотность рабочей жидкости, г/см³;

m_0 – масса пробы на воздухе, г;

m_1 – масса пробы в жидкости, г.

Аналогично образцам не армированных полимеров, объемная плотность образцов ТПКМ определялась по способу гидростатического взвешивания согласно соответствующему стандарту «ГОСТ Р 57713. Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объёму жидкости» [176] с использованием аналитических весов Сартогосм SE224-С. Для увеличения точности испытания за счёт увеличения разницы в предполагаемой плотности образца и жидкости, взвешивание проводилось в среде изопропилового спирта (метод В) [176]. Кондиционирование образцов перед взвешиванием состояло в сушке при 105 °С в течение 1 часа и последующего охлаждения в эксикаторе.

2.3.7. *Определение диаметра элементарной нити*

Диаметр элементарной нити УВ, необходимый для расчётов, приведённых в главе 5, определялся расчётным способом согласно стандарту «ГОСТ 32666. Волокно углеродное. Определение диаметра и площади поперечного сечения элементарной нити» с использованием формулы 2.8 [177]:

$$d_f = \sqrt{\frac{4 \cdot 1000 \cdot T_f}{\pi \cdot \rho_f \cdot C}} \quad (2.7)$$

где T_f – линейная плотность комплексной нити, текс (г/км);

ρ_f – объёмная плотность материала нити, г/см³;

C – количество элементарных волокон в нити.

2.3.8. Испытания на растяжение

Испытания ТПКМ в форме плоских (пластины) и округлых (филаменты) образцов на растяжение проводились с использованием универсальных испытательных машин. Филаменты подвергались испытаниям на машине Zwick-Roell Z010 со скоростью 10 мм/мин. Из-за высокой прочности плоских образцов ТПКМ их испытания были перенесены на машину Zwick-Roell Z250 со скоростью 2 мм/мин.

Испытания на растяжение ТПКМ в форме консолидированных пластин производились по стандартизированной методике «ГОСТ Р 56785. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов» [178] на плоских образцах с геометрией, приведенной на рисунке 2.9.

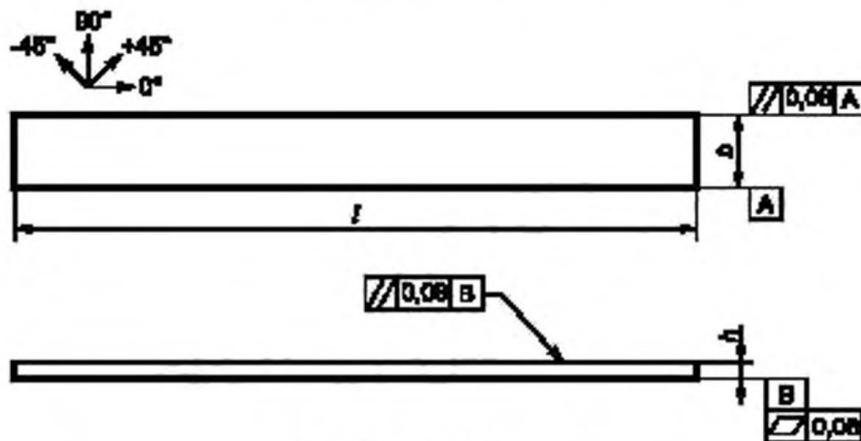


Рисунок 2.9 – Требования к геометрии плоских образцов для испытаний при приложении растягивающей нагрузки (из источника [178]).

Образцы для испытаний подготавливались с общей длиной не менее 250 мм, шириной 15 мм и толщиной не менее 1 мм. Образцы подвергали испытанию в продольном направлении, обозначенном на рисунке 2.9 как 0°, без приклеивания накладок (образцы типа б [178]), с закладкой образцов в наждачную бумагу. Предел прочности образцов рассчитывался по формуле 2.10 [178]:

$$\sigma_T^B = \frac{F_{max}}{b \cdot h} \quad (2.10)$$

где σ_T^B – предел прочности при растяжении, МПа;

b – ширина образца, мм;

h – толщина образца, мм.

Образцы подвергали испытанию с наклейкой экстензометров для определения модуля упругости материала при его растяжении. Модуль упругости образцов измерялся в интервале относительных деформаций от 0,1 % до 0,6 % и рассчитывался по формуле 2.11 [178]:

$$E_T = \frac{\Delta\sigma_T}{\Delta\varepsilon_T \cdot 1000} \quad (2.11)$$

где E_T – модуль упругости при растяжении, МПа;

$\Delta\sigma_T$ – произвольно выбранное приращение растягивающего напряжения на упругом участке нагружения, МПа;

$\Delta\varepsilon$ – приращение растягивающей деформации, соответствующее приращению напряжения $\Delta\sigma$.

Нормализация прочностных характеристик объёмных ПКМ проводилась согласно стандарту «ГОСТ Р 57865. Композиты полимерные. Нормализация физико-механических свойств, зависящих от влияния армирующего наполнителя» по методу А, с использованием поправочного коэффициента, полученного из формулы 2.12 [179]:

$$k = \frac{V_n}{V_f} \quad (2.12)$$

где k – поправочный коэффициент;

V_n – целевая объемная доля волокна, %;

Отличия от методики, описанной в ГОСТ Р 57865 [179], состояли в том, что целевая доля армирующего наполнителя была установлена на уровне 60 % или 40 % в зависимости от ближайшего значения, фактическая доля была получена гравиметрическим методом из образцов препрега с допущением, что потери полимера при прессовании минимальны, и в исключении

требования стандарта о непревышении разницы целевой и фактической объемных долей наполнителя в 20 % от целевой.

Испытания на растяжение УВ в ходе входных испытаний и ТПКМ в форме филаментов проводилось согласно стандарту «ГОСТ Р ИСО 10618. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» [163] с изготовлением накладок из термореактивной смолы с рабочей длиной образца порядка 150 мм. Прочность волокна при растяжении определяли по формуле 2.13 [163]:

$$\sigma_f = \frac{1000 \cdot F_{max} \cdot \rho_f}{T_f} \quad (2.13)$$

где σ_f – предел прочности волокна при растяжении, МПа;

Модуль упругости при растяжении волокна и филаментов измеряли по методу А, с использованием навесного экстензометра с базой измерения 100 мм и измерением в фиксированном интервале деформации от 0,1 % до 0,6 %. Расчёт производили по формуле 2.14 [163]:

$$E_f = \frac{\Delta F \cdot \rho_f \cdot L_0}{T_f \cdot \Delta L} \quad (2.14)$$

где ΔF – изменение силы, соответствующее изменению длины между пределами деформации в 0,1 % и 0,6 %;

L_0 – базовая длина экстензометра, мм;

ΔL – изменение длины, соответствующее изменению силы для получения пределов деформации, указанных выше.

Таким образом, все упруго-прочностные характеристики волокна и филаментов на его основе были приведены на объёмную долю армирующего наполнителя в 100 %. Нормализация на полное сечение филамента производилась заменой линейной и объёмной плотностей волокна на соответствующие характеристики филамента.

2.3.9. Испытания на трехточечный изгиб

Испытания ТПКМ в форме консолидированных пластин на трехточечный изгиб проводили согласно стандарту «ГОСТ Р 56810. Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов» [180] с использованием универсальной испытательной машины Zwick-Roell Z010 при скорости движения траверсы 0,5 мм/мин. Схема нагружения образцов приведена на рисунке 2.10.

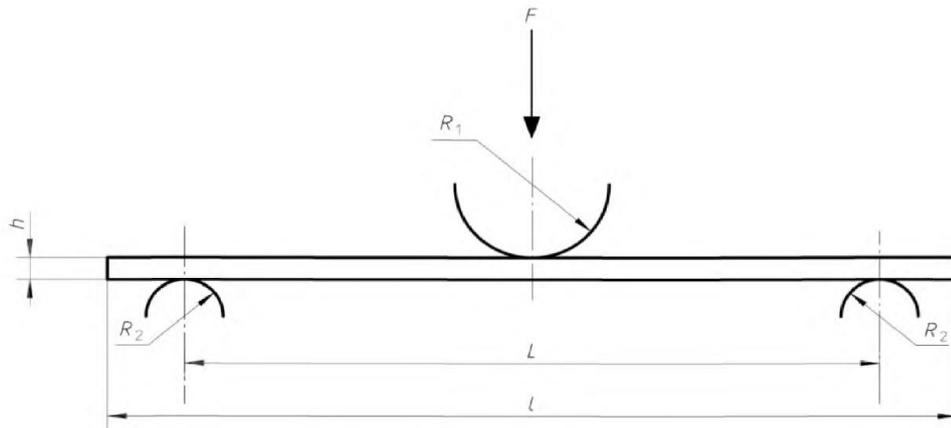


Рисунок 2.10 – схема нагружения и требования к геометрии плоских образцов: h – толщина образца; l – длина образца; L – пролёт между опорами оснастки; R_1 – радиус закругления пуансона; R_2 – радиусы закругления краев опор; F – направление приложения нагрузки
(из источника [180])

Для испытаний использовались образцы толщиной свыше 2 мм, шириной около 12 мм и длиной не менее 200 мм. Прочность при изгибе рассчитывали по формуле 2.15 [180]:

$$\sigma_F^B = \frac{3F_{max}L_F}{2bh^2} \quad (2.15)$$

где σ_F^B – предел прочности при изгибе, МПа;

L_F – пролёт между опорами, мм;

Деформация на внешней поверхности образца регистрировалась контактным экстензометром со щупом, расположенным между опорами оснастки. Модуль упругости при поперечном изгибе рассчитывали по формуле 2.16 [180]:

$$E_F^B = \frac{L_F^3 m_\varepsilon}{4bh^3} \quad (2.16)$$

где E_F^B – модуль упругости при изгибе, МПа;

m_ε – тангенс угла наклона касательной к первоначальному линейному участку диаграммы деформирования образца к оси деформаций;

Нормализацию результатов проводили согласно ГОСТ Р 57865 по методике, изложенной в п. 0 настоящей работы.

2.3.10. Испытания на межслойный сдвиг

Испытания ТПКМ в форме консолидированных пластин на межслойный сдвиг проводились согласно стандарту «ГОСТ Р 57745. Композиты полимерные. Определение предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки» [181] с использованием универсальной испытательной машины Zwick-Roell Z010 при скорости движения траверсы 1 мм/мин. Требования стандарта к геометрии образцов приведены на рисунке 2.11.

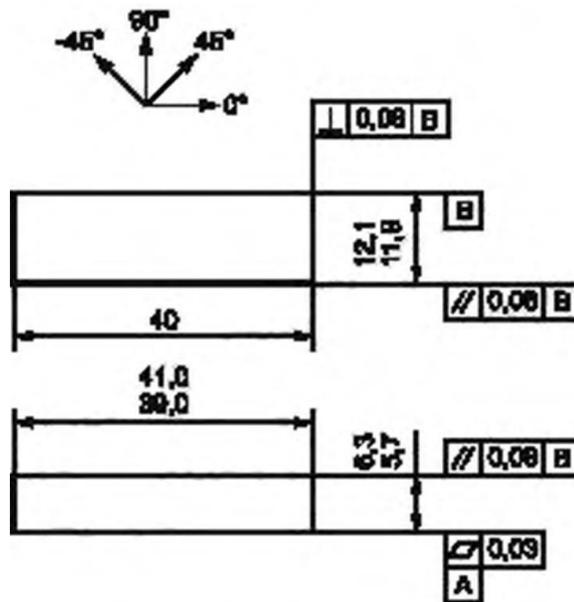


Рисунок 2.11 – требования к геометрии образцов (из источника [181])

Так как приведенный на рисунке пример образца не является единственно допустимым, в работе подготавливались образцы толщиной около 2 мм, шириной 6,3 мм и длиной около 40 мм. Схема нагружения образца приведена на рисунке 2.12.

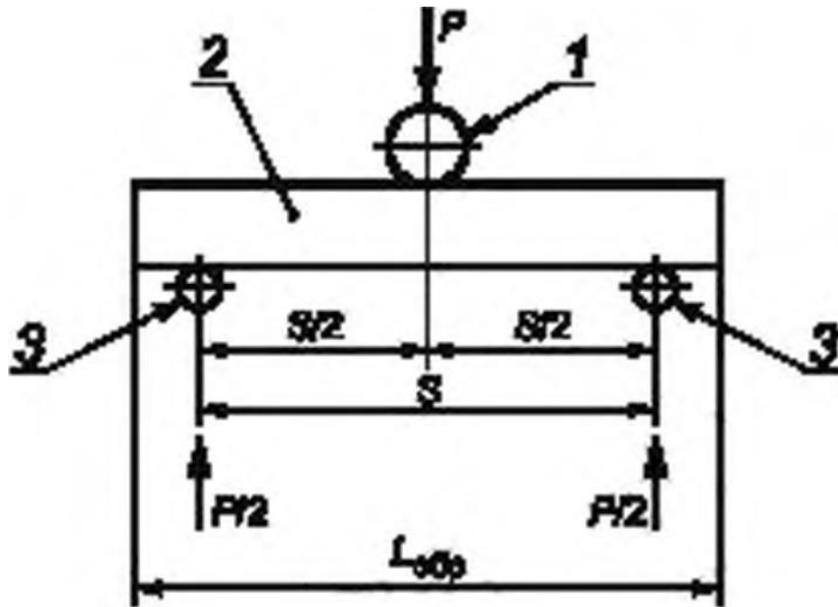


Рисунок 2.12 – Схема нагружения плоских образцов при определении предела прочности при межслойном сдвиге: 1 – пуансон; 2 – образец; 3 – опоры; P – направление приложения нагрузки; S – длина пролета между опорами; $L_{обр}$ – длина образца (из источника [181])

Расчёт предела прочности при межслойном сдвиге производили по формуле 2.17 [181]:

$$\sigma_S^B = \frac{3F_{max}}{4bh} \quad (2.17)$$

где σ_S^B – предел прочности при межслойном сдвиге, МПа;

Так как предел прочности при межслойном сдвиге не является свойством, обладающим явной зависимостью от соотношения объемных долей матрицы и наполнителя, нормализация данного параметра не производилась.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД

3.1. Характеризация структуры и физических свойств бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид

3.1.1. Макроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ

Все плёнки, полученные литьём из растворов полимеров в общем растворителе, кроме плёнок из чистых полимеров, рассеивали свет (опалесцировали), что подтверждает известные из источников [123, 130, 132] доводы о частичной совместимости ПЭСФ и ПЭИ в бинарных смесях. Плёнки с массовым содержанием ПЭИ от 30 до 90 % при этом обладали структурой, соответствующей прошедшему в смеси самопроизвольному расслоению. Так как осаждение из смеси растворов приводит к наиболее полному прохождению процессов расслоения смесей [114], можно предположить, что полученные структуры соответствуют состоянию смесей при температуре стеклования.

Таким образом, система полиэфирсульфон-полиэфиримид является системой с ограниченной растворимостью компонентов при температуре стеклования, из чего следует, что система обладает верхней критической точкой растворимости, выше которой система обладает однофазной областью во всём интервале возможных концентраций компонентов.

Макроструктура полимерных плёнок системы ПЭСФ-ПЭИ, полученных литьём из раствора, была охарактеризована для образцов размерами 15x15 мм. Обозначения образцов далее в работе установлены как шифр СХХУУ, где С – смесь, ХХ – содержание ПЭСФ в массовых процентах, УУ – содержание ПЭИ в массовых процентах. Фотографии полученных образцов приведены на рисунке 3.1.

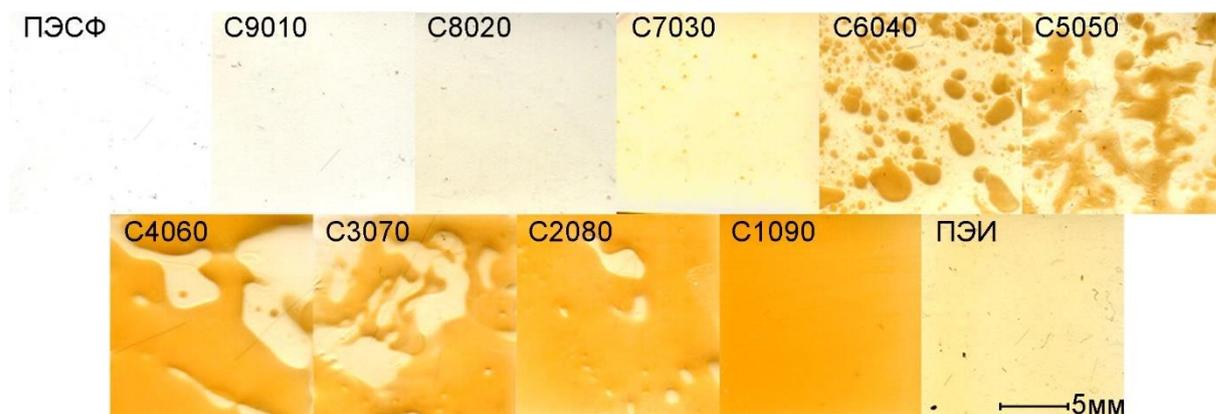


Рисунок 3.1 – Морфология плёнок смесей ПЭСФ-ПЭИ в отражённом свете

Как следует из фотографий, неоднородность плёнок в интервале массовых долей ПЭИ от 40 % до 80 % соответствует двухфазной области с крупными (свыше 1 мм) включениями с выраженной асимметрией, что следует о прохождении в данном интервале концентраций распада раствора компонентов без зародышеобразования. Инверсия фаз происходит при превышении массовой доли ПЭИ в 50–60 %.

Оценка размеров крупных включений проводилась на 4 образцах каждой пленки размерами 15x15 мм, от больших к меньшим, для образцов без видимых включений размер включений был указан равным нулю. Полученные значения графически приведены на рисунке 3.2.

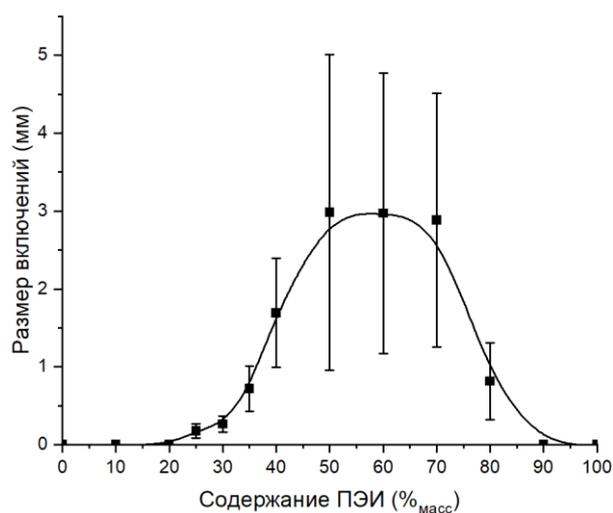


Рисунок 3.2 – Диаграмма зависимости линейных размеров крупных включений от массовой доли ПЭИ в образцах.

Исходя из приведённого графика и ранее приведенных снимков, образцы могут быть разделены на две группы – с относительно некрупными округлыми включениями, возникшими по зародышевому механизму, и с крупными включениями неправильной формы, являющихся следствием самопроизвольного расслоения смеси, и наблюдаемых в интервале массового содержания ПЭИ на уровне 40–80 %.

Аналогичное подтверждается тем, что плёнки с массовым содержанием ПЭИ в интервале 40–80 % являлись очень хрупкими, ломаясь в ходе пробоподготовки по границам видимых областей фаз, в отличие от плёнок иных составов. Охрупчивание материалов согласуется с доводами [94], что в полимерных смесях с со-непрерывной структурой, полученных расслоением раствора, наблюдаются резко сниженные прочностные характеристики.

Так как образцы состава С9010, С8020, С7030 и С9010 рассеивали пропускаемый свет, то они предположительно соответствовали «критическим» смесям [114] с мелкодисперсной микроструктурой. Это возможно сопоставить с расчётными данными для концентраций, при

температуре 25 °С соответствующих превышению известной критической энтальпии смешения компонентов смеси [123]. Расчёт производился, исходя из энтальпии смешения по формуле 1.3 [182] с использованием значений, приведенных в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры растворимости Хансена и известные значения для полимеров, использованные в расчёте

Полимер	Параметры растворимости Хансена [122], Дж ^{1/2} /моль ^{3/2}				Плотность полимера, г/см ³	Молекулярная масса мономера, г/моль
	δ_p	δ_d	δ_h	δ		
ПЭСФ	5,08	8,60	3,81	10,69	1,35	232
ПЭИ	3,64	10,33	3,45	11,48	1,26	622

Молекулярные массы мономеров были рассчитаны из структурных формул, приведенных в п. 1.2.2-1.2.3, плотности были получены экспериментально, что более подробно описано в п. 3.1.6. Известно [123] критическое значение энтальпии смешения композиции, равное $41,86 \cdot 10^{-6}$ кДж/моль, относительно которого условие расслоения системы принимает форму, приведенную в формуле 3.1:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \cdot \Delta S_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - \Delta H_{\text{см крит}} > 0 \quad (3.1)$$

где $\Delta H_{\text{см крит}}$ – критическое значение энтальпии смешения, кДж/моль.

Таким образом, построена диаграмма зависимости энтальпии смешения смеси от массового содержания её компонентов, приведенная на рисунке 3.3.

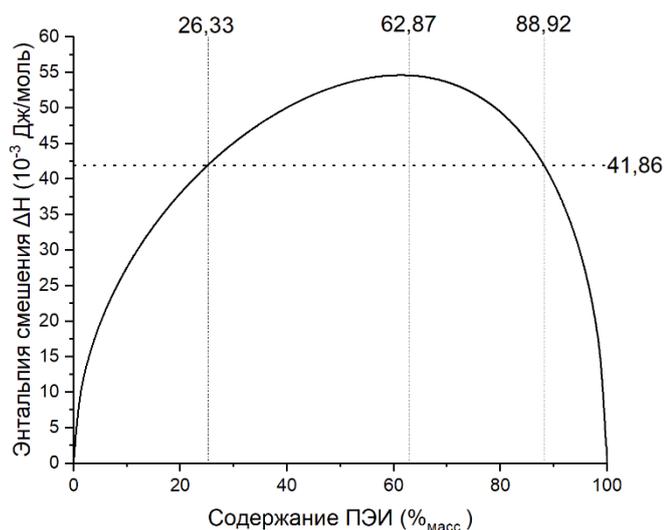


Рисунок 3.3 – Диаграмма зависимости энтальпии смешения от массовой доли ПЭИ с отмеченными критическими значениями.

Полученный расчётным методом интервал массовых содержаний ПЭИ, соответствующий интервалу самопроизвольного расслоения смеси при 25 °С, составил от 26 до 89 % ПЭИ по массе, что частично подтверждается результатами исследования структуры образцов полимерных плёнок. Отсутствие выраженного расслоения в образцах состава С3070 сопряжено с тем, что указанные критические значения справедливы только для температуры 25 °С, и, так как пленки подвергались сушке при повышенных температурах, растворимость компонентов в системе была выше [122], что справедливо для всех систем с верхней критической точкой растворимости [114].

Максимум функции энтальпии смешения, полученный расчётно, соответствовал концентрации ПЭИ в 63 % по массе, что соответствует наблюдавшемуся в смесях процессу фазовой инверсии при превышении доли ПЭИ около 60 % по массе.

3.1.2. Микроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ

Для более детального изучения структуры полученных плёнок они были подвергнуты исследованиям микроструктуры методами оптической микроскопии при съёмке в проходящем свете. То, что ограниченная прозрачность плёнок не является следствием дефектов поверхности, было подтверждено съёмкой одной точки образца с фокусом на дефектах поверхности, что отражено на рисунке 3.4.

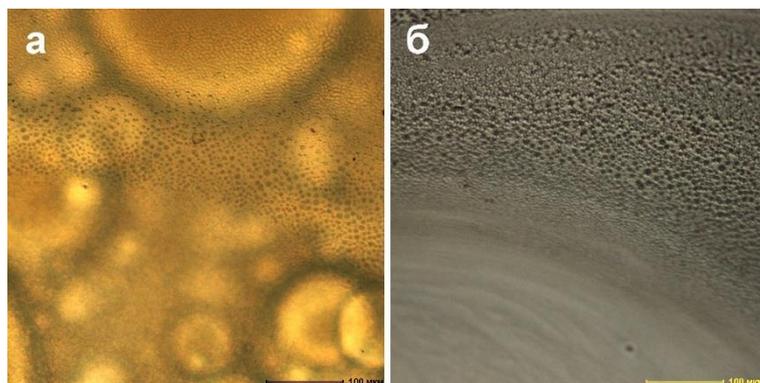


Рисунок 3.4 – Микрофотографии пленки с массовым содержанием ПЭИ 40 %, 10-кратное увеличение, съемка в проходящем (а) и отраженном (б) свете.

На снимке видно, что дефекты поверхности значительно меньше, чем внутренние области фаз, и при фокусировке на более глубоких слоях полупрозрачного образца не оказывают значительного влияния на наблюдаемую картину.

Оптическая микроскопия полученных плёнок на просвет показала, что во всех полученных образцах имеются дисперсные включения фаз, размер которых зависит от компонентного состава образцов, что отражено на рисунке 3.5.

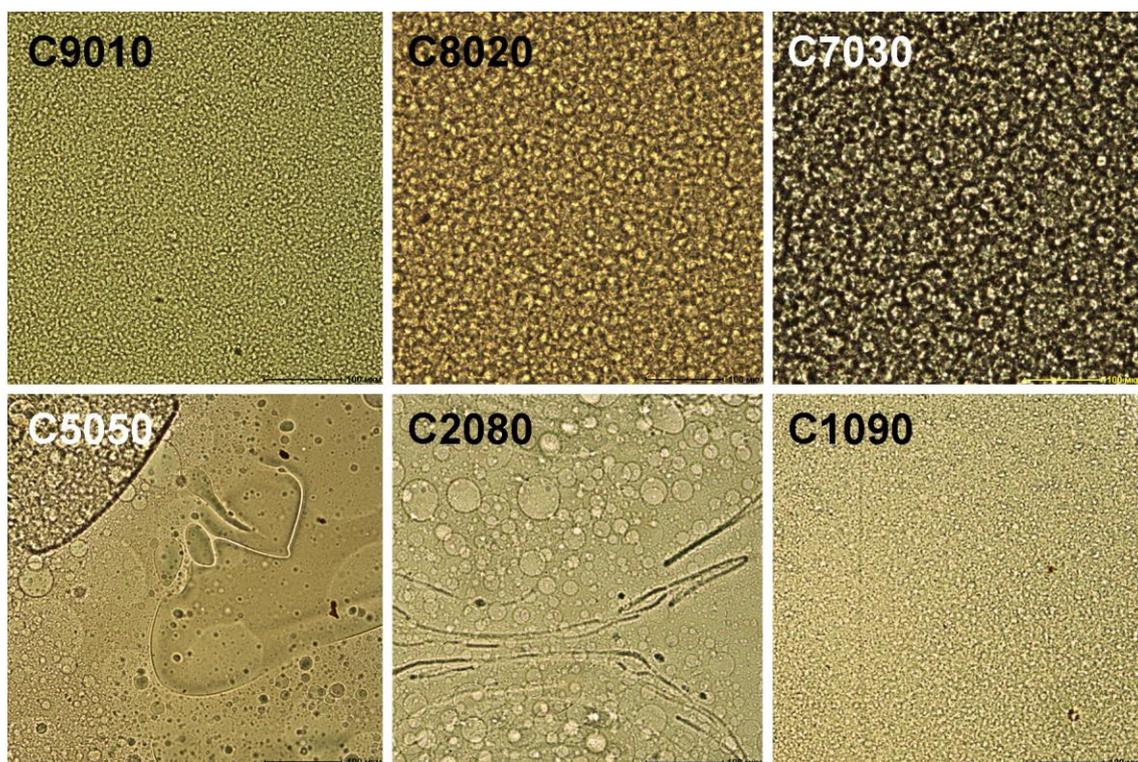


Рисунок 3.5 – Микрофотографии плёнок смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, 10-кратное увеличение, съёмка на просвет.

Из микрофотографий, приведенных на рисунке, видно, что смеси с массовым содержанием ПЭИ от 10 % до 30 % и 90 % обладают однородной дисперсной микроструктурой с округлыми включениями в то время, как в смесях с 50 % и 80 % ПЭИ наблюдаются крупные асимметричные включения. Это подтверждает существование метастабильных смесей, характеризуемые как «критические» [114], в интервалах массового содержания ПЭИ ниже 30 % и выше 90 %. Но такие смеси не могут считаться «полимерными сплавами», так как являются бинарными смесями без добавления процессинговых добавок [94].

Диаметр округлых включений на снимках был рассчитан при помощи специализированного программного обеспечения ImageJ, полученная зависимость среднего размера включения от массового содержания ПЭИ для 20 случайно выбранных включений с различным контуром приведена на рисунке 3.6.

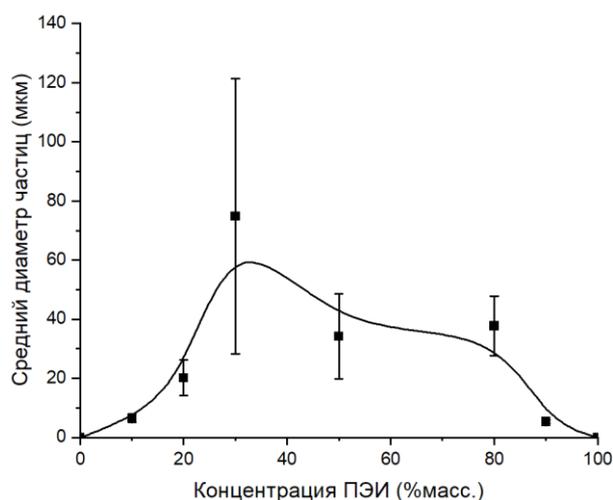


Рисунок 3.6 – Диаграмма зависимости среднего диаметра округлых частиц от массового содержания ПЭИ в образце для снимков с 10-кратным увеличением.

Снижение размера включений в области массового содержания ПЭИ 50–80 % связано с образованием крупных областей фаз, значительно превышающих по размерам область кадра (порядка 500x500 мкм) и потому не обладающих определяемым контуром. Для более точного определения среднего размера включений были использованы аналогичные снимки со 100-кратным увеличением (поле 50x50 мкм), приведенные на рисунке 3.7.

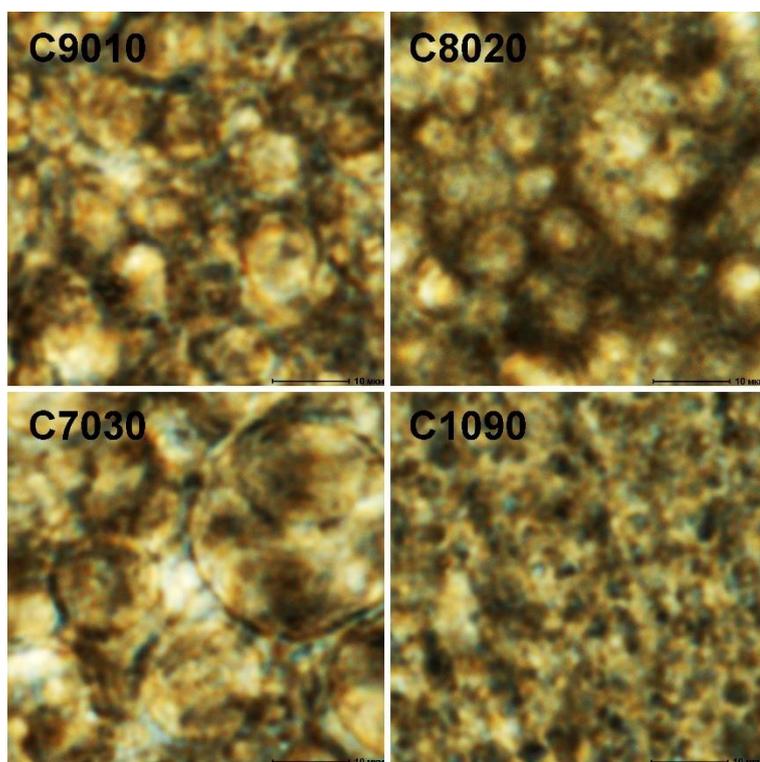


Рисунок 3.7 – Микрофотографии пленок смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, 100-кратное увеличение, съемка на просвет.

Определение размера частиц велось по двум кадрам из двух случайных мест образца, так, чтобы один из участков относился к «тёмной» (богатой ПЭИ) фазе, а другой – к «светлой» (богатой ПЭСФ) фазе, если таковые были различимы. Для каждого участка расчёт вёлся для 10 различных контуров, от самого крупного к самому мелкому. Результаты измерений приведены на рисунке 3.8.

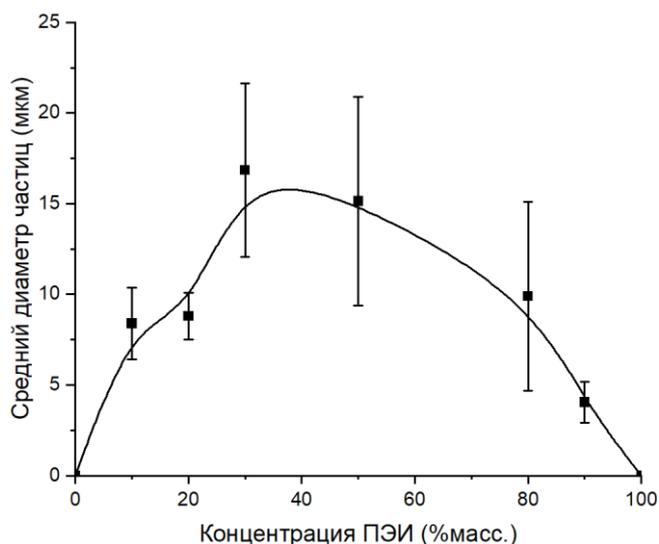


Рисунок 3.8 – Диаграмма зависимости среднего диаметра округлых частиц от массового содержания ПЭИ в образце для снимков с 100-кратным увеличением.

Как видно из рисунка, размер дисперсной фазы для образцов с содержанием ПЭИ до 20 % включительно составляет порядка 8,5 мкм; для образца с 90 % ПЭИ – 4,0 мкм. Таким образом, для плёнок, полученных литьём из растворов, достигнута дисперсность менее 10 мкм, необходимая для реализации механизмов дисперсного упрочнения, согласно [20].

3.1.3. Температуры стеклования ПЭСФ, ПЭИ и их смесей

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов пленок производилась со скоростью изменения температуры порядка 10 К/мин в токе азота во избежание термического окисления материалов по режиму, приведенному в п. 2.3.3 настоящей работы. Диаграммы ДСК, снятые на образцах в ходе повторного нагрева, приведены на рисунке 3.9.

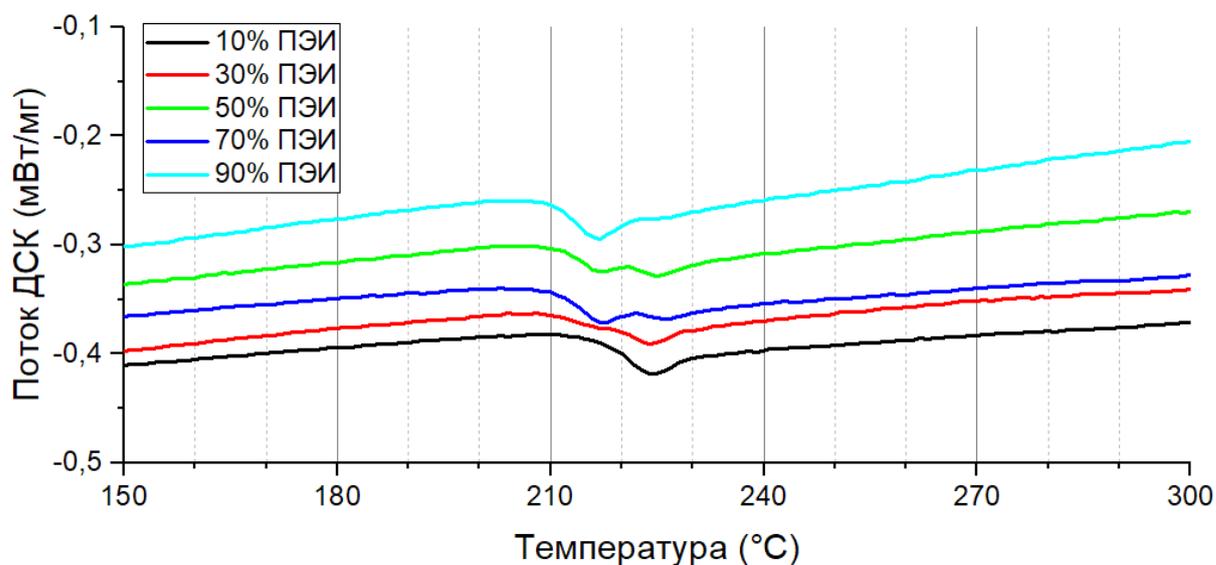


Рисунок 3.9 – Диаграммы ДСК образцов смесей ПЭСФ-ПЭИ вблизи области стеклования

Для образцов с массовым содержанием ПЭИ 30, 50 и 70 % было зарегистрировано две температуры стеклования, что указывает на недостаточное межфазное взаимодействие, что негативно влияет на уровень характеристик и проявлялось в хрупкости плёнок вышеуказанного состава в ходе пробоподготовки. Числовые значения полученных температур стеклования приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Полученные методом ДСК температуры стеклования смесей ПЭСФ-ПЭИ

Характеристика	Содержание ПЭИ, % _{масс}						
	0	10	30	50	70	90	100
Температура стеклования, °С	224,9	221,7	223,0	223,3	224,8	212,4	217,1
			212,7	214,5	214,4		

Графически полученные данные о температуре стеклования смесей приведены на рисунке 3.10.

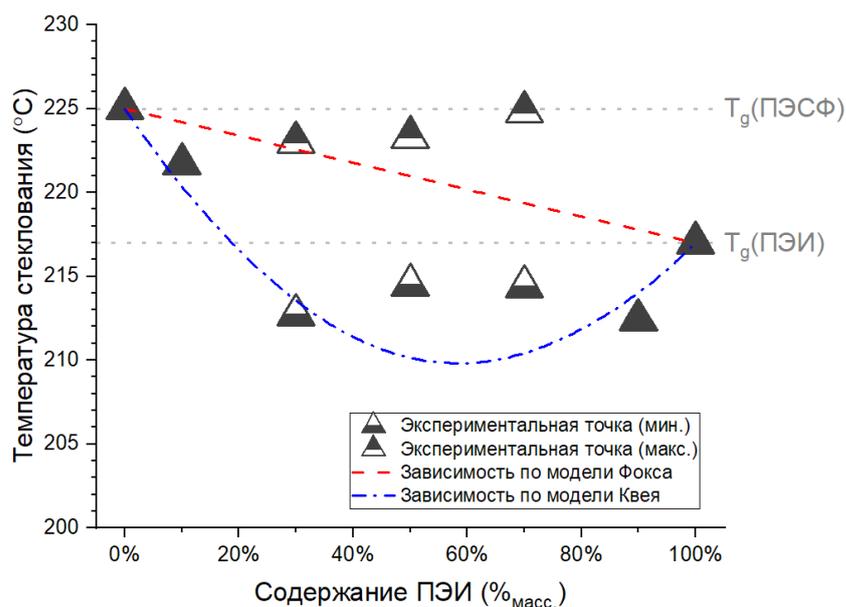


Рисунок 3.10 – Полученные температуры стеклования смесей, пунктирными линиями приведены аналитически полученные зависимости по моделям Фокса и Квея

Так как диаграмма, приведённая на рисунке на основе экспериментальных данных, не соответствовала линейной зависимости, для её описания дополнительно были использованы зависимости из уравнений Фокса [183] и Квея [184].

Уравнение Фокса, не учитывающее вклад водородного взаимодействия компонентов в общую температуру стеклования, представлено в формуле 3.2 [183]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} \quad (3.2)$$

где T_g – температура стеклования смеси, К;

T_{gi} – температура стеклования чистого компонента i , К;

Так как уравнение Фокса фактически соответствует линейной зависимости температуры стеклования от компонентного состава смеси, означает, что данная модель не применима к смесям ПЭСФ-ПЭИ из-за образования в них водородных связей между компонентами, что известно из литературного источника [123].

Уравнение Квея, учитывающее вклад водородных связей в изменение температуры стеклования, представлено в формуле 3.3 [184]:

$$T_g = \frac{X_1 T_{g1} + kX_2 T_{g2}}{X_1 + kX_2} + qX_1 X_2 \quad (3.3)$$

где k и q – поправочные коэффициенты, определяемые экспериментально.

Для полученной зависимости наибольшая сходимость с моделью Квея наблюдалась при параметрах $k = 0,7$ и $q = -43$. Понижение общей температуры стеклования смесей для образцов с единой температурой стеклования относительно предсказанной по модели Фокса не только подтверждает наличие водородных связей между компонентами смеси, но и свидетельствует о преобладании конформационных механизмов межмолекулярного взаимодействия в этих смесях [121].

3.1.4. Текучесть расплава ПЭСФ, ПЭИ и их смесей

Для определения базового реологического параметра полимеров – показателя текучести расплава (ПТР), были проведены исследования исходных порошков ПЭИ и ПЭСФ, а также их смесей, с использованием экструзионного пластометра (капиллярного реометра). Температуры эксперимента были установлены как 330, 350 и 370 °С, что соответствует стандартным температурам переработки этих термопластов [38], нагрузка на поршень была аналогично установлена как 2,16 и 5,00 кг, исходя из типовых условий испытания по стандарту «ГОСТ 11645–2021. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.» В дополнение к полученным значениям ПТР, согласно приведенной в литературном источнике методике [185] была оценочно рассчитана эффективная вязкость расплава по формуле 3.4:

$$\dot{\eta} = \frac{G \rho_{melt}}{2 \cdot \text{ПТР}} \quad (3.4)$$

где $\dot{\eta}$ – эффективная вязкость расплава, Па·с;

G – нагрузка на поршень, Н;

ρ_{melt} – плотность расплава, г/см³;

Объёмная плотность расплава была получена из табличных данных для выбранных полимеров, и составила 1,23 г/см³ для ПЭСФ [186] и 1,21 г/см³ для ПЭИ [187]. Нагрузка на поршень, согласно методике испытания, была равна силе тяжести, то есть, зависела только от веса поршня, приводя уравнение 3.3 к виду, приведенному в формуле 3.5:

$$\dot{\eta} = \frac{\rho_{melt} m_p g}{2 \cdot \text{ПТР}} \quad (3.5)$$

где m_p – масса поршня, кг;

g – ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с².

Полученные значения ПТР и эффективной вязкости для выбранных полимеров приведены на рисунке 3.11.

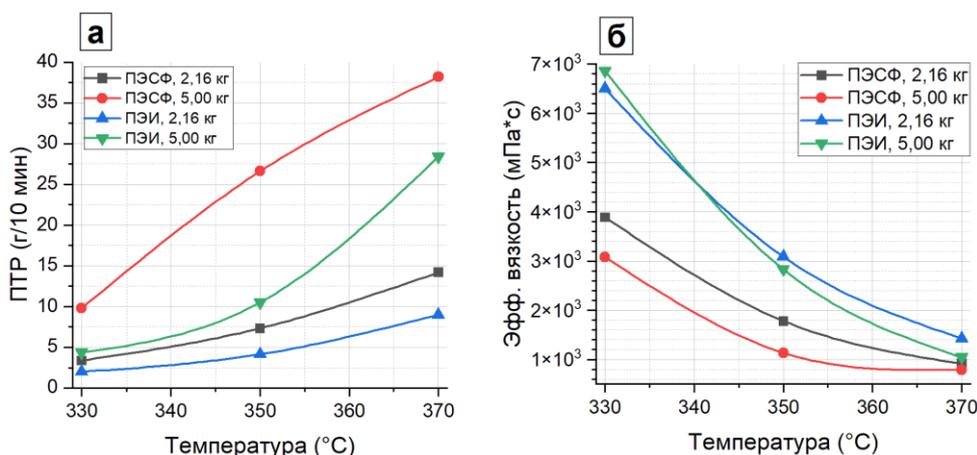


Рисунок 3.11 – Экспериментально определенные показатели текучести расплавов (а) и эффективные вязкости (б) для чистых полимеров.

Как следует из приведённых на графиках данных, оба выбранных полимера обладали тиксотропией – их вязкость снижалась при приложении нагрузки. Исключением являлась только соотношение вязкостей ПЭИ при минимальной температуре (330 °С), что связано с низкой точностью метода и использованием для расчёта табличной плотности расплава, обладающей, как и вязкость, значительной зависимостью от температуры испытания для аморфных полимеров, которыми являются ПЭСФ и ПЭИ.

Для определения ПТР смесей ПЭСФ-ПЭИ и их эффективной вязкости была применена та же методика для образцов в форме механических смесей порошков, но с фиксированной температурой в 350 °С, что выше температуры смешения, использованной авторами изобретения [132], но представляло научный интерес из-за возможности более точно определить влияние компонентного состава на текучесть смесей из-за большей разницы в текучести расплавов компонентов. Полученные таким образом данные приведены на рисунке 3.12.

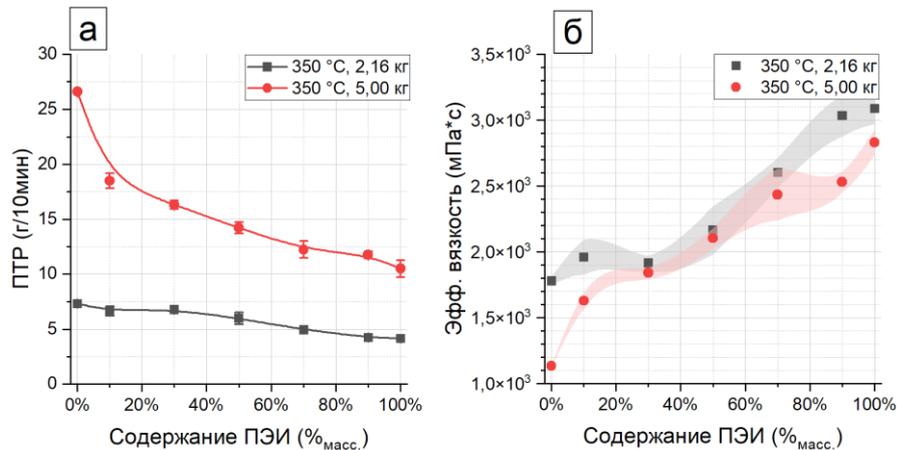


Рисунок 3.12 - Экспериментально определенные показатели текучести расплавов (а) и эффективные вязкости (б) для смесей ПЭСФ-ПЭИ.

Из приведённых графиков следует, что при 350 °С в смесях наблюдался близкий к линейному характер изменения ПТР при нагрузке на поршень в 2,16 кг, но после повышения нагрузки до 5,00 кг зависимость отклонилась от линейной за счёт большей чувствительности ПЭСФ к повышению нагрузки, что было отмечено выше. Наличие линейной зависимости ПТР смеси от массовой доли ПЭИ вне зависимости от нагрузки соответствует характеру, свойственному однофазным смесям, что свидетельствует о прохождении процессов растворения в смесях при температурах, меньших, чем выбранная температура переработки.

Анализ полученных при измерении ПТР гранул смесей полимеров методом темнопольной оптической микроскопии показал, что все они обладают дисперсно-волокнутой фазовой морфологией, характерной для материалов, полученных экструзией в плунжерном экструдере без перемешивания [114]. Микрофотографии образцов смесей приведены на рисунках 3.13–3.14.

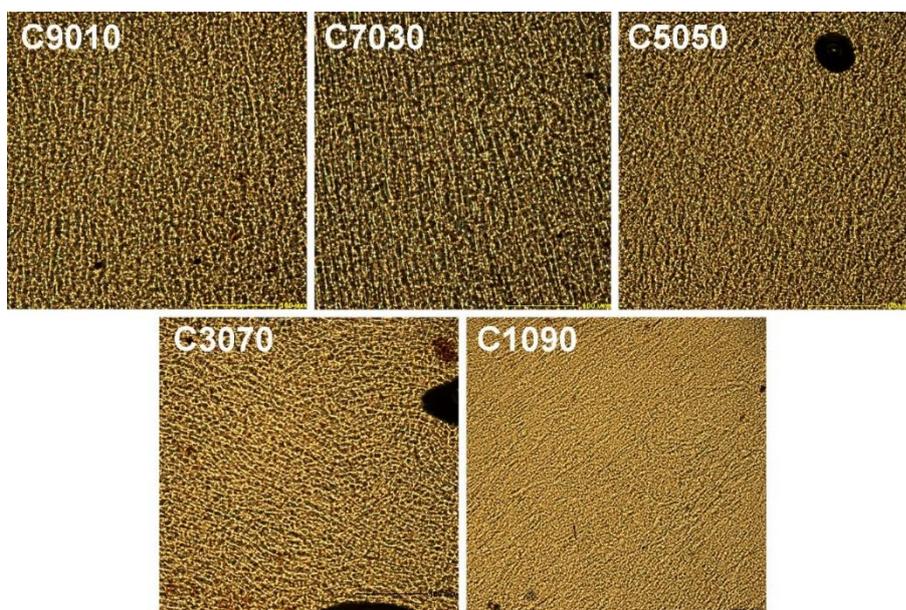


Рисунок 3.13 – Микроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, полученных в форме гранул, 20-кратное увеличение

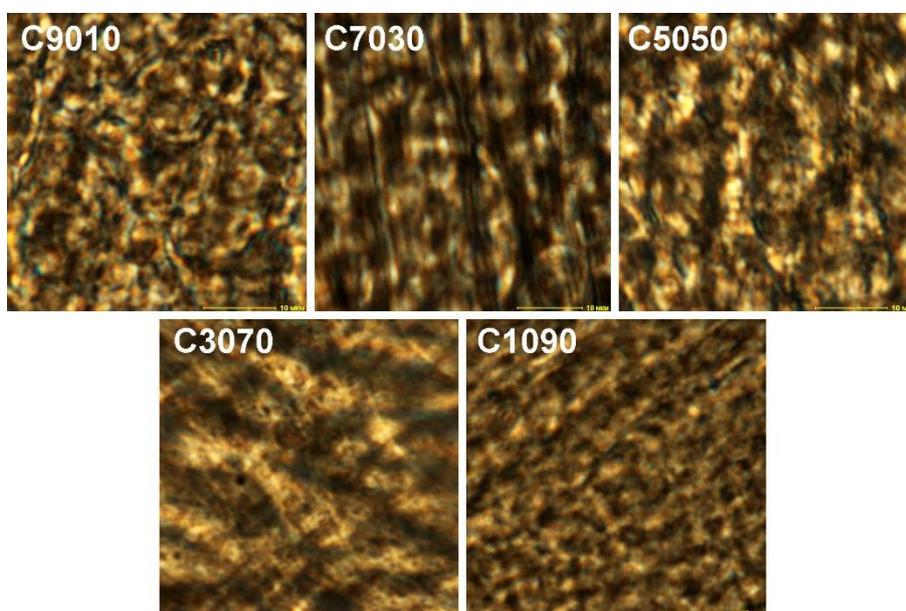


Рисунок 3.14 – Микроструктура смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, полученных в форме гранул, 100-кратное увеличение

Так, для всех смесей размер частиц (толщина волокон и диаметр округлых частиц) не превышал 10 мкм, и наименьший размер частиц наблюдался в смесях с массовой долей ПЭИ в 10 и 90 %, что дополнительно подтверждает возможность смешения выбранных полимеров в состоянии расплава даже при очень низких скоростях сдвига, которые характерны при испытаниях с использованием пластометра [114].

3.1.5. Влаго- и водопоглощение ПЭСФ, ПЭИ и их смесей

Так как ПЭИ известен как материал, обладающий низкой стойкостью к гидролизу, в то же время как ПЭСФ – очень высокой [38], то необходимо было оценить их влаго- и водопоглощение для оценки способностей их смесей впитывать воду в различных формах. Равновесное водопоглощение оценивалось как содержание влаги в материалах, выдержанных длительное время (168 ч) при температуре 23 °С и относительной влажности 50 %. водопоглощение оценивалось при выдержке высушенных образцов под водой в течение 24 ч. Сушка для определения содержания водопоглощения и подготовки образцов к выдержке под водой производилась при температуре 130 °С в течение 8 ч. Результаты испытаний приведены на рисунке 3.15.

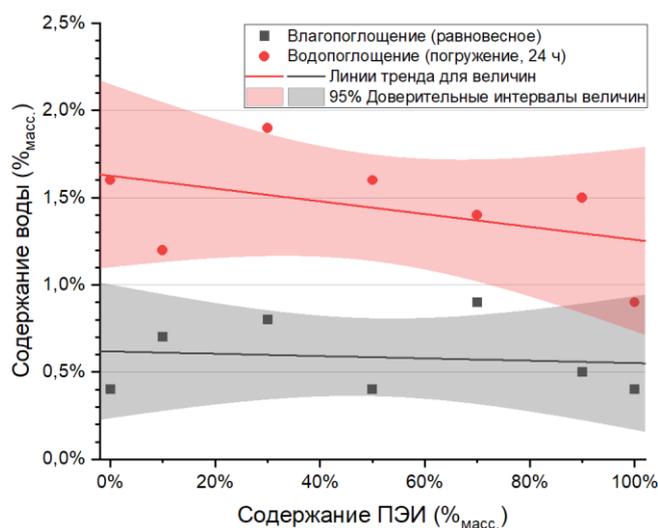


Рисунок 3.15 – Влаго- и водопоглощение образцов ПЭСФ, ПЭИ и их смесей

Результаты эксперимента показали, что влаго- и водопоглощение материалов в чистом виде различается незначительно и сопоставимо с литературными данными [52], а образование бинарных смесей не оказывает значительного (свыше 1 %) влияния на влаго- и водопоглощение выбранных полимеров.

3.1.6. Объемные плотности ПЭСФ, ПЭИ и их смесей

Как следует из литературных источников [94, 114], для всех гетерофазных смесей полимеров зависимость свойств от компонентного состава не является линейной. Для смесей ПЭСФ-ПЭИ это подтверждается результатами гидростатического измерения объемной плотности образцов осажденных из раствора плёнок и гранул, полученных при измерении ПТР. Полученные зависимости плотности от компонентного состава приведены на рисунке 3.16.

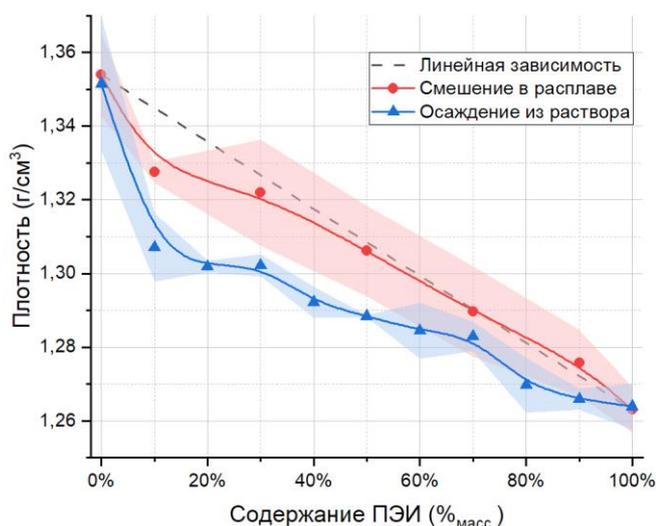


Рисунок 3.16 – Зависимость объемной плотности пленок из смесей ПЭСФ-ПЭИ от массового содержания ПЭИ; пунктиром обозначена линейная зависимость, наблюдаемая в однофазных смесях.

Как следует из приведённых графиков, смешение в растворе привело к получению образцов как с меньшей плотностью, так и с меньшим разбросом результатов. Это связано с тем, что смешение, проведенное в растворе, было более интенсивным и привело к получению более равномерных смесей, но осаждение из смеси растворов подразумевает более глубокое расслоение смесей. Пониженная плотность полученных смесей по отношению к предполагаемой плотности однофазных смесей связана с несколькими факторами:

1. Преобладание конформационно-энтропийных эффектов во взаимодействии полимеров, связанное с образованием свободного объёма в смеси из-за её неидеальности [121].
2. Склонность аморфных термопластов и их смесей к удержанию свободного объёма, зависящего от скорости осаждения из раствора или прохождения процесса стеклования из расплава [22]. Данный фактор был минимизирован дополнительной выдержкой пленок при 200 °С, что ниже температур стеклования компонентов, для удаления свободного объёма.

3.2. Экспериментальное определение точки растворения в смеси полиэфирсульфон-полиэфиримид

Основным известным методом определения границы перехода между двухфазной и однофазной областями на фазовой диаграмме для смесей полимеров является обнаружение точки помутнения (растворения). Перспективный метод, предложенная коллективом ИФХЭ РАН [188] эффективен для плёнок полимеров, прозрачных в оптическом спектре и обладающих фазовым контрастом.

Так как ПЭСФ и ПЭИ известны своей прозрачностью в ближнем ИК-спектре, совместно с коллективом ФГУП «НИИ ПМТ» был разработан экспериментальный метод оптической и инфракрасной спектроскопии полимерных плёнок в проходящем излучении при переменной температуре, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.17.

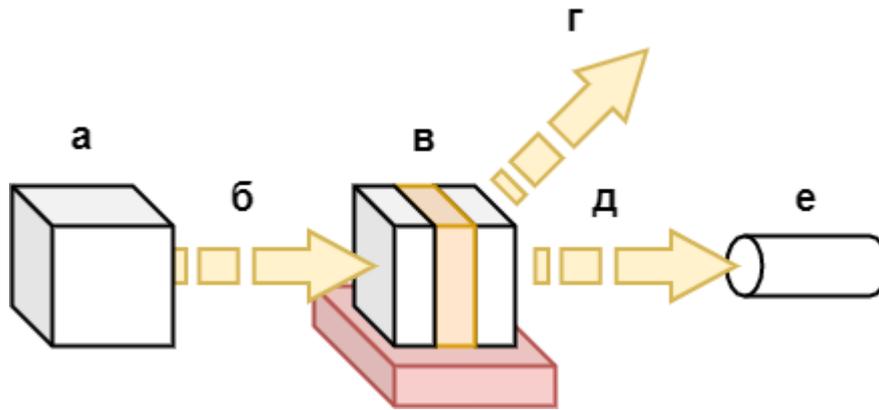


Рисунок 3.17 – Принципиальная схема метода оптической спектроскопии:
источник светового излучения (а), входящий световой пучок (б),
подогреваемая ячейка с образцом (в), рассеянный ячейкой свет (г),
прошедший через ячейку световой пучок (д), детектор излучения (е).

Инструментально ячейка с образцом представляла собой теплоизолированную камеру, в которой напротив окон для прохождения пучка излучения образец устанавливался между слоями огнеупора, как приведено на рисунке 3.18.

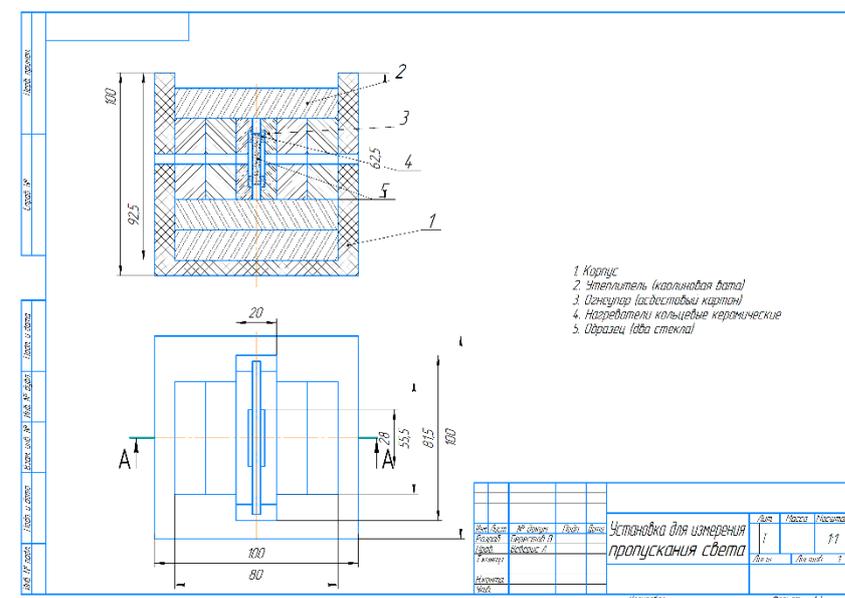


Рисунок 3.18 – Ячейка с образцом

Для создания светового излучения в ближнем ИК-спектре использовали специализированный вольфрам-галогеновый источник излучения VIS-NIR производства Ocean Optics, регистрацию прошедшего пучка осуществляли спектрометром ближнего инфракрасного излучения Ocean NR производства Ocean Optics. Так как использованные в работе полимеры прозрачны для волн с длиной 480–800 нм, измерения проводили только в этом диапазоне. Для определения критической температуры растворения производился нагрев до температуры выдержки и выдержка в течение 10 минут перед снятием кривой пропускания, полученные кривые интенсивности и оптической плотности образца С9010 приведены на рисунке 3.19.

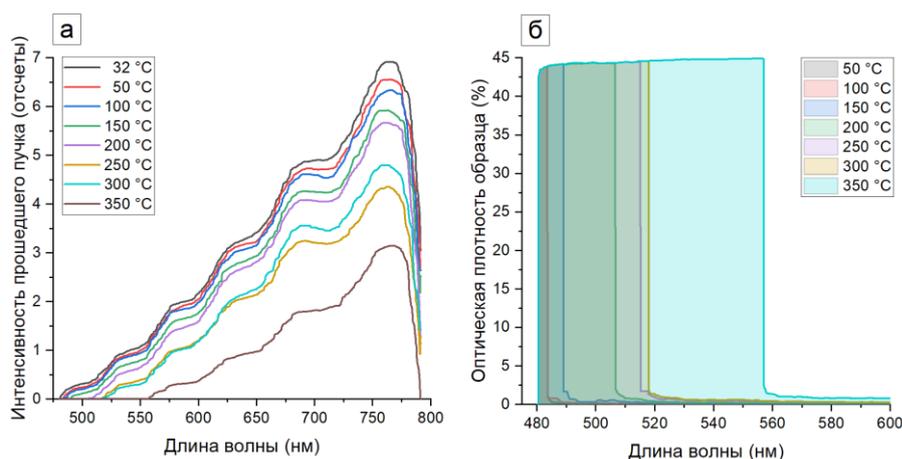


Рисунок 3.19 – Графики зависимости интенсивности прошедшего через образец с 10 % ПЭИ света (а) и оптической плотности относительно $T_{\text{комн.}}$ (б) в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до 350 °С.

Как следует из рисунка 3.19, растворение дисперсной фазы в образце наступило при температуре в интервале от 250 °С до 300 °С, т. к. пропускание света при 300 °С образцом превышает таковое при 250 °С, после чего снижение интенсивности связано с окислительными процессами в образце. Более того, для образцов в ходе нагрева обнаружен сдвиг границы оптической плотности – при 50 °С образец рассеивал свет с длиной волны менее 483 нм, при нагреве до 350 °С эта граница постепенно сместилась до 557 нм.

Полученное значение значительно ниже минимальных температур, при которых удалось зарегистрировать текучесть расплава по пластометру (330 °С для ПЭСФ), как описано в п. 3.1.4. Также оно ниже температуры в 320-340 °С, при которой смешение компонентов в расплаве проводили в работе, описанной в источнике [132].

Учитывая, что приведенные на рисунках 3.12-3.13 морфологии смесей, полученных в пластометре, не обладают частицами крупнее 10 мкм, что значительно меньше исходного размера частиц порошков обоих полимеров, то даже при невозможности получения однофазных смесей

закалкой в воду, в материалах наблюдается растворение при температурах меньше рекомендуемой для переработки температуры в 350-380 °С [38].

В наибольшей мере это справедливо для смесей, находящихся в метастабильном состоянии «критической смеси», то есть, стабильной эмульсии [114] даже при наиболее полном распаде осаждением из смеси растворов, чему посвящены п. 3.1.1-3.1.2, то есть, смесям с массовым содержанием ПЭИ менее 30 % и свыше 90 %.

3.3. Определение межфазной адгезионной прочности между УВ и смесями ПЭСФ-ПЭИ

Известно [2], что модификация матричных полимеров обладает значительным влиянием на адгезионную прочность композитов на основе модифицированных матриц, которая, в свою очередь, влияет на весь комплекс прочностных характеристик. Таким образом, для оценки перспективности исследуемых полимеров и их смесей в качестве связующих термопластичных углепластиков они были подвергнуты тестам межфазной адгезионной сдвиговой прочности на микроуровне по методике вытягивания элементарного волокна (Pull-Out), подробно описанной в п. 2.3.4 настоящей работы. Исходя из наименьшего размера дисперсной фазы, были выбраны смеси с 10% (С9010) и 90% (С1090) содержанием ПЭИ, а также однофазные чистые полимеры. Для каждого сочетания матрица-волокно была испытана серия из 5 образцов, пример внешнего вида образцов приведен на рисунке 3.20.

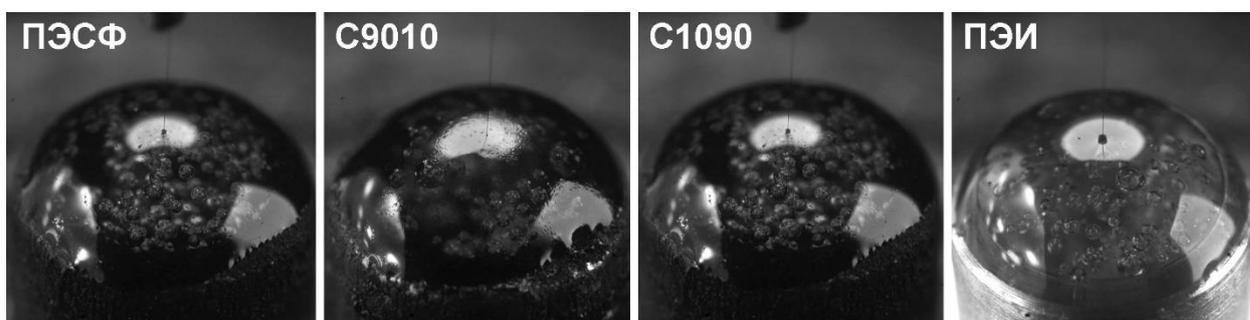


Рисунок 3.20 – Внешний вид образцов после пробоподготовки

Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты испытаний микрокомпозитов на основе ПЭСФ, ПЭИ и их смесей методом Pull-Out

Характеристика	Матрица			
	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Кажущаяся адгезионная прочность при межфазном сдвиге, МПа	73,7±29,1	92,9±5,9	68,6±21,1	65,7±18,0
Локальная адгезионная прочность при межфазном сдвиге, МПа	74,3±21,2	94,8±5,4	92,1±13,4	98,1±12,5
Фактическая глубина погружения, мкм	78,4±18,4	71,5±4,5	68,9±5,0	71,7±4,4

Как следует из данных таблицы, внесение ПЭИ в ПЭСФ даже в количестве 10 % приводит к 25 % приросту межфазной адгезионной прочности в микрокомпозитах, что показывает смеси ПЭСФ-ПЭИ как перспективные материалы для формирования матриц термопластичных углепластиков с точки зрения их адгезионного взаимодействия с углеродным волокном. Также, анализируя разброс полученных характеристик, все образцы, содержавшие ПЭИ, показали большую стабильность результатов, что указывает на большую стабильность процесса пробоподготовки и, как следствие, технологичность материалов.

При проведении сравнительных испытаний волокон с идентичным ашретированием с другими полимерными матрицами, включая полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полифениленсульфид (ПФС), полисульфон (ПСФ), а также эпоксидные связующие препрегового и инфузионного назначения, были получены результаты, приведенные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты испытаний образцов микрокомпозитов с прочими полимерными матрицами методом Pull-Out (из источника [189])

Характеристика	Матрица				
	ПЭЭК	ПФС	ПСФ	ЭП (препрег)	ЭП (инфузия)
Кажущаяся адгезионная прочность при межфазном сдвиге, МПа	43,8±11,0	23,9±16,4	51,7±5,6	85,6±13,6	64,7±11,1
Локальная адгезионная прочность при межфазном сдвиге, МПа	99,9±21,2	99,8±7,4	80,1±14,0	97,0±9,1	70,7±6,1

Продолжение таблицы 3.4

Характеристика	Матрица				
	ПЭЭК	ПФС	ПСФ	ЭП (препрег)	ЭП (инфузия)
Фактическая глубина погружения, мкм	75,6±7,7	284,2±21,3	107,5±27,7	69,8±7,8	82,5±6,5

Основной прикладной результат испытаний – локальная адгезионная прочность при межфазном сдвиге, теоретически обладающий сходимостью с результатами испытаний образцов на макроуровне. Графически сравнение этого показателя для всех матриц приведено на рисунке 3.21.

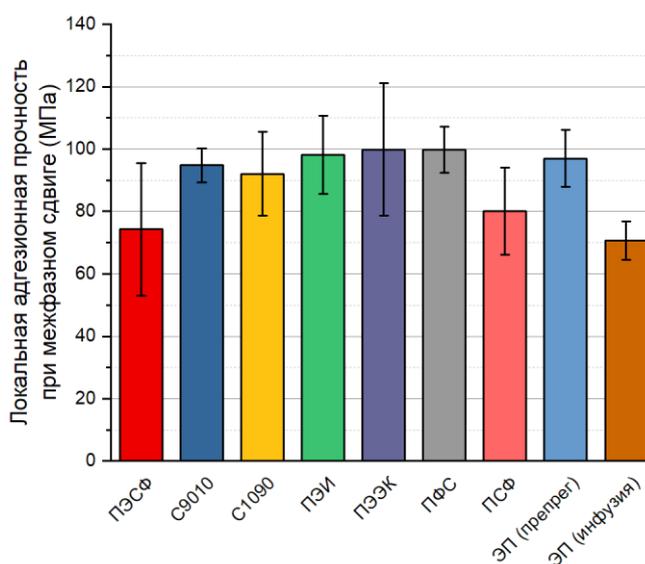


Рисунок 3.21 – Локальная адгезионная прочность между УВ марки УМТ49-12К и различными полимерными связующими

Как следует из сравнительной диаграммы, для большинства связующих прочность межфазной границы со стандартным углеродным волокном сопоставима и составляет около 90–100 МПа. Исключения составляют ПЭСФ, ПСФ и инфузионное эпоксидное связующее. При этом внесение даже 10 % ПЭИ увеличивает прочность этого соединения до значений, сопоставимыми с таковым для чистого ПЭИ. Сдвиговые характеристики материалов могут быть дополнительно улучшены модификацией самих волокон специализированными аппретами, что показано в работах [189, 190].

3.4. Итоги по главе 3

– Экспериментально подтверждено, что смеси ПЭСФ-ПЭИ, полученные осаждением из смеси растворов, гетерофазны. Такие смеси с содержанием ПЭИ ниже 20 % и свыше 90 % обладали одной температурой стеклования и дисперсной микроструктурой с размером дисперсных фаз менее 10 мкм, что соответствует требованиям для реализации в них эффектов дисперсного упрочнения.

– Показано, что, напротив, смеси ПЭСФ-ПЭИ с массовым содержанием ПЭИ свыше 30 % и ниже 90 %, обладают двумя температурами стеклования и претерпевают самопроизвольное расслоение. Точка инверсии фаз наблюдается в интервале массовой доли ПЭИ от 50 до 60 %, что сопоставимо со значениями, полученными из термодинамического расчёта.

– Определено, что смеси ПЭСФ-ПЭИ при 350 °С обладают близким к линейному характером влияния массовой доли ПЭИ на текучесть расплава, что свидетельствует об однофазной микроструктуре расплава и прохождении процессов взаимного растворения компонентов при температурах ниже выбранной.

– Предложен новый метод определения точки помутнения за счёт измерения спектра пропускания материала и его оптической плотности в видимом и ближнем ИК диапазонах при нагреве. Определено, что растворение в смеси с 10 % ПЭИ наступает в интервале 250–300 °С, на основе чего сделан вывод, что смеси, состав которых соответствует образцам, обладавшим дисперсной микроструктурой при осаждении из раствора, однофазны при температурах не ниже 350 °С.

– Определено, что создание смесей ПЭСФ-ПЭИ приводит к приросту локальной адгезионной прочности при межфазном сдвиге в образцах микрокомпозитов, армированных углеродным волокном, не менее, чем на 20 % относительно аналогов на основе чистого ПЭСФ. Полученные значения адгезионной прочности порядка 92–98 МПа соответствуют значениям для чистого ПЭИ и сопоставимы с таковыми для ПЭЭК, ПФС и препреговых эпоксидных связующих.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПО РАСТВОРНОМУ МЕТОДУ, ИХ МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Как было отмечено в п. 1.6, известные из литературных источников методы получения ТПКМ на основе аморфных полиариленов применялись только относительно препрегов с однокомпонентной полимерной матрицей. Для создания материалов с двухкомпонентной полимерной матрицей необходимо было адаптировать существующие методы или оценить их применимость для пропитки углеволоконных нитей смесями растворов полимеров.

4.1. Получение округлых стержней (филаментов), характеристика их микроструктуры и физических свойств

Наиболее простой формой ТПКМ, пригодной для отработки процессов получения препрегов и оценки предельно достижимых характеристик материала, является филамент – пропитанный полимерным связующим волоконный жгут. Получение такого жгута прямой пропиткой расплавом сопряжено со значительным травмированием волокон и высокой пористостью получаемого материала, что было показано в задельных экспериментах по тематике [191] и известно из литературного источника [192], поэтому использование растворного процесса для снижения вязкости термопласта является оптимальным для лабораторного масштаба. Получение и проведение испытаний таких образцов с реактопластичным связующим регулируются стандартом «ГОСТ Р ИСО 10618. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» [163], который принципиально близок к методам, описанных в источниках [83, 84], и потому был выбран как основа для адаптации к получению углепластиков системы ПЭСФ-ПЭИ.

Для получения образцов филаментов на основе УВ марки УМТ49-12К-ЕР использовалась установка, соответствующая схеме, представленной на рисунке 4.1 настоящей работы.

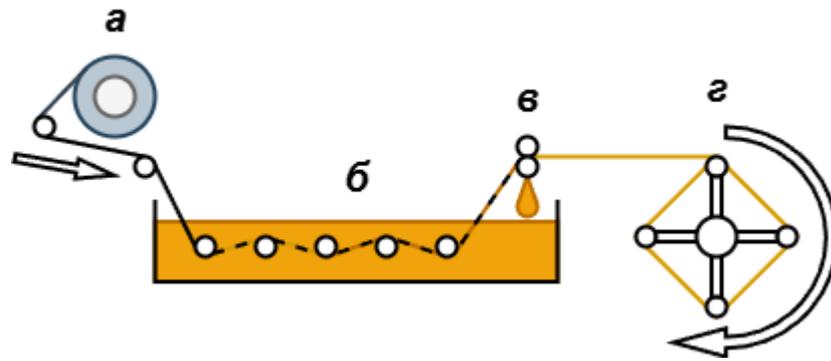


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема процесса получения филаментов, использовавшегося в работе, состоящая из подачи волокна (а), протягивания волокна через ванну с раствором полимера и гребёнкой (б), отжима избытка раствора полимера на фильере (в) и спиральной намотки пропитанного жгута на рамку (г)

Из литературных источников известно, что для получения ПКМ на основе УВ и ПЭСФ по растворным процессам при комнатной температуре преимущественно используются растворы ПЭСФ с массовым содержанием полимера от 20 % [89] до 30 % [84], при повышенных температурах концентрация может достигать до 50 % [83]. Тем не менее, использование высококонцентрированных растворов полимеров требует поддержания высокой температуры раствора, что, в совокупности с летучестью легко воспламеняющегося растворителя, является проблемой для осуществления безопасного процесса пропитки волокон полимером. Таким образом, для снижения рисков при пробоподготовке, пропитка в настоящей работе производилась низкоконцентрированными (20, 25 и 30 % полимера по массе) растворами полимеров при комнатной температуре.

Подготовка растворов полимеров состояла во внесении растворителя и соответствующих навесок в конические колбы объемом 500 мл и выдержкой при 60 °С и непрерывном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 120 мин⁻¹ в течение не менее 24 ч. Растворы смесей ПЭСФ-ПЭИ подготавливались смешением растворов в дюзе верхнеприводной мешалки и перемешиванием мешальником-фрезой со скоростью порядка 2 м/с в течение 5 мин.

4.1.1. Определение оптимальных параметров получения филаментов с однокомпонентной матрицей из полиариленов

Согласно стандартизированной методике, получение образцов для проведения испытаний УВ по стандарту «ГОСТ Р ИСО 10618. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» производится протяжкой волоконного

жгута через погруженную в связующее гребенку с удалением избытков связующего на фильере с круглым отверстием, и последующей спиральной намоткой на квадратную рамку.

В работе для получения всех образцов филаментов на основе УВ марки УМТ49-12К использовались фильеры с отверстием круглого сечения диаметрами 1,2, 1,3, 1,4, 1,5 и 2,1 мм. Использование фильер с каналом меньшего сечения приводит к избыточному травмированию углеродного жгута и низкой стабильности процесса пропитки, а также заниженным результатам в ходе испытаний. Для снижения эрозии канала фильеры в ходе протяжки через него абразивного материала, каким являются УВ, были использованы фильеры из твёрдого сплава К-40, представляющего собой порошок карбида вольфрама в кобальтовой связке. Общая геометрия фильеры приведена на рисунке 4.2.

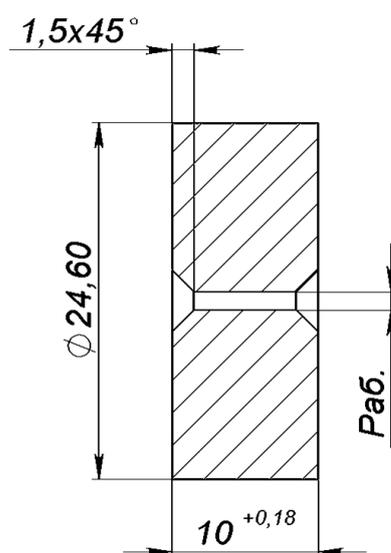


Рисунок 4.2 – Продольное сечение фильер, использовавшихся для получения филаментов по раствору методу

Перед началом работ по подбору оптимальных характеристик пропитки углеволоконного жгута растворами полиариленов, был получен образец сравнения на основе эпоксидного связующего (ЭП). Его пропитка производилась при скорости протяжки 3,0 м/мин и с использованием фильеры диаметром 1,2 мм. Спиральная намотка осуществлялась с шагом раскладки 5 мм для предотвращения контакта между витками пропитанного жгута и их слипания в ходе отверждения. Отверждение связующего производилось в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 15 минут, после чего образцы снимались с рамки и направлялись на последующую пробоподготовку согласно вышеуказанному стандарту. Результаты испытаний образца сравнения по методикам, указанным в главе 2, приведены совместно с таковыми для прочих образцов.

Использование фильер с большим, чем 1,2 мм, диаметром канала, обусловлено прямым влиянием диаметра канала на объёмную долю армирующих волокон в получаемом филаменте, при допущении того, что раствор полимера несжимаем, и его концентрация при прохождении через фильеру не меняется. Это влияние может быть описано уравнением, описываемым формулой 4.1.

$$V_f = \frac{S_f}{S_f + V_m^{p-p}(S_s - S_f)} \quad (4.1)$$

где S_f – площадь поперечного сечения волоконной нити, мм²;

S_s – площадь поперечного сечения отверстия фильеры, мм²;

V_m^{p-p} – объёмная доля полимера в растворе.

В свою очередь, площадь поперечного сечения волоконной нити была получена расчётным путём по формуле 4.2:

$$S_f = \frac{T_f}{\rho_f \cdot 1000} \quad (4.2)$$

Объёмные содержания полимера в растворе были получены пересчётом из известных массовых концентраций, табличной плотности НМП (1,028 г/см³) и плотности ПЭСФ, определённой в главе ГЛАВА 3 (1,3515 г/см³). 20 % массовая доля ПЭСФ в растворе соответствовала 15 % объёмной доле, 25 % и 30 % по массе соответствовали 19 % и 23 % по объёму соответственно. В данном эксперименте из термопластичных полимеров использовался только раствор ПЭСФ как наиболее текучий по сравнению с растворами ПЭИ и смеси С1090. Для ЭП считалось, что концентрация смолы равна 100 % и потеря массы при отверждении минимальна, измеренная гидростатическим взвешиванием плотность отверждённой смолы составила 1,1566 г/см³.

Исходя из вышеописанного, были теоретически получены объёмные доли волокна для филаментов, пропитанных эпоксидной смолой и растворами ПЭСФ различных концентраций, которые приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Теоретические объемные доли волокна для филаментов, полученных пропиткой углеволоконного жгута номинала 12К различными связующими

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	38,1%	80,4%	76,4%	72,8%
	1,3	32,5%	76,2%	71,1%	67,6%
	1,4	28,0%	72,2%	67,2%	62,8%
	1,5	24,4%	68,2%	62,9%	58,4%
	2,1	12,4%	48,6%	42,8%	38,2%

Пример внешнего вида образцов до снятия с рамки приведен на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Рамка со спирально намотанными образцами, полученными методом пропитки углеволоконного жгута раствором связующего

Определение содержания компонентов в филаменте производилось гравиметрически, основываясь на результатах входного контроля материалов, приведенного в п. 2.1.1-2.1.2. Для определения массового содержания компонентов использовалось соотношение, приведенное в формуле 4.3 [193].

$$X_f = \frac{T_f}{T_{pr}} = 1 - X_m \quad (4.3)$$

где X_f – массовая доля волокна;

T_{pr} – линейная плотность филамента или препрега, текс (г/км);

X_m – массовая доля полимера.

Так как пористость обладает только объёмным содержанием, при допущении, что все поры заполнены низкоплотными воздухом или парами растворителя, то её доля определялась из результатов гравиметрического взвешивания по формуле 4.4 [193]:

$$V_v = 1 - \frac{\rho_{pr}}{\rho_f X_f + \rho_m X_m} \quad (4.4)$$

где V_v – объемная доля пор;

ρ_{pr} – объемная плотность препрега или филамента, г/см³;

ρ_m – объемная плотность полимерной матрицы, г/см³;

Расчётное определение объёмных долей компонентов в филаменте производилось по формуле 4.5:

$$V_f = \frac{\frac{X_f}{\rho_f}}{\frac{X_f}{\rho_f} + \frac{X_m}{\rho_m}} = 1 - V_m \quad (4.5)$$

Так как выражение 4.5 не учитывает пористость филамента, требовалось внесение поправки на пористость, выраженной в формуле 4.6:

$$V'_f = V_f \cdot \frac{1}{V_v + V_f + V_m} = 1 - (V_v + V'_m) \quad (4.6)$$

где V'_f – исправленная объемная доля волокон в филаменте;

V'_m – исправленная объемная доля полимерной матрицы в филаменте.

В дальнейшем в работе для всех материалов с измеренной пористостью приведены исправленные значения объёмных долей компонентов. При гравиметрическом определении

объемной доли армирующих волокон для изготовленных филаментов были получены значения, имеющие расхождение с расчётными, и приведенные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Экспериментальные значения объемного содержания волокна (%) в образцах, полученных пропиткой углеволоконной нити различными связующими (из источника [193])

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	47,6±1,4 (+9,5)	77,7±0,6 (-2,7)	74,0±0,5 (-2,0)	68,5±1,2 (-4,3)
	1,3	Не исп.	76,5±1,2 (+0,3)	68,6±1,2 (-2,5)	66,4±1,6 (-1,2)
	1,4	Не исп.	71,9±2,1 (-0,3)	63,7±1,0 (-3,5)	63,3±11,9 (+1,5)
	1,5	Не исп.	70,2±1,0 (+2,0)	59,7±0,6 (-3,2)	64,4±12,3 (+6,0)
	2,1	Не исп.	58,8±8,9 (+10,2)	Не исп.	Не исп.

Как следует из данных таблицы, расхождение превысило 5 % для образца сравнения на основе ЭП, а также для образцов, полученных протяжкой жгута через фильеры с большим диаметром отверстия. Для образца сравнения отклонение оправдано неизвестной плотностью жидкого связующего и допущением об отсутствии потери массы, что может быть скорректировано по результатам дополнительных исследований, не обладающих большой значимостью для данной работы. Графически данные для филаментов на основе растворов ПЭСФ представлены на рисунке 4.4.

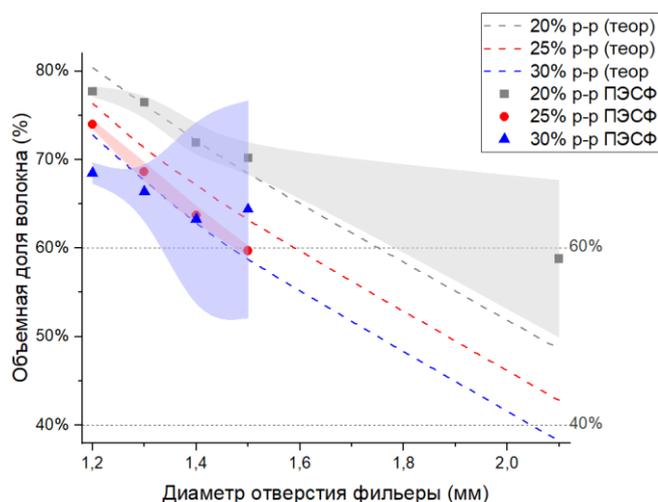


Рисунок 4.4 – Полученные теоретические и экспериментальные зависимости объемной доли волокна от диаметра отверстия фильеры (из источника [193])

Из рисунка видно, что отклонение относительно расчётных значений является разнонаправленным – для образцов, пропитанных 20 % раствором ПЭСФ, преимущественно наблюдается избыток волокна (недостаточная пропитка), для прочих – избыток.

Недостаток полимера при пропитке 20 % раствором был связан с низкой вязкостью самого раствора и его большой (на 85 %) усадкой в ходе сушки [193]. Так, увлекаемый волокном объём раствора не мог удерживаться натянутым жгутом в количестве, соответствующем расчётному, и частично удерживался на выходе фильеры поверхностным натяжением, как и собирался в капли по длине жгута под его же воздействием, что отражено на рисунке 4.5.

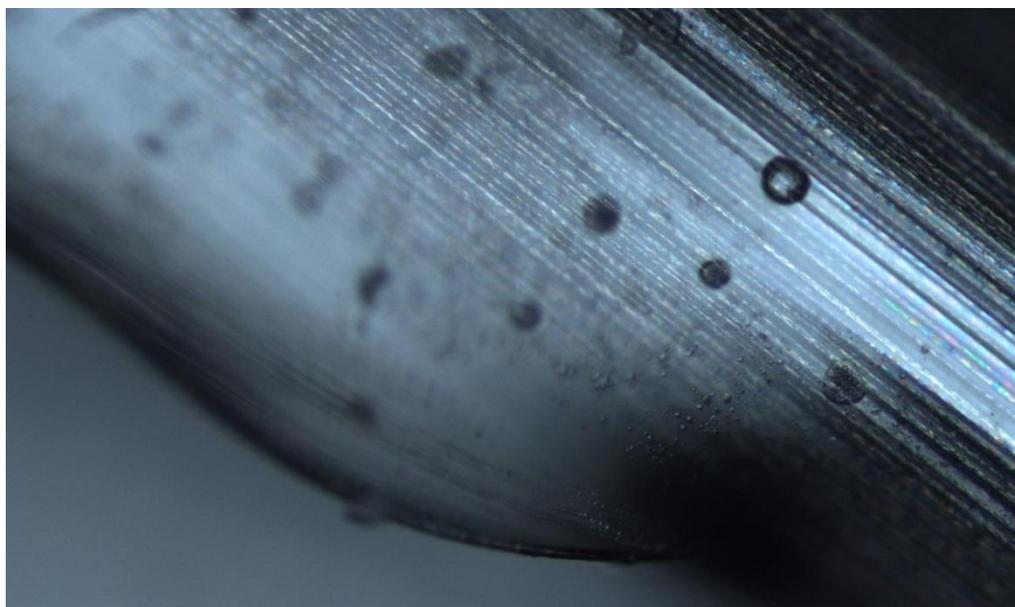


Рисунок 4.5 – Микрофотография капли ПЭСФ на поверхности образца, полученного из 20 % раствора, 10-кратное увеличение

Наиболее выражен эффект сбора связующего в капли под воздействием поверхностного натяжения был выражен при получении образцов с использованием фильер диаметром 1,5 и 2,1 мм. Это же было причиной, по которой после пропитки образца 20 % раствором ПЭСФ, в дальнейших работах эта фильера не использовалась. Эффекты усадки при сушке 20 % раствора также оказывали значительное негативное влияние на округлость поперечного сечения, придавая ему характерную форму с вогнутым сегментом [154], что представлено на рисунке 4.6.

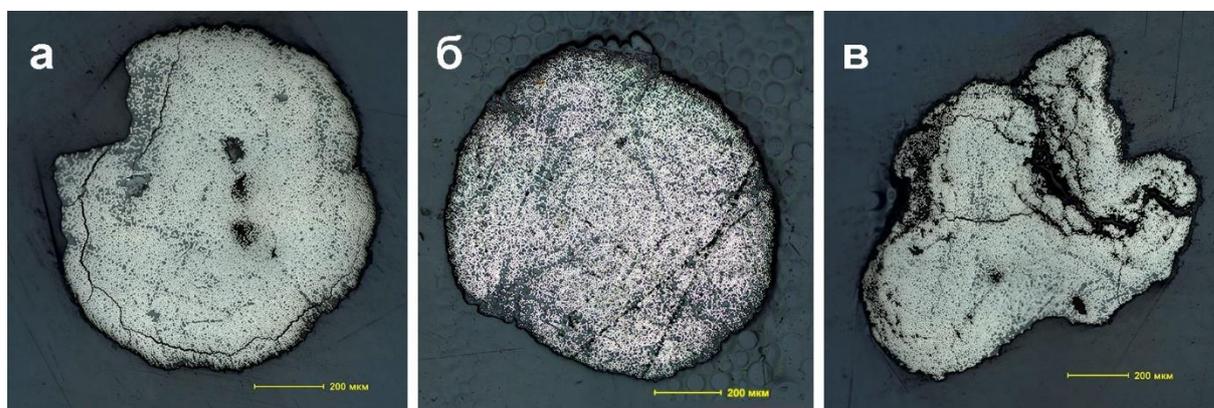


Рисунок 4.6 – Микроструктура поперечного сечения образцов, полученных протяжкой жгута через фильеру с диаметром отверстия 1,4 мм, на основе растворов ПЭСФ с различным массовым содержанием полимера: (а) 20 %, (б) 25 %, (в) 30 % (из публикации [193])

Как следует из рисунка 4.6а, характерная форма заключается в наличии вогнутого элемента, нарушающего сформированную округлую форму, а также в усадочных трещинах на расстоянии от внешней поверхности филамента [193]. Эти особенности связаны с избыточной скоростью удаления растворителя с поверхности филамента при недостаточной скорости переноса растворителя из внутренних слоев к поверхностным, что приводит к образованию твёрдой поверхности вокруг вязкотекучего центра, и растрескиванию поверхности усадочными напряжениями. Использование более вязких растворов, например, 30 %, напротив, приводит к трудностям проникновения полимера между волокон жгута и, как следствие, наличием мелких пор в сечении и областей чистого полимера, располагающихся по внешней поверхности филамента [193].

В ходе работы использование как 20 %, так и 30 % растворов привели к получению более пористых и менее плотных материалов по сравнению с использованием 25 % раствора, что отражено в таблицах 4.3–4.4.

Таблица 4.3 – Экспериментальные значения объемной плотности образцов (г/см^3), полученных пропиткой углеволоконной нити различными связующими (из источника [193])

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	1,37±0,02	1,55±0,05	1,57±0,02	1,55±0,02
	1,3	Не исп.	1,54±0,05	1,59±0,01	1,52±0,03
	1,4	Не исп.	1,53±0,12	1,57±0,02	1,51±0,04
	1,5	Не исп.	1,51±0,03	1,56±0,01	1,49±0,02
	2,1	Не исп.	1,52±0,05	Не исп.	Не исп.

Таблица 4.4 – Экспериментальные значения пористости образцов (%), полученных пропиткой углеволоконной нити различными связующими (из источника [193])

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	6,1±1,3	6,9±3,0	5,4±1,3	5,3±1,4
	1,3	Не исп.	7,7±2,9	3,1±0,3	6,2±1,6
	1,4	Не исп.	7,1±3,3	3,3±1,1	6,4±2,7
	1,5	Не исп.	7,5±1,9	3,2±0,8	7,5±3,6
	2,1	Не исп.	4,9±2,9	Не исп.	Не исп.

Как следует из приведенных данных, пористость образцов на основе 20 % и 30 % по массе растворов ПЭСФ примерно вдвое превышает такую для филаментов на основе 25 % раствора, что графически приведено на рисунке 4.7.

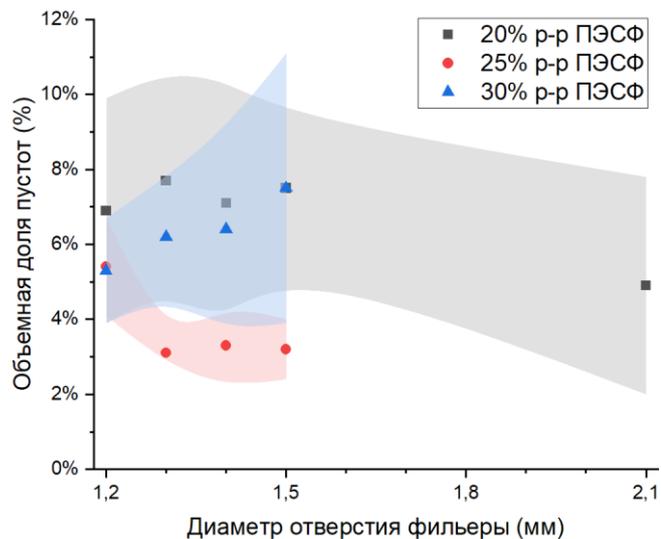


Рисунок 4.7 – Зависимости пористости от диаметра отверстия использованной фильеры для образцов, полученных из растворов ПЭСФ различной концентрации (из источника [193])

Несмотря на то, что к филаментам как к полуфабрикатам ТПКМ не предъявляются требования по части упруго-прочностных свойств, высокая сплошность сечения и пористость, не превышающая 10 %, позволяют оценить степень реализации прочности армирующих волокон на таких образцах. Более того, испытания филаментов в таком случае приближены к испытанию изделий в форме округлых стержней, коммерчески используемых в качестве высокопрочных канатов марки САВКОМА® [194–196] или композитной арматуры [197].

Для ряда полученных образцов, не обладавших явными дефектами поверхности, были проведены испытания на определение предела прочности при приложении квазистатической одноосной растягивающей нагрузки, согласно вышеуказанной методике, с нормализацией на сечение жгута УВ, результаты которых приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – экспериментальные значения предела прочности при растяжении образцов (ГПа), полученных пропиткой углеволоконной нити различными связующими (из источника [193]).

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	4,69±0,16	Не исп.	Не исп.	Не исп.
	1,3	Не исп.	Не исп.	Не исп.	Не исп.
	1,4	Не исп.	4,44±0,21	4,65±0,26	2,84±0,57
	1,5	Не исп.	4,55±0,13	4,65±0,42	Не исп.
	2,1	Не исп.	Не исп.	Не исп.	Не исп.

Приведенные на сечение жгута результаты показывают, что реализация прочности волокна в филаментах, полученных с использованием 20 % раствора ПЭСФ всего на 3-5 % ниже, чем в филаментах из серии сравнения, что показывает возможность полной реализации свойств волокна в однонаправленно-армированных углепластиках на основе ПЭСФ. Наиболее близкие к серии сравнения результаты были получены при испытании филаментов, пропитанных 25 % раствором ПЭСФ. При этом испытания аналогичных филаментов на основе 30 % раствора ПЭСФ показали почти 40 % различие прочности при растяжении с серией сравнения, что является следствием неоднородной пропитки, упомянутой ранее. Нормализованные на полное сечение филамента результаты приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – нормализованные на полное сечение экспериментальные значения предела прочности при растяжении образцов (ГПа), полученных пропиткой углеволоконной нити различными связующими.

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	1,2	1,85±0,06	Не исп.	Не исп.	Не исп.
	1,3	Не исп.	Не исп.	Не исп.	Не исп.
	1,4	Не исп.	2,84±0,13	2,88±0,16	1,59±0,32
	1,5	Не исп.	2,81±0,08	2,64±0,24	Не исп.
	2,1	Не исп.	Не исп.	Не исп.	Не исп.

При учёте полного сечения филамента, при сохранении общей тенденции между сериями филаментов на основе ПЭСФ, наблюдается более чем 50 % превышение прочности по сравнению с серией сравнения, что является следствием полной реализации свойств волокна при меньшем содержании связующего.

Таким образом, была проведена адаптация стандартного метода получения образцов в виде филаментов пропиткой жгута терморезистивным связующим для осуществления пропитки раствором термопластичного связующего. При фиксированной скорости протяжки в 3 м/мин, оптимальным является использование 25 % по массе растворов термопластов и округлой фильеры диаметром 1,3–1,5 мм.

4.1.2. Получение и характеристика филаментов с матрицей на основе смесей полиариленов

На основе результатов, полученных в ходе работ, описанных выше, было принято решение о получении филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ под обозначением С1090, как показавшей наименьший размер дисперсной фазы после осаждения из смеси растворов, что приведено в п. 3.1.2.

Получение производилось по растворному методу, с использованием смеси 25 % по массе (20 % по объёму) растворов ПЭСФ и ПЭИ в НМП, приготовленных отдельно и смешанных согласно методу, описанному в п. 4.1. Скорость протяжки была сохранена на уровне 3 м/мин, как показавшая удовлетворительную стабильность процесса пропитки. По той же причине использовались только фильеры с диаметром отверстия 1,3 и 1,4 мм.

Были получены две серии по 20 единичных образцов филаментов, изготовленных с использованием двух различных фильер. Результаты, полученные при определении их основных

характеристик, приведены в таблице 4.7. В скобках приведено значение упруго-прочностных характеристик, приведенное на полное сечение филамента.

Таблица 4.7 – результаты экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконной нити раствором смеси С1090

Характеристика	Диаметр отверстия фильеры	
	1,3 мм	1,4 мм
Объемное содержание волокна, %	63,9±0,9 (-3,3)	61,6±2,3 (-1,3)
Объемное содержание полимера, %	31,1±0,9	30,9±2,3
Пористость, %	5,3±1,4	8,1±1,5
Объемная плотность, г/см ³	1,54±0,02	1,49±0,02
Предел прочности при растяжении, ГПа	Не исп.	4,29±0,26 (2,71±0,17)
Модуль упругости при растяжении, ГПа	Не исп.	259±2 (179±1)

Исходя из данных таблицы 4.7, удалось получить образец с объёмной долей волокна, близкой к 60 %, но полученные образцы обладали высокой пористостью по сравнению с материалами на основе однофазных матриц. Это является следствием захвата воздуха в процессе диспергирования, так как связующее не подвергалось дегазации перед началом пропитки, а его высокая вязкость препятствовала естественному удалению пузырьков воздуха.

Достигнутый предел прочности составил 2,71 ГПа при модуле упругости 179 ГПа, что, при сравнении приведенных на сечение волокна характеристик с результатами испытания серии сравнения, составляет 91,5 % и 100 % реализации свойств волокна соответственно. Эти же значения показывают максимальные теоретически достижимые характеристики ТПКМ на основе волокна марки УМТ49-12К и смеси С1090, что является очень высокими характеристиками относительно приведенных в литературном обзоре. Такие значения недостижимы при переходе к ленточным препрегам и объемным ТПКМ из-за нестабильности упруго-прочностных характеристик внутри партии волокна и различных дефектов, получаемых на этапе создания препрегов, но однозначно показывают перспективность создания материалов на основе смеси С1090.

4.2. Получение препрегов по растворному процессу, характеристика их микроструктуры и физических свойств

Подробно описанное в п. 4.1 получение филаментов позволяет оценить перспективность получения высокопрочных ТПКМ с однонаправленным армированием, но такая форма материала

не позволяет его компактное хранение и создание различных изделий из-за сложностей с обеспечением сонаправленности волокон. Как отмечено в литературном обзоре, одной из наиболее пригодных типовых форм является однонаправленный безутковый препрег – пропитанная связующим нетканая лента из волокон, ориентированных в одном направлении.

Таким образом, для определения физико-механических характеристик получаемых ТПКМ необходимо, чтобы пропитанные волокна перед консолидацией имели форму ленточных препрегов, для которых потеря ориентации волокон в ходе сборки преформы и последующего прессования менее существенна.

4.2.1. Получение препрегов по растворному процессу

Получение образцов ленточных препрегов по растворному процессу производилось в соответствии с методом, использованным для получения филаментов, но со сменой рамки на барабан и использованием плоскощелевой фильеры, что широко упоминается в известных источниках [82–84].

Скорость намотки была установлена таким образом, чтобы движение волокна через пропиточную ванну осуществлялось со скоростью 5 м/мин, что быстрее, чем таковая при получении филаментов, но обеспечивало оптимальную производительность метода без образования видимых дефектов на полотне получаемого препрега. Для получения сплошного полотна препрега без зазоров между отдельными пропитанными жгутами и их перехлестов шаг намотки был установлен в 6 мм, что соответствовало поверхностной плотности армирования в 120 г/м². Щелевая фильера была собрана из двух стеклянных стержней диаметром 6 мм с фиксированным по всей ширине фильеры зазором в 0,3 мм. Фото установки в процессе получения препрега спиральной намоткой приведено на рисунке 4.8.

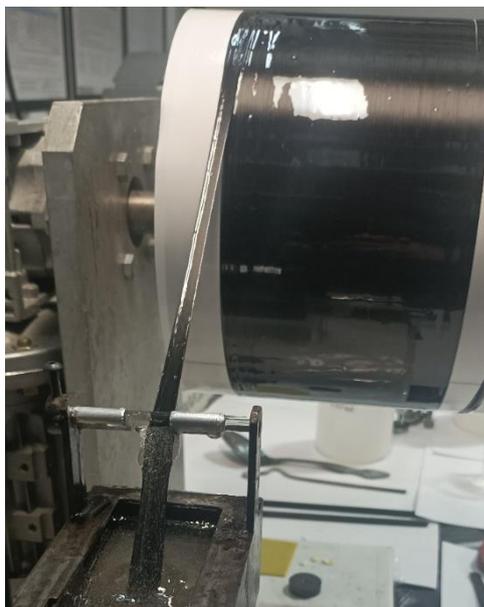


Рисунок 4.8 – Получение препрега спиральной намоткой по растворному методу

Как непосредственно после снятия с намоточного барабана, так и после сушки полученные по растворному процессу препреги обладали гладкой поверхностью без видимых дефектов, за исключением пузырьков воздуха, попадавших в связующее в ходе пропитки из-за его высокой вязкости, что приведено на рисунке 4.9.

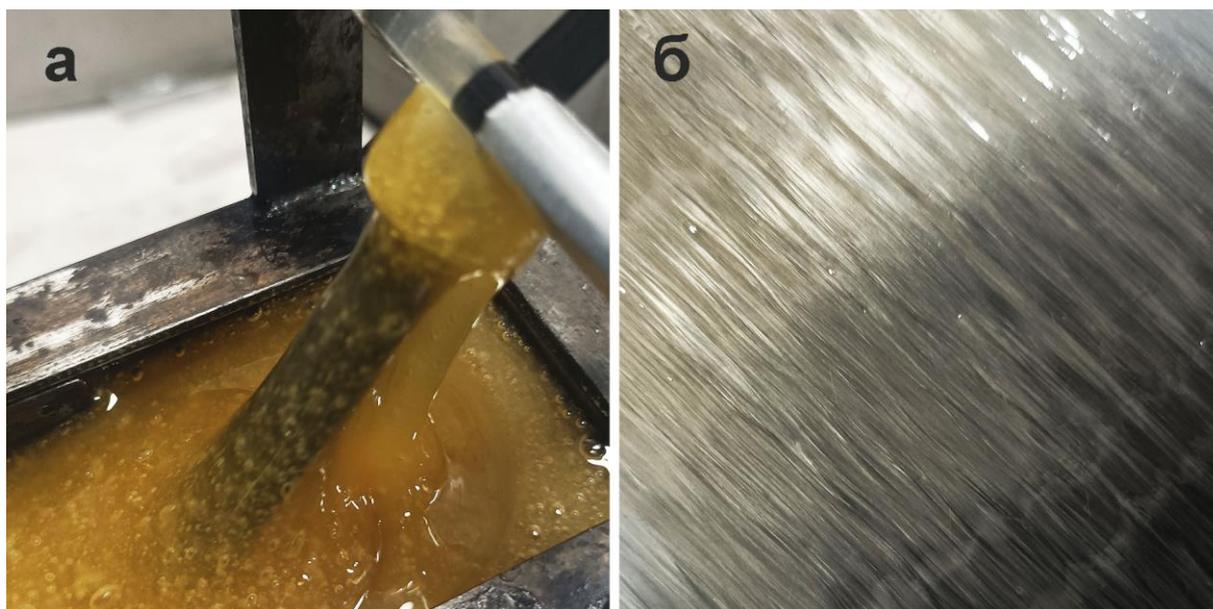


Рисунок 4.9 – Пузырьки воздуха в связующем при пропитке (а)
и в ленте полученного препрега до удаления растворителя (б)

Пример внешнего вида полученных таким образом листов препрега приведен на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Внешний вид лент препрега,
полученных по раствору процессу спиральной намоткой

Свойства препрегов, полученных согласно разработанному методу, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Свойства ленточных препрегов, полученных по раствору процессу

Параметр	Полимер матрицы			
	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Поверхностная плотность армирования, г/м ²	119,7±0,6			
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	263,2±31,2	237,1±8,3	221,2±5,2	255,6±15,4
Содержание полимера, % _{масс.}	54,5±4,9	49,5±4,9	45,9±4,9	53,2±5,3
Содержание волокна, % _{об.}	39,8±4,3	44,1±1,6	47,2±1,1	39,9±2,4

Как следует из данных таблицы, при идентичных параметрах получения препрегов, итоговое соотношение компонентов различается, что в наибольшей степени связано с повышенной вязкостью растворов на основе смесей полимеров. Также для препрегов на основе чистого ПЭИ отмечено помутнение связующего в ходе получения, связанное с началом осаждения полимера из раствора при контакте с атмосферной влагой.

4.2.2. Микроструктура препрегов, полученных по растворному процессу

Все полученные образцы препрегов были подвергнуты исследованию микроструктуры поперечного сечения методами оптической микроскопии, микрофотографии фрагментов поперечного сечения приведены на рисунке 4.11.

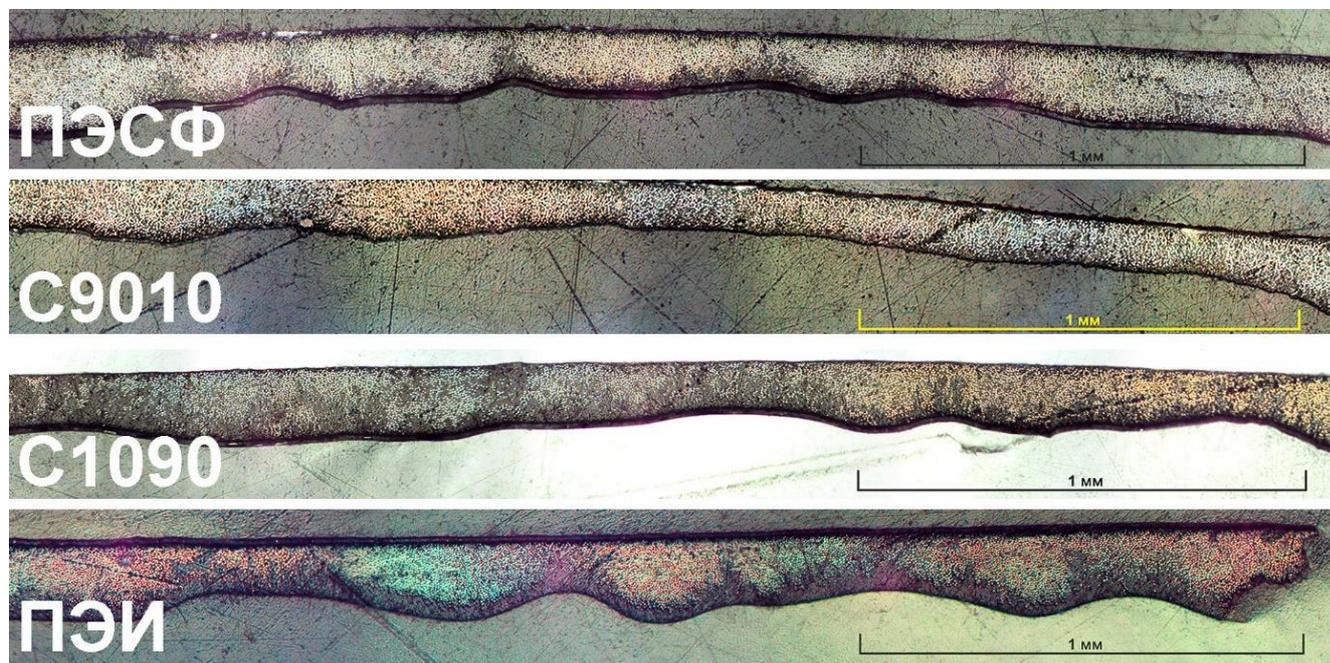


Рисунок 4.11 – Микрофотографии поперечного сечения препрегов, полученных по растворному методу с различным составом матрицы

Как следует из рисунка, для всех четырёх серий препрегов присуща неоднородная толщина, колеблющаяся от 120 до 350 мкм, а также неравномерное, слоистое распределение волокон в полимерной матрице, с отделением участков или сплошного слоя полимера толщиной 20–40 мкм, что свидетельствует о процессах миграции волокон сквозь раствор полимера к поверхности барабана для релаксации натяжения. Но релаксация натяжения является не единственным механизмом образования сплошной полимерной пленки – для препрега на основе ПЭИ, в котором наблюдалось начало процессов осаждения полимера из раствора в процессе намотки, волокна могли также смещаться под воздействием усадочных напряжений в процессе осаждения полимера из раствора. На это также указывает наличие внутренних пор диаметром до 120 мкм только в препреге на основе ПЭИ, возникающих как следствие уже упомянутой ранее в тексте главы невозможности эффективного испарения растворителя со внешней поверхности материала из-за появления барьерной пленки осажденного полимера.

При исследовании морфологии поверхности излома препрега на основе ПЭИ при помощи СЭМ, показано, что материал разрушается по межфазным границам матрица-волокно, с

вытягиванием волокон из матрицы, что связано с молекулярно-массовой сегрегацией в ходе осаждения полимера из раствора на поверхность волокон – согласно [141], это связано с тем, что на поверхность волокон осаждаются более подвижные низкомолекулярные фракции, обладающие пониженными физико-механическими характеристиками относительно всего полимера. Микрофотографии образца препрега на основе ПЭИ приведены на рисунке 4.12.

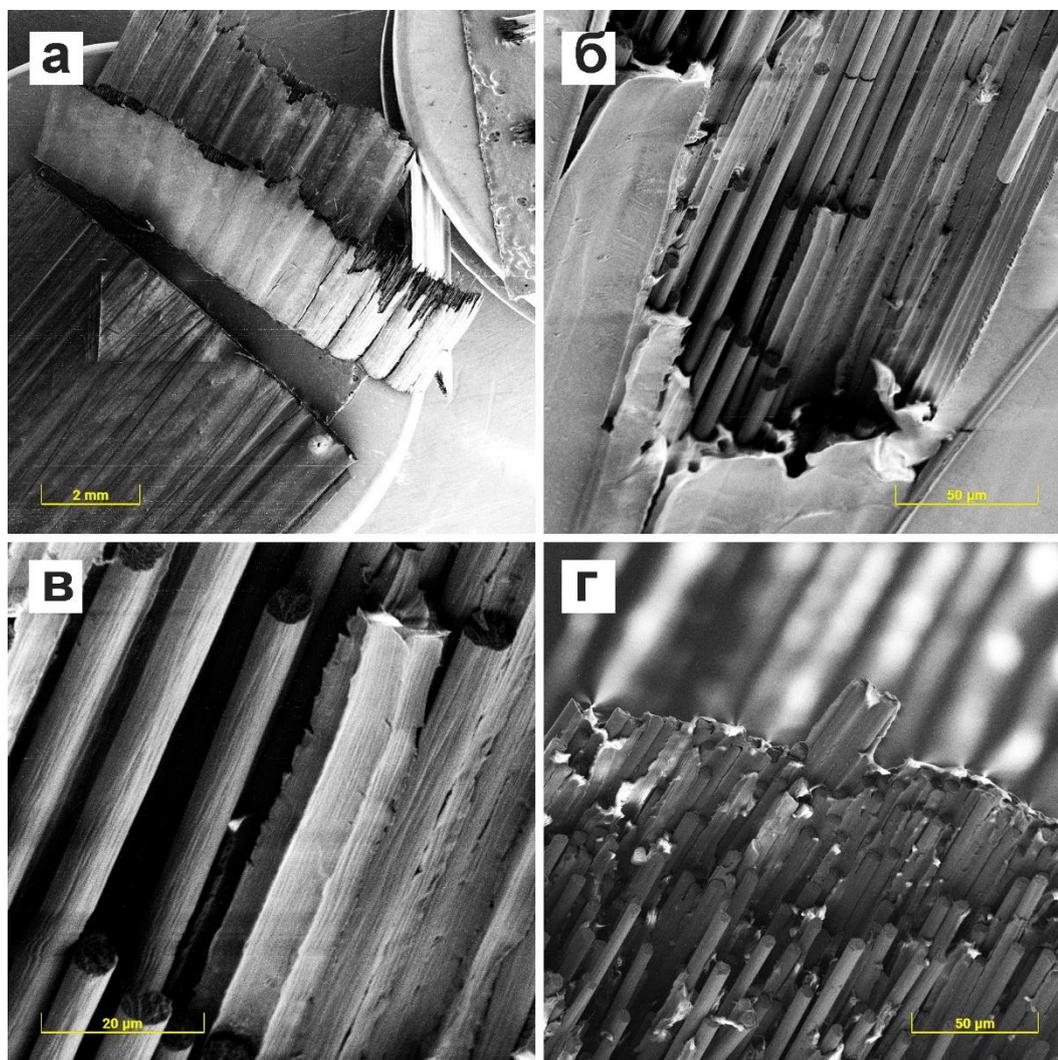


Рисунок 4.12 – СЭМ-микрофотографии образца препрега ПЭИ-УВ, полученного по растворному процессу: (а) общий вид фрагментов, (б) разлом со следами вытянутых из матрицы филаментов, (в) отдельные волокна без полимера на поверхности, (г) грань поверхности излома, видны тяжи полимера от вязкого разрушения

На рисунках отчётливо видно, что фрагменты волокон, вытянутых из матрицы, обладают длиной в сотни микрометров, а на их поверхности нет прикреплённых фрагментов полимера, что говорит о недостаточном межфазном взаимодействии. Аналогично, поверхность разрушения

полимерной матрицы обладает глубокими отпечатками волокон без явных следов когезионного разрушения.

4.3. Консолидация и характеристика термопластичных углепластиков из филаментов и препрегов, полученных по растворному процессу

4.3.1. Объемные углепластики из филаментов

Для подтверждения возможности перевода филаментов, как модельного материала для однонаправленных препрегов, в объёмные термопластичные углепластики, был проведен эксперимент по консолидации с использованием методики, описанной в [89]. Данная методика является лабораторной, так как в ней используется высокое давление консолидации, составляющее 10 МПа, нагрев пресс-формы отдельно от пресса и охлаждение оснастки с образцом вместе с прессом без принудительного контролируемого охлаждения. При этом некоторые из известных ТПКМ возможно получить только при приложении давления порядка 25-50 МПа [198].

Консолидация производилась с использованием муфельной печи ПМ-14М1-1200-В (производство АО «Электроприбор»), пневмогидравлического пресса с максимальной нагрузкой в 20 т, и сборной пресс-формы с габаритами рабочей полости до 80x30x12 мм. Режим консолидации приведен на рисунке 4.13.

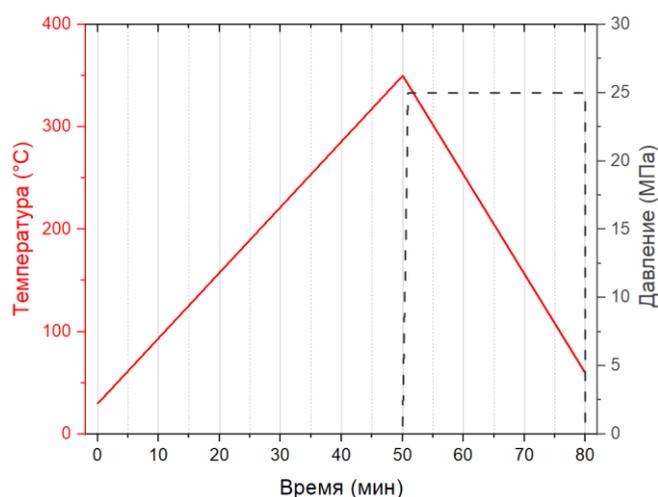


Рисунок 4.13 – Режим консолидации углепластика из филаментов

В качестве материала для консолидации были использованы филаменты, полученные пропиткой углеволоконного жгута 25 % раствором ПЭСФ с использованием фильеры диаметром 1,4 мм. Выбор материала с однофазной матрицей обусловлен тем, что основной целью

эксперимента являлось принципиальное подтверждение возможности консолидации образцов такой формы. Для консолидации образцы были нарезаны на сегменты длиной 80 мм и заложены в пресс-форму навеской 12 г, чтобы получить образец толщиной порядка 3 мм.

При консолидации был получен образец термопластичного углепластика с объёмной плотностью $1,61 \pm 0,01$ г/см³, что свидетельствует об объёмном содержании пустот менее 1 %. Микрофотография поперечного сечения полученного образца приведена на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Микрофотография поперечного сечения образца, полученного консолидацией филаментов, 10-кратное увеличение

Как следует из рисунка и экспериментально определённой плотности образца, полученный образец обладал равномерным распределением волокон в полимерной матрице и высокой сплошностью, а также не наследовал микроструктуру исходных филаментов. Это говорит о том, что из филаментов возможно получать объёмные образцы ТПКМ, несмотря на то что такая форма предварительно пропитанного материала не является оптимальной, так как надёжно обеспечить сонаправленность филаментов в ходе прессования так, как она обеспечивается при прессовании однонаправленных препрегов, технически невозможно. Это говорит о необходимости перехода к формированию ТПКМ из однонаправленных препрегов для корректного изучения упруго-прочностных свойств полученных материалов.

4.3.2. Объёмные углепластики из однонаправленных и тканых препрегов

В рамках задельных работ [199] по тематике, предварительно были получены препреги на основе чистого ПЭСФ и его смеси с 50 % ПЭИ (смесь С5050) по массе. Методика получения препрегов соответствовала описанной в [89], со внесением навески 20 % раствора полимера на

зафиксированный лист армирующего наполнителя с последующей сушкой. В качестве армирующего наполнителя была использована углеродная ткань сатинового плетения АСМ С320S (переплетение 4/1, плотность 320 г/м²). Сушка производилась на жёсткой подложке при 100 °С в течение 4 ч [199]. Пример внешнего вида препрегов после сушки на подложке приведен на рисунке 4.15.

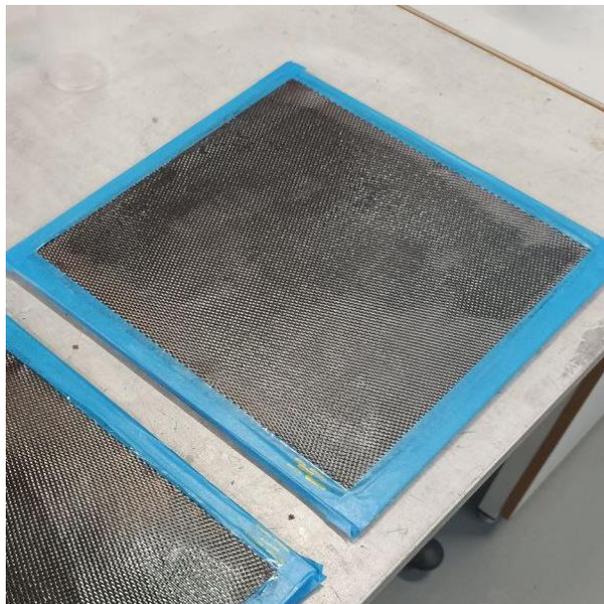


Рисунок 4.15 – Внешний вид препрега после сушки

Консолидация проводилась по режиму, указанному для получения образцов из филаментов, в ходе чего было получено два образца с различными составами полимерной матрицы, подвергнутые испытаниям на определение упруго-прочностных характеристик при изгибающей нагрузке. Результаты испытаний приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – результаты испытаний образцов на основе тканых препрегов (из источника [199])

Характеристика	Состав матрицы	
	ПЭСФ	С5050
Объемное содержание волокна, %	43*	43*
Массовое содержание полимера, %	50*	50*
Предел прочности при изгибе, МПа	640±50	770±40

* *Расчётные значения*

Из данных таблицы следует, что применение смесей ПЭСФ-ПЭИ приводит к получению ТПКМ с повышенной прочностью при изгибе по сравнению с аналогом на основе чистого ПЭСФ [199].

Для более широкого исследования свойств было принято решение о повторном эксперименте с использованием пластин размером 350x350 мм, для чего были собраны преформы для консолидации с использованием пресса ПКВМ-100 по режиму, подробно описанному в главе 6. Равнопрочные преформы со схемой выкладки $[0,90]_{4s}$ были обернуты в прессовочный пакет из полиимидной плёнки и направлены на консолидацию. Пример внешнего вида листов препрега и собранной преформы в плёнке приведены на рисунке 4.16.



Рисунок 4.16 – растворные тканые препреги в исходной форме (а) и после сборки прессовочного пакета (б)

Переход к технологии консолидации с пониженным до 1,6 МПа давлением не был успешным, так как в образцах после извлечения наблюдались следы вскипания матрицы и деструкции полимера, наиболее вероятно, как следствие взаимодействия полимера с остаточным растворителем при температурах выше точки разложения. Тот же процесс наблюдался в ходе получения ТПКМ из однонаправленных препрегов, изготовленных по растворному методу.

4.4. Итоги по главе 4

– Адаптирована для использования растворов термопластов и смесей растворов стандартная методика получения образцов в форме цилиндрических стержней (филаментов). С использованием адаптированной методики показано, что наиболее равномерная микроструктура сечения обеспечивается использованием 25 % по массе растворов полимеров, но получение бездефектных филаментов с объемным содержанием полимера выше 40 % не является осуществимым по предложенному методу. Показано, что филаменты пригодны для получения массивных образцов ТПКМ консолидацией в прессе.

– Предложен расчётный метод прогнозирования объемного содержания армирующего наполнителя в филаментах, полученных по растворному методу с протяжкой через фильеру круглого сечения. При сопоставлении с результатами экспериментов расхождение с предсказанным значением не превышало 5 % для образцов без видимых дефектов.

– Показано, что полученные образцы филаментов обладают степенью реализации упруго-прочностных характеристик волокна при растяжении порядка 90 %. Приведение полученных значений на полное сечение филамента соответствует пределу прочности до 2,7 ГПа, что отражает максимально достижимый уровень характеристик для однонаправленно-армированных углепластиков на основе выбранной марки углеродного волокна и значительно превосходит уровень свойств, известный из литературных источников.

– Дальнейшая адаптация метода для получения безутковых препрегов с однонаправленным армированием посредством спиральной намотки показало, что при использовании плоскощелевой фильеры возможно получение препрегов со сниженным до 40 % объемным содержанием волокон. При этом полученные препреги обладали высокой сплошностью поперечного сечения, но неравномерным распределением волокна в объеме препрега.

– Значительным ограничением растворного метода, как было отмечено в литературе, является наличие остаточного растворителя. При прессовании малого количества материала с приложением высокого давления этот фактор не оказывает значительного влияния, но переход к более крупным образцам, консолидируемым при типовых для ТПКМ температурах и давлениях, оказался невозможным из-за вскипания остаточного растворителя и деструкции полимера в форме.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПРОПИТКОЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ

Перед началом работ по получению образцов препрегов с матрицей на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ, было необходимо доработать установку и разработать метод получения препрегов по суспензионному методу, обеспечивающую стабильный процесс пропитки полотна из углеродных жгутов термопластов.

5.1. Модернизация оборудования и технологического процесса получения филаментов для получения термопластичных препрегов по суспензионному методу

Так как исходная установка не была предназначена для получения однонаправленных препрегов по суспензионной технологии и реализуемый на ней технологический процесс был ограничен получением округлых пултрузионных стержней (филаментов), то она была подвергнута глубокой модернизации для обеспечения процесса получения препрегов.

Подающий шпулярник установки был расширен для возможности установки шести бобин УВ номинала 12К с механическим контролем натяжения за счёт трения. Ограничение в шесть бобин на ленту с шириной 50 мм соответствует поверхностной плотности ленты на уровне 91,2 г/м², значительно меньшей, чем указанная в литературном обзоре стандартная плотность в 145 г/м², и связана с ограниченными габаритами установки. Также использование ленты с меньшей поверхностной плотностью облегчает поддержание стабильности процесса пропитки при использовании пропитывающей ванны малого объёма с низкой концентрацией порошка полимера в суспензии.

Для стабилизации положения жгутов в ходе получения однонаправленных препрегов и регулировки поверхностной плотности жгута, входящего в пропиточную ванну, было создано поворотное бердо с шагом нитей в 8,3 мм. Регулировка поверхностной плотности ленты осуществлялась поворотом бердо относительно вертикальной оси и позволяла получать сухую ленту плотностью от 90 до 130 г/м². За бердо было установлено пять статичных валов диаметром 20 мм с расстоянием между ними в 50 мм, чтобы обеспечить объединение нитей в единую ленту.

Для увеличения времени пребывания возросшего количества материала в зоне термической обработки печь была расширена дополнением идентичного остальным пятого инфракрасного нагревателя в форме пакета (панели) мощностью 2 кВт, что позволило удлинить тракт печи до 1235 мм.

Также, основываясь на патенте [79], печь была дополнена тремя нагреваемыми валами предварительной консолидации диаметром 12,5 мм с суммарной мощностью нагрева 760 Вт. Для защиты валов от контакта с углеродной лентой, известной как сильный абразив, они были помещены в защитные трубки из нержавеющей стали с толщиной стенки 2 мм. Использование статичных валов считается предпочтительным [79] относительно известного из других источников [200] процесса с двумя фильерами за счёт отсутствия закрытых каналов, в которых возможно накопление повреждённых элементарных волокон, приводящее к росту вязкости расплава и обрыву полотна препрега.

Таким образом, общая схема установки получения препрегов по суспензионному методу, использованной в работе, соответствовала представленной на рисунке 5.1.

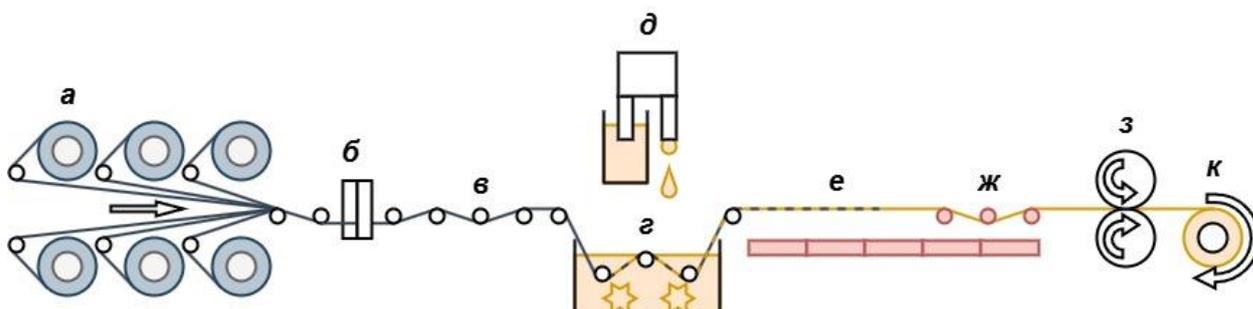


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема метода суспензионного получения однонаправленных безутковых препрегов, (а) шпулярник с паковками волокон, (б) бердо, (в) зона образования ленты, (г) ванна с суспензией полимера и мешалками, (д) система дозирования суспензии, (е) зона сушки, (ж) зона предварительной консолидации, (з) тянущий механизм, (к) намотчик

5.2. Исследование порошков полимеров и их водных суспензий

5.2.1. Исследование исходных порошков

Для образования водных суспензий различных полиариленов использовались порошки ПЭЭК (марка 50П), ПЭИ (марка 1000Р) и ПЭСФ (марка E200RP). Замена Ultrason® E 2020SR на E200RP оправдана более близким средним размером частиц к выбранному ПЭИ, и, следовательно, возможностью их более равномерного смешения при образовании водных суспензий для пропитки углеродных волокон.

Для порошков были определены гранулометрические характеристики по методу лазерной дифракции, перед измерением состава навески порошков были подвергнуты диспергированию в отсеке предварительного диспергирования гранулометра при скорости мешалки 1200 об/мин и

мощности ультразвукового излучателя в 50 Вт, с использованием СДС в количестве около 10 % от массы навески. Медианные размеры частиц (D_{50}) составили:

- ПЭЭК 50П – 85,8 мкм;
- ПЭИ 1000Р – 108,4 мкм;
- ПЭСФ E200RP – 115,8 мкм.

Таким образом, выбранные порошки были значительно крупнее использованных в большинстве литературных источников особо тонких порошков со средним размером частиц порядка 20 мкм [152, 201–206]. Дифференциальный гранулометрический состав порошков в форме диаграммы зависимости объёмной доли частиц в порошке от их размера представлен на рисунке 5.2.

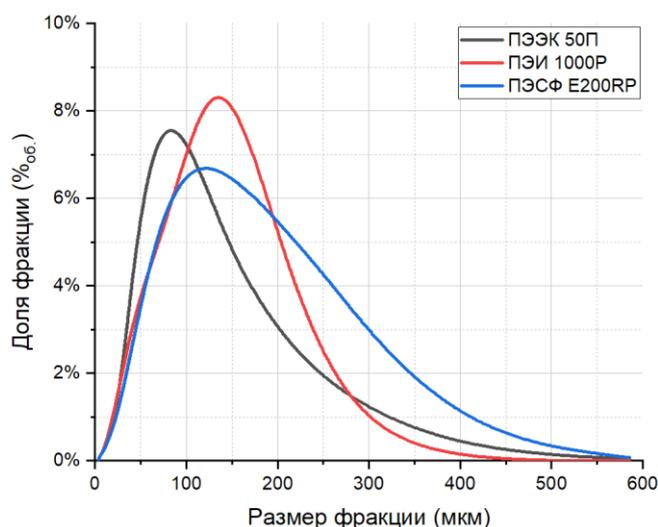


Рисунок 5.2 – Дифференциальный гранулометрический состав порошков ПЭЭК, ПЭИ и ПЭСФ, использованных в работе

Как следует из диаграммы, при сопоставимых медианных размерах частиц, порошки полимеров обладали значительно различающимся по характеру распределением частиц по размерам. Так, ПЭИ при наибольшем среднем размере частиц, содержал наименьшее количество частиц размером свыше 300 мкм среди всех использованных в работе полимерных порошков.

Аналогично был проведен гранулометрический анализ смесей порошков ПЭСФ-ПЭИ с составом С9010 и С1090, результаты которого приведены на рисунке 5.3.

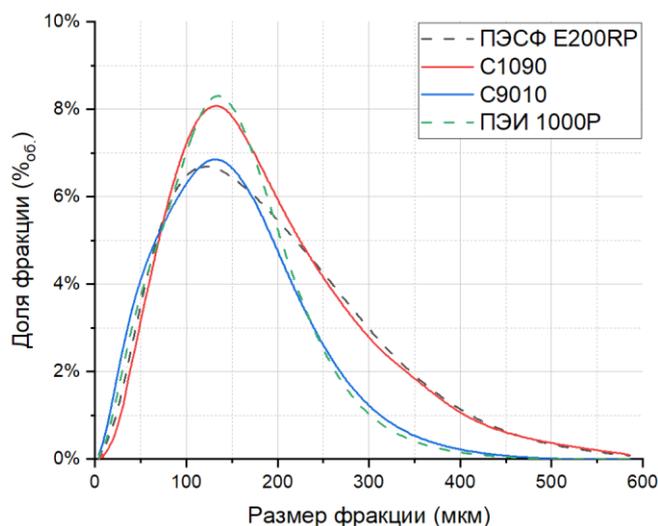


Рисунок 5.3 – Дифференциальный гранулометрический состав смесей порошков с массовой долей порошка ПЭИ в 10 % (С1090) и 90 % (С9010), пунктирными линиями приведен состав чистых полимеров

5.2.2. Исследование стабильности суспензий с различными ПАВ

Перед проведением работ по пропитке углеродных лент суспензиями полимеров, для однофазной матрицы на основе ПЭЭК были проведены исследования поведения 10 %_{масс} суспензий с использованием различных ПАВ и функциональных добавок [207]. Использование ПЭЭК для оценки эффективности использования различных ПАВ оправдано как его ролью материала сравнения в работе, так и выраженными гидрофобными свойствами всех выбранных полимеров [38], из чего следует допущение о возможности переноса выводов из экспериментов с водными суспензиями ПЭЭК на водные суспензии ПЭИ, ПЭСФ и их смесей [207].

Оценка объемных долей пены и седимента в ходе распада суспензий проводилась визуально, с использованием градуированных мерных цилиндров, для навесок массой 20 г с содержанием ПЭЭК 10 %_{масс}. Подготовка навесок состояла в смешивании порошка ПЭЭК с раствором ПАВ и последующим разбавлении деионизованной водой до необходимой массы. После разбавления образцы перемешивались магнитной мешалкой в течение 5 минут, после чего разливались по мерным цилиндрам и оценивалась их стабильность в течение 1, 3, 5, 10 и 30 минут. Оценивались объемы отделившегося слоя концентрированной суспензии, постепенно образывавшей плотный осадок (седимент) и отделившегося слоя смеси пены с несмоченными агрегатами полимера [207].

Первоначальный эксперимент состоял в образовании нестабильной водной суспензии с 10 % ПЭЭК и 0,1 % различных ПАВ. Целью было определение ПАВ, исключавшего сохранение

в суспензии всплывающих агрегатов частиц ПЭЭК, а также оценка способности ПАВ к пенообразованию [207]. Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.4.

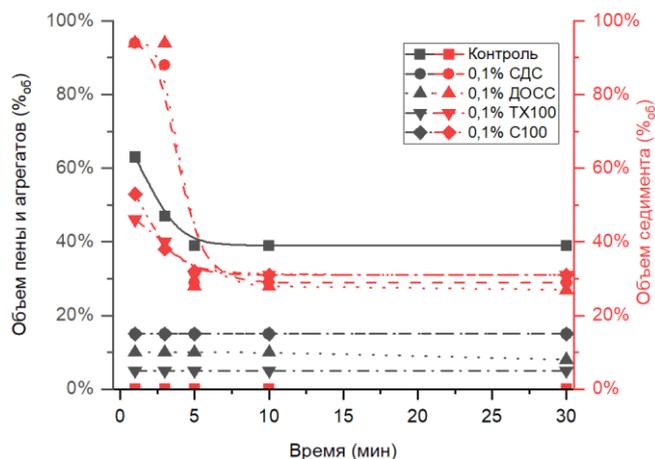


Рисунок 5.4 – Зависимости относительных объемов отделившейся пены и осадка от времени для суспензий ПЭЭК с различными ПАВ (из источника [207])

Из результатов следует, что все выбранные ПАВ обеспечивают удовлетворительную смачиваемость ПЭЭК в воде без образования значительного слоя агрегатов на поверхности суспензии [207].

Также, СДС и ДОСС позволяют создание равномерной в объёме дисперсии, склонной к быстрому оседанию через время, не превышающее 10 минут. При этом их использование сопряжено с образованием густой пены, практически не оседающей в течение получаса. Характер осадка также различался – для СДС и ДОСС был характерен плотный осадок, в то время как использование ТХ100 и С100 привело к образованию более рыхлого осадка [207]. При этом, для последних двух ПАВ наблюдался слой плотных агрегатов на поверхности суспензии, схожий со сплошным слоем для контрольной пробы. Стоит отметить, что использование ТХ100 приводило к замедленной седиментации наиболее мелких фракций – основной объем жидкости в расслоившейся суспензии оставался мутным, чего не наблюдалось для близкого по принципу действия С100 [207]. Из-за незначительной разницы в эффективности ТХ100 и С100 было принято решение исключить последний из дальнейших экспериментов.

5.2.3. Исследование стабильности суспензий с пеногасителем

Так как использование всех ПАВ, помимо С100, приводило к значительному пенообразованию, был проведен эксперимент повторный эксперимент с добавлением в смесь пеногасителя на основе модифицированного полидиметилсилоксана, чтобы оценить его

эффективность относительно выбранных ПАВ, а также возможное влияние на смачиваемость полимера. Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.5 [207].

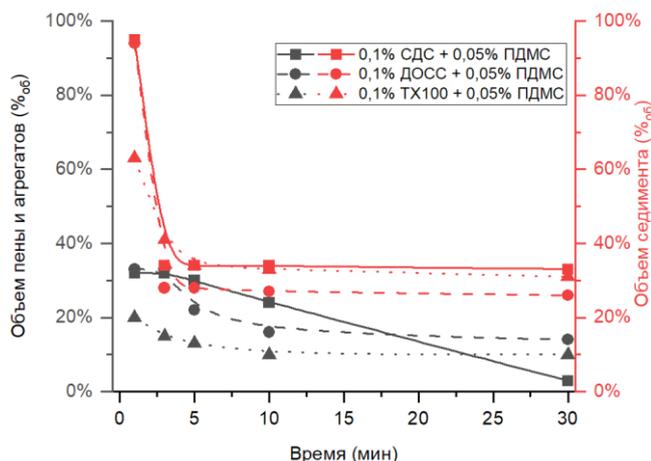


Рисунок 5.5 – Зависимости относительных объемов отделившейся пены и седимента от времени для суспензий ПЭЭК с различными ПАВ и пеногасителем (из источника [207])

Из диаграмм, представленных на рисунке 5.5, следует, что внесение минимальной рекомендуемой навески (0,05 %_{масс}) выбранного пеногасителя, напротив, приводит к усиленному вспениванию образцов на основе СДС и ДОСС, и показывает эффективное пеногашение только для составов на основе СДС и только при длительной выдержке. Влияние внесения пеногасителя на стабильность и характер седимента при этом не обнаружено, но в каждом из образцов наблюдались агрегаты несмоченного порошка полимера [207]. Таким образом, от использования пеногасителя в дальнейших экспериментах было решено отказаться.

5.2.4. Исследование стабильности суспензий со стабилизаторами

Для проверки возможности стабилизации суспензии для осуществления более равномерной пропитки без непрерывного перемешивания суспензии, что описано в ряде источников [203, 208], были проведен эксперимент с загущением суспензии за счёт внесения ПААС, предложенного в патенте [208], и образованием стерического затруднения за счёт внесения высокомолекулярного ПЭГ, предложенного в источнике [204]. Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.6.

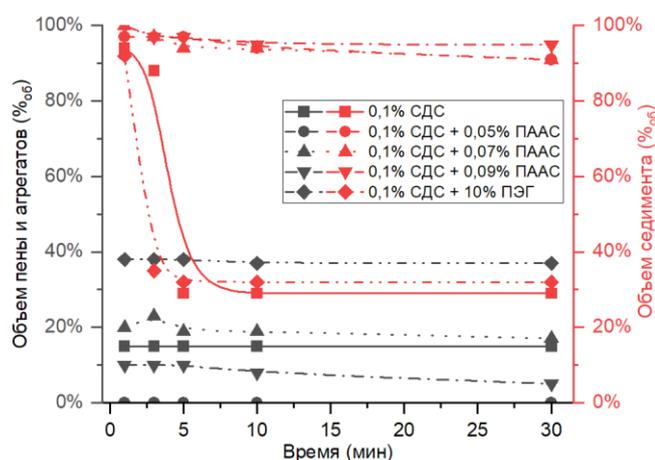


Рисунок 5.6 – Зависимости относительных объемов отделившейся пены и седимента от времени для суспензий ПЭЭК с загущением ПААС и стерическим затруднением ПЭГ (из источника [207])

Внесение ПААС даже в минимальном ($0,05\%_{\text{масс}}$) количестве привело к образованию суспензии, стабильной в ходе всего времени наблюдения, практически без пенообразования. При этом, использование ПЭГ, напротив, привело к образованию суспензии со сниженной стабильностью при вдвое большем пенообразовании по сравнению с образцами без ПЭГ [207]. Последнее связано как с низкой молекулярной массой использованного в работе ПЭГ относительно упоминаемого в источнике (1 кДа против 100 кДа) [204], так и недостаточной дисперсностью использованного ПЭЭК (86 мкм против 20 мкм). Из-за низкой доступности высокомолекулярного ПЭГ, а также негативного влияния низкомолекулярного ПЭГ на суспензию крупнодисперсного ПЭЭК, работы по стабилизации суспензии за счёт стерического затруднения было решено прекратить [207].

Таким образом, для дальнейших работ были выбраны две композиции – на основе чистого 0,1 % раствора СДС и такого же, но загущенного 0,05 % ПААС. Для учёта влияния изменения площади поверхности раздела между водой и частицами полимера при повышении концентрации суспензии, ПАВ вносили из расчёта 1% от массы полимера [207].

5.3. Разработка режимов пропитки волокон водными суспензиями ПЭЭК и ПЭИ

Целевое объёмное содержание волокна в препреге в работе было установлено в интервале 40–60 %, что соответствует таковому для большинства коммерчески доступных препрегов на основе термопластов [37].

5.3.1. Уточнения к модели пропитки Водермайера

Известная из литературных источников [152] модель, описывающая процесс суспензионной пропитки волоконных жгутов и лент, подробно разобрана в п. 1.4.3. При этом, данная модель преимущественно рассматривает порошки с размером частиц, сопоставимым с диаметром волокон, к тому же, без учёта реального гранулометрического состава полимера, только среднего размера частиц [207].

Для мелкодисперсных полимерных порошков, которые являются результатом просеивания или переосаждения, гранулометрическим составом возможно пренебречь, но при использовании порошков со значительным различием между размерами частиц влияние гранулометрического состава на процесс может быть значительным [207], что представлено в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Фракционный состав ПЭЭК-50П и оптимальная концентрация суспензий отдельных фракций для достижения объемной доли волокна в препреге в 60 %

Средний размер фракции, мкм	Массовая доля фракции в порошке, %	Оптимальная концентрация суспензии, г/л
15	3,0	106,2
33	12,2	30,8
60	16,3	10,5
88	13,0	5,2
150	41,5	1,9
250	11,2	0,7
350	1,5	0,4

Таким образом, допущение об использовании среднего размера частиц для проведения расчётов по модели Водермайера может приводить к значительному отклонению расчётных значений от экспериментальных. Возможно минимизировать влияние этого допущения, проводя расчёт индивидуально для каждой фракции из гранулометрического состава и используя сумму этих значений с учётом объёмной доли частиц, относящихся к определённой фракции, как показано в формуле 5.1 [207]:

$$c_{opt} = \sum_{i=0}^n \left(x_i \cdot \frac{1000 \cdot V_{p,i} \rho_m}{V_{f,i}} \right) \quad (5.1)$$

где x_i – объемная доля частиц с диаметром i мкм в порошке;

$V_{p,i}$ – объем частицы диаметром i , мкм³;

ρ_m – объёмная плотность полимера, г/см³;

$V_{free,i}$ – свободный объем гексагональной элементарной ячейки, образуемой внедрением частицы диаметром i между тремя углеродными волокнами, мкм³.

Таким образом, предложенный в настоящей работе метод расчёта оптимальной концентрации для порошков с широким гранулометрическим составом состоит в определении взвешенного по объемной доле каждой фракции и её среднему размеру общего значения оптимальной концентрации суспензии из такого порошка.

Графики зависимостей расчётных оптимальных концентраций полимера от измеренного медианного диаметра частиц порошка (по модели Водермайера) и от фактического гранулометрического состава (по модели с поправкой) для выбранных термопластичных полимеров приведены на рисунке 5.7.

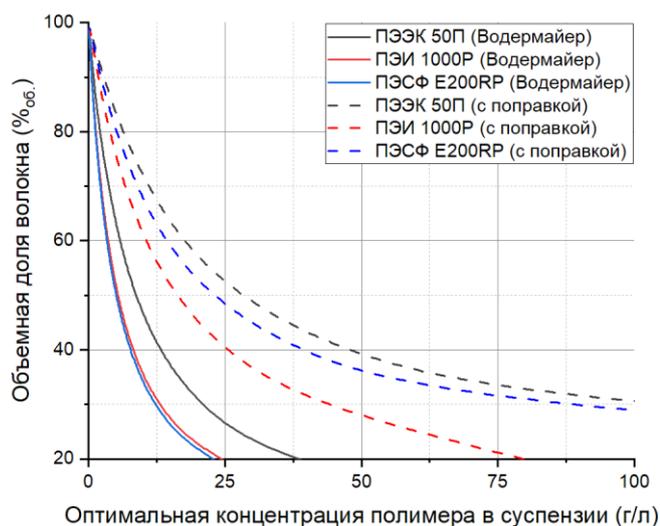


Рисунок 5.7 – Диаграмма взаимосвязи между объемной долей волокна и оптимальной концентрацией полимера в суспензии, полученной из модели Водермайера и той же модели с поправкой

Так, из графиков следует, что для достижения объемной доли волокна в 60 % требуется концентрация суспензий:

- ПЭЭК 50П – 5,9 г/л без поправки или 17,5 г/л с поправкой;

- ПЭИ 1000P – 13,5 г/л без поправки или 47,5 г/л с поправкой;
- ПЭСФ E200RP – 3,3 г/л без поправки или 13,8 г/л с поправкой.

Аналогично, для достижения объемной доли волокна в 40 %:

- ПЭЭК 50П – 12,8 г/л без поправки или 36,9 г/л с поправкой;
- ПЭИ 1000P – 7,9 г/л без поправки или 24,4 г/л с поправкой;
- ПЭСФ E200RP – 7,4 г/л без поправки или 36,9 г/л с поправкой.

Таким образом, согласно модели Водермайера, ПЭЭК 50П должен вести себя аналогично ПЭСФ E200RP, согласно модели с поправкой – аналогично ПЭИ 1000P. Расхождение расчётных концентраций, полученных из исходной модели и модели с поправкой пропорционально, и колеблется примерно от 2,8 до 5,0 раз.

5.3.2. Пропитка единичного жгута водными суспензиями ПЭЭК и ПЭИ

Первичный эксперимент включал пропитку одного волоконного жгута УМТ49 водными суспензиями ПЭЭК. Исследовался процесс впитывания жгутом порошка из суспензии с концентрацией от 10 до 50 г/л при скорости протяжки от 0,8 до 2,0 м/мин [207]. Перемешивание суспензии осуществлялось двумя горизонтальными лопастными мешалками с линейной скоростью порядка 0,4 м/с. Для минимизации потерь полимера эксперимент проводился без использования узла предварительной консолидации с горячими стержнями, оценивалась только способность жгута к впитыванию полимера и прикреплению последнего в ходе спекания [207].

Так как эксперимент был разделен на два – с концентрациями 10/30/50 г/л и 20/40 г/л с изменением концентрации внесением соответствующих навесок порошка, это привело к значительному отклонению реальной концентрации от расчётной, определённой из содержания полимера в препреге по его длине [207]. Максимальное расхождение составило 12 г/л, поэтому все дальнейшие результаты приведены на скорректированную концентрацию полимера в суспензии, которой осуществлялась пропитка. Суммарно были получены 17 образцов препрега длиной по 10 м каждый, пример внешнего вида препрега приведен на рисунке 5.8.



Рисунок 5.8 – Пример образца препрега, полученного в ходе эксперимента по пропитке единичного волоконного жгута

Каждый образец был нарезан на сегменты длиной 1 м, три из которых – из начала, середины и конца – были подвергнуты исследованию компонентного состава гранулометрическими методами. Исходя из значительного расхождения заданной концентрации и расчётной, дальнейшие расчёты строились на основе допущения об отсутствии потерь порошка между пропиткой и спеканием. Так, были получены зависимости объёмной доли волокна в препреге от концентрации и скорости протяжки, приведенные на рисунке 5.9.

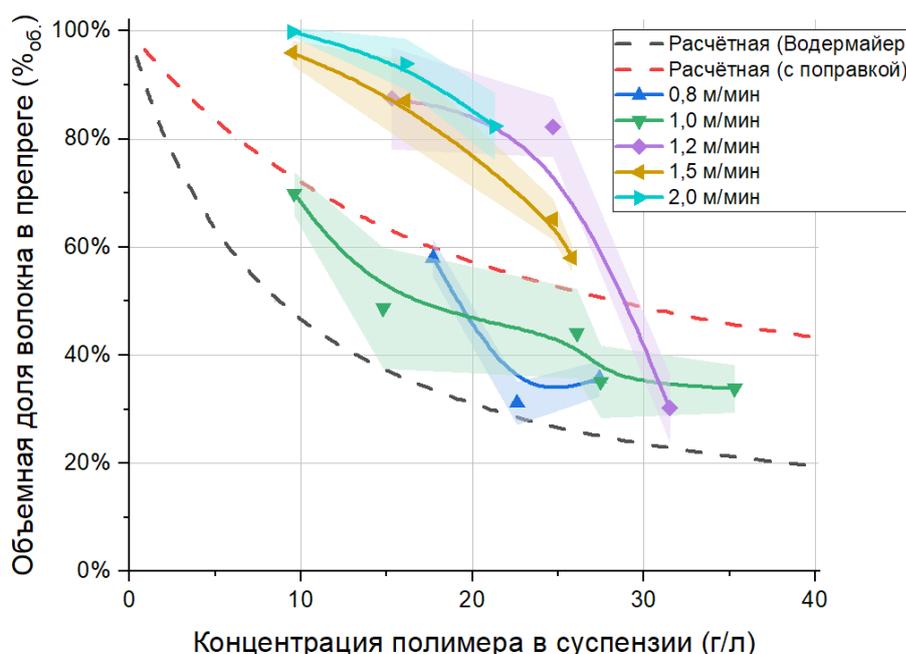


Рисунок 5.9 – Экспериментально полученные зависимости объемного содержания волокна в препреге от концентрации суспензии ПЭЭК в пропиточной ванне и от скорости протяжки волоконной ленты через ванну с суспензией (из источника [207])

Из графиков зависимостей следует, что значительная часть экспериментальных значений, включая их стандартные отклонения, соответствует области между теоретически полученными зависимостями по модели Водермайера (по среднему размеру частиц) и по модели с поправкой (с учётом полного гранулометрического состава), что подтверждает эффективность предложенной поправки для описания процесса пропитки при таком времени контакта волокна с суспензией, которое является достаточным для полной пропитки жгута [207].

Оставшиеся значения соответствовали материалу с низким содержанием полимера из-за недостаточного времени контакта волокна с суспензией. Учитывая, что во всём интервале концентраций полимера в суспензии стабильная пропитка наблюдалась только при скорости движения волокна не выше 1,0 м/мин, то, исходя из параметров использованной установки, минимальное время контакта составляло 12–15 с [207].

Дополнительно был проведён эксперимент по пропитке единичного жгута УМТ49 суспензией ПЭК с начальной концентрацией 12 г/л и различным натяжением, устанавливавшимся на шпулярике установки от минимально до максимально возможного. Контроль натяжения осуществлялся ручным тензомером с погрешностью порядка ± 50 сН, результаты эксперимента приведены на рисунке 5.10.

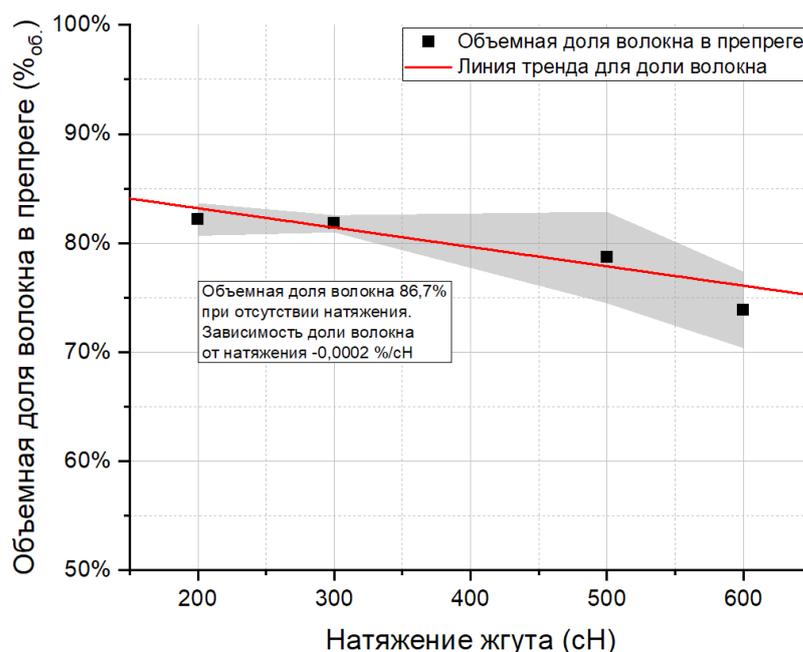


Рисунок 5.10 – График зависимости объемной доли волокна в препреге от натяжения пропитываемого жгута

Как следует из рисунка 5.10, ярко выраженной зависимости компонентного состава препрега от величины натяжения не обнаружено, но видна тенденция к лучшему впитыванию жгутом полимера при повышении натяжения, что вероятнее всего связано со способностью

удерживать крупные частицы полимера в запутанном между волокнами состоянии. В дальнейшем в работе все эксперименты проводились при натяжении жгута 600 ± 50 сН.

Использование загущенных 0,05 % ПААС суспензией с концентрацией до 30 г/л не привело к получению жгута с объемной долей волокна ниже 90 %. Это связано с тем, что механическое перемешивание смеси не приводило к её разжижению во всём объёме, как предложено в [208]. Наиболее вероятно, что процесс пропитки загущёнными суспензиями возможно осуществить только при их перемешивании барботажем. Таким образом, дальнейшие эксперименты с загущением не проводились.

В ряде работ [68, 152] упоминается осуществление контроля процесса пропитки за счёт ширины единичной нити в состоянии, смоченном суспензией, но не рассматривается возможность контроля компонентного состава по ширине ленты после спекания полимера. Ширина ленты после спекания является также важным параметром, ограничивающим поверхностную плотность ленты из-за возможности образования зазоров в препреге в случаях, если шаг нитей превышает ширину каждой нити после спекания. В данной работе был проведён ряд измерений содержания компонентов в случайно отобранных образцах из вышеуказанных экспериментов для построения зависимости ширины ленты от массового содержания полимера. В результате был получен график, приведенный на рисунке 5.11, отражающий сигмоидальный характер зависимости величин.

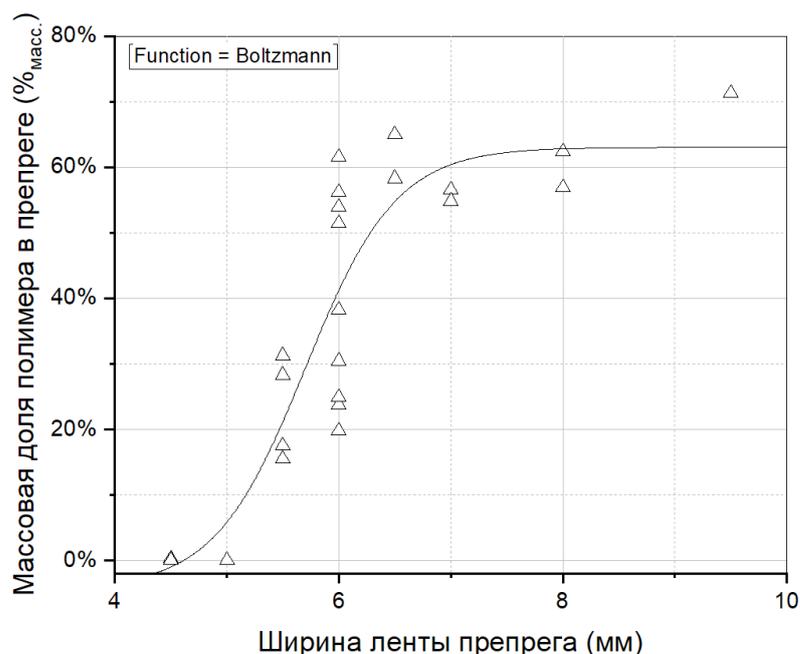


Рисунок 5.11 – График зависимости ширины ленты от массовой доли полимера для единичного углеволоконного жгута, пропитанного ПЭЭК из суспензии

Подавляющее большинство точек было зарегистрировано в интервале 5,5–6,0 мм, что отражает малую применимость метода для точного контроля содержания полимера в препреге. Также, для более широкой ленты метод ещё менее применим, так как при параллельном движении множества волокнистых жгутов через ванну пропитки их сужение будет преимущественно приводить к образованию продольных зазоров в полотне, а не сужению всего полотна.

5.3.3. Эксперимент по осуществлению стабильного по длине образца процесса пропитки углеродного жгута водными суспензиями ПЭЖ и ПЭИ

Как было показано выше и известно из литературных источников, процесс пропитки углеродных волокон суспензией порошка полимера обладает сильной зависимостью от концентрации суспензии в пропиточной ванне. Таким образом, можно разложить весь процесс пропитки на несколько потоков материала и обеспечить стабильный процесс за счёт их равенства, как приведено на рисунке 5.12.



Рисунок 5.12 – Логическая схема процесса пропитки волокна

Так, при предположении, что поток волокна постоянен и зависит только от скорости протяжки, а также что потоки вносимой и уносимой воды равны (что контролируется уровнем жидкости в пропиточной ванне), поток уносимого волокном полимера полностью зависит от его концентрации в пропиточной ванне, а концентрация в ванне зависит от уносимого и вносимого потоков полимера, то есть, система самостоятельно приходит к равенству потоков полимера, а её инерция определяется только объёмом пропиточной ванны [207]. При идеально стабильном процессе разница между потоком полимера, вносимого в ванну, и таким же потоком, но уже в

составе готового препрега, будет различаться на постоянное значение, соответствующего потерям полимера в процессе сушки и спекания.

В настоящей работе массы осыпи волокна по длине рабочего тракта установки, а также масса осыпи полимера в печи сушки и спекания были оценены как незначительные и не принимались в расчёт для потока вносимого полимера. Более того, в ходе экспериментов не было отмечено значительного накопления осыпи на технологических узлах оборудования, что частично подтверждает данное предположение.

Таким образом, для достижения требуемой массовой доли полимера в препреге поток вносимого в ванну полимера устанавливался исходя из уравнения 5.2:

$$J_m = \frac{\left(\frac{T_{pr}}{(1 - X_m)} \right)}{v_{\text{линии}}} \quad (5.2)$$

где J_m – поток вносимого в пропиточную ванну полимера, г/мин;

$v_{\text{линии}}$ – скорость протяжки волокна, м/мин.

Для осуществления подачи подпитывающей суспензии в пропиточную ванну установки, была организована система дозирования на основе циклического таймера, мембранного насоса, емкости с непрерывно перемешиваемой суспензией, и соединительных шлангов [207]. Для перемешивания лабораторного стакана с 1 л суспензии использовалась магнитная мешалка с цилиндрическим якорем длиной 40 мм и установленной скоростью перемешивания 1200 об/мин. Насос был откалиброван по передаваемой за включение длительностью 1 с массе воды на уровне $31,5 \pm 0,4$ г [207]. При работе предполагалось, что производительность насоса не зависит от концентрации суспензии при использовании суспензий с содержанием полимера менее 100 г/л.

Повторный эксперимент с незагущёнными суспензиями ПЭЭК состоял в получении стабильного по длине образца препрега с использованием жидкостного дозирования воды и концентрированной (18,2 г/л) суспензии ПЭЭК [207]. Подача осуществлялась мембранным насосом порциями вышеуказанной массы каждые 60 с для создания потока, равного 0,53 г/мин для достижения объемной доли ПЭЭК в препреге на уровне 50 % [207]. Скорость протяжки составляла 1 м/мин, начальная концентрация суспензии 12 г/л. Диаграмма распределения объемной доли волокна по длине образца ПЭЭК-УВ приведена на рисунке 5.13.

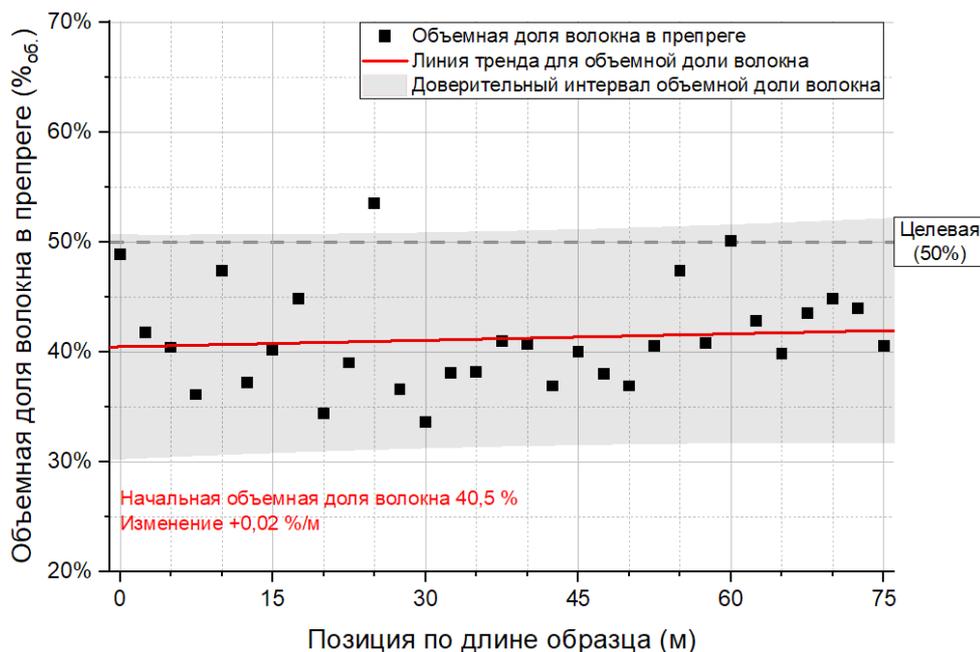


Рисунок 5.13 - Распределение объемного содержания волокна по длине образца препрега на основе ПЭЭК в ходе первого эксперимента

В ходе эксперимента было обнаружено, что из-за несовершенства системы дозирования фактический поток полимера, подаваемого в ванну, составил 0,57 г/мин [207], также, ванна непрерывно разбавлялась из-за того, что препрег не отводил воду пропорционально концентрации суспензии в ванне, что нарушает допущение модели Водермайера [152] о равенстве концентраций в ванне и в жгуте полимера.

Так, фактический расход воды на получение 75 м составил менее 450 г против 3150 г, предполагавшихся на основании вышеуказанного допущения [207], что соответствует концентрации уносимой из ванны суспензии порядка 130 г/л. Тем не менее, в ходе эксперимента показано, что при условии постоянной скорости протяжки и постоянного потока полимера возможно получение препрега со средней объёмной долей волокна в $41,2 \pm 4,7$ % и состояния системы, близкого к равновесию, так как отклонение от равновесия по доле волокна составило +0,02 % на каждый метр, что свидетельствует о разбавлении пропиточной ванны [207].

При повторе эксперимента с внесением идентичной навески более концентрированной (67 г/л) суспензии ПЭЭК каждые 198 с для формирования потока 0,53 г/мин был получен более стабильный по длине образец препрега с объёмной долей полимера в $72,9 \pm 3,5$ % [207], что отражено на рисунке 5.14.

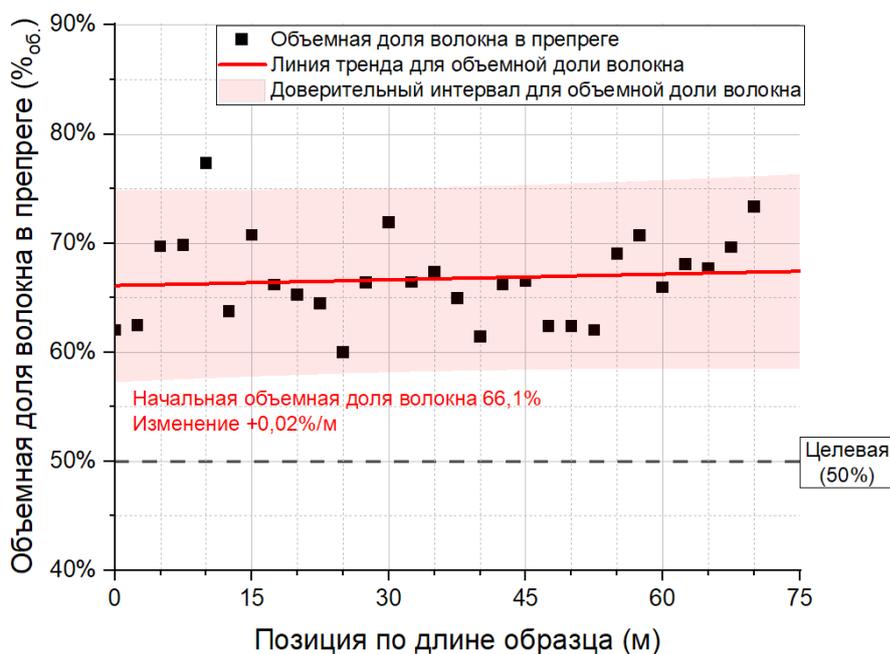


Рисунок 5.14 – Распределение объемного содержания волокна по длине образца препрега на основе ПЭЭК в ходе повторного эксперимента

Высокая объемная доля волокна в данном случае в значительной мере указывает на почти двухкратную разницу потоков подаваемого ($0,57$ г/мин) и отводимого ($0,28 \pm 0,05$ г/мин), что свидетельствует о влиянии иных, трудно контролируемых параметров [207]. Основными из них являются потери в ходе сушки и спекания суспензии на поверхности жгута, а также расслоение суспензии в системе подачи из-за значительно увеличившегося времени между внесением навесок. При этом изменение концентрации суспензии в ванне было незначительным, что говорит о высокой эффективности предложенного решения с постоянной подачей суспензии в пропиточную ванну.

Для верификации подхода был получен экспериментальный препрег на основе ПЭИ, с идентичной начальной концентрацией ванны в 12 г/л, но сниженной концентрацией подпитывающей суспензии (65 г/л) и увеличенным до 212 с интервалом подачи суспензии для установки потока на уровне $0,53$ г/мин, что в идеальном случае соответствовало бы получению препрега с объемной долей волокна на уровне 50% при массовой доле полимера в 41% [207]. Аналогично предыдущему эксперименту с суспензией ПЭЭК, был получен препрег с завышенной до $65,0 \pm 6,7\%$ объемной долей волокна, что приведено на рисунке 5.15.

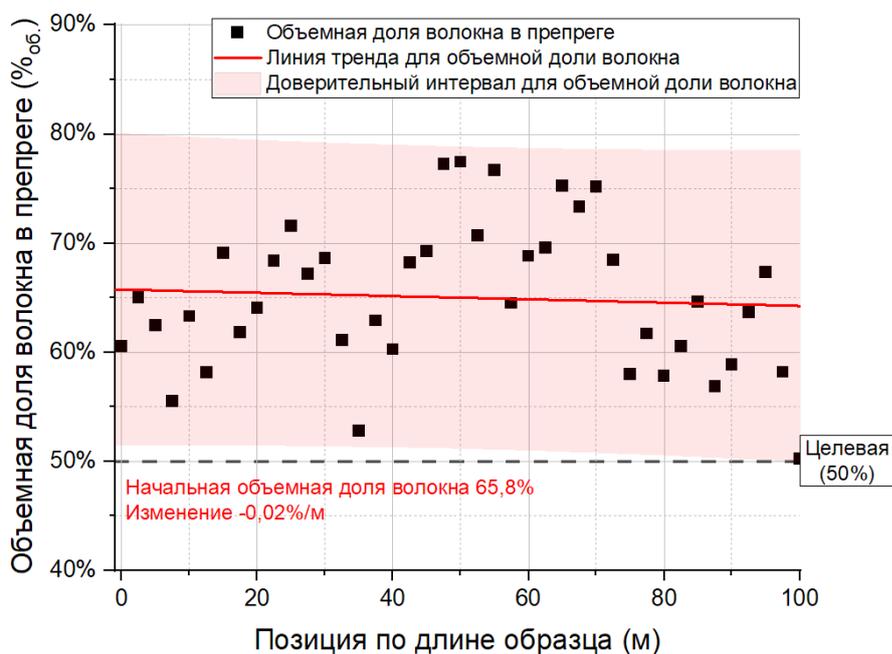


Рисунок 5.15 – Распределение объемного содержания волокна по длине образца препрега на основе ПЭИ в ходе повторного эксперимента

Из рисунка следует, что реальный поток уносимого волокном полимера составил $0,29 \pm 0,09$ г/мин или менее 55 % от потока вносимого полимера [207]. При этом среднее содержание волокна в препреге снижалось, что говорит о пересыщении ванны – с учётом того, что наблюдалось значительное отклонение от целевого значения, для полной стабилизации потоков вносимого и уносимого полимеров и его достижения потребовалось бы наработать образец длиной не менее 790 м. Внешний вид ленты препрега на основе одного углеволоконного жгута сразу после выхода из ванны с суспензией приведен на рисунке 5.16.



Рисунок 5.16 – Внешний вид ленты препрега в ходе пропитки водной суспензией ПЭИ

5.4. Получение суспензионных препрегов, характеристика их микроструктуры и физических свойств

По приведенному выше методу были получены препреги на основе пяти матриц – чистого ПЭЭК, чистого ПЭСФ, чистого ПЭИ и смесей ПЭСФ-ПЭИ с массовыми соотношениями 10:90 и 90:10 соответственно (далее обозначены как смесь 1090 и смесь 9010). Параметры получения препрегов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры получения препрегов по суспензионному методу

Матрица	Скорость линии, м/мин	Концентрация полимера в ванне, г/л	Температура печей спекания по зонам, °С
ПЭЭК	0,5	12	700 / 700 / 700 / 700 / 700
ПЭСФ	0,5	12*	700 / 600 / 500 / 450 / 450
С1090	0,5	12*	700 / 600 / 500 / 450 / 450
С9010	0,5	12	700 / 600 / 500 / 450 / 450
ПЭИ	0,5	12	700 / 600 / 500 / 450 / 450

* Концентрация не соответствует реальной, полимер вносился в ванну до максимально возможной для перемешивания концентрации суспензии (порядка 50 г/л), чтобы получить удовлетворительную долю полимера в препреге

Стоит отметить, что указанные в таблице температуры относятся к температуре излучающей поверхности кварцевого ИК-нагревателя, реальная температура поверхности не регистрировалась из-за технической сложности её контроля. Температура нагревателей подбиралась таким образом, чтобы видимый фронт спекания полимера находился между 3 и 4 зонами нагрева, как показано на рисунке 5.17.

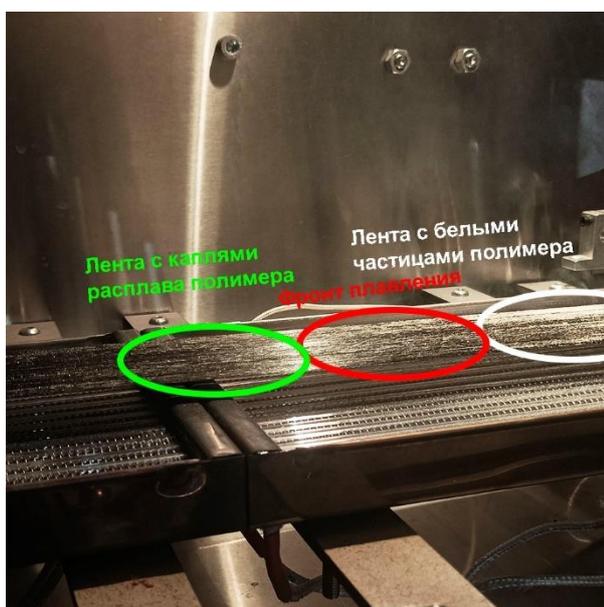


Рисунок 5.17 – Лента на основе ПЭСФ в печи спекания, виден фронт спекания полимера, при котором белый порошок полимера становится прозрачным

Фотографии ленты препрега до ванны пропитки и после приведены на рисунке 5.18.

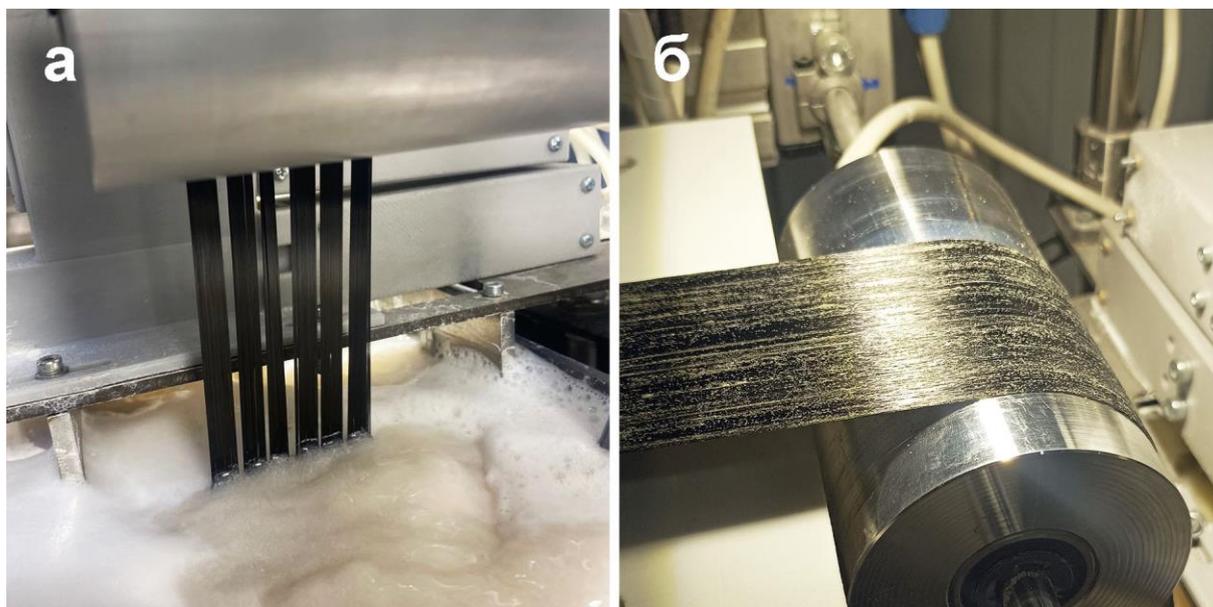


Рисунок 5.18 – Лента препрега в момент входа в пропиточную ванну с суспензией полимера (а) и после выхода из неё (б)

В итоге были получены образцы препрегов длиной по 60 м, что соответствует необходимому количеству для проведения полного цикла физико-механических испытаний, приведенного в главе 2. Пример внешнего вида полученных препрегов приведен на рисунке 5.19.

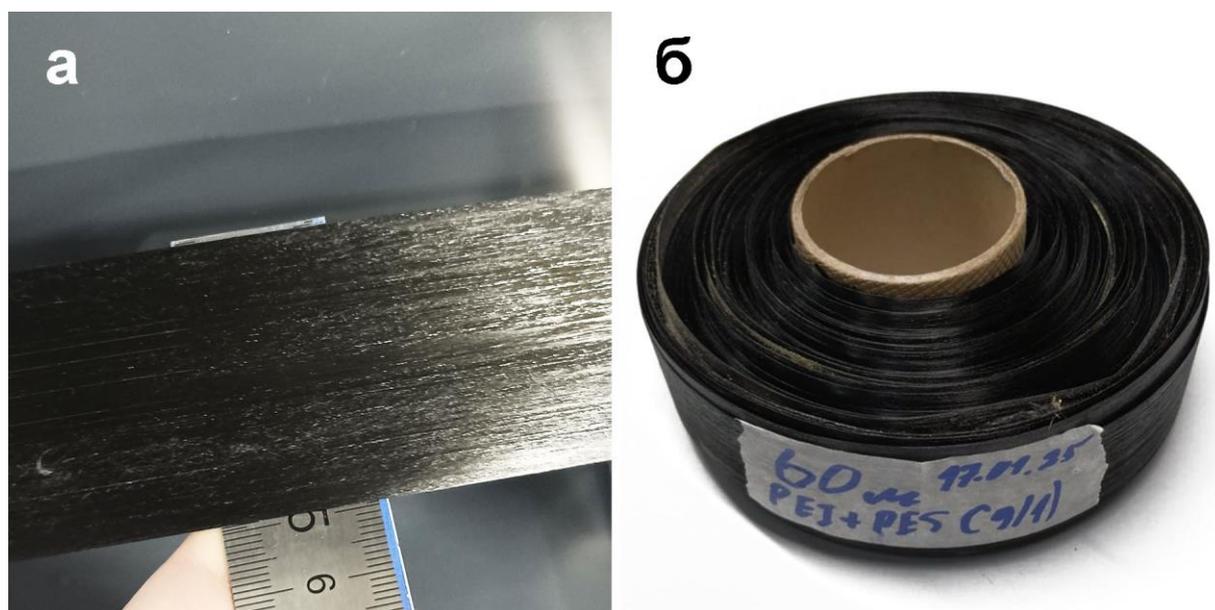


Рисунок 5.19 – Внешний вид поверхности (а) и втулки с образцом (б) однонаправленного препрега на основе матрицы состава С1090

В ходе работы было получено пять серий однонаправленных препрегов, свойства которых приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Свойства препрегов, полученных по суспензионному методу

Параметр	Полимер матрицы				
	ПЭЭК [209]	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Ширина препрега, мм	50,0±0,4	37,1±4,8	41,4±1,9	48,8±2,0	54,4±0,5
Поверхностная плотность армирования, г/м ²	90±1	121±16	108±5	92±4	82±1
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	134±2	154±3	121±2	264±23	179±18
Содержание полимера, % _{масс.}	33,9±2,6	21,2±1,8	10,5±1,3	65,2±8,5	53,8±9,8
Содержание волокна, % _{об.}	59,4±2,8	75,0±9,9	87,2±4,1	28,5±2,7	39,3±3,9
Толщина препрега, мм	0,16±0,02	0,13±0,02	0,17±0,02	0,39±0,08	0,26±0,06

Как следует из данных таблицы, при близких между собой параметрах получения препрегов, итоговое содержание полимера значительно различалось между образцами на основе

разных полимеров, при том, что использованный порошок ПЭИ в чистом виде обладал более мелкими частицами, чем ПЭСФ, и концентрация суспензии для достижения массовой доли полимера должна была быть в разы выше согласно как модели Водермайера, так и модели с поправкой. Предположительно, это связано с формой частиц использованных порошков или с пористостью самих частиц.

При этом смесь С9010, обладавшая 10 %_{масс.} долей ПЭИ, наносилась значительно хуже даже при повышении концентрации вплоть до остановки мешалок из-за избыточной вязкости. Таким образом, возможно предположить, что влияние взаимодействия между частицами разных полимеров в суспензии является значимым фактором, а сам процесс пропитки в таком случае происходит связанно, что противоречит допущению теории Водермайера [155] о том, что на каждую пору между волокнами приходится одна частица полимера. Аналогичный вывод следует и из того, что смесь 1090 наносилась в значительно больших количествах, чем чистый ПЭИ, хотя медианный размер частиц суспензии снизился из-за внесения мелкодисперсного ПЭСФ.

Логичным было бы предположить, что в процессе пропитки участвует только один полимер, но оптическая микроскопия полученного препрега на просвет, результаты которой представлены на рисунке 5.20, указывает на существование характерной полосчатой структуры и множественные включения размера менее 10 мкм, что соответствует морфологии смесей, описанных в п. 3.1.4.

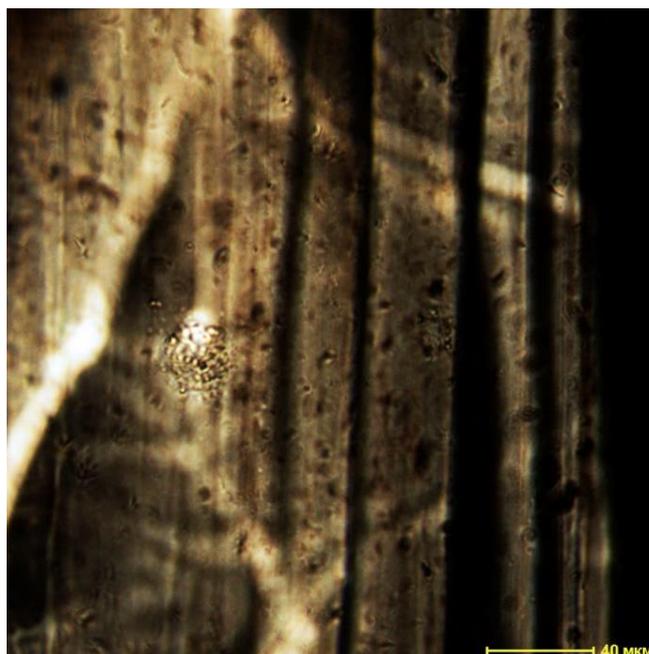


Рисунок 5.20 – коллоидная фаза в матрице препрега системы С1090, размер единичных частиц (темные пятна) в матрице не превышает 10 мкм, 20-кратное увеличение, съемка на просвет

Аналогично, включения наблюдались и на микрофотографиях, полученных методами СЭМ, которые приведены на рисунке 5.21.

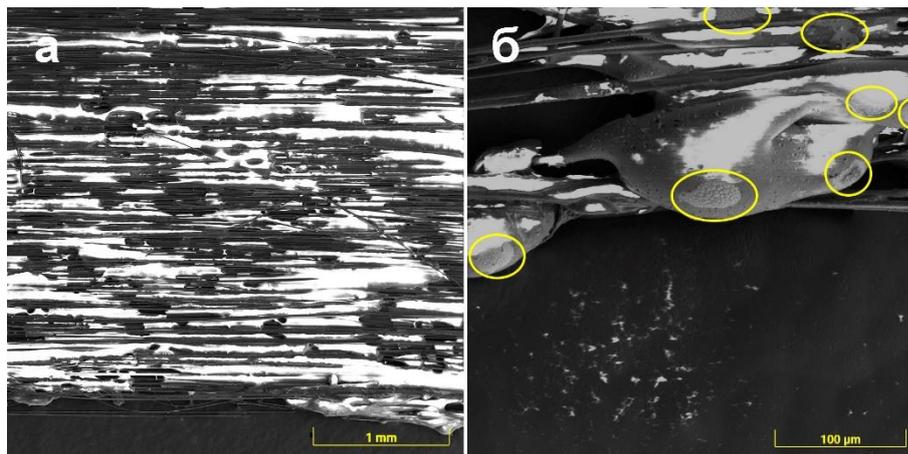


Рисунок 5.21 – СЭМ-микрофотографии образца препрега с составом матрицы С1090, общей поверхности препрега (а) и отдельных капель полимера (б) с выделенными дисперсными включениями, относящимися к фазе с преобладанием ПЭСФ

При исследовании микроструктуры фрагментов полученных препрегов на их поперечных срезах, для большинства суспензионных препрегов наблюдалась низкая, по сравнению с аналогами, приведенными в главе 4, сплошность, что отражено на рисунке 5.22.

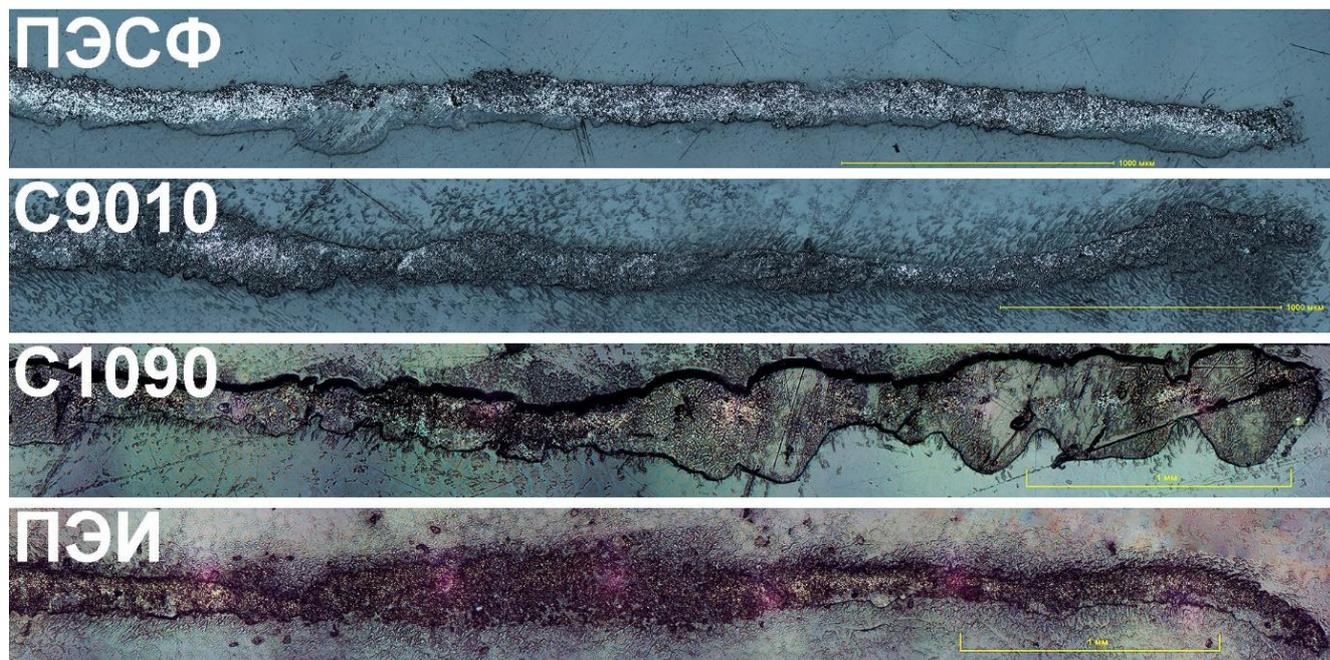


Рисунок 5.22 – Микрофотографии поперечного сечения однонаправленных препрегов с различным составом матрицы, полученных пропиткой из суспензии

Данное отсутствие сплошности материала является следствием того, что расплав из частиц полимера преимущественно движется вдоль оси материала под воздействием капиллярных сил, как отмечено в [68], а его поперечный перенос незначителен и требует дополнительной модернизации метода. Отсутствие переноса полимера перпендикулярно оси волокон также подтверждено методами СЭМ для фрагментов препрега размером порядка 8x8 мм, что отражено на рисунке 5.23.

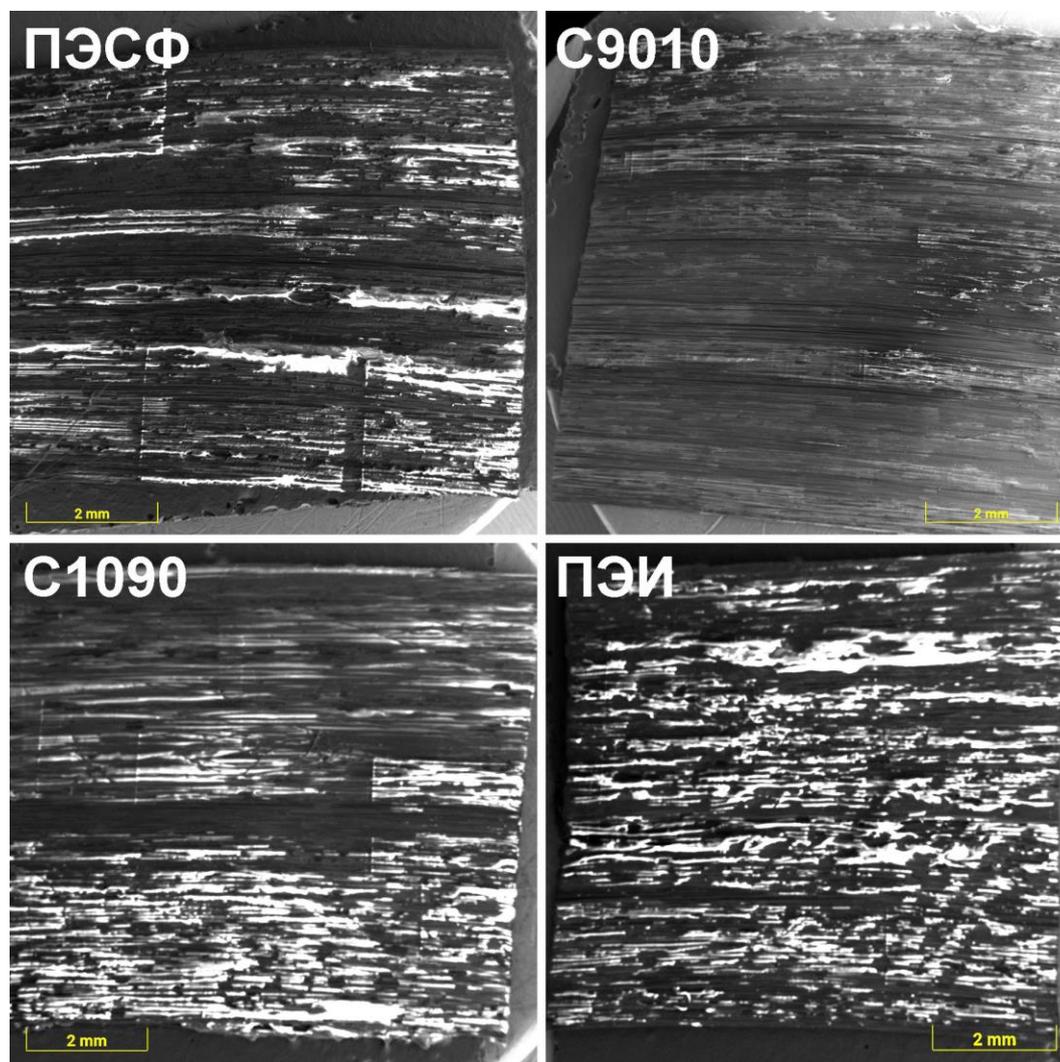


Рисунок 5.23 – СЭМ-микрофотографии образцов препрегов с различным составом матрицы

Вертикальные полосы на снимках соответствуют накопленному на поверхности полимерной матрицы статическому электричеству. Как следует из рисунков, распределение матричного полимера по поверхности крайне неоднородно, под воздействием поверхностного натяжения и капиллярного эффекта полимер собирается в вытянутые капли с линейными размерами до миллиметра.

5.5. Итоги по главе 5

– Показано, что для получения однонаправленных безутковых препрегов по суспензионному методу использование суспензий мелкодисперсных порошков термопластов с высокой седиментационной стабильностью не является критически значимым, но препреги, полученные из более крупных порошков, отличаются неоднородностью распределения связующего по площади сечения;

– Использование различных анионных и неионогенных ПАВ, известных из литературных и патентных источников, не приводит к значительной разнице в стабильности водных суспензий крупнодисперсных порошков термопластов, эффекты стерического затруднения для таких суспензий также не осуществляются;

– Показано, что единственным эффективным способом стабилизации водных суспензий крупнодисперсных порошков термопластов является их загущение, но загущённые суспензии требуют иных технологических подходов к осуществлению процесса пропитки волоконных лент;

– Модель процесса пропитки волоконных жгутов из суспензии, предложенная Водермайером, не учитывает реальный гранулометрический состав полимера и потому при применении к использованным в работе порошкам со средним размером частиц 80–120 мкм приводит к заниженной оценке требуемой концентрации полимера в жидкой среде для достижения целевой степени наполнения.

– К модели Водермайера предложены параметры, учитывающие реальный гранулометрический состав порошков. Использование модели с предложенными параметрами, напротив, приводит к завышенной оценке требуемой концентрации полимера в жидкой среде для достижения целевой степени наполнения. Экспериментальные данные при времени пребывания волокна в пропиточной ванне, превышающем 15 с, соответствуют точкам между кривыми, построенными по исходной модели и по модели с предложенными параметрами.

– Контроль ширины препрега после удаления воды и спекания полимера не отражает долю полимера в нём с точностью, достаточной для осуществления обратной связи с целью управления процессом пропитки за счёт повышения концентрации полимера в ванне при уменьшении ширины препрега;

– Подтверждено, что использование непрерывной подачи концентрированной суспензии в пропиточную ванну позволяет осуществлять процесс пропитки углеволоконного жгута с колебаниями объемного содержания фаз не более 7 % без использования дополнительных устройств удаления излишков полимера или его перераспределения по длине получаемой ленты;

– Показано, что уносимая волоконной лентой водная суспензия обладает значительно меньшим количеством воды, чем суспензия в пропиточной ванне, что свидетельствует о непрерывном разбавлении суспензии в ванне;

– Экспериментально обнаружено, что при использовании смесей полимерных порошков в суспензионном методе пропитки волоконных лент, их нанесение происходит в количестве, отличном от наблюдаемого для чистых порошков – на примере смесей ПЭСФ-ПЭИ показано, что при одинаковой концентрации в ванне и минимальном расхождении гранулометрического состава, смесь может наноситься как в недостаточном, так и в избыточном количестве, что определяется взаимодействием между разнородными частицами в суспензии.

– Дополнительно подтверждено, что без приложения высоких сдвиговых напряжений к препрегу, частицы полимера при спекании вытягиваются вдоль волокон благодаря капиллярному эффекту, предложенный метод требует доработки с внедрением горячего каландрования готового препрега для получения однородного по ширине материала.

ГЛАВА 6. ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

6.1. Подбор оптимального режима консолидации образцов сравнения на основе полиэфирэфиркетона и проведение испытаний для определения их уровня физико-механических характеристик

Для получения корректных характеристик образцов сравнения, требовалось решить задачу подбора оптимальных параметров режима консолидации однонаправленных препрегов на основе ПЭЭК и УВ, полученных по суспензионной технологии. Консолидация производилась методом горячего прессования с использованием модернизированного гидравлического вулканизационного лабораторного прессы ПМКВ-100 (производство ООО «Импульс»). Модернизация состояла в установке электрообогрева сжимаемых плит до 450 °С и системы принудительного охлаждения плит со скоростью от 1 до 10 °С/мин.

Для консолидации образцов препрегов в объёмный образец ТПКМ использовали разъёмную оснастку из алюминиевого сплава Д16Т с пятью рабочими полостями, каждая из которых обладала габаритами 300x50x12 мм, и соответствующими им пуансонами. Взрыв-схема использованной оснастки приведена на рисунке 6.1.

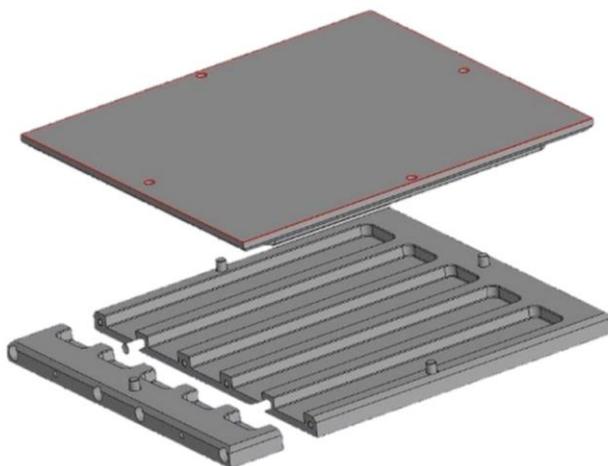


Рисунок 6.1 – Оснастка для консолидации образцов ТПКМ

Консолидация препрегов состояла в сборке преформы из 20 слоев препрега размерами 50x300 мм в продольном направлении, что соответствовало схеме укладки $[0]_{20}$. Преформы заворачивались в прессовочный пакет из полиимидной пленки ПМ-А и помещались в оснастку, пример чего приведен на рисунке 6.2.

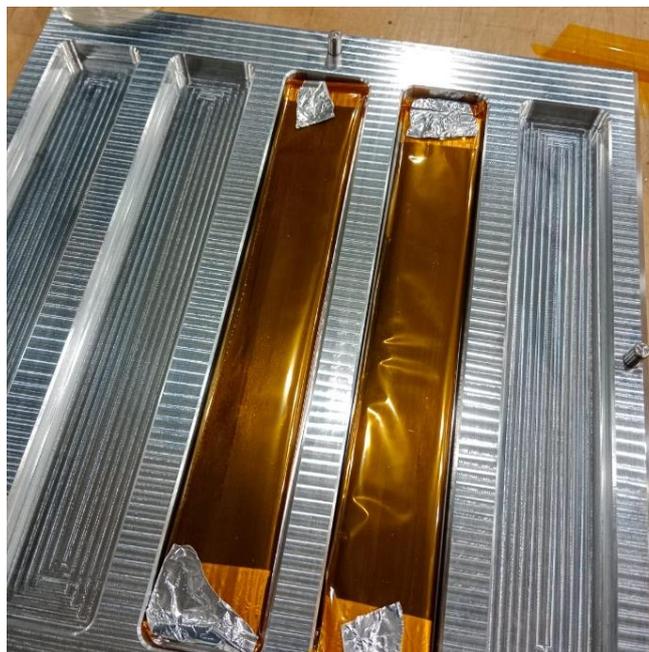


Рисунок 6.2 – Оснастка с двумя преформами из однонаправленных препрегов, помещенными в пакеты из полиимидной пленки

6.1.1. Подбор режима консолидации

Предварительный подбор условий консолидации состоял в анализе существующих литературных источников [18, 22, 210], из которых следует, что наивысший уровень характеристик в ТПКМ ПЭЭК-УВ как в системе с полукристаллическим полимером достигается при консолидации, в режиме которой предусмотрена изотермическая выдержка при температуре, близкой к температуре кристаллизации [211]. Так, предварительный режим консолидации состоял из этапов:

- нагрев от комнатной температуры до температуры консолидации (370 °С) со скоростью 7 °С/мин и приложении контактного давления в 0,1–0,4 МПа;
- первая изотермическая выдержка (плавления) в течение 10 мин с приложением давления консолидации в 1,5–2,0 МПа;
- охлаждение до температуры второй изотермической выдержки (кристаллизации, 290–310 °С) под давлением консолидации со скоростью 7 °С/мин;
- вторая изотермическая выдержка при 290–310 °С под давлением консолидации в течение 30–50 мин;
- охлаждение до температуры размыкания плит (60–80 °С) под давлением консолидации со скоростью 7 °С/мин;
- размыкание плит со сбросом давления и извлечение оснастки из пресса.

Также было проведено прессование по режиму сравнения, в котором время первой изотермической выдержки было увеличено до 30 минут, но отсутствовал этап второй изотермической выдержки [211].

Количество экспериментов по оптимизации параметров консолидации было определено согласно методу Бокса-Уилсона для системы из трёх факторов [212], включавших давление консолидации (1,6–2,0 МПа), температуру (290–310 °С) и длительность (30–50 мин) второй изотермической выдержки [211]. Матрица эксперимента включала 15 опытов, включая полный факторный эксперимент (ПФЭ) 2^3 , вспомогательные эксперименты (звездные точки, ВЭ) и дублирующие эксперименты по центральной точке (ЦТЭ) [211]. Полная матрица экспериментов с обозначениями образцов приведена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – матрица экспериментов по подбору оптимального режима консолидации ТПКМ ПЭЭК-УВ (из источника [211])

№	Тип	Температура выдержки, °С	Длительность выдержки, мин	Давление консолидации, МПа	Обозначение образца
1	ПФЭ	290	30	1,6	230-30-16
2	ПФЭ	310	30	1,6	310-30-16
3	ПФЭ	290	50	1,6	290-50-16
4	ПФЭ	310	50	1,6	310-50-16
5	ПФЭ	290	30	2,0	290-30-20
6	ПФЭ	310	30	2,0	310-30-20
7	ПФЭ	290	50	2,0	290-50-20
8	ПФЭ	310	50	2,0	310-50-20
9	ВЭ	285	40	1,8	285-40-18
10	ВЭ	315	40	1,8	315-40-18
11	ВЭ	300	25	1,8	300-25-18
12	ВЭ	300	55	1,8	300-55-18
13	ЦТЭ	300	40	1,5	300-40-15
14	ЦТЭ	300	40	2,1	300-40-21
15	ЦТЭ	300	40	1,8	300-40-18

Графически примеры режимов консолидации, использовавшиеся в работе, представлены на рисунке 6.3.

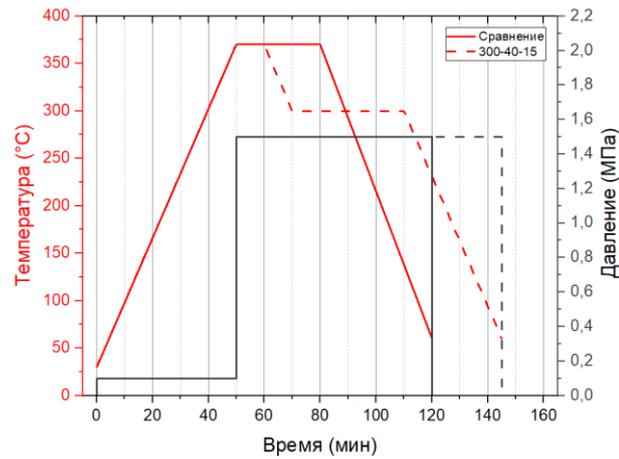


Рисунок 6.3 – Режимы консолидации образца сравнения и образца с изотермической выдержкой по режиму 300-40-15

6.1.2. Дефектоскопия образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ

Все полученные в ходе эксперимента по подбору режима консолидации ТПКМ ПЭЭК-УВ образцы были подвергнуты неразрушающему контролю микроструктуры ультразвуковым иммерсионным эхо-методом с помощью дефектоскопа АванГард-1К [211]. Основным результатом анализа являлись С-скан развёртки, отражавшие амплитуду сигнала на уровне 40 % от полной высоты А-скана (предварительного скана измерения толщины пластины), и приведенные на рисунке 6.4 [211].

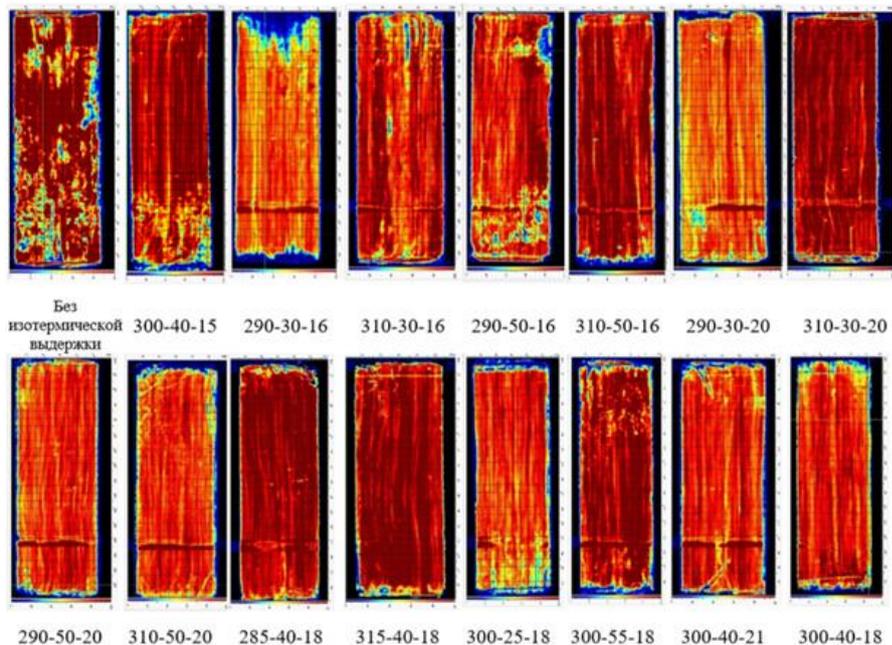


Рисунок 6.4 – С-сканы полученных образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ (из источника [211])

На сканах псевдоцветами условно отражено распределение плотности образца, бордовый цвет является максимумом, синий – минимумом. Как следует из приведённых С-сканов, наименьшей сплошностью микроструктуры обладал образец сравнения, в котором полимер матрицы не распределился по объёму образца [211]. Также низкой сплошностью обладали образцы, полученные при пониженных давлениях и температурах изотермической выдержки, в основном, за счёт образования краевого эффекта, выраженного в образовании продольных пор на торцевых поверхностях образцов, что связано с капиллярным эффектом в структуре из сонаправленных волокон [211].

6.1.3. Физико-механические характеристики образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ

Для образцов был проведен полный комплекс испытаний физико-механических свойств, отраженный в главе 2 настоящей работы, и включавший испытания на определение предела прочности при приложении растягивающей, изгибающей и сдвиговой нагрузки. Графически результаты приведены на рисунках 6.5–6.7.

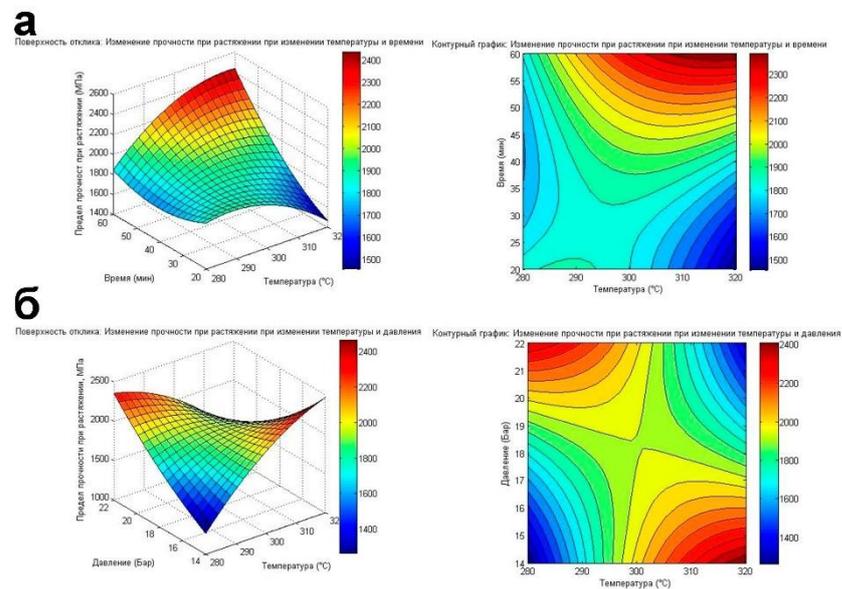


Рисунок 6.5 – Полученная поверхность отклика для зависимости прочности материала при растяжении от параметров консолидации: (а) от температуры выдержки и времени выдержки, (б) от температуры выдержки и давления консолидации (из источника [211])

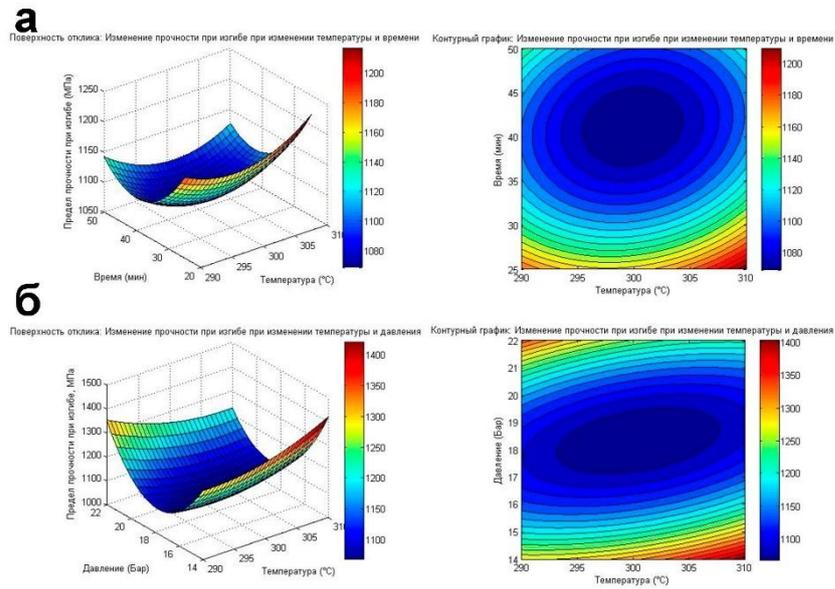


Рисунок 6.6 – Полученная поверхность отклика для зависимости прочности материала при изгибе от параметров консолидации: (а) от температуры выдержки и времени выдержки, (б) от температуры выдержки и давления консолидации (из источника [211])

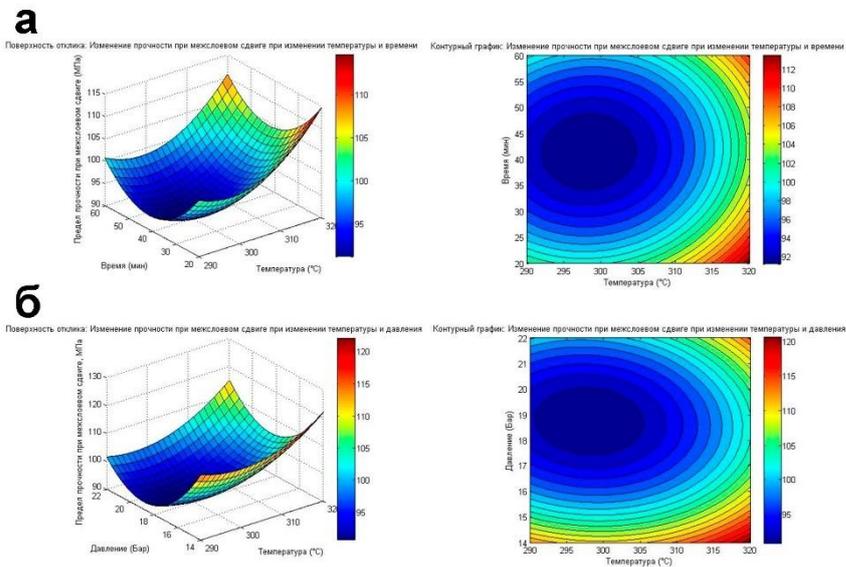


Рисунок 6.7 – Полученная поверхность отклика для зависимости прочности материала при межслойном сдвиге от параметров консолидации: (а) от температуры выдержки и времени выдержки, (б) от температуры выдержки и давления консолидации (из источника [211])

Таким образом, были получены оптимальные параметры консолидации для каждого из показателей прочности, приведенные в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Оптимальные параметры консолидации для получения максимальных характеристик материала при различных схемах нагружения образца (из источника [211])

Параметр	Прочность при растяжении	Прочность при изгибе	Прочность при межслойном сдвиге
Оптимальная температура выдержки, °С	310	310	305
Оптимальное время выдержки, мин	50	38	38
Оптимальное давление консолидации, МПа	1,8	1,8	1,9

По результатам экспериментов определены оптимальные значения технологических параметров консолидации для каждого вида прочностной характеристики, позволяющие значительно улучшить качество исследуемого композиционного материала в зависимости от требуемых для каждого конкретного изделия набора эксплуатационных свойств [211].

6.2. Консолидация термопластичных ламинатов и характеристика их структуры на макро- и микроразмерном уровнях

Для консолидации массивных образцов углепластиков (ламинатов) из слоев препрегов на основе аморфных полиариленов и их смесей, использовалась методика, приближенная к вышеописанной для ТПКМ ПЭЭК-УВ. Отличия состояли в режиме прессования, который состоял из стадий:

- нагрев от комнатной температуры до температуры консолидации (380 °С) со скоростью 7 °С/мин и приложении контактного давления в 0,1 МПа;
- изотермическая выдержка в течение 30 мин со ступенчатым повышением давления от контактного (0,4 МПа) до давления консолидации (1,2 МПа);
- охлаждение до температуры размыкания плит (60 °С) под давлением консолидации со скоростью 7 °С/мин.

Плавное повышение давления связано с высокой вязкостью ПЭСФ, ПЭИ и их смесей, предварительные опыты показали, что армирующие волокна сдвигаются и разрушаются сдвиговыми напряжениями при резком повышении давления прессования. Аналогично, исключение дополнительной кристаллизационной выдержки связано с отсутствием процесса кристаллизации в материале. Графически вышеуказанный режим прессования приведен на рисунке 6.8.

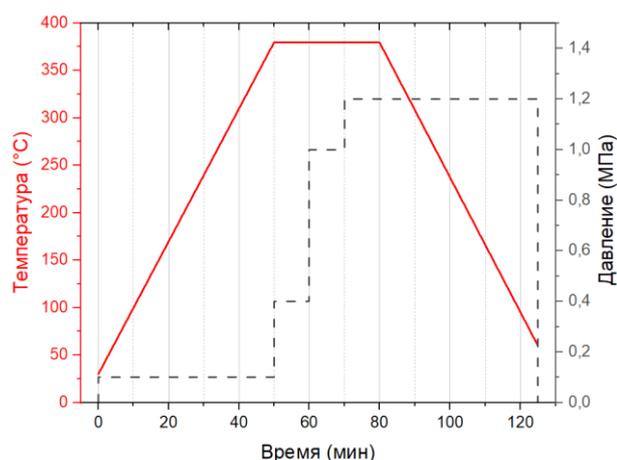


Рисунок 6.8 – Режим консолидации образцов на основе аморфных полиариленов

В ходе прессования было отмечено, что препреги на основе смеси ПЭСФ с ПЭИ, содержащие 10 % последнего по массе, обладали недостаточным для проведения консолидации содержанием полимерной матрицы, из-за чего характеристика ТПКМ на их основе не проводилась. Для всех остальных составов матрицы было получено по 5 консолей ТПКМ толщиной не менее 2 мм.

Для отбора наиболее бездефектных фрагментов полученных ламинатов они были подвергнуты отбраковке по результатам ультразвукового дефектоскопического контроля, согласно методике, описанной в п. 6.1.2 настоящей работы. Пример полученных диаграмм С-скана и контроля толщины для образца ТПКМ на основе чистого ПЭИ, приведен на рисунке 6.9.

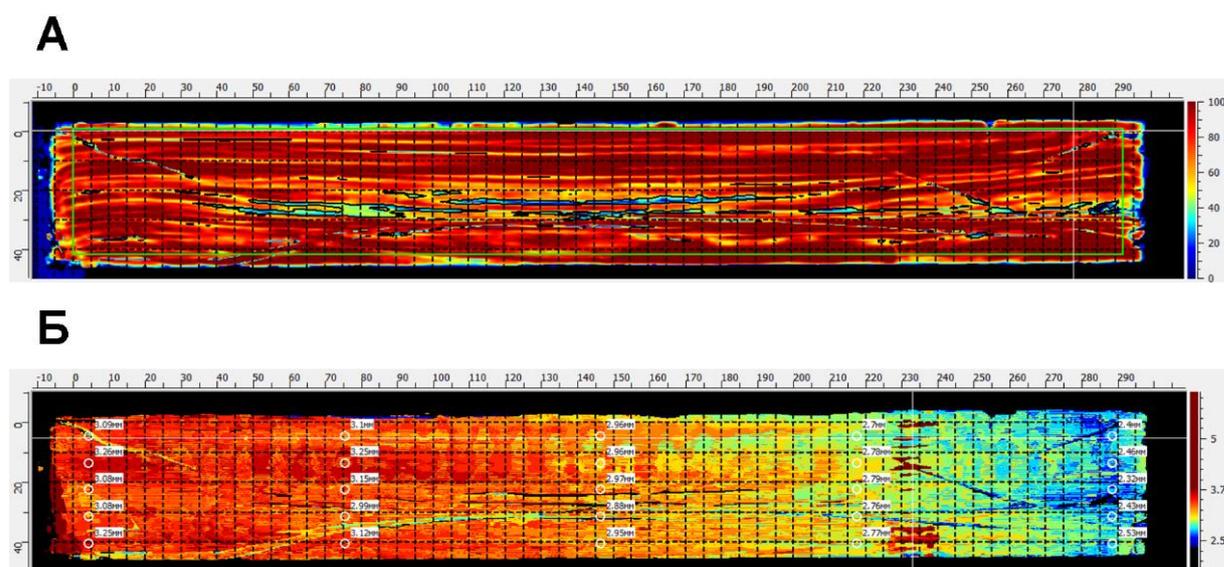


Рисунок 6.9 – результаты ультразвукового контроля микроструктуры пластины с матрицей из чистого ПЭИ: (а) – С-скан, (б) – контроль толщины.

Как следует из рисунка 6.9, образцы ламинатов не обладали сплошностью структуры, обнаруженные дефекты включали в себя протяжённые поры и сдвиг волокон, что связано как с высокими сдвиговыми напряжениями в ходе прессования, так и с поперечной неоднородностью исходного препрега, которая отмечена в главе 5.

Неоднородность микроструктуры также наблюдалась при исследовании поперечного сечения ламинатов методами световой микроскопии в отражённом свете. Пример полученных снимков приведен на рисунке 6.10.

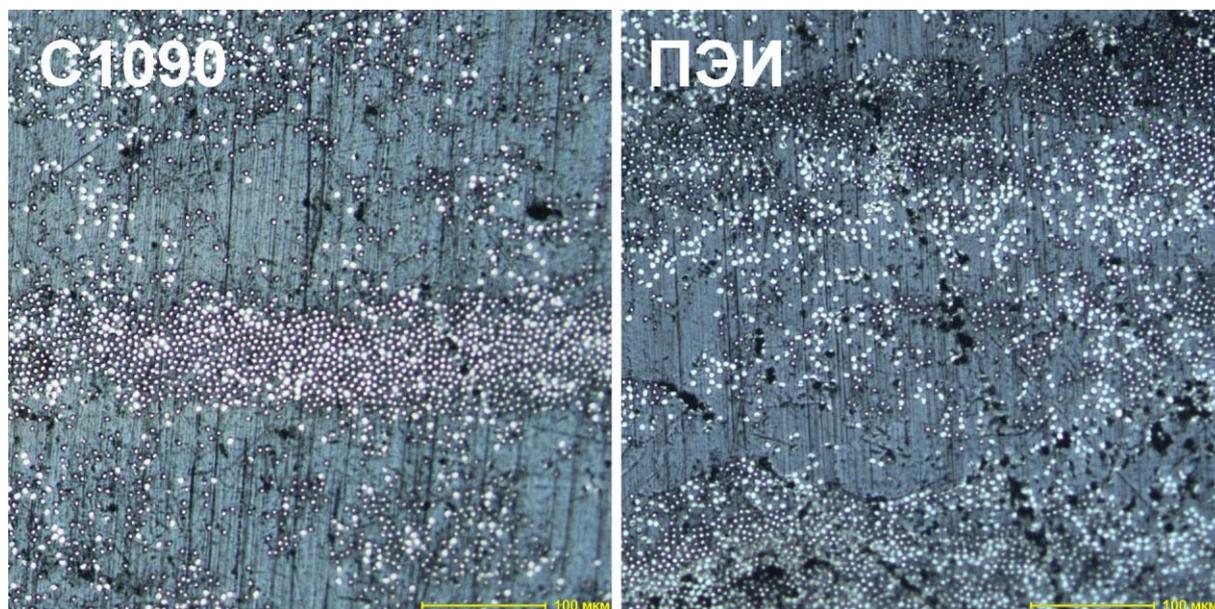


Рисунок 6.10 – микрофотографии поперечного среза пластин с различным составом матрицы

Как следует из представленных на рисунке 6.10 снимков, несплошности и пустоты, отмеченные на С-скане, соответствуют пучкам не покрытых полимером волокон, что является следствием неравномерной пропитки волоконной ленты полимером при использовании крупнодисперсного полимера.

6.3. Проведение физико-механических испытаний образцов термопластичных углепластиков

Из пластин, получение которых описано в п. 6.2, были получены стандартизованные образцы для проведения физико-механических испытаний по методикам, перечисленным в п. 0-2.3.10. В каждой серии испытывалось по 5 единичных образцов с 2 резервными образцами, которые подвергались испытаниям в случае некорректного разрушения образцов.

Перед проведением испытаний физико-механических характеристик образцов, из пластин также были вырезаны по 5 образцов габаритами не более 20x20 мм, которые были подвергнуты

гидростатическому взвешиванию и определению толщины монослоя. Результаты этих испытаний приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Результаты испытаний образцов ТПКМ

Параметр	Состав матрицы			
	ПЭЭК [209]	ПЭСФ	1090	ПЭИ
Объемная плотность, г/см ³	1,57±0,01	1,52±0,00	1,42±0,00	1,50±0,00
Толщина монослоя, мкм	99,9±3,7	99,0±2,0	161,9±2,5	120,3±2,1
Содержание волокна, %об.	58,1±2,4	56,9±5,9	28,5±2,7	39,3±3,9
Содержание полимера, %об.	39,8±3,0	37,5±5,9	70,3±2,7	60,7±3,9
Содержание пустот, %об.	2,1±0,7	5,6±0,1	1,2±0,1	0,0±0,1

Исходя из данных таблицы 6.3, образцы на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ и чистого ПЭИ значительно отличались по соотношению компонентов от аналогов на основе ПЭЭК и ПЭСФ, но обладали значительно меньшей пористостью. Это может быть как следствием влияния выбранных полимеров на текучесть смеси, описанное в главе 3, так и того, что большее содержание полимера приводит к более равномерной пропитке волоконного субстрата. Результаты физико-механических испытаний для образцов, полученных из тех же пластин, приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Результаты физико-механических испытаний образцов ТПКМ

Параметр	Состав матрицы			
	ПЭЭК [209]	ПЭСФ	1090	ПЭИ
Предел прочности при растяжении (0°), МПа	1193±82	1231±140	1072±113	987±123
Модуль упругости при растяжении (0°), ГПа	104,9±18,5	99,1±21,4	90,7±9,5	91,6±11,0
Предел прочности при изгибе (0°), МПа	1660±134	1651±119	994±60	1083±46

Продолжение таблицы 6.4

Параметр	Состав матрицы			
	ПЭК [209]	ПЭСФ	1090	ПЭИ
Модуль упругости при изгибе (0°), ГПа	77,9±4,2	90,0±4,0	64,1±3,9	67,8±7,1
Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	91,9±1,5	65,8±5,4	91,3±1,7	63,2±2,5

Примеры испытанных образцов ТПКМ приведены на рисунке 6.11.

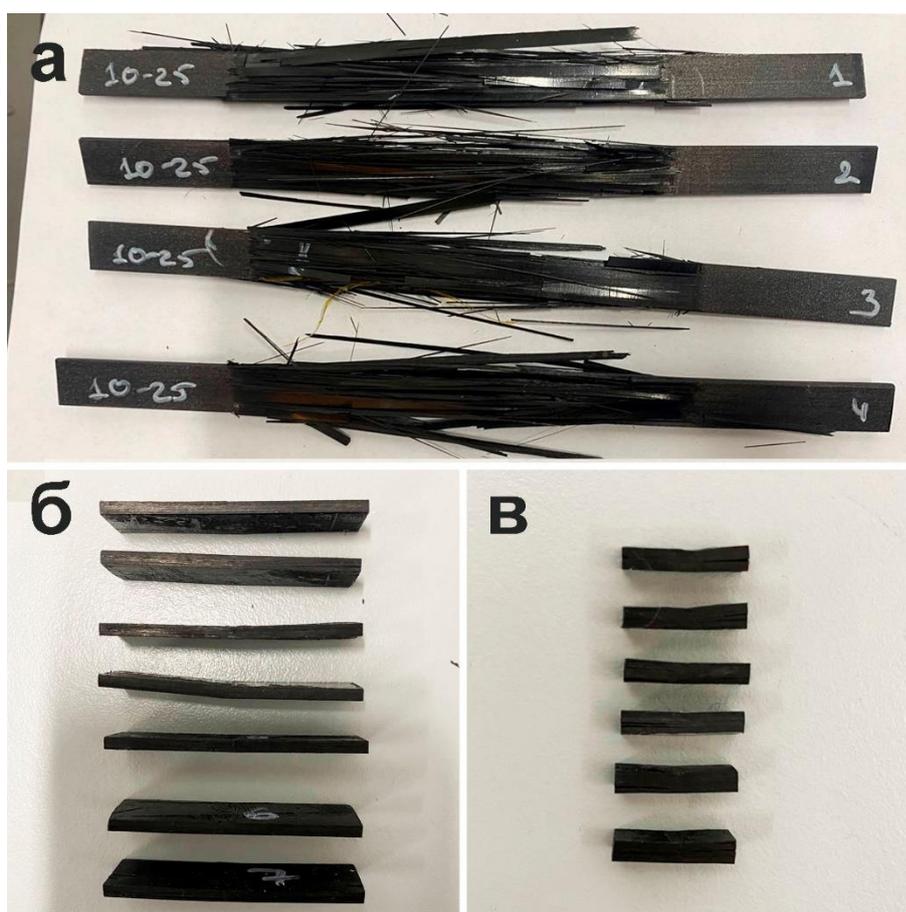


Рисунок 6.11 – примеры образцов ТПКМ после испытаний на определение упруго-прочностных характеристик при воздействии (а) растягивающей, (б) изгибающей, (в) сдвигающей нагрузки

Так как основные физико-механические характеристики обладают явной зависимостью от доли армирующего наполнителя, указанной в таблице 6.3, то корректное сравнение возможно только по кажущемуся пределу прочности при межслойном сдвиге. Согласно результатам, использование смеси ПЭСФ-ПЭИ позволило получить значение характеристики, сопоставимое с

таковым для композита на основе ПЭЭК, что на 30 % превышает значения, полученные при испытании ТПКМ на основе чистых ПЭСФ и ПЭИ, и сходится с результатами испытаний микрокомпозитов, приведенных в п. 3.3 настоящей работы. Отсутствие сходимости наблюдается только по образцам на основе ПЭИ, что наиболее вероятно связано с известной склонностью ПЭИ к пластичному разрушению [130], наблюдавшейся в ходе испытаний как пластический сдвиг материала, что приведено на рисунке 6.12.



Рисунок 6.12 – Образец на основе ПЭИ в ходе испытания на определение кажущегося предела межслойной сдвиговой прочности, неравномерное растрескивание образца и его видимый прогиб соответствуют пластичному сдвигу

Поверхности сдвигового разрушения образцов с матрицей на основе смеси С1090 и ПЭИ также были исследованы методами СЭМ, снимки приведены на рисунке 6.13.

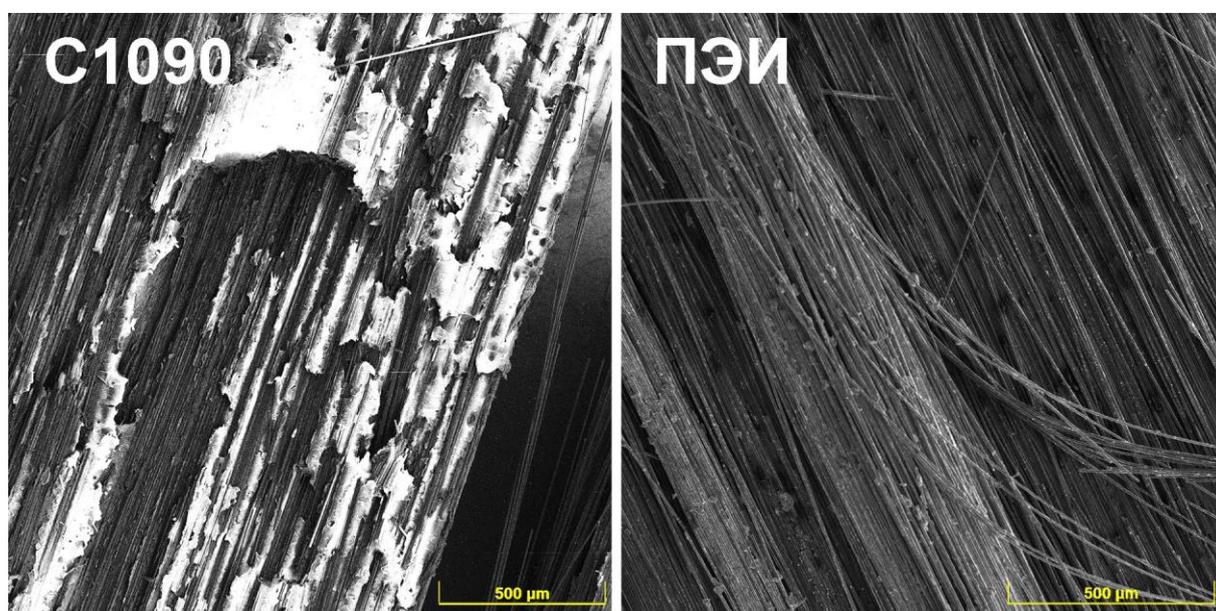


Рисунок 6.13 – Микрофотографии поверхностей сдвигового разрушения образцов

Как следует из приведенных микрофотографий, поверхность разрушения при сдвиговой нагрузке для материала на основе чистого ПЭИ обладает множеством слабо связанных частиц полимера, что связано с недостаточным смачиванием волокон полимером. Напротив, поверхность образца с 10 % ПЭСФ обладает протяжёнными участками полимера, что свидетельствует о лучшем смачивании волокон матрицей и, как следствие, лучшем адгезионном взаимодействии между компонентами композита. Обе поверхности значительно отличаются от поверхностей разрушения реактопластичных композитов [197] и термопластичных органопластиков [198] тем, что полимер матрицы распределен в материале неравномерно и разрушение являлось преимущественно хрупким.

Для параметров ПКМ, обладающих выраженной зависимостью от объемной доли армирования, дополнительно была приведена нормализация характеристик, результаты которой приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Нормализованные упруго-прочностных характеристики полученных ТПКМ

Параметр	Состав матрицы			
	ПЭЭК [209]*	ПЭСФ*	С1090**	ПЭИ**
Предел прочности при растяжении (0°), МПа	1232±85	1298±148	1505±159	1037±119
Модуль упругости при растяжении (0°), ГПа	108,3±19,1	104,5±22,6	127,3±13,4	93,2±11,2
Предел прочности при изгибе (0°), МПа	1714±139	1741±125	1428±46	1103±47
Модуль упругости при изгибе (0°), ГПа	80,4±4,4	94,9±4,2	90,0±5,4	69,0±7,2
Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге, МПа***	91,9±1,5	65,8±5,4	91,3±1,7	63,2±2,5

* нормализованы на объемное содержание волокна 60 %

** нормализованы на объемное содержание волокна 40 %

*** не нормализованы

При сравнении нормализованных цифр, видно, что использование смеси ПЭСФ-ПЭИ с массовым соотношением компонентов 10:90 позволило получить прирост прочности ТПКМ при растяжении и изгибе не менее 30 % и 20 % соответственно, и прирост модуля упругости ТПКМ при растяжении и изгибе не менее 20 % и 30 % соответственно, по сравнению с ТПКМ на основе однофазных матриц из ПЭСФ и ПЭИ. Меньший прирост прочности при большем приросте упругости при изгибающей нагрузке связан с тем, что это сложнапряжённое состояние, комбинирующее растягивающую и сжимающую нагрузку. Аналогично, полученные для ТПКМ на основе смеси 1090 характеристики превосходят характеристики аналога на основе ПЭЭК.

6.4. Итоги по главе 6

– На примере препрегов системы ПЭЭК-УВ как модельного материала с проведением трехфакторного эксперимента было показано, что однородность структуры ТПКМ и уровень физико-механических характеристик для систем, претерпевающих в ходе консолидации кристаллизацию, преимущественно зависит от давления консолидации и, в первую очередь, наличия и параметров изотермической выдержки. Варьирование этих параметров оказывает различное влияние на отдельные физико-механические характеристики образцов и позволяет создавать объемные углепластики с различным уровнем характеристик в зависимости от предполагаемых условий эксплуатации.

– Для массивных образцов углепластиков на основе препрегов, полученных в главе 5, было показано, что низкая равномерность распределения полимера по ширине ленты приводит к получению неоднородных по распределению волокон углепластиков с образованием участков скомпактированных волокон и областей слабо армированного полимера. При этом образцы на основе ПЭИ и смеси С1090 обладали значительно меньшей пористостью, чем материалы на основе ПЭСФ и ПЭЭК.

– Подтверждено положительное влияние образования смесей ПЭСФ-ПЭИ на межфазную адгезионную прочность углепластиков. Для смеси состава С1090 кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге составил 91,3 МПа, что на 30 % выше, чем у материалов на основе чистых ПЭСФ и ПЭИ, а также сопоставимо со значением показателя у материала на основе ПЭЭК.

– Дополнительно подтверждено положительное влияние образования смесей ПЭСФ-ПЭИ на общий уровень физико-механических характеристик углепластиков. После проведения нормирования на объемное содержание волокна, показано, что материал на основе смеси С1090 обладает на 20–30 % повышенными прочностными характеристиками при растяжении и изгибе по сравнению с аналогом на основе ПЭИ, и всего на 20 % уступает аналогу на основе ПЭЭК в

прочности при изгибающей нагрузке при сопоставимом или превосходящем уровне прочих упруго-прочностных характеристик.

ГЛАВА 7. ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННО-АРМИРОВАННЫХ ФИЛАМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН-ПОЛИЭФИРИМИД ПО РАСТВОРНОМУ И СУСПЕНЗИОННОМУ МЕТОДАМ

7.1. Требования, предъявляемые к непрерывно-армированным филаментам

В аддитивном производстве по экструзионным процессам (3D-печать) активно внедряется применение ТПКМ в форме особо тонких прутков на основе углеволоконных жгутов из 3000 элементарных волокон (ЗК). Основные требования к таким материалам включают:

- диаметр $0,60 \pm 0,05$ мм;
- объемная доля волокна не более 60 %;
- пористость не более 10 %;
- округлость (соотношение полуосей) поперечного сечения не менее 0,9.

Так как ранее было показано, что материалы на основе смеси С1090 обладают повышенным сопротивлением сдвиговой нагрузке, то формирование непрерывно-армированных филаментов на его основе для 3D-печати позволит улучшить низкую сдвиговую прочность, присущую печатным изделиям из ТПКМ. Исходя из этого, было принято решение получить и сравнить между собой филаменты на основе смеси С1090 по растворному и суспензионному методам, что описано далее.

7.2. Получение филаментов по растворному методу и их характеристика

По аналогии с работами, описанными в главе 4, были проведены работы по получению филаментов на основе чистых ПЭСФ и ПЭИ, а также их смеси С1090 по растворному методу. Перед получением образцов смесей, была проведена отработка процесса получения филаментов, которая описана ниже.

7.2.1. Оработка процесса получения филаментов по растворному методу

Перед началом отработки процесса получения филаментов по растворному методу, по стандартной методике, установленной «ГОСТ Р ИСО 10618–2012. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» был получен образец сравнения на основе УВ марки УМТ42-3К и эпоксидного двухкомпонентного связующего ЭПС-П-316. Для его получения использовалась фильера с отверстием диаметром 0,7

мм, как фильера наименьшего диаметра, допускающая стабильный непрерывный процесс пропитки без обрыва волокон. Результаты испытаний образца сравнения приведены далее, вместе с результатами испытаний образцов термопластичных филаментов.

Все образцы были получены при скорости протяжки 3 м/с для соответствия результатам экспериментов, описанных в главе 4. Для изготовления термопластичных филаментов использовались фильеры с диаметром отверстия 0,7, 0,8 и 0,9 мм. Использование увеличенных диаметров отверстий было оправдано тем, что потеря массы эпоксидным связующим в ходе его отверждения значительно ниже наблюдаемой при сушке полимерных растворов. В данном эксперименте из термопластичных полимеров использовался только раствор ПЭСФ как наиболее текучий по сравнению с растворами ПЭИ и смеси С1090.

Исходя из модели, приведенной в главе 4, были теоретически получены объемные доли волокна для филаментов, пропитанных эпоксидной смолой и растворами ПЭСФ различных концентраций, которые приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – теоретические объемные доли волокна для филаментов, полученных пропиткой углеволоконного жгута различными связующими

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	0,7	27,5 %	71,6 %	66,6 %	62,2 %
	0,8	21,0 %	64,0 %	58,4 %	53,7 %
	0,9	16,6 %	57,1 %	51,2 %	46,4 %

При испытании полученных образцов филаментов для определения основных параметров были получены результаты, приведенные в таблицах 7.2–7.4. В скобках под долей волокна указано значение разницы с расчётным значением.

Таблица 7.2 – экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконного жгута с использованием фильеры диаметром 0,7 мм (из источника [193]).

Характеристика	Связующее			
	ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Объемное содержание волокна, %	37,5±1,1 (+10,0)	74,6±2,1 (+3,0)	64,7±0,7 (-1,9)	60,4±0,5 (-1,8)
Объемное содержание полимера, %	58,0±1,1	23,3±2,1	33,7±0,7	38,4±0,5
Пористость, %	7,7±1,1	9,3±1,6	4,7±3,5	3,0±2,3

Продолжение таблицы 7.2

Характеристика	Связующее			
	ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Объемная плотность, г/см ³	1,32±0,02	1,50±0,03	1,55±0,06	1,57±0,04
Диаметр филамента, мм	0,60±0,04	0,40±0,06	0,45±0,04	0,44±0,04

Таблица 7.3 – экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконного жгута с использованием фильеры диаметром 0,8 мм (из источника [193]).

Характеристика	Связующее		
	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Объемное содержание волокна, %	65,0±1,3 (+1,0)	58,9±2,0 (+0,5)	50,7±2,1 (-3,0)
Объемное содержание полимера, %	34,3±1,3	39,6±2,0	46,4±2,1
Пористость, %	1,9±2,0	3,6±2,7	6,4±4,2
Объемная плотность, г/см ³	1,60±0,03	1,55±0,04	1,47±0,07
Диаметр филамента, мм	0,48±0,07	0,43±0,06	0,52±0,04

Таблица 7.4 – экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконного жгута с использованием фильеры диаметром 0,9 мм (из источника [193]).

Характеристика	Связующее		
	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Объемное содержание волокна, %	55,0±1,4 (-2,1)	62,4±2,3 (+11,2)	54,3±2,2 (+7,9)
Объемное содержание полимера, %	44,3±1,4	36,0±2,3	43,7±2,2
Пористость, %	1,7±3,0	4,5±2,9	4,5±2,2
Объемная плотность, г/см ³	1,57±0,05	1,55±0,05	1,52±0,04
Диаметр филамента, мм	0,46±0,04	0,45±0,07	0,48±0,06

Как следует из данных, представленных в таблицах 7.2–7.4, разница свыше 3 % наблюдалась для образца сравнения на основе ЭП, а также для образцов, пропитанных с протяжкой через фильеру диаметром 0,9 мм. Большая погрешность значения для образца сравнения связана с отсутствием поправки на потерю массы смолы при отверждении, для термопластичных же филаментов она связана с низким сдвигом в вязком растворе при его

прохождении через крупное отверстие фильеры, чего не было достаточно для эффективного удаления пузырьков воздуха.

Также, для образцов, полученных с использованием фильеры диаметром 0,9 мм характерно наличие капель полимера на поверхности филамента, которые являются недопустимыми дефектами для использования в 3D-печати. Аналогично недопустимым дефектом является наличие ворса из повреждённых волокон, отмеченное на всех филаментах, полученных протяжкой через фильеру 0,7 мм. Пример капли полимера с пузырьком воздуха на поверхности филамента приведен на рисунке 7.1.

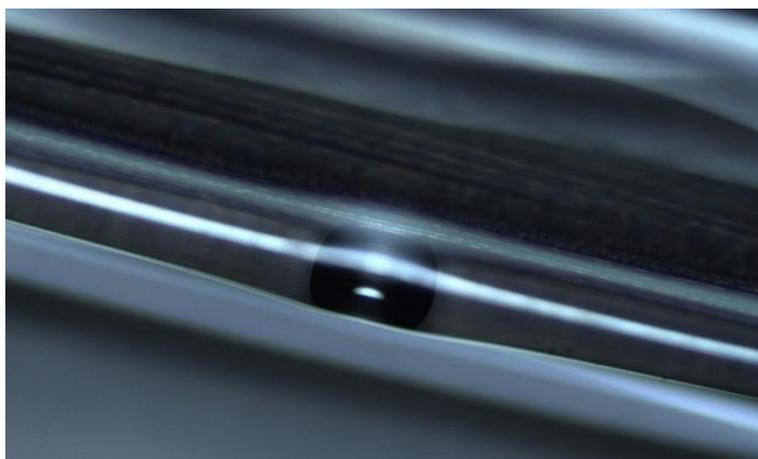


Рисунок 7.1 – Микрофотография капли полимера на поверхности образца филамента, пропитанного 30 % раствором ПЭСФ с использованием фильеры диаметром 0,9 мм (из источника [193]).

В целом представленный выше расчёт объёмной доли волокна в филаменте позволяет оценить соответствующую характеристику реального образца с точностью до 3 %, при условии отсутствия видимых дефектов на поверхности филамента.

Для того, чтобы оценить степень реализации свойств углеродного волокна в полученных филаментах, они были подвергнуты испытаниям на определение предела прочности при растяжении согласно «ГОСТ Р ИСО 10618–2012. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении». Результаты испытаний приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – результаты определения предела прочности УВ при растяжении в составе полученных филаментов

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	0,7	3,86±0,11 ГПа	3,92±0,17 ГПа	4,07±0,13 ГПа	3,84±0,15 ГПа
	0,8	Не исп.	3,70±0,13 ГПа	3,99±0,17 ГПа	3,86±0,11 ГПа
	0,9	Не исп.	4,00±0,17 ГПа	4,11±0,14 ГПа	3,92±0,15 ГПа

Из данных таблицы следует, что для большинства филаментов была достигнута прочность УВ сопоставимая или большая, чем на серии сравнения. Это свидетельствует о равномерной пропитке нити и достаточной межфазной адгезии в материале [193]. Рассмотрение тех же данных при нормализации на реальный диаметр филамента вместо нормализации на сечение волокна в филаменте дало прочность самих филаментов, приведенную в таблице 7.6.

Таблица 7.6 – результаты определения прочности при растяжении полученных филаментов

		Связующее			
		ЭП	20 % ПЭСФ	25 % ПЭСФ	30 % ПЭСФ
Диаметр фильеры, мм	0,7	1,31±0,04 ГПа	2,60±0,11 ГПа	2,50±0,08 ГПа	2,26±0,09 ГПа
	0,8	Не исп.	2,39±0,08 ГПа	2,37±0,10 ГПа	1,98±0,06 ГПа
	0,9	Не исп.	2,19±0,09 ГПа	2,33±0,08 ГПа	1,80±0,07 ГПа

Нормализация на реальное сечение показала, что полученные термопластичные филаменты обладают прочностью на растяжение порядка 1,8–2,6 ГПа. Данное значение является справочным, так как сильно зависит от объёмной доли армирующего наполнителя и пористости материала. Пример поперечного сечения такого филамента приведен на рисунке 7.2.

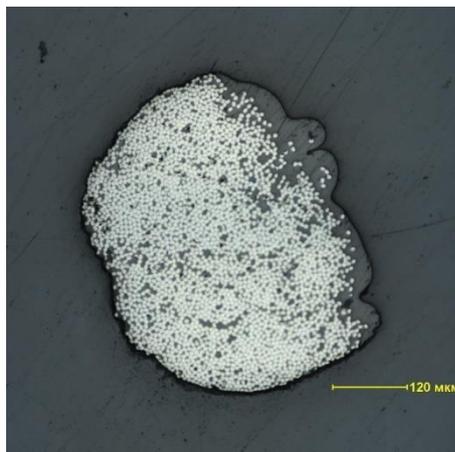


Рисунок 7.2 – Микрофотография образца филамента, полученного пропиткой нити 20 % раствором ПЭСФ с использованием фильеры диаметром 0,8 мм, световая микроскопия, 10-кратное увеличение (из источника [193])

На снимке видно, что образец не обладает видимой пористостью, но волокна плотно упакованы, что привело к «выдавливанию» полимера на поверхность филамента, а значительная усадка привела к отклонению от округлой формы.

Для сопоставления с требованиями к филаментам, изложенными в п. 7.1, исходя из лучшей округлости, были использованы результаты образца, полученного пропиткой нити 25 % раствором на фильере 0,8 мм. Результаты этого сопоставления приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 - сопоставление характеристик образца на основе ПЭСФ, полученного по растворному методу, с требованиями к филаментам.

Состав матрицы	ПЭСФ	Требования	Соответствие
Состояние матрицы при внесении	25% раствор	н/п	-
Диаметр фильеры, мм	0,8	н/п	-
Объемная плотность, г/см ³	1,55 ± 0,04	н/п	-
Содержание связующего, % _{масс.}	40,8 ± 1,9	н/п	-
Содержание волокон, % _{об.}	58,9 ± 2,0	40 – 60	Да
Содержание пустот, % _{об.}	3,6 ± 2,7	≤ 10	Да
Диаметр, мм	0,43 ± 0,06	0,60 ± 0,05	Нет
Округлость	0,89 ± 0,08	≥ 0,90	Нет
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,37±0,10 (3,99±0,17)	н/п	-

* В скобках указаны значения, приведенные на сечение волокна

Также был проведен эксперимент с получением филаментов пропиткой УВ раствором ПЭИ. В силу невозможности осуществления пропитки при комнатной температуре 30 % по массе раствором полимера из-за его высокой вязкости, эксперимент был ограничен использованием раствора концентрацией 25 % по массе (20 % по объему). Результаты испытания образцов приведены в таблице 7.8. В скобках обозначено расхождение с теоретическими данными, полученными по методу, описанному ранее.

Таблица 7.8 – экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконной нити 25 % раствором ПЭИ.

Характеристика	Диаметр фильеры		
	0,7 мм	0,8 мм	0,9 мм
Объемное содержание волокна, %	60,8±0,9 (-4,8)	57,5±1,0 (+0,4)	61,2±1,3 (+11,3)
Объемное содержание полимера, %	40,8±0,9	41,4±1,0	37,5±1,3
Пористость, %	0,0±5,9	2,7±0,9	3,6±1,9
Объемная плотность, г/см ³	1,62±0,09	1,54±0,01	1,54±0,03
Диаметр филамента, мм	0,46±0,05	0,47±0,04	0,48±0,07

Аналогично данным, полученным при испытании образцов, полученных пропиткой растворами ПЭСФ, расхождения с моделью разнонаправлены и наблюдаются для фильер диаметром 0,7 мм и 0,9 мм, что связано с травмированием волокна и недостаточных напряжениях сдвига в растворе, проходящем через канал фильеры соответственно. Примеры поперечного сечения полученных филаментов приведены на рисунке 7.3.

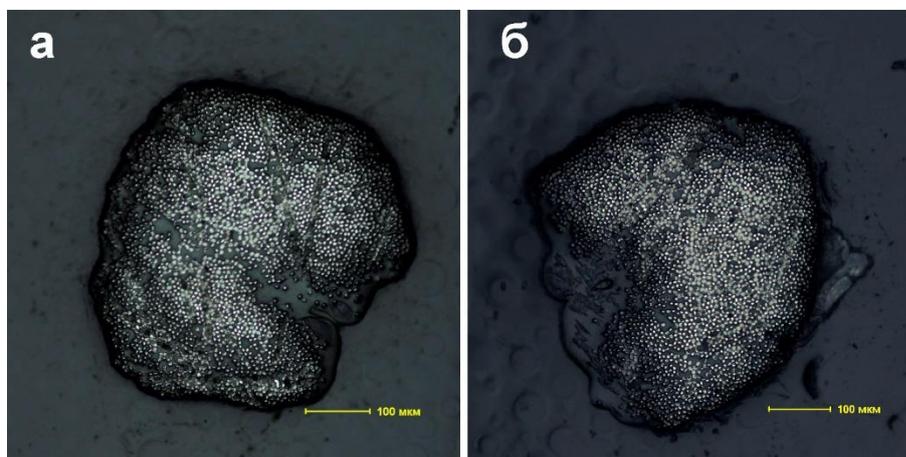


Рисунок 7.3 – Микрофотографии поперечных сечений филаментов на основе 25 % раствора ПЭИ с использованием фильер диаметром (а) 0,8 мм и (б) 0,9 мм, световая микроскопия, 10-кратное увеличение

На микрофотографиях отчётливо видно, что оба филамента обладают неоднородной пропиткой, с явной границей между компактно расположенными волокнами и областью ненаполненного полимера. При этом, образец, полученный с использованием фильеры диаметром 0,8 мм обладает более округлой формой, при этом, округлость в первую очередь нарушена усадкой области чистого полимера.

Для сопоставления с требованиями к филаментам, изложенными в п. 7.1, исходя из лучшей округлости, были использованы результаты образца, полученного на фильере 0,8 мм. Результаты этого сопоставления приведены в таблице 7.9.

Таблица 7.9 - сопоставление характеристик образца на основе ПЭИ, полученного по растворному методу, с требованиями к филаментам.

Состав матрицы	ПЭИ	Требования	Соответствие
Состояние матрицы при внесении	25% раствор	н/п	-
Диаметр фильеры, мм	0,8	н/п	-
Объемная плотность, г/см ³	1,54 ± 0,01	н/п	-
Содержание связующего, % _{масс.}	35,0 ± 0,8	н/п	-
Содержание волокон, % _{об.}	57,5 ± 1,0	40 – 60	Да
Содержание пустот, % _{об.}	2,7 ± 0,9	≤ 10	Да
Диаметр, мм	0,47 ± 0,04	0,60 ± 0,05	Нет
Округлость	0,87 ± 0,07	≥ 0,90	Нет
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,31±0,08 (4,04±0,15)	н/п	-
Модуль упругости при растяжении, ГПа	153±3 (262±5)	н/п	-

**В скобках приведены значения, приведенные на полное значение волокна*

По результатам экспериментов, было принято решение использовать растворы 25 % концентрации для получения филаментов на основе смеси С1090. Также, была показана нестабильность процесса с использованием фильеры диаметром 0,7 мм из-за высокой дефектности полученного материала.

7.2.2. Получение и характеристика филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ по растворному методу

На основе выводов из п. 7.2.1, было принято решение о проведении эксперимента по получению филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ с содержанием ПЭИ 90 % по массе (смесь С1090). Для пропитки были подготовлены два новых 25 % раствора ПЭСФ и ПЭИ, смешение производилось непосредственно перед началом пропитки во избежание прохождения процессов коалесценции фаз и неравномерного распределения дисперсной фазы по объёму образцов.

Получение образцов филаментов проводилось по способу, описанному в вышеуказанном пункте без изменений. Массовая доля смеси С1090 в растворе, равная 25 %, соответствовала объемной доле полимера в растворе на уровне 20 %, на основе чего также были получены теоретические значения объемной доли полимера в филаментах.

В результате получены две серии из 20 образцов в каждой, длиной по 350 мм. Результаты определения основных характеристик полученных филаментов приведены в таблице 7.10. В скобках обозначено расхождение с теоретическими данными.

Таблица 7.10 – экспериментальные значения основных характеристик филаментов, полученных пропиткой углеволоконной нити 25 % раствором смеси С1090 (из источника [213]).

Характеристика	Диаметр фильеры	
	0,8 мм	0,9 мм
Объемное содержание волокна, %	58,0±4,7 (+1,1)	58,7±3,9 (+9,8)
Объемное содержание полимера, %	40,7±4,7	40,6±3,9
Пористость, %	3,1±1,3	1,9±1,2
Объемная плотность, г/см ³	1,54±0,02	1,56±0,02
Диаметр филамента, мм	0,67±0,03	0,66±0,05
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,27±0,09	2,26±0,12
Модуль упругости при растяжении, ГПа	153±2	152±3

Превышение содержания волокна относительно расчётного говорит о высокой вязкости системы в состоянии раствора и неспособность фильеры диаметром 0,9 мм создать сдвиг в канале, достаточный для равномерной пропитки нити раствором.

При анализе микроструктуры поперечного сечения филаментов методами световой микроскопии, аналогично материалам на основе чистых ПЭСФ и ПЭИ, было обнаружено, что образцы, пропитанные с использованием фильеры диаметром 0,8 мм, обладают значительно

большей округлостью, чем аналогичные, но полученные на фильере 0,9 мм. Примеры микроструктуры поперечного сечения филаментов приведены на рисунке 7.4.

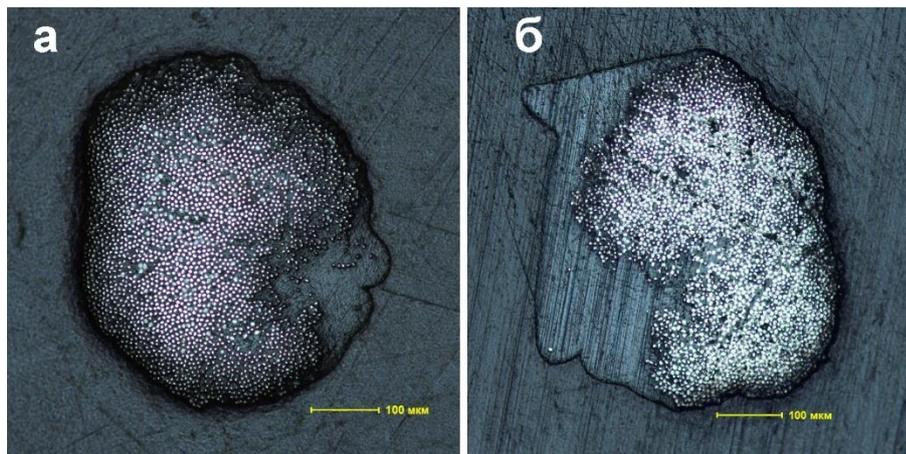


Рисунок 7.4 – Микрофотографии поперечных сечений филаментов на основе 25 % раствора смеси С1090 с использованием фильер диаметром (а) 0,8 мм и (б) 0,9 мм, световая микроскопия, 10-кратное увеличение

Для сопоставления с требованиями к филаментам, изложенными в п. 7.1, исходя из лучшей округлости, были использованы результаты образца, полученного на фильере 0,8 мм. Результаты этого сопоставления приведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 – Сопоставление характеристик образца, полученного по растворному методу, с требованиями к филаментам (из источника [213])

Состав матрицы	С1090	Требования	Соответствие
Состояние матрицы при внесении	25% раствор	н/п	-
Диаметр фильеры, мм	0,8	н/п	-
Объемная плотность, г/см ³	1,54 ± 0,02	н/п	-
Содержание связующего, % _{масс.}	35,0 ± 0,8	н/п	-
Содержание волокон, % _{об.}	58,0±4,7	40 – 60	Да
Содержание пустот, % _{об.}	3,1 ± 1,3	≤ 10	Да
Диаметр, мм	0,67 ± 0,03	0,60 ± 0,05	Нет
Округлость	0,80 ± 0,09	≥ 0,90	Нет
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,27±0,09 (3,87±0,15)	н/п	-
Модуль упругости при растяжении, ГПа	109±3 (1,47±0,08)	н/п	-

* В скобках указано значение, приведенное на сечение волокна

При исследовании поверхности излома образца методами СЭМ также, помимо значительного отклонения от округлости, было отмечено, что поверхность состоит из множества длинных волокон, не покрытых сплошной оболочкой полимера, что приведено на рисунке 7.5.

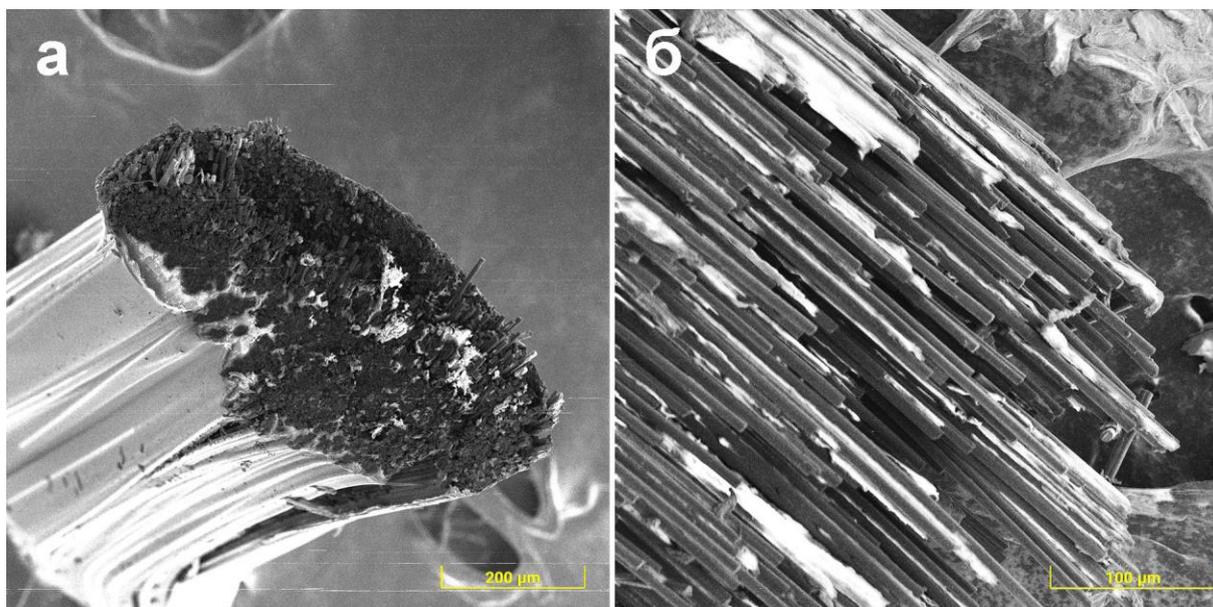


Рисунок 7.5 – СЭМ-микрофотографии поверхностей среза (а) и излома (б) филамента на основе смеси С1090, полученного по растворному методу.

Морфология поверхности излома, изображенная на рисунке 7.5(б) соответствует вытягиванию волокон при их минимальном адгезионном взаимодействии с полимерной матрицей, что является следствием использования растворного метода получения ТПКМ, который сопряжен с явлением молекулярно-массовой сегрегации компонентов.

В совокупности вышеуказанные особенности полученных по растворному методу образцов филаментов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ приводят к выводу, что на данном этапе метод не подходит для получения качественных непрерывных филаментов, полностью соответствующих требованиям к этому классу материалов, но технически это осуществимо при дальнейшем развитии метода. На основании этого вывода, принято решение к переходу к суспензионному процессу получения филаментов на основе полимерных смесей системы ПЭСФ-ПЭИ.

7.3. Получение филаментов по суспензионному методу и их характеристика

Процесс получения филаментов по суспензионному методу близок к описанному в главе 5 процессу получения однонаправленных безутковых препрегов. Основное различие состоит в использовании подогреваемой калибровочной фильеры, задающей округлую форму филамента и

его финальный диаметр. В работе использовалась фильера из твёрдого сплава К-40, представляющего собой порошок карбида вольфрама в кобальтовой связке. Геометрия канала фильеры была специально разработана на основе типовой твердосплавной волоки под обозначением 1980–0043 согласно стандарту «ГОСТ 9453–75. Волоки-заготовки из твердых спеченных сплавов для волочения проволоки и прутков круглого сечения», то есть, с минимальным диаметром канала 0,60 мм. Геометрия канала фильеры приведена на рисунке 7.6.

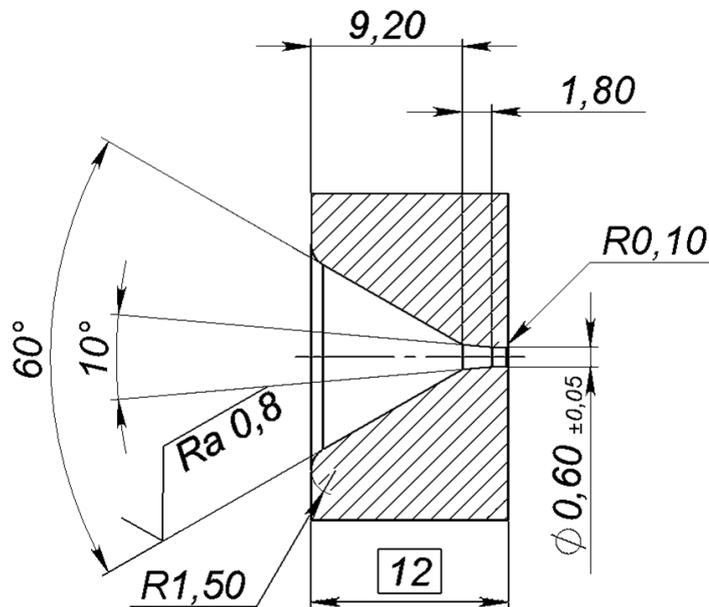


Рисунок 7.6 – Форма канала фильеры, использованной для получения непрерывно-армированного филамента по суспензионному методу

Таким образом, суспензионный метод получения непрерывно-армированных филаментов соответствует схеме, приведенной на рисунке 7.7.

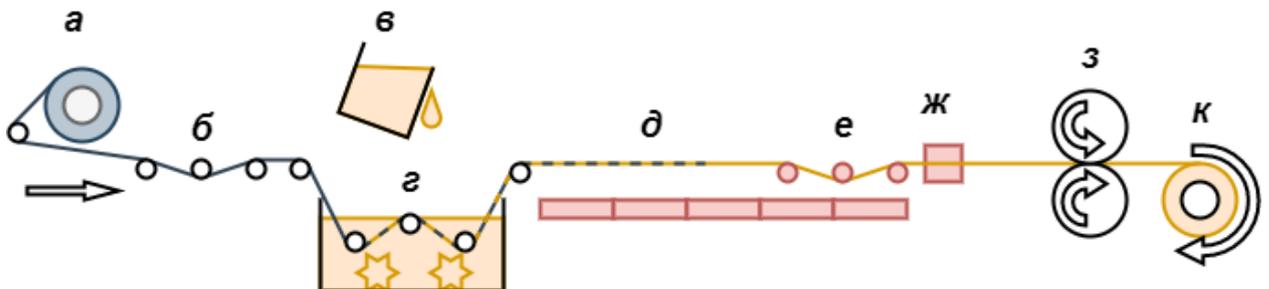


Рисунок 7.7 – Принципиальная схема процесса получения непрерывно-армированных филаментов по суспензионному методу, где (а) шпулярник с паковкой волокна, (б) зона предварительного плоснения, (в) ручное внесение навесок суспензии, (г) ванна с суспензией полимера и мешалками, (д) зона сушки (е) зона предварительной консолидации, (ж) калибрующая фильера, (з) тянущий механизм, (к) намотчик.

7.3.1. Отработка процесса получения филаментов по суспензионному методу

По аналогии с работами, описанными в главе 5 [207], перед получением филаментов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ, основные параметры процесса получения филаментов были отработаны с использованием ПЭЭК марки 50П как полиарилена сравнения, обладающего близкими к выбранным термопластам температурами переработки и гранулометрическим составом. Для отработки процесса не использовалась фильера, отличия от упомянутых выше работ состояли только в использовании волокна марки УМТ42-3К, отличающегося меньшим количеством элементарных волокон (3000) и линейной плотностью (190 текс).

Условия эксперимента полностью соответствовали установленным для экспериментов, описанных в главе 5, за исключением того, что из-за крайне малого потока полимера, уносимого из ванны единичным жгутом номинала 3К, дозирование подпитывающей суспензии не осуществлялось.

В ходе эксперимента было наработано 20 образцов ленты на основе волокна УМТ42-3К длиной не менее 10 м каждый. Образцы были подвергнуты гранулометрическому анализу массовой доли компонентов с последующим пересчётом в объёмные доли компонентов. Полученные зависимости объемной доли волокна от условий получения образца приведены на рисунке 7.8 вместе с зависимостями, выведенными из теоретической (из теории Водермайера [152]) и теоретической адаптированной (из соображений, приведенных в п. 1.4.3) моделей процесса пропитки.

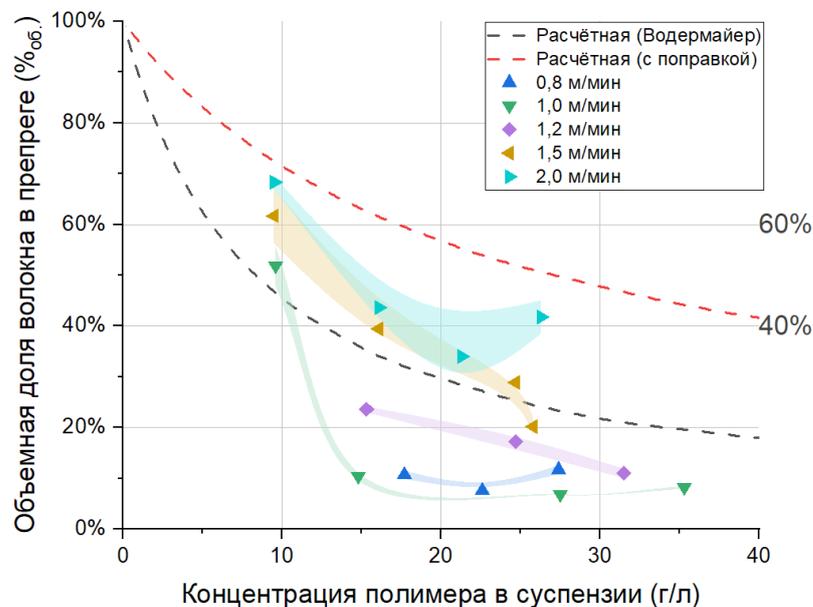


Рисунок 7.8 – Экспериментальные зависимости объемной доли волокна в ленте от концентрации суспензии в пропиточной ванне и скорости протяжки волокна через пропиточную ванну

Общая зависимость соответствует данным, полученным в эксперименте, описанном в главе 5 [207], за исключением того, что способность жгута меньшего номинала к впитыванию полимерной дисперсии значительно превышает таковую для жгутов большего номинала, и оптимальное содержание полимера в ленте наблюдается только при минимальной (около 10 г/л) концентрации пропиточной ванны или при высоких (свыше 1,5 м/мин) скоростях протяжки, что соответствует времени пребывания жгута в суспензии менее 9 с. Избыточный набор жгутом полимера, не соответствующий области между двумя аналитическими зависимостями оправдан крупным размером частиц полимера и превалированием удержания частиц на поверхности жгута без их запутывания между волокон жгута за счёт поверхностного натяжения дисперсионной среды, а также агрегирования частиц полимера с прикреплением таких агрегатов на поверхность жгута. Это отчётливо видно на этапе выхода жгута из пропиточной ванны, что отражено на рисунке 7.9.

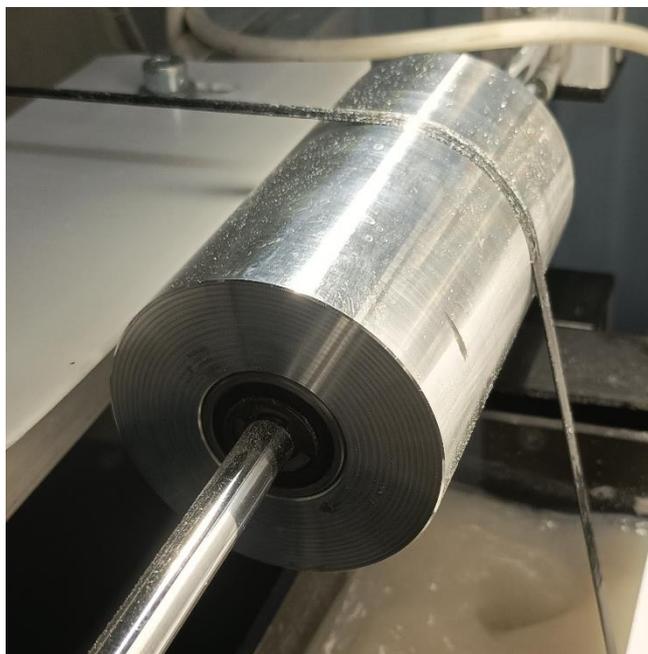


Рисунок 7.9 – Жгут номиналом 3К после выхода из пропиточной ванны

Так как в известных работах [68, 152] регистрация ширины полотна волокон являлась косвенным методом контроля концентрации пропиточной ванны, дополнительно был проведен контроль ширины жгута со спеченным полимером, по аналогии с тем, как это было сделано для УМТ49-12К. Полученная зависимость ширины жгута от массовой доли полимера приведена на рисунке 7.10.

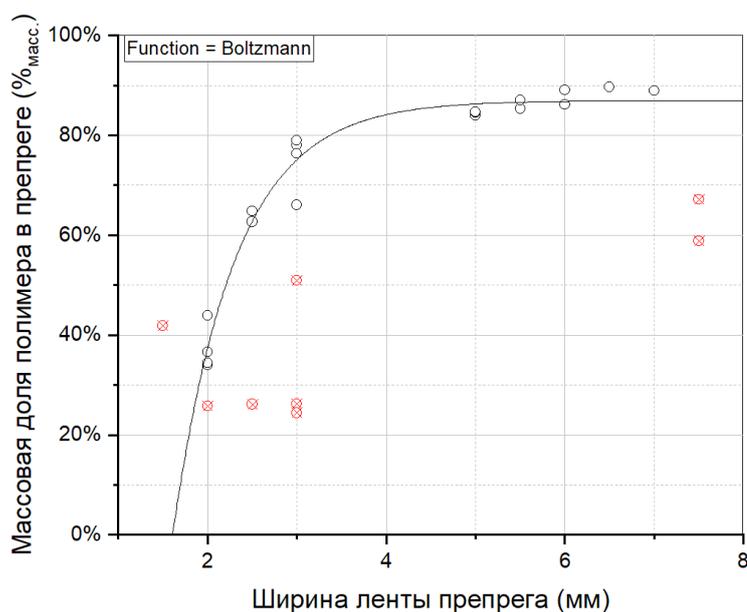


Рисунок 7.10 – Зависимость массовой доли полимера от ширины волоконной ленты

Как следует из рисунка 7.10, для жгута номиналом 3К не наблюдается сигмоидальной зависимости, полученной для аналогичного жгута номиналом 12К. При этом существует зависимость, соответствующая графику с насыщением. Малый интервал между непропитанным жгутом и жгутом с 80 % полимера по массе показывает, что для жгутов номиналом 3К ширина ленты обладает очень сильной зависимостью от доли впитанного полимера, и контроль процесса пропитки по этому показателю является трудно осуществимым технически.

7.3.2. Получение филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ по суспензионному методу

На основе данных, приведенных в п. 7.3.1, получение филаментов на основе смеси С1090 производилось с использованием скорости протяжки 1,5 м/мин и концентрации ванны 10 г/л. Температурный профиль при получении соответствовал указанному в таблице 7.12.

Таблица 7.12 – Параметры получения филаментов по суспензионному методу

Матрица	Скорость линии, м/мин	Концентрация суспензии в ванне, г/л	Температура печей спекания по зонам, °С	Температура фильеры, °С
С1090	1,5	10	700 / 600 / 500 / 450 / 450	350

Отсутствие автоматизированной системы дозирования подпитывающей суспензии не являлось критичным для получения филаментов, т. к. избытки полимера удалялись калибрующей фильерой без обрыва филамента, как видно на рисунке 7.11.



Рисунок 7.11 – Вход в калибрующие фильеры для двух жгутов номиналом 3К

Подпитку пропиточной ванны осуществляли навесками 10 % готовой суспензии смеси порошков ПЭСФ и ПЭИ каждые 10 метров филамента, исходя из целевой массовой доли полимера в филаменте на уровне 40 %. Таким образом, подпитка состояла во внесении навески суспензии массой 12 г, содержащей 1,1 г порошка ПЭИ, 0,1 г порошка ПЭСФ и 0,1 г ПАВ.

Таким образом, было получено порядка 100 м филамента на основе смеси С1090, внешний вид катушки с филаментом приведен на рисунке 7.12.

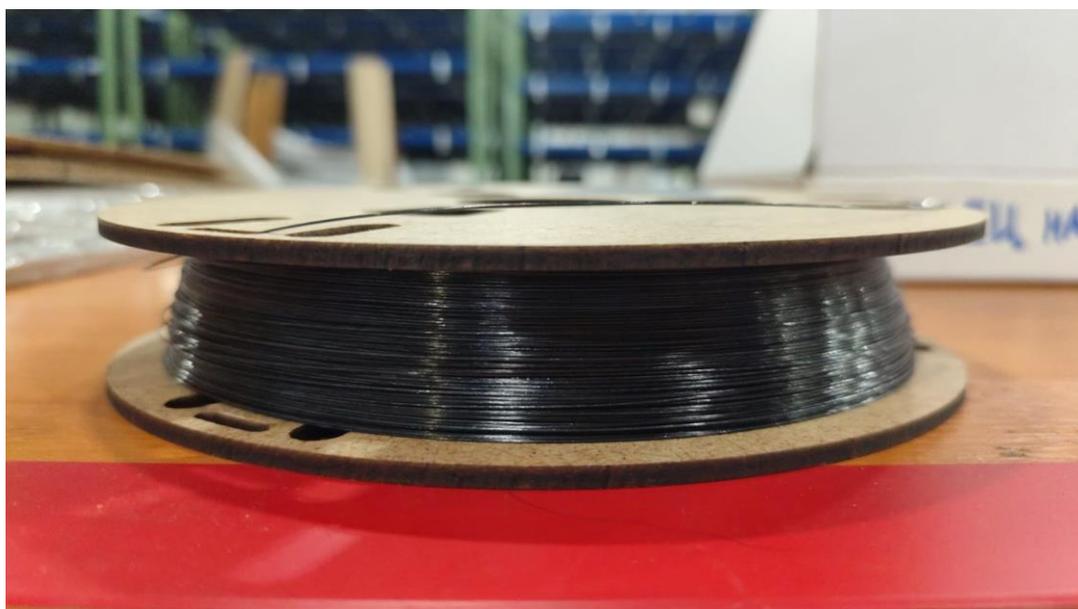


Рисунок 7.12 – Образец филамента на основе смеси С1090 после намотки на катушку.

7.3.3. Характеризация филаментов на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ, полученных по суспензионному методу

Полученный образец был нарезан на фрагменты длиной 1 м с шагом 10 м с получением 10 единичных проб, которые были подвергнуты исследованиям микроструктуры и основных характеристик, требования к значениям которых приведены в п. 7.1.

Световая микроскопия поперечного среза образца на 10 случайно отобранных от полученных проб фрагментах показала сплошную структуру с высокой степенью округлости, пример которой приведен на рисунке 7.13.

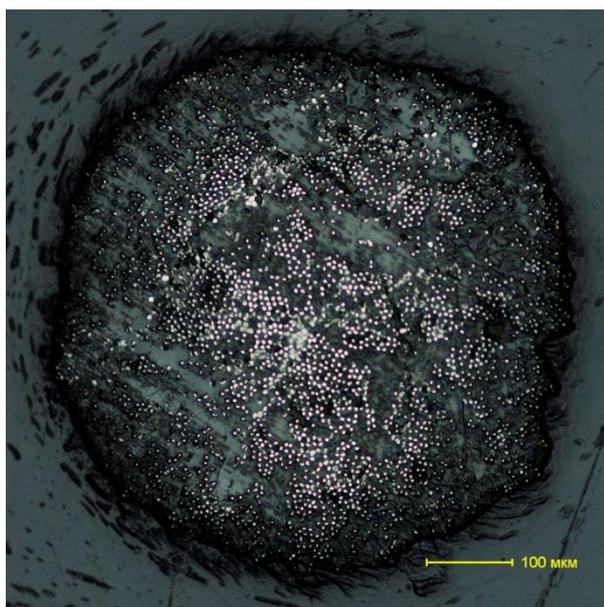


Рисунок 7.13 – Микрофотография поперечного среза филамента на основе смеси С1090, полученного по суспензионному методу, 10-кратное увеличение

Для каждого снимка был определён диаметр по наибольшей и наименьшей полуосям как их среднее значение, а также округлость как отношение меньшего значения к большему. Помимо этого, гравиметрически были определены массовые доли компонентов, гидростатическим взвешиванием – плотность и содержание пустот. Для определения объёмных долей и пористости было использовано значение плотности беспористого образца смеси С1090, полученного смешением в расплаве, определенное в главе 3. Результаты испытаний приведены в таблице 7.13.

Таблица 7.13 – сопоставление характеристик образца, полученного по суспензионному методу, с требованиями к филаментам (из источника [213]).

Состав матрицы	С1090	Требования к филаментам	Соответствие
Состояние матрицы при внесении	Суспензия	н/п	-
Диаметр фильеры, мм	0,6	н/п	-
Объемная плотность, г/см ³	1,54 ± 0,03	н/п	-
Содержание связующего, % _{масс.}	53,4 ± 2,6	н/п	-
Содержание волокон, % _{об.}	43,5 ± 2,9	40 – 60	Да
Содержание пустот, % _{об.}	5,3 ± 0,9	≤ 10	Да
Диаметр, мм	0,58 ± 0,01	0,60 ± 0,05	Да
Округлость	0,94 ± 0,03	≥ 0,90	Да
Предел прочности при растяжении, ГПа	1,47±0,08 (3,90±0,21)	н/п	-
Модуль упругости при растяжении, ГПа	109±3 (250±7)	н/п	-

* В скобках указано значение, приведенное на сечение волокна

Исходя из данных таблицы, полученный образец филамента на основе смеси С1090 полностью соответствует требованиям, предъявляемым к термопластичным филаментам, непрерывно армированным углеродным волокном.

Дополнительно методом СЭМ были исследованы характер внешней поверхности образца филамента и поверхности излома, полученные снимки приведены на рисунке 7.14.

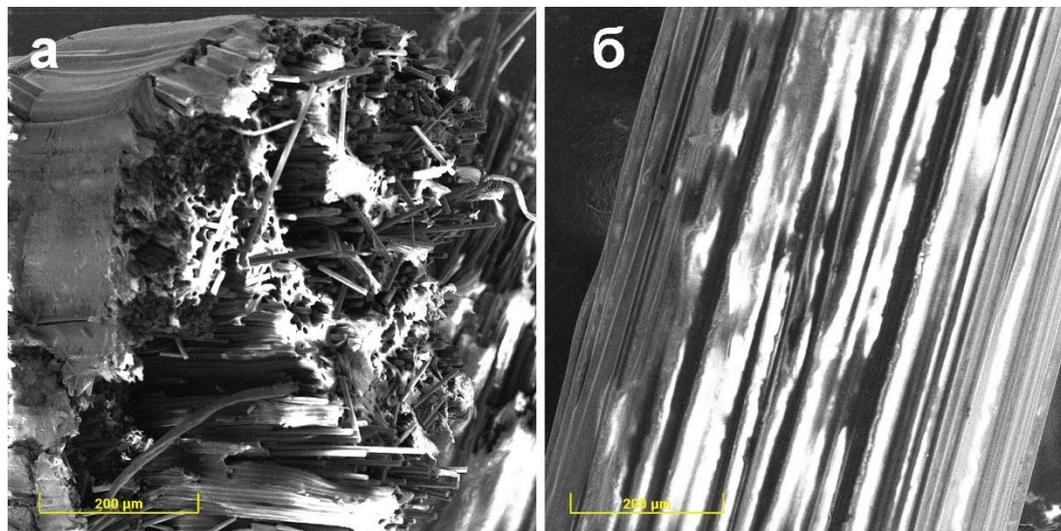


Рисунок 7.14 – СЭМ-микрофотографии образца филамента на основе смеси С1090, полученного по суспензионному методу: (а) поверхность излома, (б) внешняя поверхность

Как видно из снимков, внешняя поверхность является шероховатой, с выраженным фибриллярным характером, который является следствием усадки полимерной смеси при охлаждении из состояния расплава. Поверхность излома обладает следами вытягивания единичных волокон из матрицы, но не обладает видимыми следами обширного отслоения матрицы от волокон, наблюдаемого для филаментов, полученных из раствора, что является следствием отсутствия процессов молекулярно-массовой сегрегации в материалах, полученных по суспензионному процессу.

7.4. Итоги по главе 7

– Показано, что предложенный в главе 4 метод оценки объемного содержания волокна в филаментах, получаемых по растворному процессу, позволяет предсказывать экспериментальное значение этой величины с точностью до 3 % при условии отсутствия явных дефектов на поверхности филамента (оборванные армирующие волокна, капли связующего).

– Подтверждено, что растворный метод позволяет получать высокопрочные филаменты с однофазной матрицей, обладающие объемным содержанием связующего не выше 45 % и прочностью не выше 2,6 ГПа. Как следствие значительной усадки раствора в ходе сушки, такие филаменты не обладали округлой формой поперечного сечения и равномерным распределением волокон по его площади, и не отвечали требованиям, предъявляемым к таким филаментам.

– Впервые получены филаменты с матрицей на основе смеси ПЭСФ-ПЭИ под обозначением С1090 (90 % ПЭИ). Полученные по растворному процессу материалы характеризовались минимальными различиями в объемном содержании полимерной матрицы порядка 40 % вне зависимости от условий получения, что расходилось с предложенной моделью. Также, филаменты обладали недостаточно округлым сечением формы, значительно отличающейся от округлой, из-за чего не отвечали требованиям, предъявляемым к таким филаментам. При этом, для филаментов на основе смеси С1090 определены прочность и модуль упругости при растяжении на уровне 2,27 ГПа и 153 ГПа соответственно.

– Для филаментов на основе смеси С1090, полученных по суспензионному методу, отмечено значительно возросшее по сравнению с аналогами, полученными по растворному методу, объемное содержание связующего в 51 % и высокая округлость. Это единственный полученный в работе тип филаментов, отвечающий всем требованиям, предъявляемым к непрерывно армированным филаментам для 3D-печати изделий из ТПКМ. Для таких филаментов определены прочность и модуль упругости на уровне 1,47 ГПа и 109 ГПа соответственно. Это соответствует снижению уровня свойств относительно растворных аналогов на 30–35 % и

сопряжено с разницей в объёмном содержании фаз, при приведении значений упруго-прочностных характеристик на сечение волокна разница в характеристиках составляет менее 3 %.

– Экспериментально подтверждено, что для суспензионного метода пропитки волоконных жгутов номинала 3К при соблюдении условия времени пребывания жгута в суспензии менее 9 с соблюдается зависимость, приближенная к описанной теорией Водермайера с учетом предложенных в главе 5 параметров. При этом поведение жгутов такого номинала значительно отличается от ранее наблюдавшегося для более толстых жгутов номинала 12К за счёт значительно большей удельной способности к впитыванию полимера из суспензии.

ВЫВОДЫ К РАБОТЕ

1. При осаждении из растворов, смеси ПЭСФ-ПЭИ с массовым содержанием ПЭИ менее 10 % и свыше 90 % гетерофазны и обладают дисперсной микроструктурой со средним размером включений не более 10 мкм. Влияние доли ПЭИ на ряд характеристик смесей, включая плотность и показатель текучести расплава, имеет характер, близкий к линейному.

2. Обнаружено, что в смесях ПЭСФ-ПЭИ с массовым содержанием ПЭИ 10 % и 90 % регистрируется один переход стеклования, а при стандартных для ПЭСФ и ПЭИ температурах переработки системы однофазны, что подтверждено предложенным методом определения точки помутнения.

3. Предложен метод прогнозирования объемного содержания волокна в филаментах, полученных по растворному процессу, расхождение прогнозируемых значений с экспериментальными составило не более 5 %.

4. Получение термопластичных препрегов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ пропиткой углеродных волокон водными суспензиями смесей порошков полимеров осуществимо, в том числе, при использовании порошков со средним размером частиц 80–120 мкм. Полученные таким образом препреги уступают аналогам, полученным по растворному методу, но не имеют проблем, связанных с остаточным содержанием растворителя.

5. Модель Водермайера применена для пропитки волоконных жгутов водными дисперсиями крупнодисперсных порошков полимеров, к модели предложены параметры, учитывающие реальный гранулометрический состав порошков. Модель с предложенными параметрами позволила предсказать верхний предел объемного содержания волокна в препрегах, исходная модель – нижний.

6. Впервые получены массивные образцы углепластиков на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ, уровень измеренных упруго-прочностных характеристик соответствует требованиям к конструкционным ТПКМ. Полученные углепластики обладают более чем на 20 % повышенной адгезионной прочностью по сравнению с образцами на основе чистого ПЭСФ, что подтверждено результатами испытаний образцов на определение адгезионной прочности при межфазном и межслойном сдвиге.

7. Углепластики на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ получены в форме филаментов для 3D-печати. Установлено, что полученные по суспензионному процессу образцы филаментов не уступают по упруго-прочностным характеристикам образцам, полученным по растворному процессу, но имеют более равномерное распределение армирующего наполнителя по площади поперечного сечения и более округлую форму сечения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТПКМ	– термопластичный полимерный композиционный материал
УВ	– углеродное волокно
3D	– трехмерная (3-dimensional)
ПЭЭК	– полиэфирэфиркетон
ПЭСФ	– полиэфирсульфон
ПЭИ	– полиэфиримид
ПКМ	– полимерный композиционный материал
ПФС	– полифениленсульфид
HDT	– температура размягчения под нагрузкой (heat deflection temperature)
АРС	– полиариленовый композит (aromatic polymer composite)
ICI	– Imperial Chemical Industries
ЛМРАЕК	– легкоплавкий полиарилэфиркетон (low-melting polyaryletherketone)
ПЭКК	– полиэфиркетонкетон
НМП	– 1-метил-2-пирролидон
НТД	– нормативно-техническая документация
ТУ	– технические условия
РФ	– Российская Федерация
ПГЭ	– полигидроксиэфир
ММ	– молекулярная масса
G_{IC}	– критическая скорость высвобождения энергии при испытании трещиностойкости по моде 1
$\Delta G_{см}$	– энергия Гиббса смешения
$\Delta H_{см}$	– изменение энтальпии системы при смешении
T	– абсолютная температура
$\Delta S_{см}$	– изменение энтропии системы при смешении
δ	– общий параметр растворимости
δ_d	– параметр дисперсного взаимодействия
δ_p	– параметр полярного взаимодействия
δ_a	– параметр водородного взаимодействия
M_w	– молекулярная масса мономера
X	– массовая доля компонента

ПФЭ	– полифениленэфир
АБС	– акрилонитрил-бутадиен-стирол
ПК	– поликарбонат
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
l	– расстояние между волокнами
r_f	– радиус элементарного волокна
r_p	– радиус частицы полимера
$r_{p,contact}$	– контактный радиус
L_{\parallel}	– расстояние между частицами полимера вдоль направления волокон
V_{free}	– свободный объем ячейки
Φ_{FVC}	– объемная доля полимера в элементарной ячейке
V_{betw}	– объем пространства между волокнами
V_p	– объем сферической частицы полимера
l_c	– «консолидированное» расстояние между волокнами
$\Phi_{FVC,c}$	– объемная доля волокон в ячейке после консолидации
$l_{FVC,c}$	– расстояние между волокнами после консолидации
$L_{F\parallel}$	– путь потока расплава между центрами частиц в ходе консолидации
c_{opt}	– оптимальная концентрация порошка полимера в суспензии
ATL	– автоматизированная выкладка лент (automated tape laying)
AFP	– автоматизированная выкладка волокон (automated fiber placement)
КНР	– Китайская Народная Республика
ЭП	– эпоксидная смола
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
СДС	– додецилсульфат натрия
ДОСС	– диоктилсульфосукцинат натрия
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
ТХ100	– трет-октилфениловый эфир ПЭГ-10
США	– Соединённые Штаты Америки
С100	– стеариловый эфир ПЭГ-100
ПС-1	– смесь модифицированных полидиметилсилоксанов
ПААС	– полиакрилат натрия
ГОСТ	– государственный стандарт

ρ_p	– плотность полимера
ПТР	– показатель текучести расплава
m	– масса пробы
t	– время истечения пробы
F_d	– нагрузка отслоения
F_{max}	– максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца
F_b	– сила трения
l_e	– фактическая глубина погружения волокна в полимер
τ_f	– усилие межфазного трения
τ_{app}	– кажущаяся адгезионная (межфазная) прочность материала при сдвиговой нагрузке
τ_d	– локальная адгезионная (межфазная) прочность материала при сдвиговой нагрузке
G_c	– критическая скорость высвобождения адгезионной (межфазной) энергии
β	– параметр отставания сдвига
d_f	– диаметр элементарного волокна
τ_T	– температурное напряжение
E_A	– осевой модуль упругости волокна
E_m	– модуль упругости матрицы
V_f	– объемная доля волокна
V_m	– объемная доля матрицы
G_A	– модуль продольного сдвига волокна
G_m	– модуль сдвига матрицы
α_A	– осевой коэффициент теплового расширения (КТР) волокна
α_m	– поперечный КТР матрицы
ΔT	– разница между температурой испытания и эталонной температурой при отсутствии напряжений
T_t	– линейная плотность пробы
L	– длина испытуемой пробы
ρ	– плотность образца
$\rho_{среды}$	– плотность рабочей жидкости
m_0	– масса пробы на воздухе
m_1	– масса пробы в жидкости

T_f	– линейная плотность комплексной нити
ρ_f	– объёмная плотность волокна
C	– количество элементарных волокон в нити (номинал жгута)
σ_T^B	– предел прочности при растяжении
b	– ширина образца
h	– толщина образца
E_T	– модуль упругости при растяжении
$\Delta\sigma_T$	– произвольно выбранное приращение растягивающего напряжения на упругом участке нагружения
$\Delta\varepsilon_T$	– приращение растягивающей деформации, соответствующее приращению напряжения $\Delta\sigma$
k	– поправочный коэффициент
V_n	– целевая объёмная доля армирующего наполнителя
σ_f	– предел прочности волокна при растяжении
ΔF	– изменение силы, соответствующее изменению длины между пределами деформации в 0,1 % и 0,6 %
L_0	– базовая длина экстензометра
ΔL	– изменение длины, соответствующее изменению силы для получения пределов деформации, установленных при испытании
σ_F^B	– предел прочности при изгибе
L_F	– пролёт между опорами
E_F^B	– модуль упругости при изгибе
m_ε	– тангенс угла наклона касательной к первоначальному линейному участку диаграммы деформирования образца к оси деформаций
σ_S^B	– предел прочности при межслойном сдвиге
T_g	– температура стеклования
q	– поправочный коэффициент
$\dot{\eta}$	– эффективная вязкость расплава
C9010	– смесь с 10 % ПЭИ по массе
C8020	– смесь с 20 % ПЭИ по массе
C7030	– смесь с 30 % ПЭИ по массе
C6040	– смесь с 40 % ПЭИ по массе
C5050	– смесь с 50 % ПЭИ по массе

C4060	– смесь с 60 % ПЭИ по массе
C3070	– смесь с 70 % ПЭИ по массе
C2080	– смесь с 80 % ПЭИ по массе
C1090	– смесь с 90 % ПЭИ по массе
G	– нагрузка на поршень
ρ_{melt}	– плотность расплава
m_p	– масса поршня
g	– ускорение свободного падения
ПСФ	– полисульфон
S_f	– площадь поперечного сечения волоконной нити
S_s	– площадь поперечного сечения отверстия фильеры
V_m^{p-p}	– объёмная доля полимера в растворе
X_f	– массовая доля волокна
T_{pr}	– линейная плотность филамента или препрега
X_m	– массовая доля полимера
V_v	– объёмная доля пор
ρ_{pr}	– объёмная плотность препрега или филамента
ρ_m	– объёмная плотность полимерной матрицы
V'_f	– исправленная объёмная доля волокон в филаменте
V'_m	– исправленная объёмная доля полимерной матрицы в филаменте
x_i	– объёмная доля частиц с диаметром i мкм в порошке
$V_{p,i}$	– объём частицы диаметром i
$V_{free,i}$	– свободный объём гексагональной элементарной ячейки, образуемой внедрением частицы диаметром i между тремя углеродными волокнами
J_m	– поток вносимого в пропиточную ванну полимера
$v_{линии}$	– скорость протяжки волокна

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Углеродные волокна: Пер. с япон. / Под ред. С.Симамуры – М.: Мир, 1987. – 304 с.
2. Кербер М. Л. и др. Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технология: учебное пособие. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Xanthos M. (ed.). Functional fillers for plastics. – John Wiley & Sons, 2010.
4. Михайлин Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.
5. Mignanelli C. et al. Life cycle assessment of pressure vessels realized with thermoplastic and thermosetting matrix composites // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2024. – Т. 135. – №. 9. – С. 4491-4509.
6. Yousefpour A., Ghasemi Nejhada M. N. Design, analysis, manufacture, and test of APC-2/AS4 thermoplastic composite pressure vessels for deep water marine applications // Journal of composite materials. – 2004. – Т. 38. – №. 19. – С. 1701-1732.
7. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 664 с.
8. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. – М.: Варшавский, 2007. – 500 с.
9. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 822 с.
10. Fink J. K. Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers. – William Andrew, 2017.
11. Lengsfeld H., Mainka H., Altstädt V. Carbon fibers: production, applications, processing. Carbon fibers. – Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020.
12. Dorigato A. Recycling of thermosetting composites for wind blade application // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2021. – Т. 4. – №. 2. – С. 116–132.
13. Summerscales J., Singh M. M., Wittamore K. Disposal of composite boats and other marine composites // Marine applications of advanced fibre-reinforced composites. – Woodhead Publishing, 2016. – С. 185-213.
14. Zhao Q. et al. Green and mild approach for carbon fibers recycling from honeycomb sandwich thermoset composite wastes // Polymer Composites. – 2025. – Т. 46. – №. 7. – С. 6208–6220.
15. Кулик В. И., Нилов А. С. Технология композитов на основе термопластичных связующих: Учебное пособие. – СПб.: Балтийский государственный технический университет «Военмех», 2020. – 57 с.
16. Krueger R., Bergan A. Advances in thermoplastic composites over three decades—a literature review. – 2024.

17. Brooks R. Forming technology for thermoplastic composites // *Composites Forming Technologies* – Woodhead Publishing, 2007. – С. 256-276.
18. Cattanach J. B., Cogswell F. N. Processing with aromatic polymer composites // *Developments in Reinforced Plastics – 5: Processing and Fabrication*. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. – С. 1-38.
19. Köhler T. et al. An overview of impregnation methods for carbon fibre reinforced thermoplastics // *Key Engineering Materials*. – 2017. – Т. 742. – С. 473-481.
20. Morgan P. Carbon fibers and their composites. – CRC press, 2005. – 1153 с.
21. UniDirectional Tape: Teijin Carbon. – URL: <https://www.tejincarbon.com/products/thermoplastics/unidirectional-tapes/> (дата обращения: 07.06.2024).
22. Cogswell F. N. Thermoplastic aromatic polymer composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials. – Elsevier, 2013. – 277 с.
23. TAFNEX™ CF-PP Woven Sheets: Customizable Carbon Fiber for Performance. – URL: <https://tafnex.com/pages/woven-sheet> (дата обращения: 31.01.2026).
24. Neolaminat®: Unschlagbare thermoplastische Leichtbaulösungen. – URL: <https://www.huesker.de/neolaminat/> (дата обращения: 31.01.2026).
25. Trajkovska Petkoska A. et al. Towpreg—an advanced composite material with a potential for pressurized hydrogen storage vessels // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Т. 8. – №. 9. – С. 374.
26. Garcia-Gonzalez D. et al. Mechanical impact behavior of polyether–ether–ketone (PEEK) // *Composite Structures*. – 2015. – Т. 124. – С. 88-99.
27. Dickson A. N. et al. Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing // *Additive Manufacturing*. – 2017. – Т. 16. – С. 146-152.
28. Azarov A. V. et al. Composite 3D printing for the small size unmanned aerial vehicle structure // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Т. 169. – С. 157-163.
29. Adumitroaie A. et al. Novel continuous fiber bi-matrix composite 3-D printing technology // *Materials*. – 2019. – Т. 12. – №. 18. – С. 3011.
30. Hu Q. et al. Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament // *Journal of materials science*. – 2018. – Т. 53. – №. 3. – С. 1887-1898.
31. Tekinalp H. L. et al. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Т. 105. – С. 144-150.

32. Vaneker T. H. J. Material extrusion of continuous fiber reinforced plastics using commingled yarn // *Procedia CIRP*. – 2017. – Т. 66. – С. 317–322.
33. Gibson I., Rosen D., Stucker B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing. – New York, NY: Springer New York, 2015. – 498 с.
34. O'Connor H. J., Dowling D. P. Low-pressure additive manufacturing of continuous fiber-reinforced polymer composites // *Polymer Composites*. – 2019. – Т. 40. – №. 11. – С. 4329–4339.
35. Grieder S. et al. Consolidation of additive manufactured continuous carbon fiber reinforced polyamide 12 composites and the development of process-related numerical simulation methods // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – №. 16. – С. 3429.
36. Redwood B., Schffer F., Garret B. The 3D printing handbook: technologies, design and applications. – 3D Hubs, 2017. – 289 с.
37. Risteska S. Unidirectional carbon fiber reinforced thermoplastic tape in automated tape placement process // *Fiber-Reinforced Plastics*. – IntechOpen, 2021.
38. Gilbert M. (ed.) *Brydson's plastics materials*. – Boston, MA: Elsevier, 2016.
39. Фрейзер А. Г. *Высокотермостойкие полимеры*. – М.: Химия, 1971. – 296 с.
40. Михайлин Ю. А. *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы*. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
41. Secretariat E. *Structural materials handbook-Part 1: Overview and material properties and applications (ECSS-E-HB-32-20 Part 1A)*. – Technical Report, Requirements and Standards Division, European Space Agency, 2011.
42. Pantelakis S., Tserpes K. (ed.). *Revolutionizing aircraft materials and processes*. – Cham, Switzerland: Springer, 2020.
43. Петрова Г. Н., Бейдер Э. Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // *Российский химический журнал*. – 2010. – Т. 54. – № 1. – С. 30–40.
44. Бейдер Э. Я., Петрова Г. Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. – 2015. – № 11. – С. 38–47.
45. Polyetheretherketone Imports // *Zauba*. – URL: <https://www.zauba.com/import-polyetheretherketone-hs-code.html> (дата обращения: 31.01.2026).
46. Polyethersulfone Ultrason E Imports // *Zauba*. – URL: <https://www.zauba.com/import-pes-ultrason-e-hs-code.html> (дата обращения: 26.10.2024).
47. Ultem 1000 Resin Imports // *Zauba*. – URL: <https://www.zauba.com/import-ultem-1000-resin-hs-code.html> (дата обращения: 31.01.2026).
48. Fortron Resin Imports // *Zauba*. – URL: <https://www.zauba.com/import-fortron-resin-hs-code.html> (дата обращения: 31.01.2026).

49. Parker D. et al. *Polymers, High-Temperature* // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* – Wiley-VCH Verlag, 2012.
50. Mehmet-Alkan A. A., Hay J. N. The crystallinity of poly (ether ether ketone) // *Polymer*. – 1992. – Т. 33. – №. 16. – С. 3527–3530.
51. Гуреньков В. М. и др. Молекулярно-массовые характеристики полиэфирэфиркетона (ПЭЭК): анализ условий определения // *Пластические массы*. – 2022. – Т. 1. – №. 11-12. – С. 3-6.
52. Tavlet M., Van der Burgt H. Radiation resistance and other safety aspects of high-performance plastics by ERTA. – CERN, 1994. – №. CERN-TIS-94-13.
53. Searle O. B., Pfeiffer R. H. Victrex® poly (ethersulfone)(PES) and Victrex® poly (etheretherketone)(PEEK) // *Polymer Engineering & Science*. – 1985. – Т. 25. – №. 8. – С. 474–476.
54. Патент № 2673242 Российская Федерация. Способ получения полиэфирэфиркетона: № 2018123326: заявл. 27.06.2018: опубл. 23.11.2018 / В. М. Гуреньков, В. П. Чеботарев, Т. Н. Прудскова, Т. И. Андреева.
55. Патент № 2744894 Российская Федерация. Способ получения порошкообразных ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов: № 2020111266: заявл. 18.03.2020: опубл. 16.03.2021 / А. А. Беев, С. Ю. Хаширова, Д. А. Беева.
56. Sheppard C. H., House E. E. Evaluation of Newly Developed Reinforced Thermoplastic Composites. – Naval Air Systems Command, 1982. – №. D180263711.
57. Belbin G. R. et al. Carbon fibre reinforced polyetheretherketone: a thermoplastic composite for aerospace applications // *SAMPE Conference, Stresa*. – 1982.
58. Patent № 2116990 United Kingdom. Production of aromatic polyketones: № 08305042: reg. 23.02.1983: publ. 06.11.1985 / H. M. Colquhoun, D. F. Lewis.
59. Patent № 0001879 European Union. Thermoplastic aromatic polyetherketones, a method for their preparation and their application as electrical insulants: № 78300314: reg. 22.08.1978: publ. 24.03.1982 / J. B. Rose, P. A. Staniland.
60. Curtiss D. B. Fluid Effects: Thermoset and Thermoplastic Matrix Composites // *The Utilization of Advanced Composites in Military Aircraft*. – AGARD, 1992. – № AGARD-R-785.
61. APC-2 (PEEK)/AS4: Technical Data Sheet // Syensqo. – URL: <https://www.syensqo.com/en/product/apc-2-peekas4> (дата обращения: 15.08.2025).
62. Aerospace Thermoplastic Composite Qualifications // Syensqo. – URL: <https://www.syensqo.com/en/chemical-categories/our-composite-materials-solutions/thermoplastic-composites/aerospace-tpc> (дата обращения: 07.11.2025).
63. Black S. Thermoplastic composites technology: A view from Europe // *Composites World*. – 2015. – Т. 53. – №. 2. – С. 34-39.

64. Fisher M., Hampe H. Interview with Hinrich Hampe, Toho Tenax // Reinforced Plastics. – 2017. – Т. 61. – № 6. – С. 330-331.
65. Tapes // Evonik Industries. – URL: <https://composites.evonik.com/en/products-services/Tapes> (дата обращения: 21.10.2024).
66. Kaerger J. C., Vodermayr A. M. The new fibre reinforced thermoplastic composite SUPreM™ product range, processing and applications // FRC 2000–Composites for the Millennium – Woodhead Publishing, 2000. – С. 575-580.
67. Stepashkin A. A. et al. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: Structure and thermal properties // Composites Science and Technology. – 2018. – Т. 164. – С. 319-326.
68. Kobylkno I. et al. Effect of introduction of fullerene soot on mechanical properties of unidirectional thermoplastic tape // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 245. – С. 04011.
69. Storozhuk I. P. et al. New superstructural thermoplastics and carbon composite materials based on them // E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 413. – С. 02032.
70. Калиш П. Э. и др. Автоматизированное проектирование оснастки для производства ленточных препрегов на основе термопластичных полимеров // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2022. – № 12. – С. 585–589.
71. Дворянцев Д. Д. и др. Получение препрега методом пропитки водной суспензией термопластичного полимера // Вопросы Материаловедения. – 2025. – № 1. – С. 100–110.
72. Иванов М. С., Сагомонова В. А., Морозова В. С. Отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона // Труды ВИАМ. – 2022. – №. 12 (118). – С. 49–62.
73. Научно-исследовательский центр UMATEX разработал композитный термопластичный материал // Росатом композитные технологии. – URL: <https://rosatom-composites.ru/news/nauchno-issledovatel'skiy-tsentr-umatex-razrabotal-kompozitnyy-termoplastichnyy-material/> (дата обращения: 24.08.2025).
74. Man M. Victrex AE™250 LM PAEK with Hexcel AS4 12k Unitape 34% RC Qualification Material Property Data Report. – Wichita, KS: Wichita State University, 2022. – № CAM-RP-2021-025.
75. Цыриторов Ц. Б. и др. Особенности получения высокопрочных полимеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11. – С. 137–139.
76. Курданова Ж. И. и др. Исследование синтеза и свойств сополисульфонов с кардовыми фрагментами // Пластические массы. – 2017. – №. 7–8. – С. 23–26.
77. Сторожук И. П. и др. Химически модифицированные полисульфоны и их свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – №. 6. – С. 24–33.

78. Belbin G. R., Staniland P. A. Advanced thermoplastics and their composites // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1987. – T. 322. – №. 1567. – C. 451–464.

79. Patent № 0102159 European Union. Method of producing fibre-reinforced composition: № 83304022: reg. 11.07.1983: publ. 07.03.1984 / F. N. Cogswell, P. A. Staniland.

80. Patent № 4549920 United States. Method for impregnating filaments with thermoplastic: № 06341187: reg. 20.01.1982: publ. 29.10.1985 / F. N. Cogswell, D. J. Hezzell.

81. Patent № 4433083 United States. Compositions of melt-processable polymers having improved processability: № 06386683: reg. 09.06.1982: publ. 21.02.1984 / F. N. Cogswell, B. P. Griffin, J. B. Rose.

82. Goodman K. E., Loos A. C. Thermoplastic prepreg manufacture // Journal of Thermoplastic composite materials. – 1990. – T. 3. – №. 1. – C. 34–40.

83. Goodman K. E. Thermoplastic Prepreg Manufactured by Solution Impregnation // Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia. – 1990.

84. Wu G. M., Schultz J. M. Processing and properties of solution impregnated carbon fiber reinforced polyethersulfone composites // Polymer composites. – 2000. – T. 21. – №. 2. – C. 223–230.

85. Patent № 11518068 United States. Strands powdered by electrostatic method: № 16731927: reg. 31.12.2019: publ. 06.12.2022 / R. Pellet, G. Merle.

86. Curliss D. B., Carlin D. M. Effect of jet-fuel exposure on advanced aerospace composites. – Air Force Wright Research and Development Center, 1990.

87. Yumitori S., Wang D., Jones F. R. The role of sizing resins in carbon fibre-reinforced polyethersulfone (PES) // Composites. – 1994. – T. 25. – №. 7. – C. 698-705.

88. Chukov D. et al. Thermal treatment as an effective method of carbon/glass fibers surface modification for high-performance thermoplastic polymer matrix composites // Materials Today: Proceedings. – 2020. – T. 33. – C. 2027-2031.

89. Torokhov V. G. et al. Mechanical and thermophysical properties of carbon fiber-reinforced polyethersulfone // Polymers. – 2022. – T. 14. – №. 14. – C. 2956.

90. Torokhov V. G. et al. Influence of interfacial interaction and composition on fracture toughness and impact properties of carbon fiber-reinforced polyethersulfone // Polymers. – 2024. – T. 16. – №. 6. – C. 860.

91. DEFCODOOR (Development of a Ecological friendly final consolidation step using Thermoplastic Fibre Placement for a helicopter door) // CORDIS – EU research results. – URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/287103/reporting> (дата обращения: 16.06.2024).

92. Product Data Sheet – Toray Cetex® TC1130 PESU // Toray Advanced Composites – URL: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/F4hL/Toray-Cetex-TC1130> (дата обращения: 30.10.2024).
93. Углепластик марки ВКУ-44 // НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – URL: https://catalog.viam.ru/catalog/vku_44_/ugleplastik-marki-vku-44/ (дата обращения: 17.08.2025).
94. Wilkie C. A., Utracki L. A. Polymer blends handbook. – 2nd edition. – Dordrecht: Springer, 2014.
95. Patent № 5286812 United States. High performance blends of aromatic polyimides with aromatic polyethersulfones: № 07759823: reg. 12.09.1991: publ. 15.02.1994 / F. E. Karasz, W. J. MacKnight.
96. Utracki L. A. Commercial Polymer Blends – Springer Science & Business Media, 2013. – 669 с.
97. Светличный В. М., Кудрявцев В. В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов //Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2003. – Т. 45. – №. 6. – С. 984–1036.
98. Бородулин А. С. и др. Полиэфиримиды для создания теплостойких полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами //Вестник Белгородского государственного технологического университета им. ВГ Шухова. – 2019. – №. 11. – С. 94–100.
99. Шаглаева Н. С. и др. Синтез полиэфиримидов серии Ultem //Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13. – №. 3 (46). – С. 325–332.
100. Dai S. C., Ye L. Characteristics of CF/PEI tape winding process with on-line consolidation // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2002. – Т. 33. – №. 9. – С. 1227–1238.
101. Frassine R., Pavan A. Viscoelastic effects on the interlaminar fracture behaviour of thermoplastic matrix composites: I. Rate and temperature dependence in unidirectional PEI/carbon-fibre laminates // Composites Science and Technology. – 1995. – Т. 54. – №. 2. – С. 193-200.
102. Composite Data Sheets // Barrday Inc. – URL: <https://www.barrday.com/Composite-Data-Sheets.htm> (дата обращения: 29.08.2025).
103. Bai J.M., Leach D., Cease S., Pratte J. High performance thermoplastic polymers and composites // SAMPE Conference, Corina. – 2005. – С. 1391-1405.
104. Xycomp® DLF™ Composites // Greene Tweed. – URL: <https://www.gtweed.com/materials/xycomp/> (дата обращения: 19.01.2026).
105. Belliveau R., Landry B., LaPlante G. Comparative study of the mechanical properties of woven and unidirectional fibres in discontinuous long-fibre composites // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2023. – Т. 36. – № 6. – С. 2372-2389.

106. Tian D. et al. Effect of the energy director material on the structure and properties of ultrasonic welded lap joints of PEI plates with CF fabric/PEI prepreg // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Т. 8. – № 4. – С. 150.
107. Alexenko V. O. et al. Ultrasonic welding of lap joints of PEI plates with PEI/CF-fabric prepreps. // *Fracture & Structural Integrity*. – 2024. – № 68.
108. Tian D. et al. Effect of Prepreg Composition on the Structure and Shear Strength of PEI/CF Laminates Fabricated by Ultrasonic Additive Manufacturing // *Polymers*. – 2025. – Т. 17. – № 11. – С. 1468.
109. Браутман Л., Крок Р. Композиционные материалы. Т. 6. Поверхности раздела в полимерных композитах/пер. под ред. ГМ Гуняева. – М.: Мир, 1978. – 295 с.
110. Lubin G. Handbook of composites. – Springer Science & Business Media, 2013.
111. Hashemi S., Kinloch A. J., Williams J. G. Mechanics and mechanisms of delamination in a poly (ether sulphone)–fibre composite // *Composites Science and Technology*. – 1990. – Т. 37. – № 4. – С. 429-462.
112. Singh V. B., Walsh D. J. The miscibility of polyethersulfone with phenoxy resin // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 1986. – Vol. 25. – No. 1-2. – P. 65-87.
113. Reimers M. J., Barbari T. A. Gas sorption and diffusion in hydrogen-bonded polymers. II. Polyethersulfone/polyhydroxyether blends // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1994. – Т. 32. – №. 1. – P. 131-139.
114. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
115. Беева Д. А. и др. Полигидроксиэфир–модификатор полиэфиров // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2–14. – С. 3075–3078.
116. Берлин А. А. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
117. Patent № 10196515 United States. Glass-fiber-reinforced polycarbonate resin composition: № 14775786: reg. 17.03.2014: publ. 05.02.2019 / A. Hayashida.
118. Ozkan C. et al. Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites: Effects of different sizing materials // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – Т. 62. – С. 230-235.
119. Чурсова Л. В. и др. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. – СПб.: Профессия, 2020. – 576 с.
120. Nash N. H. et al. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites—A review // *Materials & Design*. – 2015. – Т. 85. – С. 582-597.

121. Schneider H. A. Conformational entropy contributions to the glass temperature of blends of miscible polymers // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. – 1997. – Т. 102. – № 2. – С. 229.
122. Hansen C.M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. – CRC press, 2007.
123. Zhu Y. et al. Molecular compatibility and hydrogen bonding mechanism of PES/PEI blends // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – №. 15. – С. 3046.
124. Patent № 4757120 United States. Polyimide/aromatic sulfone resin blends and prepegs coated therewith: № 06914772: reg. 03.10.1986: publ. 12.07.1988 / W. W. Bristowe, H. C. Kim.
125. Patent № 0486197 European Union. Resin bodies comprising a combination of thermoplastic and thermoset resin: № 91310167: reg. 04.11.1991: publ. 20.05.1992 / P. D. Mackenzie, V. Malhotra.
126. Van Velthem P. et al. Interdiffusion of Phenoxy and Polyethersulfone Thermoplastics in Composite Materials: Thermoplastics Solubility, Microstructure of Binary Blends and Swelling Behavior in Epoxy Resin // *The Sixth Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers*. – 2013.
127. Sun Z. et al. Enhancing the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with thermoplastic polysulfone // *Polymers*. – 2019. – Т. 11. – №. 3. – С. 461.
128. Huang P. et al. Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends // *Polymer*. – 1997. – Т. 38. – № 22. – С. 5565-5571.
129. Petrova T. V. et al. Structure and properties of epoxy polysulfone systems modified with an active diluent // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – №. 23. – С. 5320.
130. Qipeng G. et al. Tensile properties of blends of poly (ether sulphone) with a poly (ether imide) // *European polymer journal*. – 1992. – Т. 28. – №. 9. – С. 1045–1047.
131. Мирошников Ю. П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров // *Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова*. – М.: 2011. – Т. 6. – № 5. – С. 53–64.
132. Patent № 1983003417 World Intellectual Property Organization. Polyetherimide-polysulfone blends: № 1983000443: reg. 29.03.1983: publ. 13.10.1983 / D. M. White, H. F. Giles Jr., R. O. Matthews.
133. DeMeuse M. T. (ed.) High temperature polymer blends. – Woodhead Publishing in Materials, 2014. – 219 с.
134. Lau W. W. Y., Guiver M. D., Matsuura T. Phase separation in polysulfone/solvent/water and polyethersulfone/solvent/water systems // *Journal of membrane science*. – 1991. – Т. 59. – №. 2. – С. 219–227.

135. Patent № 0579047 European Union. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Halbzeug aus mittel- bis hochviskosen Thermoplasten: № 93110511: reg. 01.07.1993: publ. 27.05.1998 / H. Heckel, D. D. Skaletz, B. Wagner, J. Heydweiller.

136. Patent № 20150298400 United States. Thermoplastic Prepreg Containing Continuous and Long Fibers: № 14755943: reg. 30.06.2015: publ. 22.10.2015 / J. J. Maliszewski, A. H. Johnson, T. L. Tibor.

137. Patent № 9957378 United States. Methods and systems for making reinforced thermoplastic composites, and the products: № 15610861: reg. 01.06.2017: publ. 01.05.2018 / K. F. Gleich, J. Asrar, T. E. Burghardt, R. Tadepalli.

138. Li M. X. et al. Carbon Fiber-Reinforced Polyamide 6 Composites Formed by In Situ Polymerization—Experimental and Numerical Analysis of the Influence of Polymerization Temperature // Coatings. – 2022. – T. 12. – №. 7. – C. 947.

139. Fereidouni M., Hoa S.V. In-situ consolidation of thermoplastic composites by automated fiber placement: Characterization of defects // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2025. – T. 38. – № 2. – C. 471-511.

140. Patent № EP2861410A1 European Union. Method for manufacturing an element of composite material comprising a non- crimp fabric and polyetherimide (PEI) and an element of composite material obtained therewith: № 13739830.1: reg. 17.06.2013: publ. 22.04.2015 / R. G. Lenferink, R. D. Leeuw.

141. Pangelinan A. B., McCullough R. L., Kelley M. J. Analytic model for surface-induced molecular weight segregation in thermoplastic composites // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1994. – T. 32. – №. 14. – C. 2383-2394.

142. Patent № 10864657 United States. Fiber-reinforced composite: № 15556828: reg. 10.03.2016: publ. 15.12.2020 / G. de Weerd, R. Prins.

143. Patent № 10926488 United States. Composite material, method for manufacturing composite material, and method for manufacturing molded article: № 15563922: reg. 01.04.2016: publ. 23.02.2021 / A. Ohtani, A. Nakai, M. Kaji, M. Takagi, N. Matsumoto.

144. Tenney D. R. et al. Structural Framework for flight: NASA's role in development of advanced composite materials for aircraft and space structures // NASA Contractor Report – Hampton, VA: 2019. – T. 1. – № NASA/CR-2019-220267.

145. Патент № 2804894 European Union. Prepreg for manufacturing composite materials: № 13700403.2: reg. 17.01.2013: publ. 10.05.2017 / B. E. Creaser, P. J. Spencer.

146. Патент № 2703213 Российская Федерация. Стренги, покрытые порошком электростатическим способом: № 2017113762: заявл. 26.10.2015: опубл. 25.11.2019 / Р. Пелле, Г. Мерль.

147. Патент № 2747940 Российская Федерация. Способ обработки волокон, установка для обработки волокон и полученная таким образом лента, образованная из обработанных волокон: № 2019104616: заявл. 10.07.2017: опубл. 17.05.2021 / М. Т. Мартинес.

148. Patent № 10974418 United States. Method of producing a fibrous material pre-impregnated with thermoplastic polymer in a fluid bed: № 15118188: reg. 11.02.2015: publ. 13.04.2021 / P. Gaillard, G. Hochstetter, T. Savart.

149. Patent № 6372294 United States. Manufacture of unidirectional fiber reinforced thermoplastics: № 09252844: reg. 19.02.1999: publ. 16.04.2002 / A.M. Vodermayr, J. Kärger, S. Kaufmann, H. Erlach.

150. Patent № 4121915 Germany. Herstellung von verbundwerkstoffen aus polymerpulverdispersionen: № 4121915: reg. 03.07.1991: publ. 07.01.1993 / G. Hinrichsen, A. Vodermayr, K.-H. Reichert, L. Kuhnert, W. Lindner, G. Goldmann.

151. Patent № 5888580 United States. Production of composites from polymer powder dispersions: № 08956930: reg. 23.10.1997: publ. 30.03.1999 / G. Hinrichsen, A. Vodermayr, K.-H. Reichert, L. Kuhnert, W. Lindner, G. Goldmann.

152. Vodermayr A.M., Kaerger J.C., Hinrichsen G. Manufacture of high-performance fibre-reinforced thermoplastics by aqueous powder impregnation // Composites Manufacturing. – 1993. – Т. 4. – №. 3. – С. 123-132.

153. Iyer S.R., Drzal L.T. Manufacture of powder-impregnated thermoplastic composites // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 1990. – Т. 3. – № 4. – С. 325-355.

154. Lewin M. Handbook of fiber chemistry. – CRC press, 2006.

155. Patent № 1086795 European Union. Verbundwerkstoff mit in einer Thermoplastmatrix eingebetteten Fasern: № 00810755: reg. 24.08.2000: publ. 28.03.2001 / A. M. Vodermayr.

156. Thermoplastic Carbon Fiber Prepreg // Mitsubishi Chemical Carbon Fiber & Carbon Fiber Reinforced Plastics Special Site. – URL: <https://www.m-chemical.co.jp/carbon-fiber/en/product/ultra/> (дата обращения: 10.04.2023).

157. Бейдер Э. Я. и др. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. – 2013. – №. 11.

158. Manson J.-A. E., Seferis J. C. Autoclave Processing of PEEK/Carbon Fiber Composites // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 1989. – Т. 2. – № 1. – С. 34-49.

159. Zhang D. et al. Out of autoclave consolidation of voids in continuous fiber reinforced thermoplastic composites // SAMPE Conference. – 2013. – С. 16.

160. Тимошков П. Н. и др. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор) Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // Авиационные материалы и технологии. – 2021. – № 2 (63). – С. 51–61.

161. Carosella S. et al. A short review on recent advances in automated fiber placement and filament winding technologies // *Composites Part B: Engineering*. – 2024. – Т. 287. – С. 111843.
162. Siegl M. et al. Winding process of fibre-reinforced thermoplastic tubes with integrated tape production through in-situ roving impregnation and infrared consolidation // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2024. – Т. 135. – № 5. – С. 2847-2870.
163. ГОСТ Р ИСО 10618–2012 Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении. – М.: Стандартинформ, 2012.
164. ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Стандартиздат, 1994.
165. ГОСТ Р 55135–2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2012.
166. DIN SPEC 19289:2022-08 Faserverbundwerkstoffe. Messung der Grenzflächen-Scherfestigkeit mittels mikromechanischem Einzelfaser-Auszugsversuch. – DIN Media GmbH, 2022.
167. Zhandarov S., Mäder E. Determining the interfacial toughness from force–displacement curves in the pull-out and microbond tests using the alternative method // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2016. – Т. 65. – С. 11-18.
168. Zhandarov S., Mäder E. Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part I: matrix droplet in the shape of a spherical segment // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2013. – Т. 27. – № 4. – С. 430-465.
169. Zhandarov S., Mäder E. Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part II: the effect of meniscus // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2014. – Т. 28. – № 1. – С. 65-84.
170. Zhandarov S., Mäder E., Gohs U. Why should the “alternative” method of estimating local interfacial shear strength in a pull-out test be preferred to other methods? // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – № 12. – С. 2406.
171. Nayfeh A. H. Thermomechanically induced interfacial stresses in fibrous composites // *Fibre Science and Technology*. – 1977. – Т. 10. – № 3. – С. 195-209.
172. Minus M., Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers // *JOM*. – 2005. – Т. 57. – № 2. – С. 52-58.
173. Zhandarov S., Mäder E. An alternative method of determining the local interfacial shear strength from force–displacement curves in the pull-out and microbond tests // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2014. – Т. 55. – С. 37-42.
174. ГОСТ ISO 1889–2013 Нити армирующие. Метод определения линейной плотности. – М.: Стандартинформ, 2014.
175. ГОСТ 15139–69 Пластмассы. Метод определения плотности (объемной массы). – М.: Издательство Стандартов, 1970.

176.ГОСТ Р 57713–2017 Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости. – М.: Стандартиформ, 2017.

177.ГОСТ 32666–2014 Волокно углеродное. Определение диаметра и площади поперечного сечения элементарной нити. – М.: Стандартиформ, 2014.

178.ГОСТ Р 56785–2015 Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов. – М.: Стандартиформ, 2016.

179.ГОСТ Р 57865–2017 Композиты полимерные. Нормализация физико-механических свойств, зависящих от влияния армирующего наполнителя. – М.: Стандартиформ, 2017.

180.ГОСТ Р 56810–2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. – М.: Стандартиформ, 2016.

181.ГОСТ Р 57745–2017 Композиты полимерные. Определение предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки. – М.: Стандартиформ, 2017.

182.Chen J. et al. Exploiting Hansen solubility parameters to tune porosity and function in conjugated microporous polymers // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Т. 8. – № 43. – С. 22657-22665.

183.Fox T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system // *Bulletin of the American Physical Society*. – 1952. – Т. 1. – С. 123.

184.Kwei T. K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1984. – Т. 22. – № 6. – С. 307-313.

185.Malkin A. Ya., Vinogradov G. V. Universality of the temperature-independent viscosity characteristic of polymer melts and some of its consequences // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1966. – Т. 10. – № 5. – С. 767-771.

186. Ultrason® (PSU, PESU, PPSU) // BASF. – URL: https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ultrason.html (дата обращения: 10.04.2023).

187.Alsinani N., Ghaedsharaf M., Lebel L. L. Effect of cooling temperature on deconsolidation and pulling forces in a thermoplastic pultrusion process // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – Т. 219. – С. 108889.

188.Chalykh A. E., Nikulova U. V., Gerasimov V. K. Simulation of binodal and spinodal curves of phase state diagrams for binary polymer systems // *Polymers*. – 2022. – Т. 14. – № 13. – С. 2524.

189.Андреичев А. Л., **Веверис А. А.** Разработка и организация производства углеродного волокна марки УМТ, совместимого с термопластичными полимерными матрицами // *Международная научно-техническая конференция по авиационным двигателям ICAM 2025: сборник тезисов*. – М.: ЦИАМ им. П.И. Баранова, 2025. – Т. 2. – С. 988–990.

190. Евдокимова К. С., Александрова Д. С., Егоров А. С., Храмов Н. Д., Андреичев А. Л., **Веверис А. А.**, Делибалт А. А., Нечаева П. И., Кулёва А. Г., Цыпакин А. А., Капаева Е. А. Исследование совместимости суперконструкционных термопластов с аппретами на основе полиамидокислот // Вопросы Материаловедения. – 2025. – № 4 (124). – С. 154–165.

191. **Веверис А. А.**, Степашкин А. А. Разработка технологии получения филаментов из углеродного волокна и термопластичных связующих для 3D-печати композиционных материалов // X Евразийская научно-практическая конференция ПРОЧНОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР – ПРОСТ 2020/2021: сборник трудов. – М.: Студио-принт, 2021. – С. 89.

192. Kotomin S. V. et al. Preparation of microplastics with polysulfone and montmorillonite by impregnating aramid and glass fibers // Polymer Science Series D. – 2016. – Т. 9. – №. 3. – С. 335-340.

193. **Веверис А. А.**, Калошкин С. Д. Получение и свойства тоупрегов на основе углеродных волокон, пропитанных полиэфирсульфоном по растворному методу // Материаловедение. – М: Наука и Технологии, 2024. – № 10. – С. 27–31.

194. Thermoplastic carbon fiber composite CABКОМА // Komatsu Matere. – URL: <https://www.komatsumatere.co.jp/cabkoma/> (дата обращения: 26.02.2026).

195. Durga G. V., Gowda C. R. K. Design of Earthquake Resistant Structure Using Cabkoma Strands: A Review // IJRASET. – 2022. – Т. 10. – № 8. – С. 1654-1659.

196. Masera G. et al. Carbon nets: structural reinforcement and seismic assessment of existing buildings with carbon strands (Cabkoma) // Ingegneria forense, crolli, affidabilità strutturale e consolidamento. – Dario Flaccovio Editore, 2017. – С. 621-632.

197. Matveev E. V., Berestov V. V., Gaidar A. I., **Веверис А. А.** A Comparative Analysis of the Mechanical Properties and Microstructure of Three-Component Epoxy Polymers and Fiberglass Composites Obtained by Thermal and Microwave Heat Treatment // Inorganic Materials: Applied Research. – 2025. – Т. 16. – № 5. – С. 1477-1486.

198. Statnik E., Zherebtsov D. D., Chukov D. I., Larin I. I., **Веверис А. А.**, Torokhov V. G., Kechekyan A. S., Myagkova K. Z., Sadykova I. A., Salimon A. I., Korsunsky A. M., Ignatyev S. D., Hammad K. M., Kaloshkin S. D. Parameters Optimization for Manufacturing Advanced Self-Reinforced Composites based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // Fracture and Structural Integrity. – 2025. – Т. 19. – № 74. – С. 152-164.

199. Торохов В. Г., Чуков Д. И., **Веверис А. А.**, Чердынцев В. В. Механические характеристики композиционных материалов с двухкомпонентной матрицей на основе полиэфирсульфона и полиэфиримида, армированных углеродными волокнами // X Евразийская научно-практическая конференция ПРОЧНОСТЬ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР – ПРОСТ 2023: сборник трудов. – Общество с ограниченной ответственностью «Студио-Принт», 2023. – С. 148.

200. Patent № 119570080 China. Medical high-strength continuous fiber reinforced PAEK unidirectional prepreg tape and preparation method thereof: № 202411735019: reg. 29.11.2024: publ. 07.03.2025 / J. Li, S. Lu, Z. Tan, C. Fei, L. Zhe.

201. Ho K. K. C. et al. Wet impregnation as route to unidirectional carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufacturing // *Plastics, rubber and composites*. – 2011. – Т. 40. – №. 2. – С. 100-107.

202. Wang Q. et al. A Novel Suspension for Rapid, Continuous PEEK Impregnation of Sized Large-Tow Carbon Fibers // *Polymer Composites*. – 2025.

203. Moradi A., Sun C., Guan Z. Facilitating aqueous powder impregnation for manufacturing thermoplastic composites: A prepreg rig design and process optimization // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2025. – Т. 44. – №. 19–20. – С. 1568–1589.

204. Song J. et al. The synergistic steric hindrance effect in the preparation of polyether ether ketone composites by powder slurry method // *Polymer Composites*. – 2022. – Т. 43. – № 4. – С. 2384-2395.

205. Li Y. et al. Study on polyetheretherketone prepreg manufactured by aqueous system of powder impregnation // *Polymer Composites*. – 2022. – Т. 43. – №. 5. – С. 2980-2991.

206. Texier A. et al. Fabrication of PEEK/carbon fibre composites by aqueous suspension prepregging // *Polymer*. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С. 896–906.

207. **Веверис А. А.**, Беспалова Е. Е., Образцова Е. П., Полибина Н. А., Шумаков А. А. Пропитка углеродных нитей суспензиями крупнодисперсных порошков полиариленов // *Композиты И Наноструктуры*. – Черноголовка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2025. – Т. 17. – № 4. – С. 200–210.

208. Patent № 4894105 United States. Production of improved preimpregnated material comprising a particulate thermoplastic polymer suitable for use in the formation of substantially void-free fiber-reinforced composite article: № 07114362: reg. 04.11.1987: publ. 16.01.1990 / R. Dyksterhouse, J. Dyksterhouse.

209. Беспалова Е. Е., **Веверис А. А.**, Полибина Н. А., Шумаков А. А. Микроструктура и свойства однонаправленно-армированных углепластиков на основе полиэфирэфиркетона, полученных пропиткой из суспензии // *Композиты И Наноструктуры*. – Черноголовка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2024. – Т. 16. – № 3. – С. 174–183.

210. Denault J., Dumouchel M. Consolidation process of PEEK/carbon composite for aerospace applications // *Advanced Performance Materials*. – 1998. – Т. 5. – №. 1. – С. 83–96.

211. Полибина Н. А., Беспалова Е. Е., **Веверис А. А.**, Шумаков А. А. Оптимизация параметров переработки композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона и

непрерывного углеродного волокна // Композиты И Наноструктуры. – Черногловка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2025. – Т. 17. – № 3. – С. 153–165.

212. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

213. **Веверис А. А.** Композиционный углеволокнистый филамент с матрицей на основе полимерного сплава полиэфиримид-полиэфирсульфон // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2025». – М.: МАКС Пресс, 2025.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Акт об использовании результатов



УТВЕРЖДАЮ:

Директор проектов проектного офиса

АО «Препрег-СКМ»


 А.А. Шумаков


 02 2026 г.


об использовании результатов диссертационной работы Вевериса Алниса Александровича на тему «Структура и свойства термопластичного углепластика с дисперсно-упрочнённой полиэфирсульфон-полиэфиримидной матрицей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «2.6.17 Материаловедение»

«27» февраля 2026 г.

г. Москва

Комиссия в составе Беспаловой Е. Е., Полибиной Н. А., Качмазова С. Ю. и Образцовой Е. П. настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы Вевериса Алниса Александровича на тему «Структура и свойства термопластичного углепластика с дисперсно-упрочнённой полиэфирсульфон-полиэфиримидной матрицей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в деятельности АО «Препрег-СКМ» в виде технических предложений по организации процессов получения однонаправленных безутковых препрегов и композиционных филаментов на основе углеродных волокон по суспензионному методу. На момент составления акта предложения внедрены в опытно-промышленное производство следующей продукции:

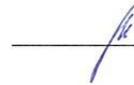
- Однонаправленный безутковый термопластичный препрег АСМ РЕЕК-С145UD (ТУ 23.99.14-195-61664530-2025 «Препреги на основе углеродных волокон и полиэфирэфиркетона. Технические условия», Литера «О»);

- Филаменты из непрерывного углеродного волокна АСМ РЕЕК-3К (ТУ 23.99.14-166-61664530-2023 «Филаменты из непрерывного углеродного волокна для 3Д-печати. Технические условия», Литера «О»).

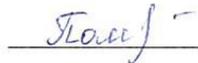


Таким образом, использование результатов диссертации Вевериса А. А. позволило повысить стабильность процессов изготовления термопластичных компонентов и филаментов и создать необходимый задел для внедрения в производство материалов на основе аморфных полиариленов, перспективных для создания негорючих изделий авиационной техники.

Старший научный сотрудник

 / Беспалова Е.Е. /

Ведущий специалист

 / Полибина Н.А. /

Начальник производства термопластов

 / Качмазов С.Ю. /

Технолог

 / Образцова Е.П. /