

На правах рукописи



**Проценко Александр Евгеньевич**

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКА  
ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский–на–Амуре государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КНАГТУ»).

**Научный руководитель:** **Телеш Василий Васильевич,**  
кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **Крыжановский Виктор Константинович,**  
заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология пластмасс» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург)

**Никищечкин Вячеслав Леонидович,**  
кандидат технических наук, заместитель директора ПАО «Дальневосточный завод энергетического машиностроения» (г. Хабаровск)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» (г. Хабаровск)

Защита состоится «22» декабря 2016 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.01 в ФГБОУ ВО «Комсомольский–на–Амуре государственный технический университет» по адресу: 681013, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, проспект Ленина, 27, ауд. 201 корпус 3. Факс: 8(4217)53-61-50; e-mail: [mdsov@knastu.ru](mailto:mdsov@knastu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Комсомольский–на–Амуре государственный технический университет», [https://sovet.knastu.ru/diss\\_defense/show/64](https://sovet.knastu.ru/diss_defense/show/64).

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Пронин Александр  
Иннокентьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В современной промышленности стеклопластики получили широкое распространение. Использование армированных материалов с полимерной матрицей позволяет значительно снизить вес конструкций, не уступая по прочностным характеристикам традиционным материалам, а в некоторых случаях позволяет значительно их улучшить.

В настоящее время методы получения стеклопластиков можно разделить на две большие группы: автоклавные и безавтоклавные. Безавтоклавные методы чаще всего применяются для производства крупногабаритных и неответственных изделий. До сих пор для производства ответственных деталей для нужд авиационной, космической и автомобильной промышленности используют метод вакуум-автоклавного формования.

Однако, при получении стеклопластиковых изделий автоклавным формованием многослойных препрегов из-за малой теплопроводности и экзотермичности процесса в формируемом изделии возникает температурный градиент, приводящий к неравномерному отверждению связующего по толщине. Это приводит к формированию неоднородных структур полимерной матрицы и возникновению анизотропии прочностных свойств по толщине материала и, как следствие, к ухудшению прочностных свойств.

Таким образом, задача формирования стеклопластиков с однородной структурой эпоксидной матрицы по толщине в условиях неизотермического отверждения с целью улучшения комплекса физико-механические свойства и расширения области применения этих конструкционных материалов в машиностроении является актуальной.

**Связь работы с крупными научными программами.** В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- Программа стратегического развития ФГБОУ ВПО «КНАГТУ» «Разработка термических и деформационных технологий создания и обработки гетерогенных материалов на основе динамики превращения и компьютерного материаловедения» (2012 – 2014 гг.)

- Проект РФФИ 14-08-31294 «Разработка методов понижения анизотропии прочностных свойств и увеличения предела прочности многослойных полимерных композиционных материалов» (2014 – 2015 гг.)

**Цель работы** – получение стеклопластиков с повышенной прочностью и пониженной анизотропией свойств посредством регулирования технологических параметров процесса отверждения связующего

Для достижения этой цели сформулированы и решены следующие задачи исследований:

1. Научно-обоснованный выбор метода получения стеклопластика
2. Обоснование и выбор модификаторов, позволяющих получать стеклопластики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

3. Разработка методики расчета необходимого количества ингибитора (катализатора) в слоях препрега.

4. Исследование влияния модификаторов на структуру, прочностные свойства и их анизотропию в образцах стеклопластика.

5. Разработка способа получения стеклопластика с пониженной анизотропией прочностных свойств и повышенной прочностью.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Разработана методика определения точки гелеобразования эпоксидного связующего, в том числе для многослойных стеклопластиков по графикам зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени

2. Экспериментально установлено и научно обосновано развитие анизотропии прочностных свойств в многослойном стеклопластике, обусловленное различной скоростью отверждения связующего по толщине изделия вследствие возникновения температурного градиента.

3. Доказано экспериментально, что для управления процессом отверждения путем выравнивания скорости отверждения связующего во всем объеме стеклопластика можно использовать два типа модификаторов – катализаторы и ингибиторы.

4. Установлена закономерность влияния ингибитора и катализатора на структуру и свойства стеклопластика в условиях его неизотермического отверждения.

**Практическая значимость работы.**

Разработан новый способ формования изделий из препрегов, основанный на введении ингибитора в слой пакета препрегов (техническая сущность способа защищена патентом № 2569537).

Разработана методика определения точки гелеобразования связующего по зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени процесса.

Практическая значимость подтверждается внедрением результатов исследований в производственную деятельность филиала ПАО «Компании «Сухой» КнААЗ им. Ю.А. Гагарина» (г. Комсомольск-на-Амуре).

**Достоверность полученных результатов** подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных различными независимыми методами, привлечением современных, преимущественно стандартизованных и взаимно дополняющих друг друга экспериментально-аналитических методов и испытаний, применением сертифицированных приборов и оборудования.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ определения точки гелеобразования термореактивного связующего методом диэлектрической спектроскопии;

2. Особенности распределения ингибиторов и катализаторов в объеме матрицы многослойных стеклопластиков;

3. Выявление закономерностей влияния ингибиторов и катализаторов на структуру и свойства получаемых стеклопластиков;

4. Результаты исследования связующего, препрегов и стеклопластиков методами диэлектрической и инфракрасной спектроскопии, термоанализа и растворяющей электронной микроскопии.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы и отдельные ее положения докладывались на Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии (г. Миасс, 2013 – 2015 гг.), VIII Международной научной конференции «Наука в центральной России» (Липецк, 2014 г.), The 1st International Academic Congress “Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries” (Tokyo, 2014 г.), The international scientific conference «SCIENCE, TECHNOLOGY AND LIFE – 2014» (Czech Republic, 2014 г.), X Международном симпозиуме «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (г. Миасс, 2015), 14th International Conference “Aviation and Cosmonautics – 2015 (Moscow, 2015 г.), 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, 2015 г.)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение.

**Личный вклад автора в работу** состоит в проведении экспериментов, испытаний, расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, написании публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 134 страницах, включает 57 рисунков, 29 таблиц. Библиографический список составлен из 183 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы научных исследований, сформулированы цели и задачи, изложены научные положения и новизна, отмечена практическая значимость работы исследования.

В **первой главе** представлен аналитический обзор теоретических и экспериментальных исследований в области создания и модификации стеклопластиков, в котором освещены следующие вопросы: 1) дана общая характеристика стеклопластиков, назначение и области применения; показано, что стеклопластики широко используются в машиностроении и успешно заменяют традиционные материалы; рассмотрены основные способы получения стеклопластиков; показано, что физико-механические характеристики композитов зависят от технологических аспектов производства; 2) рассмотрены основные методы модифицирования стеклопластиков; представлена классификация и характеристика способов модификации полимерных матриц стеклопластиков; 3) рассмотрены современные методы исследования стеклопластиков; 4) рассмотрены современные представления о прочности полимерных материалов.

Большой вклад в исследование процессов создания, модифицирования полимерных материалов и изучение их свойств внесли как известные отечественные ученые, такие как Берлин А.А., Виноградов В.М, Еренков О.Ю., Иванов В.А.

Кобец Л.П., Крыжановский В.К., Охлопкова А.А., Симонов-Емельянов И.Д. и др., так и зарубежные (Friedman H.L., Hedvig P., Opfermann J., Ramis X., Sheppard N.F., Senturia S.D.).

На основании анализа вышеизложенного материала сформулированы цели и задачи данной диссертационной работы.

**Во второй главе** представлено обоснование выбора основного материала исследования, методики и аппаратуры для исследований, описание экспериментальной установки.

Ввиду того, что широкое распространение имеют конструкционные пластики на основе эпоксидных матриц, в качестве материала для изготовления экспериментальных образцов было использовано связующее ЭДТ-69Н. Связующее представляет собой раствор эпоксидных смол КДА, ЭТФ, УП - 631У и отвердителя 9 в спирто-ацетоновой смеси, предназначенного для пропитки стекло-, угле-, органоармирующих наполнителей. В качестве наполнителя использовалась конструкционная стеклоткань Т-10.

Для проведения экспериментальных исследований был изготовлен лабораторный автоклав (рисунок 1). Процесс отверждения стеклопластиков контролировался посредством мониторинга диэлектрических характеристик с помощью диэлектрического анализатора NETZSCH DEA 230/10. Частота возбуждения электромагнитных колебаний составляла 10 кГц. Датчики типа «гребенка» NETZSCH IDEX с расстоянием электродов 100 мкм помещались в препрег в процессе выкладки образца. Препрег условно разбивали на 5 пакетов по 3 слоя в каждом (рисунок 2 а), в одном случае, и на 4 пакета по 3 слоя в каждом и 3 прослойки между пакетами (рисунок 2 б), в другом случае, между которыми прокладывались сенсоры для мониторинга процесса отверждения.

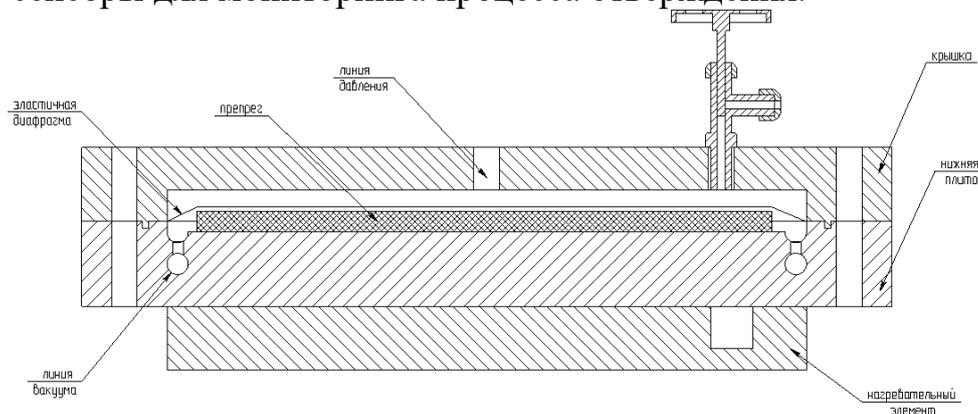


Рисунок 1 – Лабораторный автоклав

В качестве анализируемого параметра использовался тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}(\delta)$ ).

Все полученные стеклопластики подвергались разрушающему контролю с целью определения пределов прочности при изгибе (ГОСТ 4648-71), сжатии (ГОСТ 4651-82), растяжении (ГОСТ 11262-80) и твердости (ГОСТ 4670-91). Водопоглощение и плотность образцов стеклопластиков определялись согласно ГОСТ 4650-2014 и ГОСТ 15139-69.

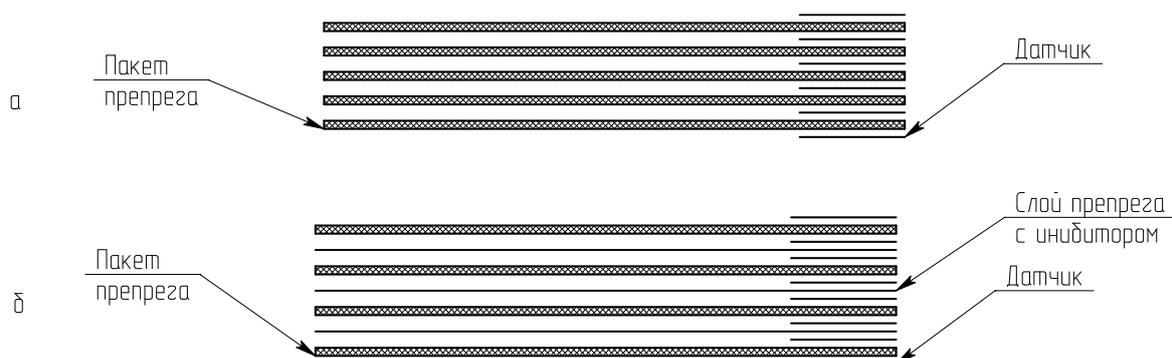


Рисунок 2 – Схема интегрирования диэлектрических датчиков в препрег

Образцы для испытаний изготавливались резкой абразивным диском, в случае образцов простой формы, и фрезерованием для изготовления сложных профилей.

Исследование анизотропии прочностных свойств проводилось на основе метода определения предела прочности при статическом изгибе (ГОСТ 4648-71), отличающегося тем, что из отформованного образца вырезались пластины, которые испытывались посредством приложения нагрузки со стороны нагревательного элемента (нечетные номера, снизу) и с противоположной нагреву стороны (четные номера, сверху).

Испытания по определению показателей твердости также проводились при приложении нагрузки сверху и снизу образца.

Согласно полученным данным рассчитывали анизотропию прочностных свойств ( $a$ ) по формуле (1):

$$a = \frac{\sigma_{сн} - \sigma_{св}}{\sigma_{сн}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где  $\sigma_{сн}$  и  $\sigma_{св}$  пределы прочности при изгибе при приложении нагрузки снизу и сверху образца соответственно.

Механические испытания проводились на испытательной машине INSTRON 3382, твердость исследовалась по методу Бринелля на приборе TIME Group Inc. TH600.

В таблице 1 представлены прочностные характеристики полученных стеклопластиков.

Таблица 1 - Прочностные характеристики исследуемых стеклопластиков

Стекло-пластик	Метод формования	Прочностные характеристики	
		Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа
СТ-69Н	Вакуумный	325	345
	Вакуум-автоклавный	468,9	404

На основании полученных данных, было установлено, что стеклопластик полученный методом вакуум-автоклавного формования обладает лучшим набором прочностных параметров.

**В третьей главе** представлено исследование процесса отверждения эпоксидных связующих. Было установлено, что точка гелеобразования соответствует точке перегиба на графике зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени (минимум производной тангенса угла диэлектрических потерь от времени) (рисунок 3) при частоте электромагнитных колебаний 10 кГц.

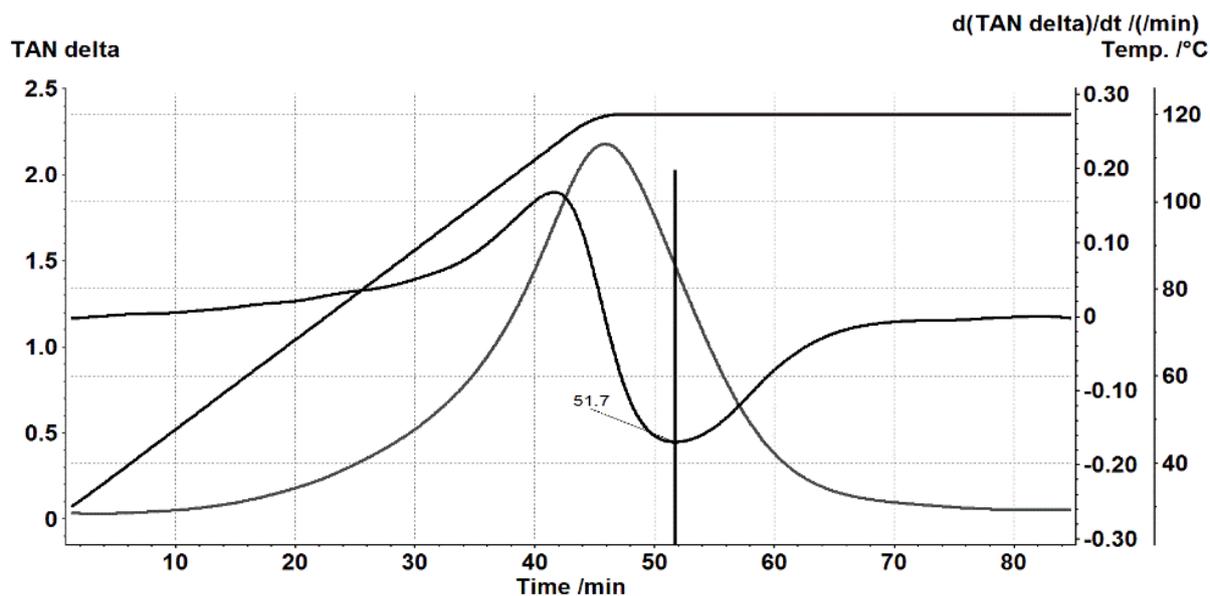


Рисунок 3 – Точка гелеобразования на графике зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени

Проведено исследование по подбору ингибитора и катализатора отверждения для связующего ЭД-69Н. Для ускорения процесса было решено использовать 2-метилимидазол (МИ), а в качестве ингибитора отверждения – хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2$ ). Представлен механизм взаимодействия этих соединений со связующим.

**В четвертой главе** приводятся результаты экспериментального исследования влияния ингибитора и катализатора на физико-механические свойства стеклопластика.

Полученные данные отверждения пятнадцатислойного препрега СТ-69Н (рисунок 4) показывают, что неравномерный нагрев способствует созданию температурного градиента, что обуславливает неоднородность отверждения по толщине и, как следствие, возникновение внутренних напряжений и ухудшение механических свойств материала из-за неравномерной усадки по толщине изделия.

В ходе экспериментального исследования был разработан способ получения стеклопластика с повышенными физико-механическими характеристиками (патент РФ № 2569537), сущность которого заключается в том, что на основе данных диэлектрического анализа отверждения немодифицированного стекло-

пластика рассчитываются концентрации ингибитора, которые необходимо ввести в пакеты препрега для достижения минимального отставания наступления гелеобразования по толщине образца.

Для определения необходимого количества ингибитора для введения в слои препрега была проведена серия экспериментов по отверждению эталонных образцов, содержащих различные концентрации  $\text{NiCl}_2$ . В результате был получен график зависимости времени сдвига гелеобразования ( $\Delta\tau$ ) (рисунок 5) от концентрации ингибитора.

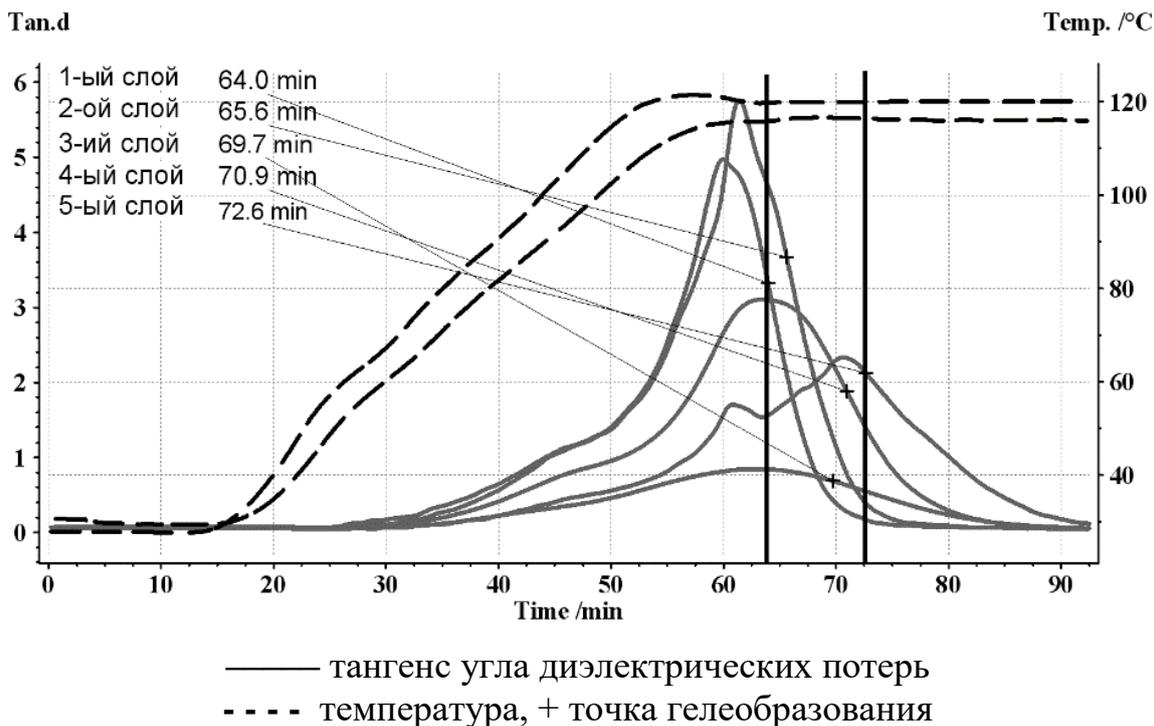


Рисунок 4 – Диэлектрический спектр отверждения препрега СТ-69Н

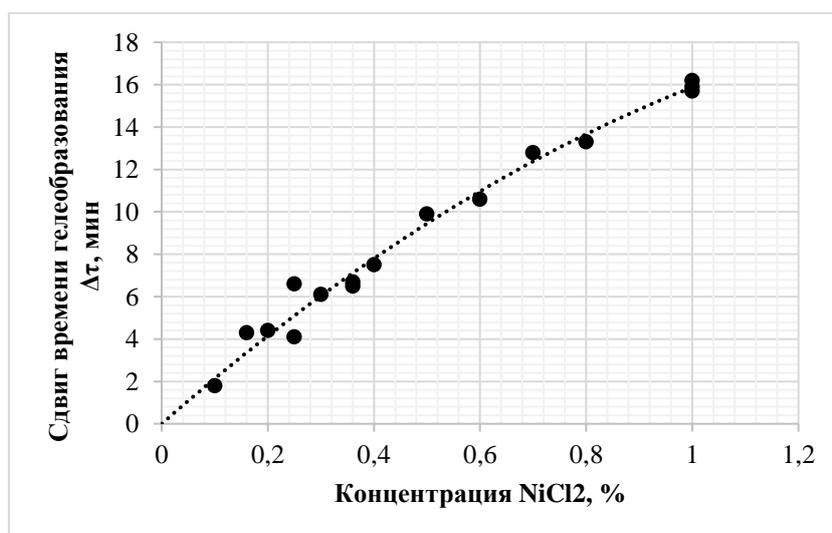


Рисунок 5 – Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации ингибитора  $\text{NiCl}_2$  в пакетах препрега

На основе диэлектрических характеристик процесса отверждения немодифицированных образцов препрега (рисунок 4) можно определить необходимое количество ингибитора, которое требуется ввести в слои препрегов, чтобы обеспечить одновременность гелеобразования во всех слоях образца и тем самым обеспечить равномерность усадки препрега.

На основании полученных данных (рисунок 5), и диэлектрических характеристик процесса отверждения образца СТ-69Н (рисунок 4) был изготовлен пятнадцатислойный образец со следующим содержанием ингибитора  $\text{NiCl}_2$ : 1 пакет – 0,36 %, 2 пакет – 0,21 %, 3 пакет – 0,16 %, 4 пакет – 0,12 %, 5 пакет – 0 %.

Диэлектрический анализ процесса отверждения такого образца представлен на рисунке 6. Из сопоставления полученных данных, представленных на рисунках 4 и 6, видно существенное сужение интервала гелеобразования с 8,6 минут, для немодифицированного образца, до 1,4 минуты, для ингибированного, что приводит к улучшению механических свойств стеклопластика (таблица 2).

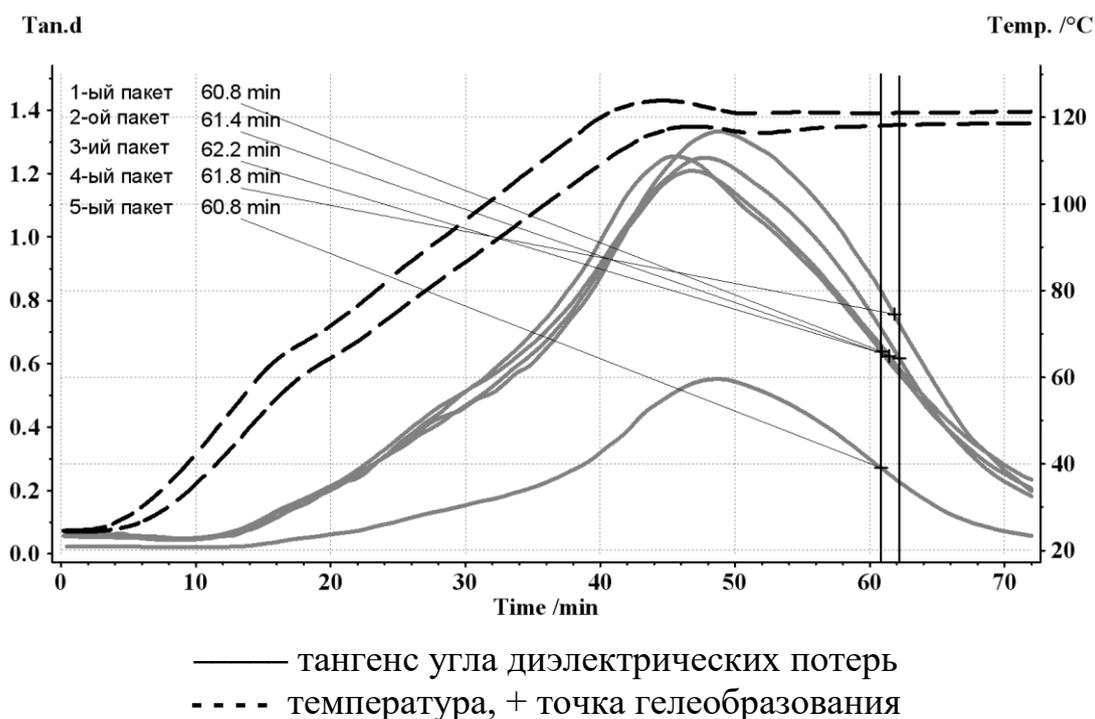


Рисунок 6 – Отверждение образца, содержащего  $\text{NiCl}_2$

Аналогичное исследование проводилось для катализатора отверждения МИ. Калибровочный график представлен на рисунке 7.

Путем введения катализатора в верхние, более холодные слои, препрега, можно получить образец, при отверждении которого точки гелеобразования всех пакетов будут находиться примерно в одной области. Так как катализатор ускоряет процесс отверждения, то все точки гелеобразования необходимо собрать в области пакета, где процесс отверждения протекает с наиболее высокой скоростью.

Таблица 2 – Результаты механических испытаний

Стекло-пластик	Прочностные характеристики			
	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа *	Твердость по Бринеллю, НВ *
СТ-69Н	314,3	404,4	429,6 (468,9)	274 (302)
СТ-69Н + ингибитор	397	458,9	484,2 (487,4)	308 (319)
СТ-69Н + катализатор	353	452,3	477,3 (485,1)	298 (304)

\* Указаны значения при приложении нагрузки сверху образца, в скобках – снизу.

На основании полученных данных (рисунок 7), и диэлектрических характеристик процесса отверждения немодифицированного образца СТ-69Н был составлен пятнадцатислойный образец со следующим содержанием катализатора МИ: 1 пакет – 0 %, 2 пакет – 0,14 %, 3 пакет – 0,17 %, 4 пакет – 0,24 %, 5 пакет – 0,37 %.

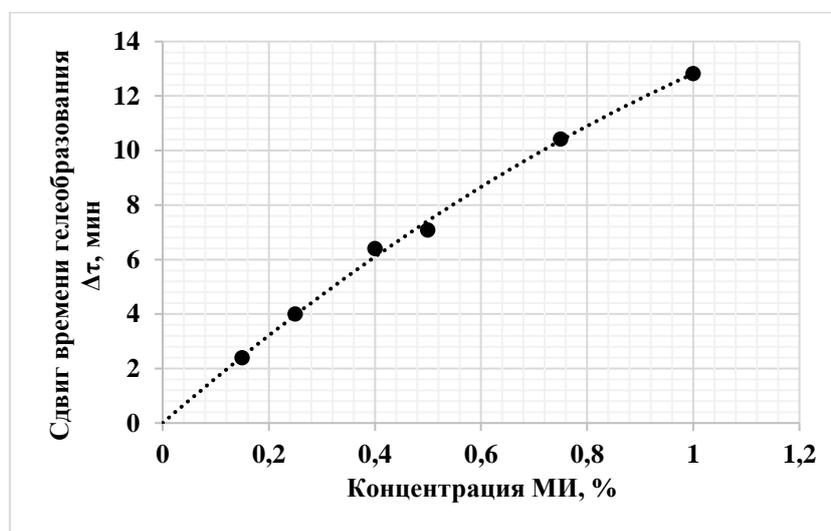


Рисунок 7 – Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации катализатора МИ в пакетах препрега

Диэлектрический анализ процесса отверждения такого образца представлен на рисунке 8. Из сопоставления полученных данных, представленных на ри-

сунках 4 и 8, видно существенное сужение интервала гелеобразования с 8,6 минут, для немодифицированного образца, до 0,6 минуты, для образца, содержащего катализатор.

Полученные данные механических испытаний подтверждают факт положительного влияния введения ингибитора или катализатора на прочностные характеристики материала (таблица 2). Предел прочности на изгиб увеличился на 11 % при введении катализатора и на 12,7 % при использовании ингибитора. Анизотропия прочностных свойств снизилась на 6,8 % при введении катализатора и на 7,7 % для ингибитора. Предел прочности при сжатии и растяжении увеличился на 12,3 % и 11,5 % при введении катализатора отверждения в менее обогреваемые слои препрега и на 26 % и 13,7 % в случае использования ингибитора.

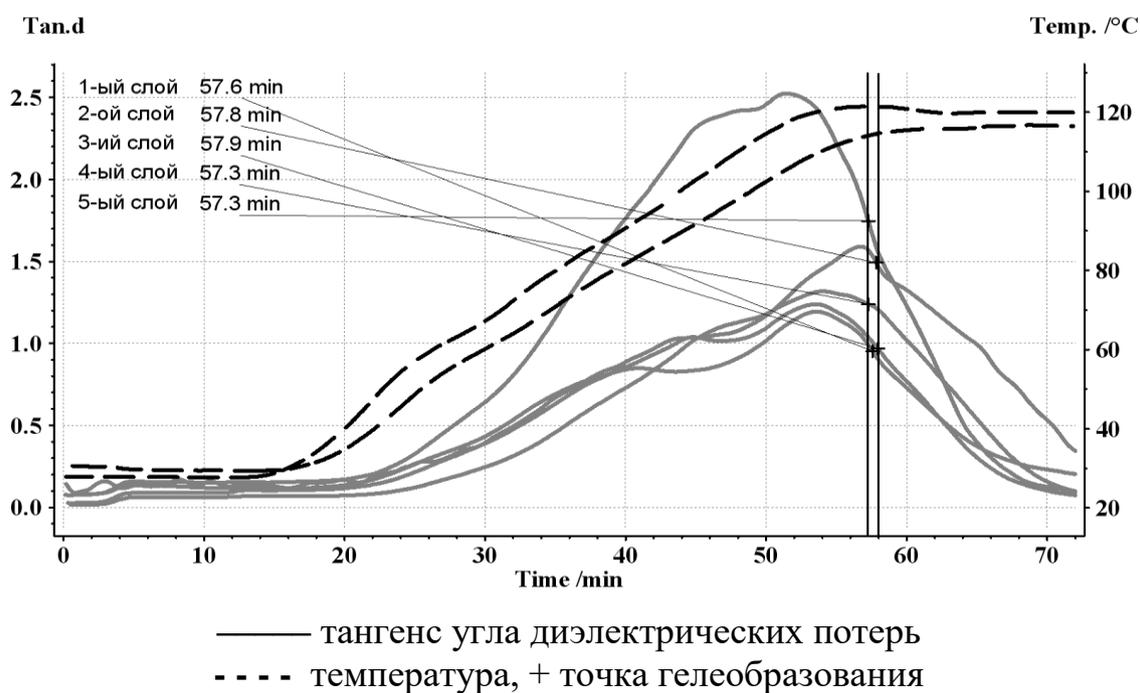


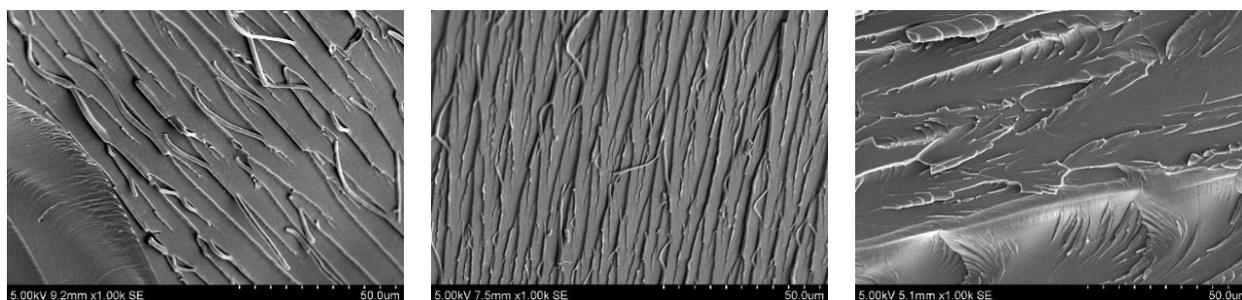
Рисунок 8 – Отверждение образца, содержащего МИ

Исследование твердости также показало увеличение значений на 16,4 % при введении ингибитора отверждения в более разогретые слои препрега, что приводит к снижению их анизотропии на 5,9 %. Введение катализатора отверждения в менее разогретые слои приводит к снижению анизотропии на 7,4 %, при этом показатели твердости увеличиваются на 8,8 %.

Также установлено, что использование предложенной методики получения стеклопластиков с улучшенными физико-механическими характеристиками не оказывает влияние на водопоглощение и плотность, так как изменение значений исследуемых параметров в результате модифицирования не превышает 1 %.

При этом микроскопическое исследование матрицы стеклопластиков с помощью растрового электронного микроскопа показало, что введение ингибитора приводит к уменьшению размеров фибриллярных образований по сравнению с

исходным составом, тогда как катализатор способствует изменению структуры матрицы, в результате чего наблюдается фибриллярный характер структурных образований с центрами кристаллизации по сферолитному типу (рисунок 9).



а

б

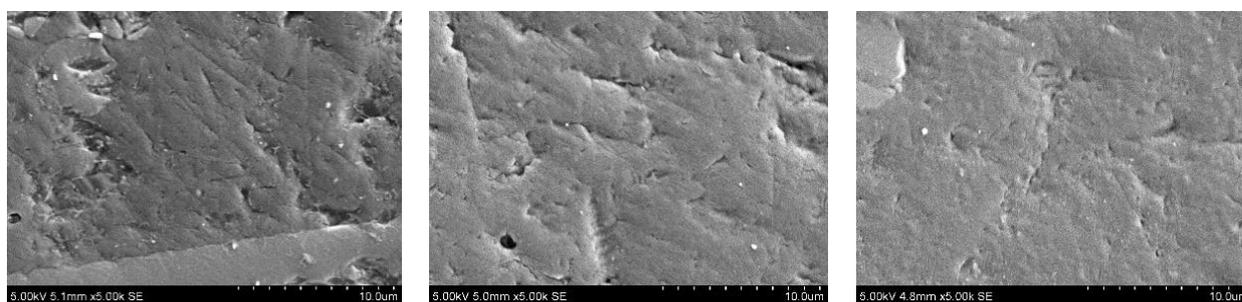
в

Рисунок 9 – Структура связующего: а) ЭДТ-69Н, б) ЭДТ-69Н, содержащее ингибитор, в) ЭДТ-69Н, содержащее катализатор

При этом исследование структуры матрицы по толщине непосредственно в стеклопластике показало наличие неоднородности структурных образований в исходном материале и снижение анизотропности при использовании ингибитора и катализатора отверждения (рисунок 10 - 12). В стеклопластике СТ-69Н, полученном вакуум-автоклавным методом, наблюдается постепенный переход от более аморфной структуры в слоях, контактирующих с обогреваемой оснасткой (рисунок 10-а), к более кристаллическим структурам в менее обогреваемых слоях (рисунок 10-в)

В стеклопластике, модифицированном ингибитором (рисунок 11), по всей толщине наблюдаются мелкие однородные кристаллические образования. Введение катализатора приводит к росту более крупных однородных кристаллических структур по толщине стеклопластика (рисунок 12).

Отсутствие химического взаимодействия подтверждается данными инфракрасной спектроскопии (ИК), полученных образцов, содержащих исследуемые модификаторы.



а

б

в

Рисунок 10 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике: а, в – по периферии, б – в центре

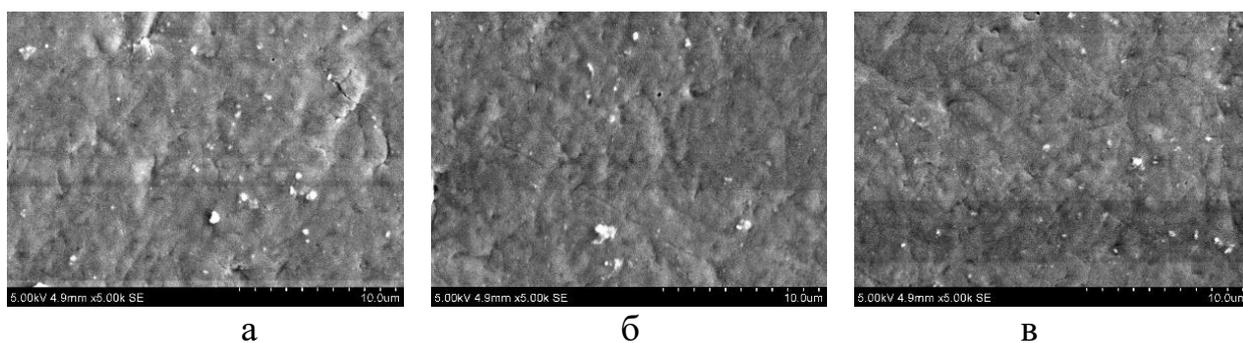


Рисунок 11 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем ингибитор в более обогреваемых слоях:  
а, в – по периферии, б – в центре

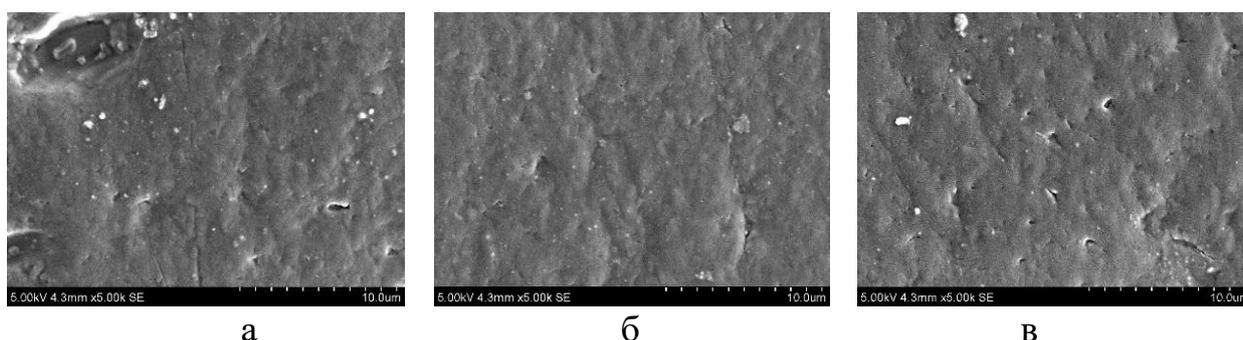


Рисунок 12 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем катализатор в менее обогреваемых слоях:  
а, в – по периферии, б – в центре

В **пятой главе** представлен метод получения стеклопластиков повышенной прочности и однородностью свойств с помощью ингибитора отверждения. Данный способ отличается от представленного в четвертой главе тем, что ингибитор вводится не в каждый слой препрега, а только в определенные, для создания условий, при которых слой, содержащий ингибитор отверждения (прослойка) достигал времени гелеобразования за большее время, чем трехслойные пакеты, между которыми он закладывался.

Для оценки количества ингибитора необходимого для введения в прослойки препрега (рис 2 б.), была проведена серия экспериментов в автоклаве по отверждению эталонных прослоек, содержащих различное количество  $\text{NiCl}_2$ . Необходимость данного исследования вызвана тем, что в отличие от случая, рассматриваемого в главе 4, где в соседних слоях содержатся близкие по значениям концентрации ингибитора, явления диффузии практически не наблюдаются и ими можно пренебречь, то при использовании ингибированных прослоек этот фактор нужно учитывать.

На основе полученных данных был построен калибровочный график сдвига времени гелеобразования ( $\Delta\tau$ ) в ингибированных прослойках в зависимости от содержания в них  $\text{NiCl}_2$  (рисунок 13).

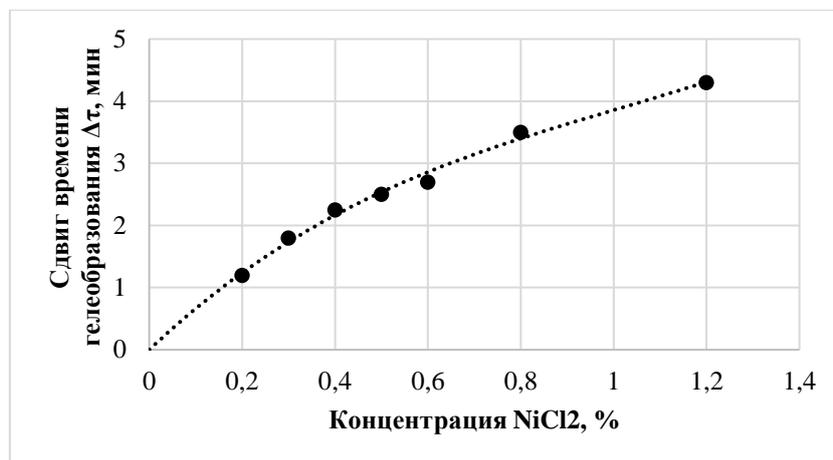


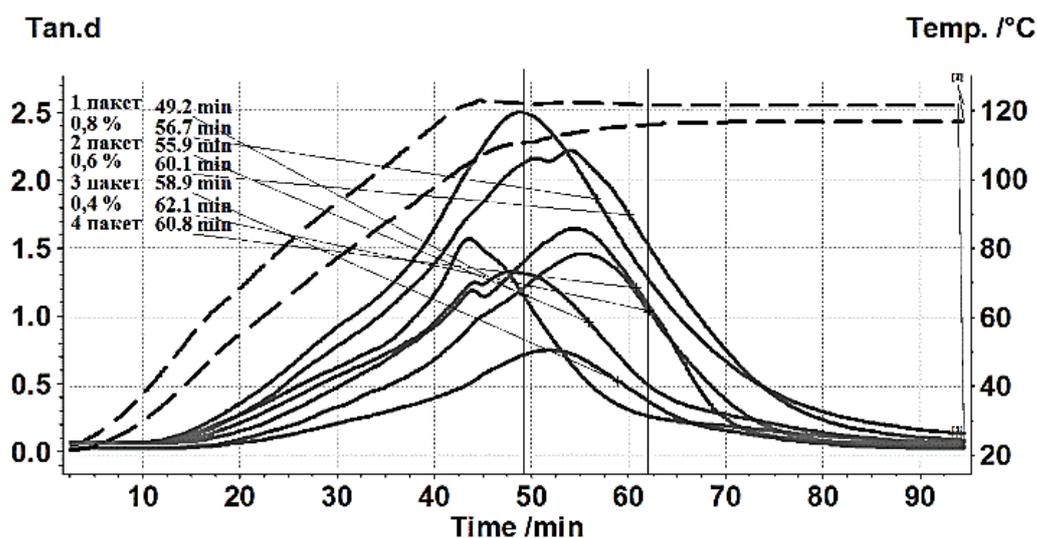
Рисунок 13 – Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации ингибитора NiCl<sub>2</sub> в прослойках препрега

Время сдвига точки гелеобразования прослойки ( $\Delta\tau$ ) рассчитывалось согласно формуле (2):

$$\Delta\tau = \tau_{\text{в}} - \tau_{\text{пр}} + \tau \quad (2)$$

где  $\tau_{\text{в}}$  – время гелеобразования более холодного пакета препрега, с которым контактирует прослойка,  $\tau_{\text{пр}}$  – время гелеобразования прослойки,  $\tau$  – дополнительное время сдвига точки гелеобразования прослойки, необходимое для достижения оптимальных свойств пластика.

Для установления оптимального сдвига времени гелеобразования было проведено экспериментальное исследование, в результате которого были получены пятнадцатислойные стеклопластики с различным содержанием ингибитора в прослойках, которое было рассчитано при  $\tau$  равном 1 и 2 минуты. Данные диэлектрического анализа отверждения препрегов представлены на рисунках 14, 15.



— тангенс угла диэлектрических потерь  
 - - - температура, + точка гелеобразования

Рисунок 14 – Кинетика послойного отверждения препрега СТ-69Н, содержащего ингибитор при  $\tau=1$  мин

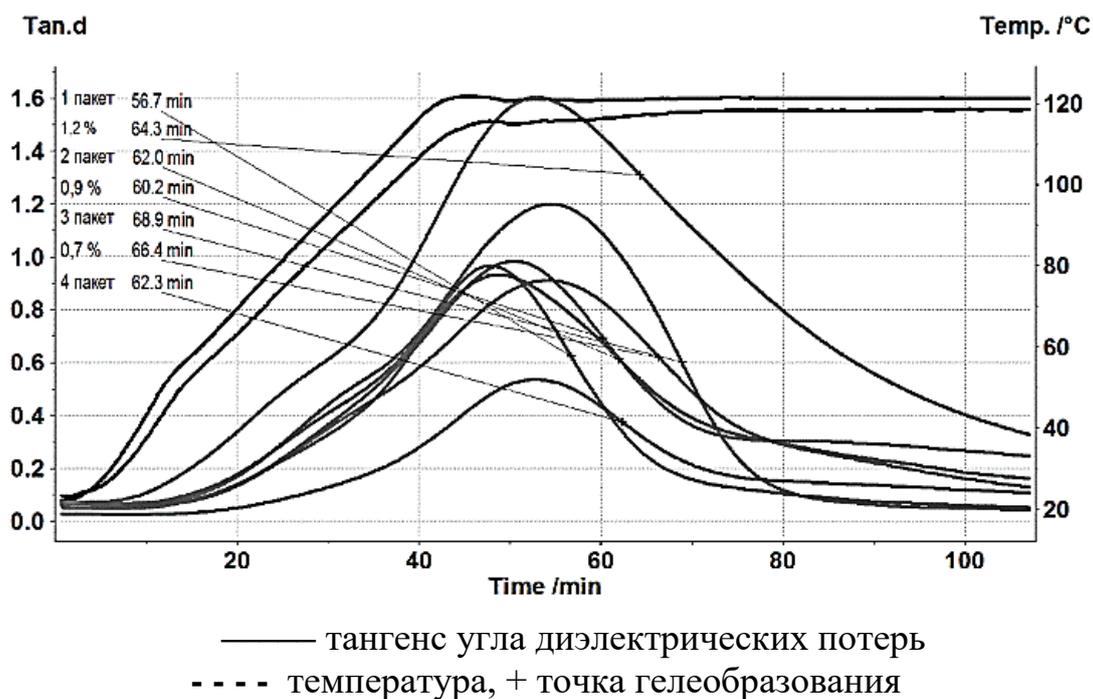


Рисунок 15 – Кинетика послойного отверждения препрега СТ-69Н, содержащего ингибитор при  $\tau=2$  мин

При увеличении  $\tau$  свыше 1 мин время отверждения прослоек и контактирующих с ними слоев увеличивается (рисунок 15), что в свою очередь, как показали результаты механических испытаний, приводит к снижению прочностных характеристик образцов стеклопластика (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты механических испытаний

Стеклопластик	Прочностные характеристики			
	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа *	Твердость по Бринеллю, НВ *
СТ-69Н	314,3	404,4	429,6 (468,9)	274 (302)
СТ-69Н + ингибитор в прослойках	351,7	463,7	505,7 (510,3)	307 (312)
СТ-69Н + УНТ	471,8	438,4	621,2 (678,9)	303 (334)
СТ-69Н + УНТ + ингибитор	529,4	501,9	733,2 (737,3)	335 (339)

\* Указаны значения при приложении нагрузки сверху образца, в скобках – снизу.

При этом стеклопластик СТ-69Н, время гелеобразования прослоек которого было сдвинуто на 1 минуту, показывает приращение предела прочности (таблица 3) при изгибе на 8,8 % при приложении нагрузки снизу и 17,7 % при приложении нагрузки сверху, анизотропия прочности при этом уменьшается на 7,5 %. Использование ингибированных прослоек способствует увеличению предела прочности при сжатии и растяжении на 11,9 % и 14,7 % соответственно. Показатели твердости в случае приложении нагрузки сверху возрастают на 12 %, при этом анизотропия снижается на 7,7 %.

В данной работе также рассматривалось влияние нанонаполнителей на поведение стеклопластиков, полученных по предлагаемой методике.

В качестве нанонаполнителей использовалась смесь углеродных нанотрубок (40 %) и аморфного углерода (60 %) полученной из возобновляемых природных ресурсов методом механоактивации.

В качестве материала для изготовления экспериментальных образцов использовалось связующее ЭДТ-69Н, содержащее различные концентрации углеродных нанотрубок, и пятнадцатислойный пакет стеклоткани Т-10 для каждого эксперимента.

Результаты исследований механических свойств стеклопластика СТ-69Н, модифицированного углеродными нанотрубками (таблица 3), свидетельствуют об увеличении значений всех исследуемых свойств. При этом изменение предела прочности в зависимости от концентрации описывается уравнением параболы с максимумом при концентрации углеродных нанотрубок 1,25 %.

Предел прочности (таблица 3) при статическом изгибе увеличивается на 44,6 %, а анизотропия прочностных свойств сохраняется на том же уровне, что и у немодифицированного пластика – 8,5 %. Предел прочности при сжатии и растяжении возрастает на 50 % и 8,4 % соответственно. Твердость стеклопластика увеличилась на 11 %, анизотропия показателей составила 9,3 %.

Использование совместно с углеродными нанотрубками разработанной методики ингибированных прослоек позволяет снизить анизотропию прочности в материале на 7,9 % и вместе с тем способствует увеличению предела прочности при статическом изгибе в 1,7 раз при приложении нагрузки сверху образца и 1,6 раз при приложении нагрузки снизу. Предел прочности при сжатии и растяжении возрастает в 1,7 и 1,2 раз соответственно. Твердость модифицированного стеклопластика увеличивается в 1,2 раз, при этом анизотропия показателей снижается до 1,2 %.

Введение ингибитора в слой между основными пакетами препрега способствует снятию внутренних напряжений, о чем свидетельствуют данные механических испытаний образцов. Согласно представленным исследованиям процесса отверждения с помощью метода диэлектрического анализа введение ингибитора определенной концентрации в прослойки способствует более длительному их отверждению, что в свою очередь, по-видимому, приводит к более равномерной усадке по толщине материала

Также установлено, что введение ингибитора отверждения в слои между основными пакетами препрега не оказывает влияние на водопоглощение и плотность, так как изменение значений исследуемых параметров в результате модифицирования не превышает 1 %.

Исследование структуры полимерной матрицы показало, что введение углеродных нанотрубок приводит к измельчению фибриллярных образований и более плотной их упаковке. Введение ингибитора отверждения также, как и в случае с обычным связующим, приводит к еще большему уменьшению размеров надмолекулярных образований, но вместе с тем появляются центры кристаллизации по сферолитному типу (рисунок 16).

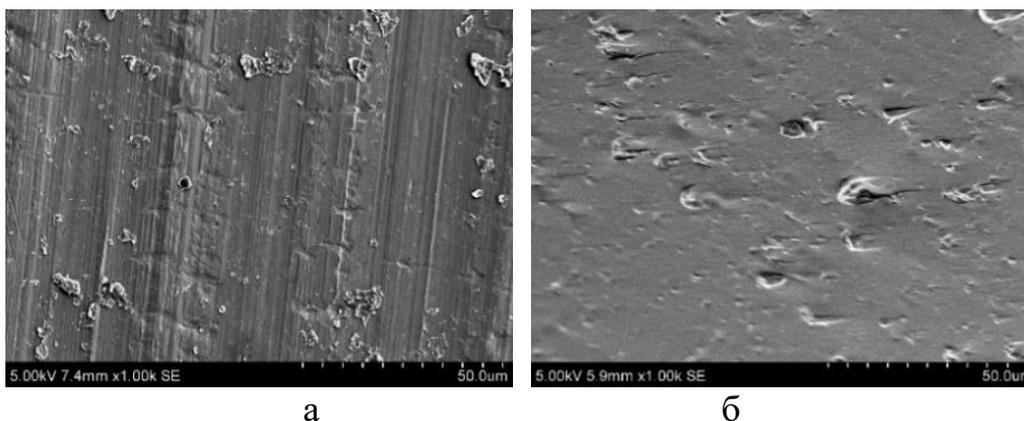


Рисунок 16 – Структура связующего:

- а) ЭДТ-69Н, содержащего 1,25 % углеродных нанотрубок,
- б) ЭДТ-69Н, содержащего 1,25 % углеродных нанотрубок и ингибитор отверждения

Исследование структуры эпоксидной матрицы по толщине стеклопластика (рисунки 17 - 19) показало, что использование ингибированных прослоек способствует образованию однородных структур как в случае стеклопластика СТ-69Н, так и для стеклопластика, модифицированного углеродными наночастицами.

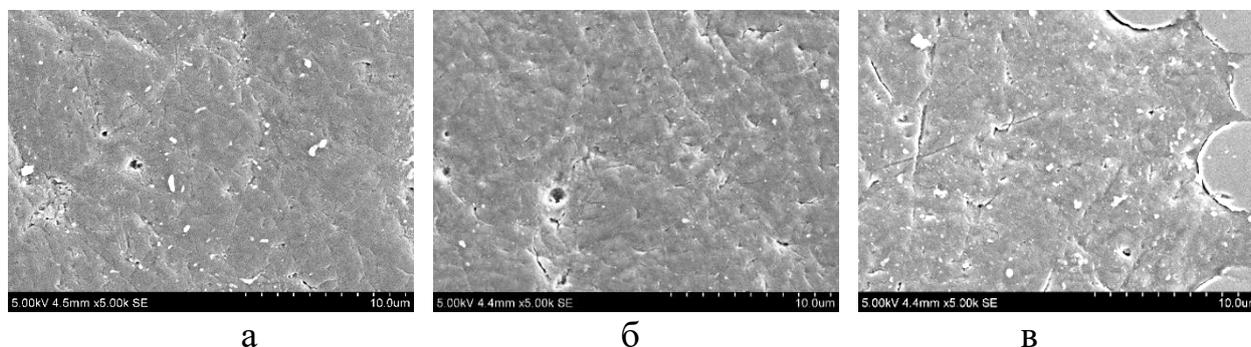


Рисунок 17 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем ингибитор в прослойках: а, в – по периферии, б – в центре

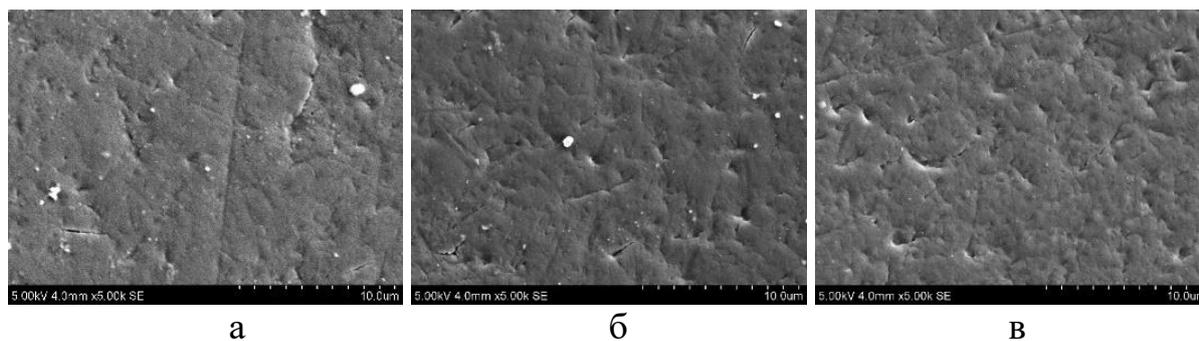


Рисунок 18 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем смесь наночастиц: а, в – по периферии, б – в центре

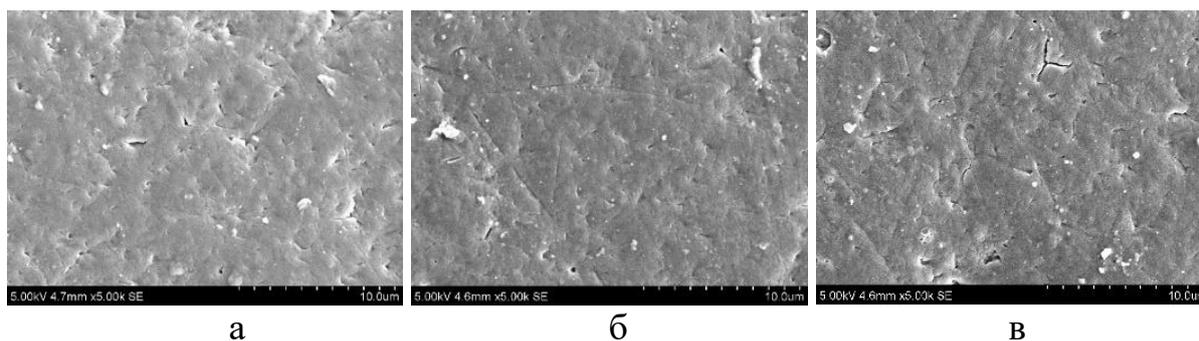


Рисунок 19 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем смесь наночастиц и ингибированные прослойки: а, в – по периферии, б – в центре

При этом данные ИК-спектроскопии также показывают на отсутствие химического взаимодействия между связующим, ингибитором и углеродным наномодификатором.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые установлен факт трансформации надмолекулярной структуры эпоксидного связующего при использовании ингибитора и катализатора в процессе отверждения, а именно: уменьшение размеров фибрилл при использовании ингибитора отверждения хлорида никеля; введение катализатора приводит к переходу к смешанной надмолекулярной структуре, у которой сохраняется фибриллярный характер, но появляются центры кристаллизации по сферолитному типу.

2. Разработана методика определения точки гелеобразования методом диэлектрической спектроскопии как точка минимума производной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при частоте электромагнитных колебаний 10 кГц. Данная методика позволяет отслеживать точку гелеобразования по всему объему материала непосредственно в процессе отверждения.

3. На основе результатов экспериментальных исследований разработан новый способ получения стеклопластика с повышенными физико-механическими

характеристиками посредством введения ингибитора отверждения в слои препрега; техническая сущность способа защищена патентом РФ № 2569537.

4. Установлено, что послойное введение модификаторов в пакеты препрега приводит к повышению прочности на изгиб на 11 % при введении катализатора и на 12,7 % при использовании ингибитора. Анизотропия прочностных свойств снижается на 6,8 % при введении катализатора и на 7,7 % для ингибитора. Предел прочности при сжатии и растяжении возрастает на 12,3 % и 11,5 % при введении катализатора отверждения в менее обогреваемые слои препрега и на 26 % и 13,7 % в случае использования ингибитора. Использование предложенной методики способствует образованию однородных структур эпоксидной матрицы в стеклопластике без воздействия на химическую структуру связующего.

5. Исследовано влияние смеси углеродных нанотрубок на прочностные характеристики и однородность структуры стеклопластика. Показано, что присутствие в связующем углеродного нанонаполнителя повышает прочность стеклопластика и практически не сказывается на анизотропии прочностных свойств. Установлено, что оптимальное содержание нанотрубок в композите составляет 1,25 масс. %, при котором показатели прочности увеличиваются.

6. Впервые разработан способ получения стеклопластика с повышенными прочностными показателями и их пониженной анизотропией посредством введения ингибитора в прослойки препрега. Исследования структуры получаемых образцов показали высокую однородность надмолекулярных образований матрицы по всему объему стеклопластика. При этом прочность при изгибе полученного материала увеличивается на 17,7 %, а анизотропия прочности уменьшается на 7,5 %. Использование ингибированных прослоек способствует увеличению предела прочности при сжатии и растяжении на 11,9 % и 14,7 % соответственно.

7. Результаты работы были использованы в процессе изготовления изделий из стеклопластиков в филиале ПАО «Компании «Сухой» КнААЗ им. Ю.А. Гагарина» и внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» (г. Комсомольск-на-Амуре).

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ**

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Проценко, А.Е. Ингибирование и катализ как метод улучшения свойств стеклопластика / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Механика композитных материалов, 2015, Т. 51, № 5, с. 1 – 8.

2. Проценко, А.Е. Управление механическими свойствами стеклопластика посредством локального химического воздействия / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Ученые записки КнАГТУ, 2016.- № II-1 (26).- с. 82 – 88.

3. Онищенко, Д.В. Особенности модифицирования эпоксидного связующего полимерной композитной системы многослойными углеродными нанотрубками, полученными с помощью механоактивации / Д.В. Онищенко,

В.П. Рева, А.Е. Проценко, В.В. Петров // Механика композиционных материалов и конструкций, 2013, Т. 19, № 2, С. 147 - 153

### Патенты

1. Патент № 2569537 С1 РФ (51) МПК В32В27/38 Способ получения слоистого пластика / А.Е. Проценко, В.В. Телеш. - № 2014138075/05; заявлено 19.09.2014, опубликовано 27.11.2015, Бюл. № 33. – 7 с.

### В трудах и сборниках конференций

1. Проценко, А.Е. Технологические возможности повышения прочности многослойных полимерных композиционных материалов / А.Е. Проценко, А.А. Чернышов, В.В. Телеш // Наука и технологии, Материалы XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии. -. Миасс: МСНТ, 2013.- Т. 1. - С. 31 – 33

2. Власова А.С., Проценко А.Е., Телеш В.В. Исследование и разработка технологии получения ПКМ на основе стеклотканей и эпоксидного связующего ЭДТ-69Н, содержащего катализатор // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов, Комсомольск-на-Амуре, 2013 – стр. 97-99

3. Onishchenko, D.V. Modification of the epoxy binder of a polymeric composite by multilayer carbon nanotubes / D.V. Onishchenko, V.P. Reva, A.E. Protsenko, V.V. Petrov // Materials Science. – 2014. – Т. 50. – №. 3. с. 431 – 434.

4. Проценко, А.Е. Применение катализаторов отверждения для повышения прочностных свойств многослойных полимерных композиционных материалов / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Материалы XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии, г. Миасс. - М.: РАН, 2014.- с. 108 – 113

5. Мизякина, Н.В., Проценко А.Е., Телеш В.В. Исследование возможности повышения прочностных свойств стеклопластиков на основе катализированного связующего марки ЭДТ-69Н / Н.В. Мизякина, А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов // Комсомольск-на-Амуре, 2014. – с. 441-443.

6. Проценко, А.Е. Перспективная технология получения стеклопластиков повышенной прочности / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Потенциал современной науки, Липецк, 2014, с. 21-24

7. Protsenko, A.E. Methods of control of the anisotropy of strength properties of multilayer polymer composite materials binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, A.N. Protsenko // “Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries” The 1st International Academic Congress, Tokyo, 2014.- с. 486 - 489

8. Проценко, А.Е. Исследование возможности получения полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов. - Комсомольск-на-Амуре, 2015. – с. 427-429.

9. Проценко, А.Е. Управление прочностными характеристиками полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих горячего отверждения посредством локального химического воздействия / А.Е. Проценко, В.Н. Войтов, В.В. Телеш // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том. 2. – Материалы X Международного симпозиума, посвященного 70-летию Победы. – М.: РАН, 2015. - с. 49 – 53.

10. Protsenko, A.E. The way to regulate anisotropy of the strength properties of FRP based on hot curing thermoset binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, A.N. Protsenko // 14th International Conference “Aviation and Cosmonautics – 2015”. 16–20 November, 2015.- Moscow, 2015.- с.. 490-491

11. Protsenko, A.E. The way to regulate residual stress in fiberglass reinforced plastics based on hot curing thermoset binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, V.V. Petrov, A.N. Protsenko // 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, November 9 – 12, 2015. Saint-Petersburg. Program and abstract book – SPb, pp. 54.