

**Для цитирования:**

Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 61–71.

**For citation:**

Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on thermoplastic matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 61–71.

УДК 678.8

**Е.Н. Каблов, Л.В. Семенова, Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, Д.Н. Перфилова**

Евгений Николаевич Каблов, Людмила Викторовна Семенова

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: admin@viam.ru

Галина Николаевна Петрова (✉), Сергей Александрович Ларионов, Динара Нуримановна Перфилова

Лаборатория «Полимерные материалы со специальными свойствами», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: petrovagn@viam.ru (✉)

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕ**

*В статье приведены свойства разработанных на отечественном сырье полимерных композиционных материалов на термопластичной матрице – литьевого материала марки ВТП-7 на основе полиарилсульфона и листового материала марки ВКУ-44 на основе полиарилсульфона и углеродной однонаправленной ленты ЭЛУР 0,08ПА. Рассмотрены способы модификации матричных термопластичных полимеров с целью придания функциональных свойств и механизмы их действия. Показано, что разработанные материалы не имеют аналогов в отечественной промышленности. По уровню физико-механических характеристик, пожароопасных свойств и термостойкости разработанные ПКМ полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к современным термопластичным ПКМ, и не уступают зарубежным аналогам.*

**Ключевые слова:** термопласт, наполнитель, модификация, композит, термостойкость, реология, микроструктура, молекулярная масса, литье под давлением, прессование

**E.N. Kablov, L.V. Semenova, G.N. Petrova, S.A. Larionov, D.N. Perfilova**

Evgeny N. Kablov, Ludmila V. Semenova

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio str., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: admin@viam.ru

Galina N. Petrova (✉), Sergey A. Larionov, Dinara N. Perfilova

Laboratory of Polymer Materials with Special Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio str., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: petrovagn@viam.ru (✉)

## POLYMER COMPOSITE MATERIALS ON THERMOPLASTIC MATRIX

*The article presents the properties of thermoplastic polymer composite materials developed from Russian components. VTP-7 is a material developed for injection molding. VKU-44 is a carbon plastic based on polyarylsulfone. Methods of modification of thermoplastic polymers to give them functional properties are represented. It is shown that the developed materials have not analogues in the domestic industry. The level of physical and mechanical properties, fire properties and thermal stability of the developed materials fully comply with the requirements of the modern polymer composite materials. These materials are not inferior to foreign analogues.*

*This work was completed within the integrated research areas 13.2. "Structural polymeric composite materials" and 15.3. "Materials and coatings for protection against electromagnetic emission, shock, vibration, acoustic and electrical effects" («Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030»).*

**Key words:** thermoplastic, filler, modification, composite material, thermal stability, rheology, microstructure, molecular weight, injection molding, pressing

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных и важных задач, входящих в приоритетные «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г», является разработка конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) со специальными свойствами на основе термореактивных или термопластичных матриц (в том числе наномодифицированных), углеродных, стеклянных или органических наполнителей, а также технологий изготовления полуфабрикатов и изделий из них [1, 2].

ПКМ конструкционного и функционального назначения являются одними из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях техники обеспечивает значительный экономический эффект по сравнению с традиционными, изготов-

ленными из металла, узлами и деталями. При изготовлении деталей из ПКМ упрощается технология их изготовления и сборки, снижается масса, сокращается стоимость и расходы на эксплуатацию готовых изделий, особенно летательных аппаратов, на которых они установлены [3-9].

Более 40 лет в качестве полимерной матрицы использовались термореактивные материалы. Однако многокомпонентность термореактивных связующих, их ограниченная жизнеспособность, длительность процесса отверждения, многооперационность процесса переработки, недостаточная воспроизводимость свойств материалов, сложности утилизации брака и отходов переработки и создание безопасных для окружающей среды условий стимулировали поиски использования в качестве альтернативы связующих в виде термопластичных матриц [3, 5, 6, 10-13].

Применение термопластичных матриц в составе композиционных термопластичных материалов (КТМ) обеспечивает ряд преимуществ:

- присутствие связующего с заданной молекулярной массой и завершенной химической структурой;
- неограниченный срок хранения полуфабриката (препрега, листа);
- отсутствие длительного процесса отверждения;
- способность к релаксации напряжений;
- возможность вторичной переработки;
- отсутствие растворителей;
- взрывобезопасность и нетоксичность процессов изготовления и переработки [3, 7, 8].

По уровню прочностных и упругих характеристик термопласты не уступают отвержденным полимерам, а по химической стойкости, тепло- и электроизоляционным характеристикам, герметичности в ряде случаев превосходят последние.

Применение термопластичной матрицы не требует длительного нагрева заготовок в процессе формования деталей из КТМ, что снижает трудоемкость, особенно для крупномасштабного производства. Это упрощает получение деталей сложной конфигурации, повышает производительность.

Матрицей для КТМ могут служить практически все промышленно выпускаемые термопласты [5-9]. В последнее 15-летие тенденцией в развитии КТМ является использование термостойких конструкционных термопластов, характеризующихся высокими упругопрочностными свойствами: полиарилсульфонов, полиэфирсульфонов, полиэфиримидов, полиэфиркетонов, полиимидов, полифениленсульфидов, выпуск которых освоен за рубежом.

В качестве наполнителей конструкционных ПКМ могут быть использованы непрерывные стеклянные, углеродные, органические синтетические, борные, керамические и другие волокна.

В России разработкой и выпуском полимерных композиционных материалов на термопластичной матрице занимаются только во ФГУП «ВИАМ», однако их марочный ассортимент и области применения ограничены [5, 9, 14].

В настоящее время активно ведутся работы по созданию полимерных композиционных материалов с требуемым уровнем свойств путем их модификации: химической – введением определенных групп при синтезе или физической – введением антипиренов, наполнителей, специальных добавок и др. [1, 2, 5, 13-20].

В данной статье представлены результаты исследований по разработке 2-х марок размеростабильных термопластичных ПКМ с повышенной термостойкостью и технологий их переработки в детали и элементы системы кондиционирования воздуха: литьевого – марки ВТП-7 и листового – марки ВКУ-44.

Система кондиционирования воздуха (СКВ) является одной из бортовых систем жизнеобеспечения в современных самолетах. Она предназначена для обогрева (охлаждения) и вентиляции кабины экипажа и пассажирского салона, а также для поддержания в гермокабине (надуваемый объем фюзеляжа самолета, в котором поддерживается избыточное, т.е. повышенное по отношению к внешней атмосфере, и регулируемое по определенной программе давление воздуха) заданного давления и состава воздуха.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При разработке литьевого композиционного термопластичного материала в качестве матричного полимера был использован порошковый полиарилсульфон марки ПСФФ-30 с числом вязкости 37-45 мл/г и температурой стеклования 210 °С, так как он обладает наиболее оптимальным соотношением теплостойкости и вязкости, что имеет большое значение при переработке методом литья под давлением. Выбор порошковой формы обусловлен возможностью получения более равномерного распределения наполнителей в композиции [6, 11, 21].

Отличительной особенностью указанной марки является наличие в ее рецептуре модификатора – фенолфталеина с кардовыми фрагментами (объемными боковыми циклическими группами в повторяющемся звене макромолекулы полисульфона), позволяющего повысить температуру стеклования материала до 10% и прочность при растяжении до 35%.

Для снятия статического электричества, которое возникает в процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов на их поверхности из-за низкой электропроводности и может быть источником пожаров, полиарилсульфон, являющийся диэлектриком, модифицировали с целью изменения его электропроводности.

В связи с тем, что одним из методов образования изолирующего полимера в проводящий является его наполнение проводящими частицами, такими как технический углерод, углеродное волокно, металлическое волокно (из нержавеющей стали), а также углеродные нанотрубки

ки, то, опираясь на исследования, проводимые за рубежом, в качестве наполнителей были использованы коаксиальные многослойные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М» и технический углерод марки П 803 [15, 16, 20, 22-29]. Углеродные нанотрубки имели наружный диаметр 8-15 нм и длину более 2 мкм, число нанослоев одной трубки составляло 6–10, удельная геометрическая поверхность – 300–320 м<sup>2</sup>/г.

Введение наполнителей осуществляли способом физической модификации, которая позволяет получить полимеры матричной структуры, основные свойства которых определяет матрица (полиарилсульфон). Модификацию осуществляли путем совмещения компонентов в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере с приставкой RHEOSKAM (ф. «SKAMEX», Франция) при температуре 290–325 °С.

Переработка модифицированных термопластичных композиций осуществлялась способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией марки «ARBURG 320C 500-170» (фирмы «ARBURG ALLROUNDER», Германия) при температурах 300–350 °С.

Параметры литья под давлением (давление и скорость впрыска) для каждой композиции определяли на основании кривых течения композиций с различным содержанием наполнителей, полученным на капиллярном вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single с диаметром 1 мм и длиной 20 мм (ISO 11443) (рис. 1).

Исследования микроструктуры литьевого полиарилсульфона ПСФФ-30 и композиций на его основе осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-35CF (фирма «JEOL») в режиме вторичных электронов по методике ММ 1.595-12-243–2007.

Исследования проводили на образцах, изготовленных после охлаждения в жидком азоте в виде сколов (направление сколов – перпендикулярно направлению литья), поверхность которых травили в кислородной плазме и металлизировали в вакууме путем нанесения тонкого (~10 нм) слоя золота.

Характер разрушения образцов изучался в зоне шейки в связи с тем, что они разрушались при испытаниях на растяжение с образованием шейки.

При разработке состава листового термопластичного ПКМ в качестве наполнителя использовали отечественную углеродную одностороннюю ленту ЭЛУР 0,08ПА, структура которой позволяет обеспечить максимальное проник-

новение вязкого термопластичного связующего в межволоконные пространства наполнителя.

В качестве термопластичного связующего была использована пленка полиарилсульфона марки ПСФ-Т2 с температурой стеклования  $T_{ст.} = 210–215$  °С.

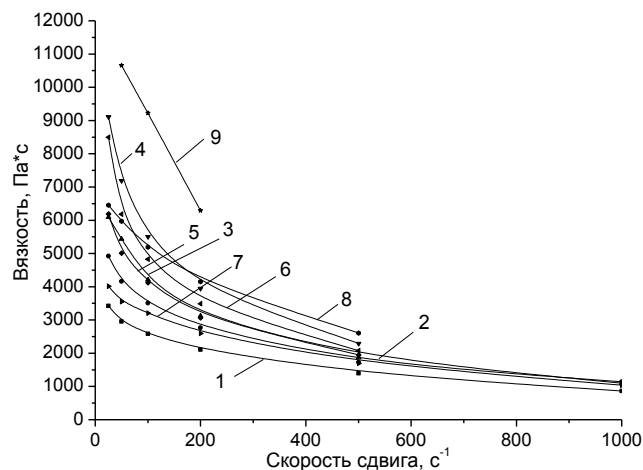


Рис. 1. Влияние скорости сдвига композиций на основе полиарилсульфона ПСФФ-30 на их вязкость ( $T=315$  °С) (ISO 11443) 1 – исх.; 2 – 3% УНТ; 3 – 5% УНТ; 4 – 7% УНТ; 5 – 3% УНТ+7% сажа; 6 – 5% УНТ+ 5% сажа; 7 – 10% сажа; 8 – 20% сажа; 9 – 30% сажа

Fig. 1. Impact shear rate of compositions based on polyarylsulphone PSFF-30 on their viscosity at ( $T = 315$  °С) (ISO 11443) 1 – initial.; 2 – 3% of the nanotube; 3 – 5% of CNTs; 4 – 7% of CNT; 5 – 3% CNT + 7% black; 6 – 5% CNT + 5% black; 7 – 10% soot; 8 – 20% soot; 9 – 30% carbon black

Реологические свойства термопластичных связующих оценивали по показателю текучести расплава (ПТР) на приборе ИИРТ и по изменению вязкости расплава, определенных на капиллярном вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single.

Совмещение пленочного связующего с волоконным наполнителем осуществляли на гидравлических прессах с обогреваемыми и принудительно охлаждаемыми плитами. Температура прессования –  $(310 \pm 10)$  °С, удельное давление – от 1,0 до 2,0 МПа.

Оценку физико-механических и технологических свойств материалов осуществляли по стандартным методикам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный в результате проведенных исследований литьевой композиционный термопластичный материал марки ВТП-7 содержит в своем составе 93-97% полиарилсульфона ПСФФ-30 и 3–7% многослойных углеродных нанотрубок «Таунит-М».

Вид и количество наполнителя были выбраны на основании результатов испытаний физико-механических (плотность, прочность и модуль упругости при растяжении), технологических (усадка), функциональных (удельное объемное электрическое сопротивление, горючесть) свойств и микроструктурных исследований модифицированных термопластичных композиций полиарилсульфона ПСФФ-30, содержащих 3, 5, 7 масс. % углеродных нанотрубок; 10, 20, 30 масс. % технического углерода и комбинации углеродные нанотрубки – сажа 3–7 масс. % и 5–30 масс. %.

Испытания показали, что введение большого количества (20, 30 масс. %) технического углерода приводит к снижению прочностных характеристик и значительному увеличению плотности композиций. В то же время, при изучении электрофизических характеристик было установлено, что при введении в полиарилсульфон любого из упомянутых наполнителей наблюдается снижение его удельного объемного электрического сопротивления, т. е. повышается электропроводность, что подтверждает появление антистатических свойств у материала.

Микроструктурные исследования образцов полиарилсульфона ПСФФ-30, модифицированных углеродными нанотрубками «Таунит-М», (исследования проводились под руководством главного научного сотрудника, к.т.н. Деева И.С.) показали, что углеродные нанотрубки активно влияют на процесс структурообразования и характер разрушения литьевого полиарилсульфона ПСФФ-30. Во всех случаях, независимо от содержания в полиарилсульфоне нанотрубок, образуется один очаг разрушения, вокруг которого хорошо видны зеркальная и шероховатая зоны, причем в этих зонах четко проявляется волновой характер разрушения.

Введение нанотрубок в полимер приводит к увеличению на порядок (с 0,1 до 1,0 мкм) размеров частиц микродисперсной фазы и уменьшению плотности их упаковки (рис. 2, 3), однако концентрация нанотрубок не влияет на указанные параметры.

С увеличением содержания нанотрубок возрастает неоднородность их распределения в микроструктуре ПСФФ-30, что связано, скорее всего, с активностью поверхности применяемых нанотрубок, которая приводит к значительной сорбции коллоидно-дисперсных частиц полимера на их поверхности и увеличению размеров образующихся структур.

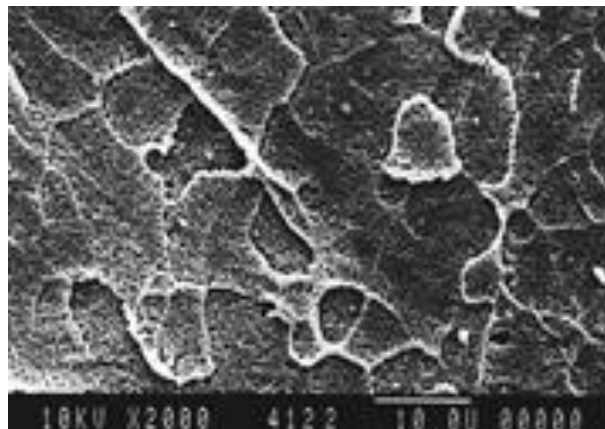


Рис. 2. Микроструктура скола образца исходного полиарилсульфона ПСФФ-30,  $\times 2000$ : участки в зеркальной зоне  
Fig. 2. Microstructure of sample cleavage of initial polyarylsulphone PSFF-30, magnification - 2000: areas in mirror zone

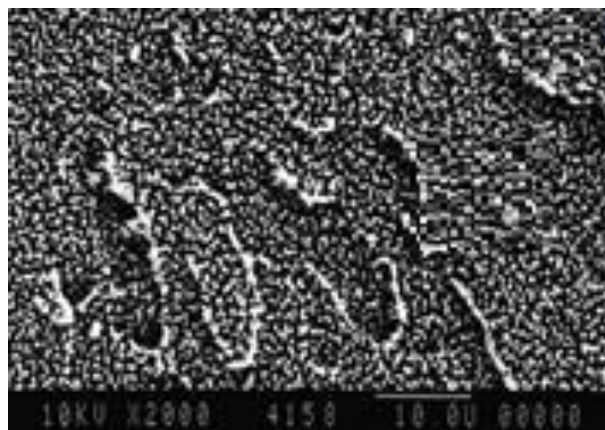


Рис. 3. Микроструктура скола образца полиарилсульфона ПСФФ-30, модифицированного 5% УНТ «Таунит-М»,  $\times 2000$ : участки в зеркальной зоне  
Fig. 3. The microstructure of the sample cleavage of polyarylsulphone PSFF-30, 5% modified with CNTs "Taunit-M", magnification - 2000: areas in mirror zone

При введении в полиарилсульфон 10% сажи, в отличие от нанотрубок, процесс структурообразования проходит менее активно, что связано с ее практически полным несомещением, в результате чего сажа выделяется в виде округлых частиц в отдельную фазу с размерами до 1 мкм.

Анализ образующихся при растяжении поверхностей разрушения образцов ПСФФ-30, модифицированных введением 5% углеродных нанотрубок, показал, что в данном случае также наблюдается одноочаговый характер разрушения с образованием зеркальной и шероховатой зон и появлением в их структуре четко наблюдаемой волнистой картины.

Разработанный литьевой композиционный термопластичный материал ВТП-7 обладает комплексом уникальных свойств: при температуре

испытаний 20 °С температура стеклования равна  $T_{ст.} = 202,5-218$  °С; плотность составляет 1265 кг/м<sup>3</sup>; прочность при растяжении равна 86,4 МПа; характеризуется стабильностью размеров (колебания усадки – 0,05%); ТКЛР в диапазоне температур от –60 до 180 °С равен от  $47,0 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> до  $51,3 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>; категория горючести – самозатухающий, материал обладает повышенными антистатическими свойствами [30].

Разработанный материал превосходит:

– российский аналог – полисульфон ПСФ-150 – по температуре стеклования, прочности при растяжении, рабочей температуре, ТКЛР в диапазоне температур от –60 до 180 °С;

– зарубежный аналог полисульфон марки Udel P-1700 фирмы «Solvay Advanced Polymers», США, – по температуре стеклования, прочности при растяжении, ТКЛР и рабочей температуре (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные свойства полисульфонов  
Table 1. Comparative properties of polysulphones

Показатели свойств	ВТП-7	Полисульфон ПСФ-150	Полисульфон Udel P-1700 («Solvay Advanced Polymers» США)
Прочность при растяжении, МПа (20 °С)	86,4	56	72
Прочность при растяжении, МПа (180 °С)	44,0	–	–
Модуль упругости при растяжении, ГПа (20 °С)	3,3	2,5	2,4
Категория горючести	Самозатух.	Самозатух.	Самозатух.
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1265	1220	1240
Колебания усадки, %	0,05	–	–
Рабочая температура, °С	–60-180	150	150
Температура стеклования, °С	202,5-218	190	192
Модуль упругости при растяжении при T = 180 °С, ГПа	2,3 сохранение от исходного – 66%	–	–

Работоспособность литьевого композиционного термопластичного материала до температуры 180 °С подтверждается сохранением его прочностных свойств (прочности и модуля упру-

гости при растяжении) при температуре до 180 °С на уровне 50,9–66,0 % (соответственно) от исходного значения (при 20 °С), размеростабильности – низкими значениями колебания усадки и ТКЛР, антистатических свойств – значениями удельного объемного электрического сопротивления ( $2,2 \cdot 10^5$  Ом·см).

ВТП-7 стоек к микологическому воздействию, балл обрастания грибами равен 0. Результаты испытания образцов материала демонстрируют низкое значение водопоглощения (30 сут. – 0,85%), что положительно сказывается на его механических свойствах.

Высокий уровень технологических и эксплуатационных характеристик разработанного литьевого композиционного термопластичного материала марки ВТП-7 обусловлен составом исходных компонентов и технологией их совмещения. Материал перерабатывается на стандартных термопластавтоматах со шнековой пластикацией.

Листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 является одним из немногих термопластичных углепластиков, в том числе на отечественном сырье, разработанных в России.

За рубежом углепластики на термопластичной матрице, обладая комплексом ценных свойств, таких как низкая плотность, высокий модуль упругости, прочность, термостойкость, высокая износостойкость, низкий КЛТР, находят широкое применение в авиакосмической технике [6, 8, 9, 14, 15, 19, 20, 32–37]. Ограниченность применения таких материалов в России обусловлена недостаточным ассортиментом и качеством термопластов и углеродных волокон, которые можно было бы использовать в качестве матрицы и наполнителя КТМ соответственно, а также сложностью обеспечения необходимой адгезии на границе углеродное волокно (УВ) – полимерная матрица.

Адгезия на границе раздела углеродное волокно (УВ) – полимерная матрица определяется наличием механических связей вследствие проникновения полимера в шероховатости поверхности УВ, химическими связями между поверхностью УВ и полимерной матрицей и взаимодействием, обусловленным действием сил Ван-дер-Ваальса [19, 34].

Необходимое для обеспечения хорошей адгезии возникновение химических связей в си-

стеме УВ – полимер может быть обеспечено формированием на поверхности УВ химически активных функциональных групп, способных реагировать с атомами и группами в цепочках полимера. Для улучшения смачивания УВ полимерными связующими и повышения прочности соединения УВ подвергают поверхностной воздушной обработке или электроокислению [19].

При производстве из УВ лент, жгутов, тканей требуется применение замасливателей, в качестве которых обычно используют водорастворимые полимеры или олигомеры. Из-за трудностей удаления замасливателя с поверхности УВ, он остается на волокнах при производстве углепластиков и выполняет роль аппрета.

В качестве матрицы в разработанном листовом композиционном материале использован полиарилсульфон – единственный жесткоцепной термопласт, который выпускается в России. Использование в качестве матрицы связующих на основе гибкоцепных термопластов не позволяет реализовать свойства волокнистых высокопрочных высокомодульных армирующих наполнителей из-за низких упругопрочностных свойств гибкоцепных термопластичных матриц, не отвечающих требованиям обеспечения монолитности, а также из-за их низкой трещиностойкости [36].

В то же время, высокие упругопрочностные свойства, трещиностойкость, огнестойкость, химостойкость, радиационная стойкость жесткоцепных полиариленов и полигетероариленов обеспечивают высокопроизводительными способами, без проведения химических реакций, при использовании их в качестве связующих, получение термоустойчивых конструкционных и функциональных материалов, свойства которых превосходят свойства материалов с традиционными терморезистивными связующими [6, 7, 14, 32, 35, 37].

Полиарилсульфоны по прочности ( $\sigma_b > 70$  МПа) и модулю упругости ( $E_b = 2200$  МПа) не уступают, а по деформативности ( $\delta_p = 7-8\%$ ) и стойкости к удару ( $a_k \geq 100$  кДж/м<sup>2</sup>) значительно превышают свойства эпоксидных и фенольно-формальдегидного связующих.

Недостатком полиарилсульфонов является их высокая вязкость расплава, которая при температуре переработки, например при 260 °С, равна  $\eta = 10^4$  Па·с (для сравнения – вязкость раствора (расплава) эпоксидных и фенольно-формальдегидных смол равна  $\eta = 10^1-10^2$  Па·с). Однако, регулируя молекулярную массу полимера, от которой зависит его вязкость расплава, можно значительно повысить степень совмещения связующего

с наполнителем, что играет важную роль при изготовлении КТМ. Плохое качество пропитки наполнителя высоковязким расплавом связующего приводит к снижению механических свойств ПКМ.

Электронно-микроскопические исследования структуры границы раздела углепластика подтвердили плохую смачиваемость расплавом полисульфона углеродных волокон (рис. 4).



Рис. 4. Микроструктура углепластика на основе полиарилсульфона и углеродной ленты ЭЛУР 0.08ПА – торцы волокон ( $\times 10\ 000$ )

Fig. 4. The microstructure of carbon fiber based on carbon tape and polyarylsulphone Eloor 0.08PA - fiber ends (magnification - 10 000)

Использование полиарилсульфона в виде пленки позволило использовать в работе наиболее перспективный и экологически чистый способ его совмещения с армирующим наполнителем. Основным достоинством пленочного метода совмещения компонентов является возможность точно задавать соотношение компонентов и любые схемы армирования. Широкое применение в отечественной промышленности этот метод нашел для изготовления плоских полуфабрикатов (препрегов) термопластичных стеклопластиков и углепластиков. Предпочтение, отдаваемое изготовлению плоских изделий, объясняется сложностью равномерной укладки термопластичных пленок по криволинейным поверхностям малой кривизны. Для эффективного заполнения межволоконного пространства увеличивают толщину матричной пленки и повышают давление формования до 10 МПа [38].

Используемый в составе листового композиционного термопластичного материала марки ВКУ-44 полиарилсульфон должен иметь значения молекулярной массы (ММ) от 28300 до 34000 г/моль, которые выбраны на основании результатов исследований по влиянию ММ полиарилсульфона на его механические свойства и приведенную вязкость ( $\eta$ ) (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние молекулярной массы полиарилсульфона ПСФ-Т2 на механические свойства пленок**  
**Table 2. The influence of molecular weight of polyarylsulphone PSF-T2 on mechanical properties of films**

Приведенная вязкость ( $\eta$ ), дл/г	0,38	0,43	0,50
ММ, г/моль	28300	32400	39100
Толщина пленки, мкм	50	100	100
Предел текучести при растяжении, МПа	74,4	74,0	69,3
Относительное удлинение при пределе текучести, %	7,45	5+9	3,9
Прочность при растяжении, МПа	69,5	69,5	65,0
Относительное удлинение при разрыве, %	49,0	17,2	19,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин ( $T=325\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P=5,0\text{ кг}$ )	9,8	-	9,2

В изученном диапазоне толщин (от 50 до 100 мкм) и значений ММ (приведенная вязкость от 0,38 до 0,5 дл/г) прочностные и деформационные свойства близки к их средним значениям. Однако с ростом приведенной вязкости (ММ) с 0,38 до 0,5 дл/г текучесть расплава полимера снижается до 10%. (табл. 3).

Особенно заметно снижение технологичности полиарилсульфона при исследовании реологических свойств по стандарту ISO 11443: по данному методу скорость приложения нагрузки и условия испытания близки к реальным условиям переработки полимера (рис. 5). (ПСФ-Т1 – полиарилсульфон с температурой стеклования  $T_{ст.} = 180\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ПСФ-Т2 – полиарилсульфон с температурой стеклования  $T_{ст.} = 210\text{--}215\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

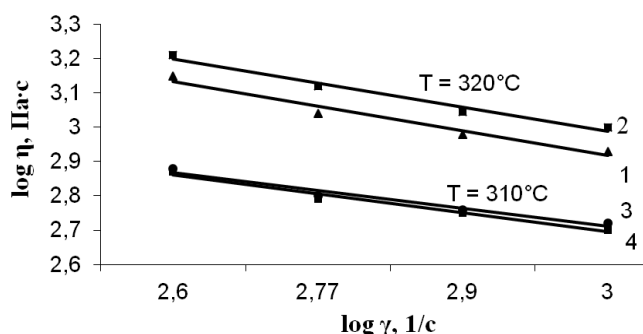


Рис. 5. Зависимость вязкости расплава полиарилсульфона с различной приведенной вязкостью от скорости сдвига: 1 – ПСФ-Т2 с  $\eta = 0,38$  дл/г; 2 – ПСФ-Т2 с  $\eta = 0,50$  дл/г; 3 – ПСФ-Т1 с  $\eta = 0,45$  дл/г; 4 – ПСФ-Т1 с  $\eta = 0,39$  дл/г  
 Fig. 5. The dependence of polyarylsulfone viscosity melt with different reduced viscosity on shear speed: 1 – PSF-T2 with  $\eta = 0.38$  dl/g; 2 – PSF-T2 with  $\eta = 0.50$  dl/g; 3 – PSF-T1 with  $\eta = 0.45$  dl/g; 4 – PSF-T1 with  $\eta = 0.39$  dl/g

Использование поларилсульфоновой пленки ПСФ-Т2 с ММ=28300–34000 г/моль (приведенной вязкостью  $\eta = 0,38\text{--}0,42$  дл/г) и удлинением при разрыве  $\geq 40\%$  обеспечило возможность ее совмещения с волоконным наполнителем (углеродной лентой ЭЛУР 0,08ПА) и формования полимерных композиционных материалов, обладающих свойствами на уровне зарубежных аналогов. Совмещение полиарилсульфоновых пленок с волоконным наполнителем осуществляли на гидравлических прессах с обогреваемыми и принудительно охлаждаемыми плитами. При прессовании варьировались: температура пропитки – в интервале от 300 до 320  $^{\circ}\text{C}$ , удельное давление – от 1,0 до 2,0 МПа.

Таблица 3

**Свойства ЛКТМ марки ВКУ-44 в сравнении с аналогами**  
**Properties of LKTM of VKU-44 trade mark in comparison with analogs**

Показатели свойств	ВКУ – 44	ПКТМ марки КТМУ-1	КТМ (углена-полнитель AS-4 и полисульфон Udel P-1700)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1370	1450–1480	1320–1450
Прочность при растяжении (исходная) при 20 $^{\circ}\text{C}$ , МПа	1114	1000	1200
Прочность при растяжении при 150 $^{\circ}\text{C}$ , МПа	1064 (сохранение 95% от исходной)	850–950 (сохранение 85–95% от исходной)	-
Прочность при изгибе, МПа, при 20 $^{\circ}\text{C}$	1095	-	1300
Линейная усадка при прессовании, %	0,28	-	2–3
ТКЛР от -60 до 180 $^{\circ}\text{C}$ , $\cdot 10^6\text{ K}^{-1}$	1,4–1,8	0,2–5	12,6 (при 20 $^{\circ}\text{C}$ )
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	-

Разработанный в результате проведенных исследований листовый композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 имеет следующий комплекс эксплуатационных свойств: плотность – 1370 кг/м<sup>3</sup>, прочность при растяжении при 20  $^{\circ}\text{C}$  – 1114 МПа, прочность при растяжении при 150  $^{\circ}\text{C}$  – 1064 МПа, прочность при изгибе при 20  $^{\circ}\text{C}$  – 1095 МПа, линейная усадка при прессова-



нии – 0,28 %, ТКЛР от -60 до 180 °С,  $\cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  – от 1,4 до 1,8, удельное объемное электрическое сопротивление –  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Материал марки ВКУ-44 превосходит:

– российский аналог КТМУ-1 – по плотности, прочности при растяжении;

– зарубежный аналог – полимерный КТМ на основе угленаполнителя AS-4 и полисульфона марки Udel P-1700 – по прочности при растяжении, линейной усадке. Разработанный материал обладает повышенными антистатическими свойствами (табл. 3).

#### ВЫВОДЫ

Разработанные на отечественном сырье полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице – литевой самозатухающий композиционный термопластичный материал марки ВТП-7 на основе полиарилсульфона и листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 на основе углеродной однонаправленной ленты ЭЛУР 0.08ПА и полиарилсульфона, не имеют аналогов в отечественной промышленности.

По уровню физико-механических характеристик, пожароопасных свойств и термостойкости данные материалы полностью соответствуют тре-

бованиям, предъявляемым к современным термопластичным ПКМ, и не уступают зарубежным аналогам.

Материалы рекомендованы для применения в различных отраслях народного хозяйства: авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, железнодорожном транспорте и т.д.

Разработанный в процессе выполнения работы алгоритм создания ПКМ на термопластичной матрице с требуемым уровнем функциональных свойств позволит расширить номенклатуру ПКМ путем модификации серийно выпускаемых отечественной промышленностью материалов, а также способствует реализации программы по «Стратегическим направлениям развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанной во ФГУП «ВИАМ».

*Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 13.2. «Конструкционные ПКМ» и 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.»).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
2. **Каблов Е.Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.». *Авиационные материалы и технологии*. 2015. Т. 34. №1. С. 3–33.
3. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я.** Конструкционные материалы на основе армированных термопластов. *Рос.хим. ж.* 2010. Т. LIV. № 1. С. 30–40.
4. **Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р.** Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ. *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 31–38.
5. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л.** Стеклопластики на термопластичной матрице. *Труды ВИАМ*. 2013. № 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.03.2016 г.).
6. **Петрова Г.Н.** Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литевых и композиционных материалов. Автореф. дис. ... к.т.н. М.: ВИАМ. 2011. С. 10–27.
7. **Комаров Г.А.** Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике. *Полимерные материалы*. 2009. № 2. С. 5–9.

#### REFERENCES

1. **Kablov N.** Strategic directions of developments of materials and technologies of their processing up to 2030 year. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. N 5. P. 7–17 (in Russian).
2. **Kablov E.N.** Innovation developments of FGUP «VIAM» GNC RF on realization of « Strategic directions of developments of materials and technologies of their processing up to 2030 year ». *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2015. V. 34. N 1. P. 3–33 (in Russian).
3. **Petrova G.N., Beiyder E.Ya.** Constructive materials based on reinforced thermoplastics. *Ross. khim. zhurn.* 2010. V. LIV. N 1. P. 30–40 (in Russian).
4. **Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R.** New polymer binders for prospective methods of making of constructive fibrous PKM. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2011. N 2. P. 31–38 (in Russian).
5. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Barbot'ko S.L.** Fiberglass plastic on thermoplastic matrix. *Trudy VIAM*. 2013. N 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (16.03.2016) (in Russian).
6. **Petrova G.N.** Direct modification of polysulphones and creation on its base molding and composite materials. Extended abstract of candidate dissertation on engineering sciences. M.: VIAM. 2011. P. 10–27 (in Russian).
7. **Komarov G.A.** State, prospects and problems of PKM application in techniks. *Polimernye materialy*. 2009. N 2. P. 5–9 (in Russian).

8. **Petrova G.N., Beider E.Ya.** Construction materials based on reinforced thermoplastics. *Chemistry and Materials Science. Russ. J. Gen.Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 1001–1007.
9. **Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С.** Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2011. С. 32–33.
10. **Гращенко Д.В., Чурсова Л.В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 9. С. 231–242.
11. **Петрова Г.Н., Барботько С.Л., Болотина Л.М., Чеботарев В.П.** Пожаробезопасные свойства полисульфонов. *Пластические массы.* 2005. № 1. С. 46–48.
12. **Каблов Е.Н.** Наука как отрасль экономики. *Наука и жизнь.* 2009. №10. С. 6.
13. **Каблов Е.Н.** Авиакосмическое материаловедение. *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2008. №3. С. 2–14.
14. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В.** Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды. *Труды ВИАМ.* 2013. №11. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.03.2016 г.).
15. **Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г.** Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами. *Авиационные материалы и технологии.* 2012. №5. С. 277–286.
16. **Petrova G.N., Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya.** Influence of Carbon Fillers on Properties and Structure of Polyethylene-based Polymer Composites. *Nanotechnologies in Russia.* 2014. V. 9. N 5–6. P. 305–310. DOI: 10.1134/S1995078014030124
17. **Назаров В.Г., Столяров В.П., Петрова Г.Н., Грязнов В.И., Бузник В.М.** Особенности поверхностного фторирования термоэластопластов на основе полиуретана и его влияние на свойства полимера. *Перспективные материалы.* 2016. №2. С.52–60.
18. **Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Нефедов Н.И.** Электроизоляционные свойства полимерных покрытий. *Труды ВИАМ.* 2014. №8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.03.2016 г.).
19. **Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е.** Направление развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров. *Труды ВИАМ.* 2014. №1. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.03.2016 г.).
20. **Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М.** Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами. *Рос. хим. ж.* 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
21. **Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я.** Литьевые термопластичные материалы. В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ. 2007. С. 281–284.
22. **Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS.** Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci.* 2007. N 42. P. 3408–18. DOI:10.1007/s10853-007-1688-5.
23. **Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G.** Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2007. N 67. P. 296–305. DOI:10.1016/j.compscitech.2006.08.009.
24. **Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K.** Cleaning and functionalization of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: a review. *J. Compos. Mater.* 2009. N 43. P. 1537–1564. DOI:10.1177/0021998308337740.
8. **Petrova G.N., Beider E.Ya.** Construction materials based on reinforced thermoplastics. *Chemistry and Materials Science. Russ. J. Gen.Chem.* 2011. V. 81. N 5. R. 1001–1007.
9. **Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S.** Polymer composite materials: structure, properties, technology. SPb.: Professiya. 2011. P. 32–33 (in Russian).
10. **Grashchenkov D.V., Chursova L.V.** Strategy of development of composite and functional materials. *Aviatsionnye materialy i tehnologii.* 2012. N 9. P. 231–242 (in Russian).
11. **Petrova G.N., Barbot'ko S.L., Bolotina L.M., Chebotarev V.P.** Firesafe properties of polysulphones. *Plasticheskie massy.* 2005. N 1. P. 46–48 (in Russian).
12. **Kablov E.N.** Science as a economic sector. *Nauka i zhizn'*. 2009. N 10. P. 6 (in Russian).
13. **Kablov E.N.** Aerospace material science. *Entsiklopedicheskiy spravochnik.* 2008. N 3. P. 2–14 (in Russian).
14. **Beider E.Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Gureeva E.V.** Composite thermoplastic materials and foam polyimides. *Trudy VIAM.* 2013. N 11. St. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (16.03.2016) (in Russian).
15. **Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunyaeva A.G.** Construction carbon plastics modified with nano particles. *Aviatsionnye materialy i tehnologii.* 2012. N 5. P. 277–286 (in Russian).
16. **Petrova G.N., Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya.** Influence of Carbon Fillers on Properties and Structure of Polyethylene-Based Polymer Composites. *Nanotechnologies in Russia.* 2014. V. 9. N 5–6. P. 305–310. DOI:10.1134/S1995078014030124
17. **Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Petrova G.N., Gryaznov V.I., Buznik V.M.** Peculiarities of surface fluorination of thermoplastics based on polyurethane and int influence on polymer properties. *Perspektivnye materialy.* 2016. N 2. P. 52–60 (in Russian).
18. **Semenova L.V., Beider E.Ya., Petrova G.N., Nefedov N.I.** Electrical insulating properties of polymer coatings. *Trudy VIAM.* 2014. N 8. St. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (16.03.2016) (in Russian).
19. **Gulyaev I.N., Vlasenko F.S., Zelenina I.V., Raskutin A.E.** Developent directions of thermostable carbon plasticws based on polyimide and heterocycling polymers. *Trudy VIAM.* 2014. N 1. St. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (15.03.2016) (in Russian).
20. **Gunyaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.N.** Modification of constructive carbon plastics with carbon nano particles. *Ros. Khim. Zhurn.* 2010. V. LIV. N 1. P. 5–11 (in Russian).
21. **Petrova G.N., Beider E.Ya.** Injection molding thermo plastic materials. V sb. 75 let. Aviatsionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007. M.: VIAM. 2007. P. 281–284 (in Russian).
22. **Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS.** Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci.* 2007. N 42. P. 3408–18. DOI:10.1007/s10853-007-1688-5.
23. **Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G.** Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2007. N 67. P. 296–305 (in Russian). DOI:10.1016/j.compscitech.2006.08.009.
24. **Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K.** Cleaning and functionalization of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: a review. *J. Compos. Mater.* 2009. N 43. P. 1537–1564 (in Russian). DOI:10.1177/0021998308337740.

25. **Блайт Э.Р., Блур Д.** Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.
26. **Bauhofer W, Kovacs J.Z.** A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009. N 69. P. 1486–1498. DOI:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
27. **Kodgire P.V., Bhattacharyya A.R., Bose S., Gupta N., Kulkarni A.R., Misra A.** Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: an assessment through electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.* 2006. N 432. P. 480–485. DOI:10.1016/j.cplett.2006.10.088.
28. **Agarwal U.S., Joseph R.** Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. N 104. P. 3090–3095.
29. **Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В.** Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении. Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.03.2016 г.).
30. Литевой самозатухающий композиционный термопластичный материал; заявка на изобретение № 2015143323 от 13.10.2015.
31. **Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В.** Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2005. С. 8–11, 29–45, 52–140.
32. **Михайлин Ю.А.** Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. *Полимерные материалы.* 2005. № 4. С. 29.
33. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И.** Аппретирование углеродных волокон - наполнителей термопластичных карбопластиков. Труды ВИАМ. 2014. № 10. С.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 14.03.2016 г.).
34. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: ВИНТИ. 2005. 498 с.
35. **Николаев А.Ф.** Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1988. С. 3–11.
36. **Михайлин Ю.А.** Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
37. **Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н.** Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов. Труды ВИАМ. 2015. №11. С.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.03.2016 г.).
38. **Головкин Г.С.** Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны. *Полимерные материалы.* 2009. № 11. С. 26–28.
39. Авиационное оборудование. Под ред. Ю.П. Доброленского. М.: Военноеиздательство. 1989. 248 с.
25. **Blaiyt Je.R., Blur D.** Electrical properties of polymers.. М.: FIZMATLIT. 2008. 376 p. (in Russian).
26. **Bauhofer W, Kovacs J.Z.** A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2009. N 69. P. 1486–1498 .DOI:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
27. **Kodgire P.V., Bhattacharyya A.R., Bose S., Gupta N., Kulkarni A.R., Misra A.** Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: an assessment through electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.* 2006. N 432. P. 480–485. DOI:10.1016/j.cplett. 2006.10.088
28. **Agarwal U.S., Joseph R.** Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. N 104. P. 3090–3095.
29. **Deev I.S., Kablov E.N., Kobets L.P., Chursova L.V.** SEM study of deformation of micro phase structure of polymer matrixes at mechanical loading. *Trudy VIAM.* 2014. N 7. St.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (16.03.2016) (in Russian).
30. Injection molding self- damped material. Invention application № 2015143323 from 13.10.2015 (in Russian).
31. **Kryzhanovskiy V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya Yu.V.** Technical properties of polymer materials. SPb: Professiya. 2005. P. 8–11, 29–45, 52–140 (in Russian).
32. **Mikhailylin Yu.A.** Thermostable polymers and polymer materials on its base. *Polimernye materialy.* 2005. N 4. P. 29 (in Russian).
33. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N., Dykun M.I.** Dressing carbon fibres – fillers of thermo plastic carbon plastics. *Trudy VIAM.* 2014. N 10. S.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (14.03.2016) (in Russian).
34. **Varshavskiy V.Ya.** Carbon fibres. М.: VINITI. 2005. 498 p. (in Russian).
35. **Nikolaev A.F.** Thermostable polymers. L.: LTI im. Lensoveta. 1988. P. 3–11. (in Russian).
36. **Mikhailylin Yu.A.** Constructive polymer composite materials. SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2008. 822 p. (in Russian).
37. **Beiyder E.Ya., Petrova G.N.** Thermo plastic binders for polymer composite materials. *Trudy VIAM.* 2015. N 11. S.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (15.03.2016) (in Russian).
38. **Golovkin G.S.** Regulation of mechanical properties of PKM by the methods of direction formation of interface. *Polimernye materialy.* 2009. N 11. P. 26–28 (in Russian).
39. Aeronautical equipment. Ed. Yu.P. Dobrolenskiy. М.: Voennoe izdatel'stvo. 1989. 248 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 11.04.2016  
Принята к опубликованию 27.05.2016

Received 11.04.2016  
Accepted 27.05.2016