

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт машиностроения, материалов и транспорта**

На правах рукописи



**Кобыхно Илья Александрович**

**Разработка композиционных материалов на основе углеродных волокон  
и термопластичных полимеров**

Направление подготовки

22.06.01 Технологии материалов

---

*Код и наименование*

Направленность

22.06.01\_05 Порошковая металлургия и композиционные материалы

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Кобыхно Илья  
Александрович

Научный руководитель: д.т.н., Толочко  
Олег Викторович

Санкт Петербург – 2021

Научно-квалификационная работа выполнена в ВШ Института машиностроения, материалов и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ:

*Семенча Александр Вячеславович,  
к.х.н.*

Научный руководитель:

*Толочко Олег Викторович, д.т.н.*

Рецензент:

*Кузнецов Павел Алексеевич,  
д.т.н., начальник НИО-35, НИЦ  
«Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Современные тенденции развития многих критических отраслей промышленности, в том числе, авиастроение (как гражданское, так и военное), ракетостроение и автомобилестроение, ставят перед исследователями задачу разработки новых классов композиционных материалов, которые должны одновременно обладать большим комплексом характеристик, недоступных для имеющихся на данный момент решений. Среди наиболее важных, унифицированных, требования можно выделить: высокие значения предела прочности и модуля упругости, а также высокая остаточная прочность после циклических механических нагрузок (в том числе знакопеременных). Также одним из важнейших показателей эффективности материала является его стоимость в полном производственном цикле.

Однако, помимо перечисленных выше требований, в отдельных областях промышленности к материалу может предъявляться и ряд специфических требований. Так, в ракетно-космической промышленности, для изготовления баков ракет-носителей, требуются материалы способные выдерживать термоциклические нагрузки от криогенных температур (до  $-182^{\circ}\text{C}$ , для баков окислителя – жидкого кислорода) до  $150^{\circ}\text{C}$ . Для изготовления силовых элементов спутников, которые эксплуатируются на геосинхронных (высота 35786 км) и высоких эллиптических орбитах, требуется способность сохранять не менее 80% механических свойств при накоплении дозы  $\gamma$ -излучения до  $10^6$  Гр. В авиации, при изготовлении тяжело нагруженных узлов (фюзеляж и крылья) одним из важнейших требований является остаточная прочность после низкоэнергетических ударных нагрузок, которые возникают при попадании камней и мусора с взлетно-посадочной полосы во время взлета или посадки. Также при изготовлении панелей обшивки и реверсных створок турбовентиляторных двигателей требуется термостойкость до  $200^{\circ}\text{C}$  и химическая стойкость к авиационным жидкостям.

Одним из наиболее перспективных классов материалов, который может удовлетворять всем предъявляемым требованиям являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродных волокон (или тканей) и конструкционных или суперконструкционных термопластов, таких как полиэфирэфиркетон, полиэфиримид, полифениленсульфид и т.д. Помимо уникальных эксплуатационных свойств, такие ПКМ позволяют перейти к принципиально новым производственным подходам, на основе аддитивных

безавтоклавных технологий, включая роботизированную выкладку ленты с нагревом лазерным излучением (как для готового изделия, так и в качестве предварительной стадии перед горячей штамповкой), 3D печать сетчатых конструкций и намотку с *in-situ* консолидацией слоев.

В связи со сказанным выше, актуальной задачей является разработка технологии получения и переработки композиционных материалов на основе углеродных волокон и термопластичных полимеров. Несмотря на то, что большое количество исследований посвящено таким разработкам, получение материала со свойствами, максимально близкими к теоретическим, на данный момент остается крайне актуальной задачей. Также большой интерес представляет возможность введения наночастиц в состав ПКМ, с получением многоуровневых композиционных материалов, обладающих повышенными свойствами.

### **Цель работы.**

Целью данной работы являлась разработка технологии получения многоуровневых композиционных материалов на основе углеродных волокон и термопластичных полимеров с повышенными механическими и трибологическими свойствами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать метод получения и провести анализ влияния основных технологических параметров процесса на свойства двух- и многоуровневых композиционных материалов на основе термопластичных полимеров и углеродных волокон, в форме однонаправленных лент.
2. Изучить механизмы влияния углеродных наночастиц на механические свойства термопластичных композиционных материалов.
3. Изучить влияние углеродных наночастиц на трибологические свойства композиционных материалов в условиях различных типов фрикционных контактов.

### **Научная новизна.**

1. Предложен метод получения двух- многоуровневых термопластичных композиционных материалов на основе углеродных волокон в форме однонаправленных лент путем пропитки из водной суспензии полимерного порошка. Установлены зависимости технологических параметров на свойства получаемых материалов.
2. Предложенным методом получены образцы ТПКМ с различным содержанием углеродных наночастиц (фуллереновой сажи). Установлены

закономерности влияния наночастиц на физико-механические свойства ТПКМ на основе ПА12 и ПЭЭК.

3. Предложена феноменологическая модель, описывающая зависимости коэффициента трения и адгезионной составляющей силы трения от скорости скольжения и молекулярной массы (показателя текучести расплава) полиэфирэфиркетона

4. Выявлены механизмы влияния углеродных наночастиц на трибологические характеристики многоуровневых полимерных композиционных материалов. Показано, что введение наночастиц приводит к резкому возрастанию адгезионной составляющей силы трения.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Разработана и опробована технология получения двух- и многоуровневых термопластичных полимерных композиционных материалов (ТПКМ) методом пропитки из водной суспензии порошка. Для реализации технологии разработано специальное лабораторное технологическое оборудование.

Получены образцы ТПКМ на основе полиамида и полиэфирэфиркетона с добавлением до 4 масс.% углеродных наночастиц (фуллеренов сажи), обладающие поперечной прочностью в 2,5 раза выше, по сравнению с материалом без добавления наночастиц.

Разработана математическая модель, описывающая зависимости силы трения полиэфирэфиркетона от скорости скольжения и молекулярной массы полимера.

Показано, что введение наночастиц позволяет регулировать коэффициент трения ТПКМ и значительно повышать его износостойкость.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Baltmattrib 2016, 25th International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology (Рига, Латвия, 2016 г.), Десятый Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2016 г.), Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2018 г.), Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019)» (Санкт-Петербург, 2019 г.), Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2020 г.), XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2021 г.).

## Публикации.

Результаты работы опубликованы в 17 работах, из них 7 – в журналах, включенных в наукометрическую базу Scopus и рекомендованных ВАК РФ. Получен 1 патент на изобретение.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись термопластичные полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон, изготавливаемые методом пропитки из водной суспензии порошка. Для получения образцов использовались два типа полимеров – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) марки ПЭЭК-70 (ПТР=70 г/10 мин, размер частиц <63 мкм, производство ФГБОУ ВО КБГУ им. Х.М. Бербекова), полиамид (ПА) Innova PA 1550 (средний размер частиц 40-50 мкм, производство Exceltec, Ltd., Франция), углеродные волокна (УВ) трех различных марок – SYT49 (производство Zhongfu Shenying Carbon Fiber Co., Ltd., КНР), UMT45-12K-EP (АО «НПК «Химпроминжиниринг», Россия) и Tenax®-E HTS45 P12 12K (Teijin Carbon, Япония), и фуллереновая сажа (производство Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co. КНР). Свойства использованных УВ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики используемых УВ

Наименование	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удлинение при разрыве, %	Линейная плотность, Текс	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, МПа
SYT49	1,79	2,1	800	230	4900
UMT45	1,79	1,7	780	260	4500
HTS45	1,77	1,9	800	240	4500

Изготовление однонаправленных термопластичных лент производилось на установке «Модульная система изготовления ленточных препрегов на основе термопластичных матриц» (разработка ФГАОУ ВО СПбПУ), схема которой приведена на рисунке 1. Установка состоит из 5 основных узлов. В узле размотки УВ (1) с катушки (2) разматывается, попадая на датчик натяжения (4). Контроль натяжения осуществляется с использованием порошковой электромагнитной тормозной муфты (3), контролируемой ПЛК (5). Далее волокно попадает в узел пропитки, где проходит через ванну с суспензией полимерного порошка (6). Для предотвращения седиментации в ванне происходит постоянное перемешивание суспензии с использованием магнитной мешалки (8) и

магнитного якоря (7). Контроль концентрации суспензии осуществляется с использованием турбидиметрического датчика (11). При отклонении концентрации суспензии от заданной, перистальтический насос (9), управляемый ПЛК (10) подает концентрированную суспензию в пропиточную ванну, до установления требуемого значения концентрации. Пропитанная суспензией лента попадает в узел ИК-нагрева, включающий в себя две зоны: зону сушки (12) и зону спекания (13). Нагрев ленты осуществляется с использованием кварцевых ИК-излучателей (в части экспериментов использовалась конвекционная печь на основе твердотельных нагревательных элементов). Каждая зона нагрева имеет 2 нагревателя (общее количество нагревателей – 4). Высушенная и спечённая лента попадет в узел уплотнения, включающий в себя каландры (14), обеспечивающие получение ленты заданной толщины. Полученная однонаправленная термопластичная лента наматывается на катушку (15), по средствам мотор-редуктора (16). Скорость получения ленты обеспечивается настройкой скорости вращения мотор-редуктора узла намотки.

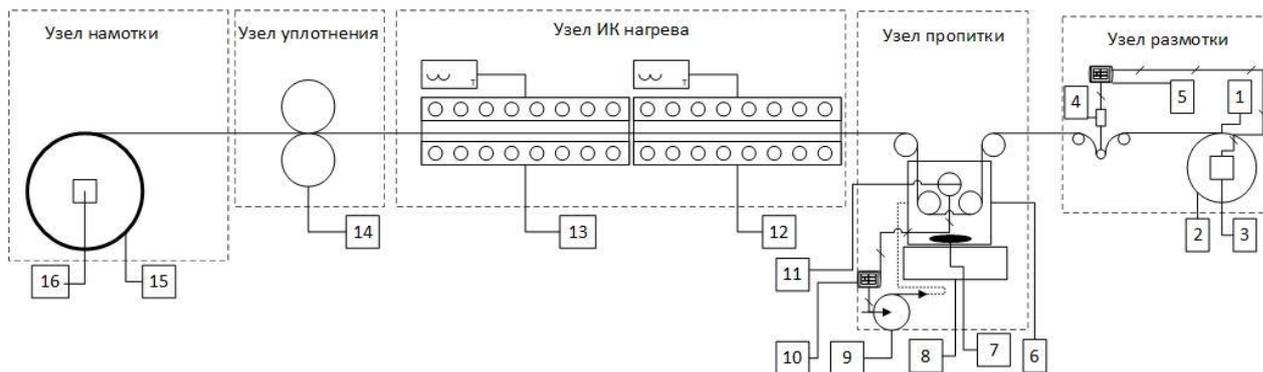


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки «Модульная система изготовления ленточных препрегов на основе термопластичных матриц»

Для получения стабильной водной суспензии полимерный порошок предварительно смешивался с амфотерным поверхностно-активным веществом (ПАВ) с использованием смесителя типа «пьяная бочка» и стеклянных шаров. В качестве ПАВа использовался лаурилсульфат натрия, концентрация которого, в подготовленном порошке составляла 1,5 масс.%. Для получения многоуровневых композиционных материалов при подготовке полимерного порошка в него вводилось до 4 масс.% углеродных наночастиц, при этом концентрацию лаурилсульфата натрия увеличивали до 2 масс.%.

Образцы ТПКМ для проведения испытания изготавливались методом горячего прессования однонаправленной термопластичной ленты. Давление прессования составляло  $3 \pm 0,2$  МПа, температура варьировалась в

зависимости от полимера, так для ПА она составляла  $200 \pm 5$  °С, а для ПЭЭК  $380 \pm 10$  °С.

Исследование микроструктуры образцов ТПКМ проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3.

Испытание образцов на растяжение проводилось на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z100 при скорости перемещения траверсы 2 мм/мин, деформация определялась с использованием контактных экстензометров. Размеры образцов для испытания на растяжения составляли: толщина –  $1,3 \pm 0,5$  мм, ширина  $10 \pm 3$  мм, длина до 150 мм. Испытание образцов на 3-х точечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине Instron 5965 при скорости перемещения траверсы 2 мм/мин. Деформацию определяли по перемещению траверсы. Ширина образцов составляла  $10 \pm 3$  мм, толщина ( $h$ )  $1,3 \pm 0,5$  мм, расстояние между опорами ( $l$ ) рассчитывалось как  $l = 32 * h$ .

Для исследования трибологических свойств ПЭЭК и ТПКМ были использованы три метода испытаний. На установке TA Instruments DHR-2 проводилось испытание на трение при нормальных нагрузках от 10 до 50 Н и скорости скольжения от 0,015 до 1,5 м/с в условиях сухого трения, а также в дистиллированной и синтетической морской воде (3% раствор NaCl), использовалась схема испытания: плоскость – 3 полусферы (диаметр 7,9 мм), материал контртела – нержавеющая сталь. На установке МТ.030.ВП проводилось испытание по определению анизотропии силы трения при нагрузках 30, 60 и 90 Н при возвратно-поступательном движении контртела (стальной шар диаметром 12,7 мм) со скоростью 6 мм/с. Износостойкость образцов исследовалась на установке ПБД-40 при различных режимах трения. Для исследования ТПКМ испытание проводили в режиме сухого трения стального кольца по плоскости, внутренний диаметр кольца – 29 мм, внешний диаметр кольца – 32 мм, скорость – 1,9 м/с, нагрузка – 80 Н, общий путь трения при испытании составлял 5700 м. При испытании образцов ПЭЭК с различной молекулярной массой в качестве контртела применялось три полусферы (нержавеющая сталь, диаметр 7,9 мм), скорость скольжения – 1,2 м/с, нагрузка – 110 Н. Износостойкость ( $W_s$  [ $mm^3/Nm$ ]) определялась по формуле  $W_s = m_L / F\rho S$ , где  $m_L$  – потеря массы,  $\rho$  – плотность образца,  $F$  – нормальная нагрузка,  $S$  – путь трения.

### Результаты и их обсуждение

**Разработка технологии получения препрегов в форме однонаправленных лент на основе термопластичных полимеров и углеродных волокон**

Ввиду несовершенства конструкции любой печи, часть тепла теряется в окружающей среде. В работе были проведены исследования температурных полей печи в зависимости от скорости протяжки ленты.

Для определения температурного градиента использовался мультиметр марки UT71\_V (Uni-T Ltd.) с термопарой – К типа (ТХА) алюмель-хромель. Горячий спай термопары крепился к волокну с помощью зажимов. Затем установка запускалась и проводилось измерение температуры нагрева в зависимости от позиции печи, полученные результаты, представлены на рисунках 2 и 3. При исследовании проводились измерения нагрева чистого углеродного волокна, углеродного волокна, проходящего (мокрое волокно) через ванну с дистиллированной водой, и углеродного волокна, проходящего через суспензии полиамидного порошка. Эксперимент проводили при постоянной температуре нагревателей: 295 °С - в печи сушки и 375 °С - в печи спекания.

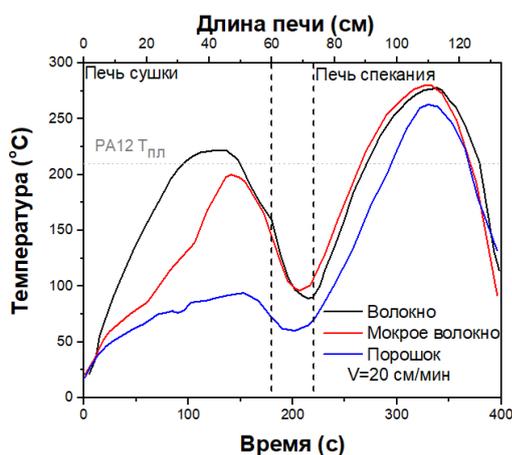


Рисунок 2– График температуры ленты при прохождении печи в зависимости от состояния ленты (сухое волокно, мокрая лента, пропитанная в суспензии полимера лента)

Из полученных данных видно, что относительно небольшая часть энергии расходуется на испарение воды без порошка. В присутствии порошка полимера, для испарения влаги требуется больше времени. Это связано, в первую очередь, с очень высокой теплоемкостью полимера, которая составляет 2,1 Дж/г\*К (для сравнения, у алюминия 0,89).

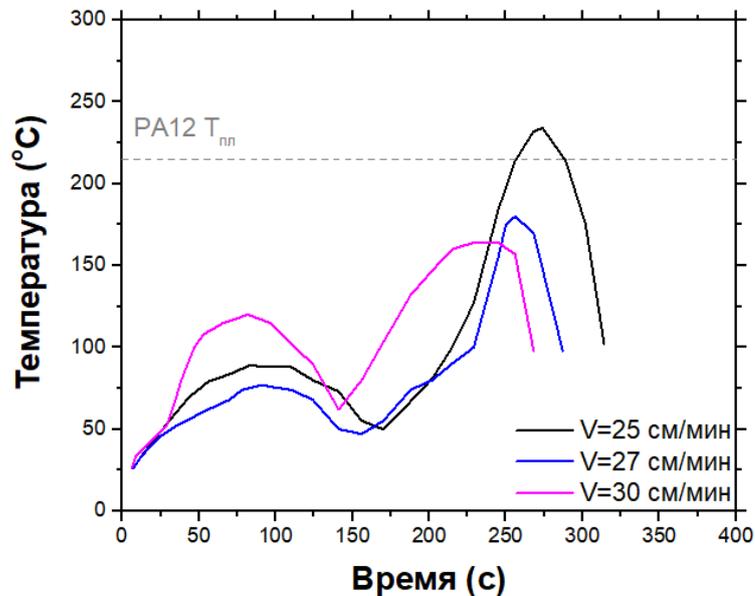


Рисунок 3 – График температуры ленты при прохождении печи с различной скоростью

С повышением скорости протяжки падает максимальная температура волокна. При скоростях 27 см/мин и выше спекание не происходит. Данные снимались при постоянной температуре: 295 °C - в печи сушки и 375 °C - в печи спекания. Это связано с тем, что полимер не успевает нагреться до заданной температуры. На рисунке 4 представлена общая схема процесса пропитки, сушки и спекания порошка на ленте. На первой стадии происходит пропитка волокна влажной суспензией, при этом ширина ленты значительно увеличивается, а в процессе сушки ширина ленты практически не изменяется. В момент, когда начинается процесс плавления полимера, происходит коалесценция отдельных частиц и лента резко сужается. Данный эффект может быть использован для контроля температурных полей и точки начала спекания.

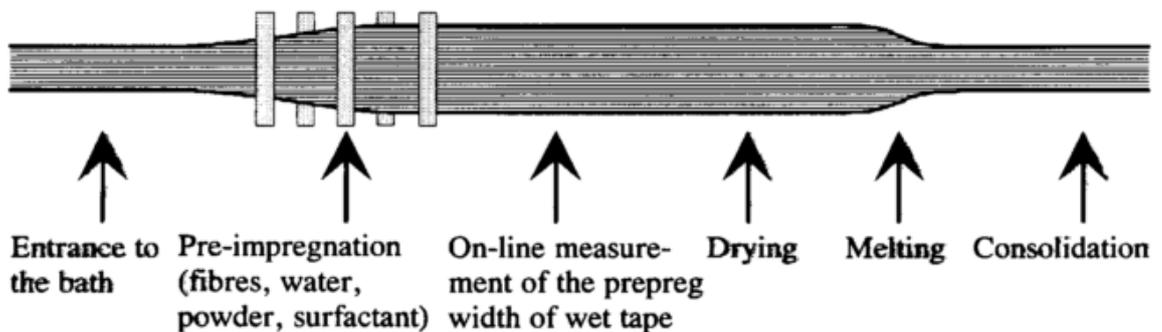


Рисунок 4 – Изменение ширины ленты в процессе пропитки из суспензии.

При изменении типа полимерной матрицы или замене нагревательной системы производилась повторная калибровка по скорости протяжки ленты, с использованием описанный выше методики.

Для изучения влияния объемной доли волокна в составе КМ на основе результатов, подобранных с использованием турбидиметрического датчика, были изготовлены образцы КМ с объемным содержанием углеродного волокна 70% и 45%. На рисунке 5 приведены кривые испытания полученных образцов на растяжение и 3-х точечный изгиб.

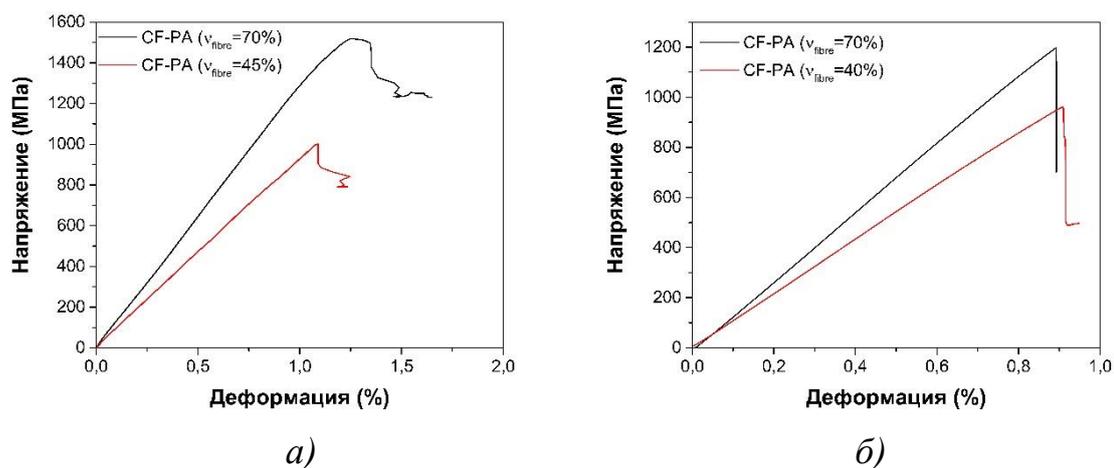


Рисунок 5 – Кривые испытания на растяжение (а) и 3-х точечный изгиб (б) для образцов КМ с наполнением 70 об.% и 45 об.%

Из кривых испытания хорошо видно, что увеличение объемной доли волокна приводит к увеличению прочностных характеристик материала (как предела прочности, так и модуля упругости), что хорошо согласуется с теоретическими данными. Возможность получения композиционных материалов с различной объемной долей волокна, в рамках одного технологического процесса, позволяет получать однонаправленные термопластичные ленты с заранее заданными прочностными свойствами, в зависимости от требований, предъявляемых в каждой конкретной конструкции.

Для подбора режимов прессования образцов ТПКМ была проведена серия экспериментов, в которых внутрь образца, между его слоями, закладывалась термопара типа К типа и производилась непрерывная запись температуры внутри пресс-формы. На рисунке 6 представлена зависимость температуры от времени выдержки. Начальная температура плит пресса составляла 370 °С, затем, после выхода на равновесную температуру, нагрев плит пресса был увеличен до 380 °С. Как видно из графиков, при температуре нагрева пресса образец кратковременно нагревается до

температуры около 350 °С, а затем температура снижается до равновесного значения около 340 °С, чего недостаточно для формирования бездефектной структуры композита. При увеличении температуры нагрева пресса до 380 °С, нагрев образца увеличивается до 360-365 °С, что является достаточным для формирования ТПКМ на основе полиэфирэфиркетона.

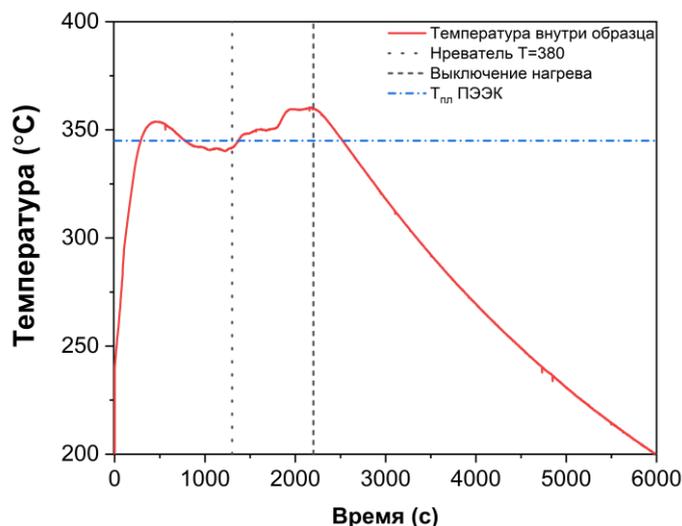


Рисунок 6 – Зависимость температуры КМ от времени выдержки в пресс-форме

Одним из важнейших узлов технологического оборудования для получения однонаправленных термопластичных лент является узел пропитки. Для равномерного распределения частиц порошка из водной суспензии узел пропитки изготавливается конструктивно подобным оборудованию для полощения ровингов, а именно, состоит из нескольких последовательных штифтов установленных на разной высоте. За счет изменения угла при прохождении через штифт в ровинге возникают сдвиговые напряжения, за счет которых монофиламенты перераспределяются и происходит уширение ровинга. При реализации этого процесса непосредственно в пропиточной ванне частицы порошка лучше проникают в глубь ровинга и более равномерно распределяются. На рисунке 7 представлена САД модель используемого узла пропитки. Для исследования влияния их положения на качество пропитки использовалось 3 конфигурации отличающихся положением 2 и 4 штифтов. В конфигурации 1 все штифты были установлены на одном уровне. В конфигурации 2 штифты 2 и 4 были подняты на 7 мм, а в конфигурации 3 на 14.

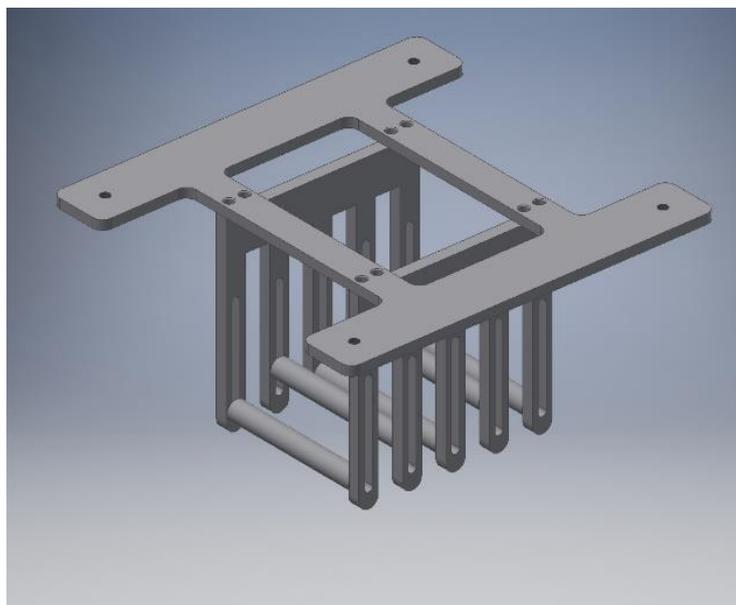


Рисунок 7 – CAD модель узла пропитки

Исследование влияния конфигурации пропиточного узла проводилось на 3 марках углеродных волокон (УВ) – SYT49, UMT45-12K-EP и HTS45 P12 12K. С учётом свойств каждой марки УВ был проведен аналитический расчет кривой напряжение деформация для ТПКМ с матрицей из полиэфирэфиркетона и объемной долей волокна  $55\pm 5\%$ . При расчете в качестве граничных условий использовалась деформация до разрушения углеродного волокна (по паспорту производителя). Результаты расчетов приведены на рисунке 8.

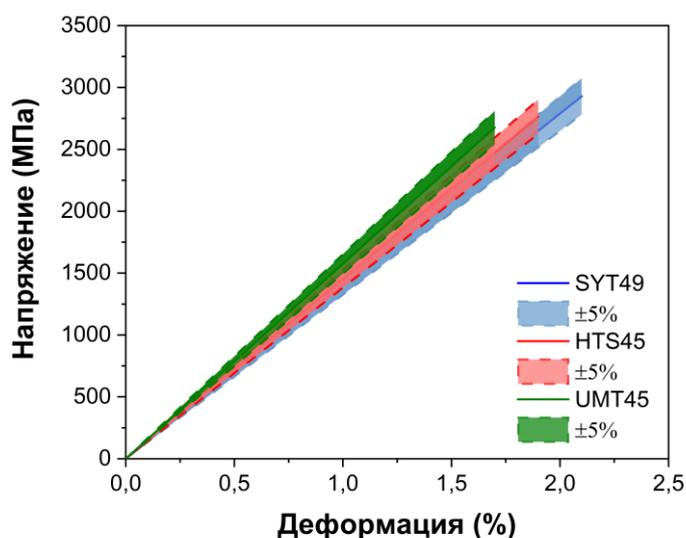


Рисунок 8 – Расчетные кривые напряжение-деформация для ТПКМ на основе трех типов УВ

На рисунке 9 представлены наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация полученные при испытании на растяжения вдоль оси армирования для образцов однонаправленных ТПКМ, полученных с использованием различных УВ и 3 конфигурациях пропиточного узла.

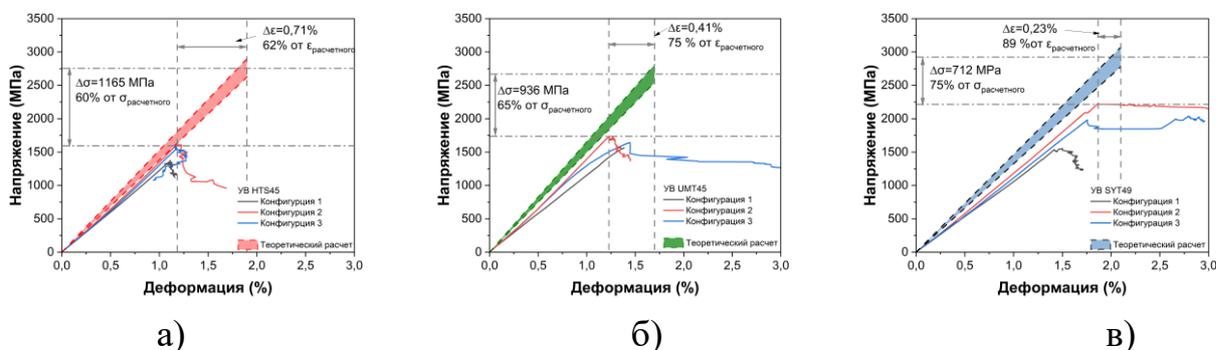


Рисунок 9 – Кривые напряжение деформация для образцов ТПКМ на основе УВ SYT49 12К (а), UMT45-12К-EP (б) и HTS45-P12 12К (в)

Анализ результатов испытаний образцов показал, что при получении однонаправленной ленты в конфигурации 1 свойства ТПКМ, на всех марках углеродных волокон, имеют самые низкие значения. Это связано с тем, что при данной конфигурации пропиточного узла в ровинге возникают минимальные сдвиговые напряжения, в связи с чем не происходит качественной пропитки. Сравнение свойств образцов, полученных при использовании конфигурации пропиточного узла 2 и 3 показали, что разница между ними незначительна, однако образцы, полученные при конфигурации 2 имеют большее значение прочности. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что при конфигурации 3 уровень сдвиговых напряжений избыточен и приводит к незначительному повреждению монофиламентов УВ, за счет чего происходит снижение прочности композита.

Для оценки технологичности различных марок углеродных волокон, полученные результаты испытаний были сопоставлены с результатами теоретического расчета. В результате показано, что УВ SYT49 имеет лучшее значение прочности и деформации до разрушения по сравнению с теоретическим расчетом, которые составляют 75% и 89% соответственно. Максимальное значение предела прочности на образцах, полученных при конфигурации 2 пропиточного узла составило 2100 МПа. Композиты, изготовленные на основе углеродного волокна UMT45-12К-EP показали меньшую реализацию свойств наполнителя, предел прочности и деформация до разрушения по отношению к расчетным результатам составили 65% и 75% соответственно. Экспериментальные образцы, полученные на основе волокна HTS45-P12 12К показали худшие значения предела прочности,

который составил 1550 МПа (для конфигурации 2), что соответствует 60% от расчётного значения. Такой результат может быть связан с тем, что данная марка волокна поставляется со специального аппарата Р12, предназначенным для изготовления ТПКМ на основе высокотемпературных суперконструкционных термопластов, включая полиэфирэфиркетон, но при этом не обеспечивающем защиту волокна от повреждения в процессе получения однонаправленной термопластичной ленты.

На рисунке 10 представлены фотографии образцов до и после испытания на растяжения. Хорошо видно, что характер разрушения образцов носит взрывной характер, при этом разрушение происходит в рабочей зоне образца, по середине (обозначение разрушение по ГОСТ Р 56785-2015 – ВРС).



Рисунок 10 – Фотографии образцов композиционных материалов до испытания (а) и после испытания на растяжение (б)

На рисунке 11 представлены наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация образцов ТПКМ поперек оси армирования. В результате испытания было показано, что зависимости предела прочности от конфигурации пропиточного узла нет. Наблюдаемый эффект связан с тем, что наличие микродефектов не оказывает значительного влияния на поперечную прочность, которая в первую очередь связана с адгезионным взаимодействием волокно-полимер. При этом УВ SYT49 имеет минимальное значение предела прочности  $\approx 30$  МПа, что свидетельствует о низком значении адгезионного взаимодействия. Наибольшее значение предела прочности показали композиты полученные с использованием волокна HTS45, что, очевидно, связано с тем, что в нем используются специализированные аппараты, предназначенные для формирования

качественной границы волокно-полимер при использовании полиэфирэфиркетона в качестве матрицы.

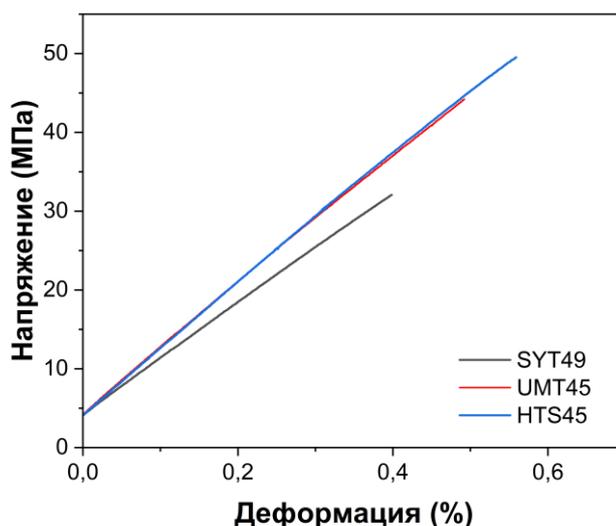


Рисунок 11

### **Влияние внешних воздействующих факторов на прочностные свойства ТПКМ**

К конструкционным материалам, используемым при производстве космических спутниковых систем, помимо требований по высокой удельной прочности и модулю упругости предъявляются требования по устойчивости к воздействию космического пространства. Одним из важнейших факторов воздействия является постоянное нахождение материала под действием ионизирующего  $\gamma$ -излучения, и устойчивость к нему является одной из важнейших характеристик материала. Для оценки перспективы применения разрабатываемого материала в данной области была проведена серия экспериментов, в которой образцы подвергались воздействию  $\gamma$ -излучения до накопления поглощенной дозы  $10^4$ ,  $10^5$  и  $10^6$  Гр. Исследования проводились на композиционных материалах на основе полиэфирэфиркетона, так как он имеет широкий интервал эксплуатационных температур, необходимый конструкционным материалам, для их использования в космических условиях. На рисунке 12 представлены диаграммы напряжение-деформация для образцов с различной поглощённой дозой излучения. Исследование проводилось на образцах, изготовленных с использованием углеродного волокна SYT49.

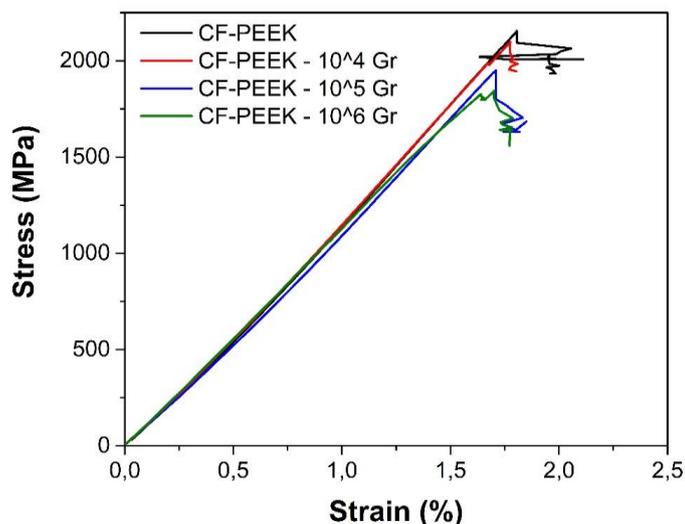


Рисунок 12 – Кривые напряжение деформация для образцов ТПКМ после различной дозы поглощённого  $\gamma$ -излучения

На рисунке 12 приведены зависимости предела прочности (а) и модуля упругости (б), при испытании на растяжение, для ПКМ на основе однонаправленных термопластичных лент в зависимости от поглощённой дозы ионизирующего излучения. Как видно из графиков, поглощение дозы до  $10^5$  Гр оказывает лишь незначительное воздействие на материал приводящее к снижению предела прочности и модуля упругости в пределах 5%, что является статически незначим снижением (так как оно сопоставимо с разбросом значений при испытании) и может не учитываться. Поглощение дозы ионизирующего излучения  $10^6$  Гр приводит к снижению предела прочности и модуля упругости ПКМ на 10% от исходного.

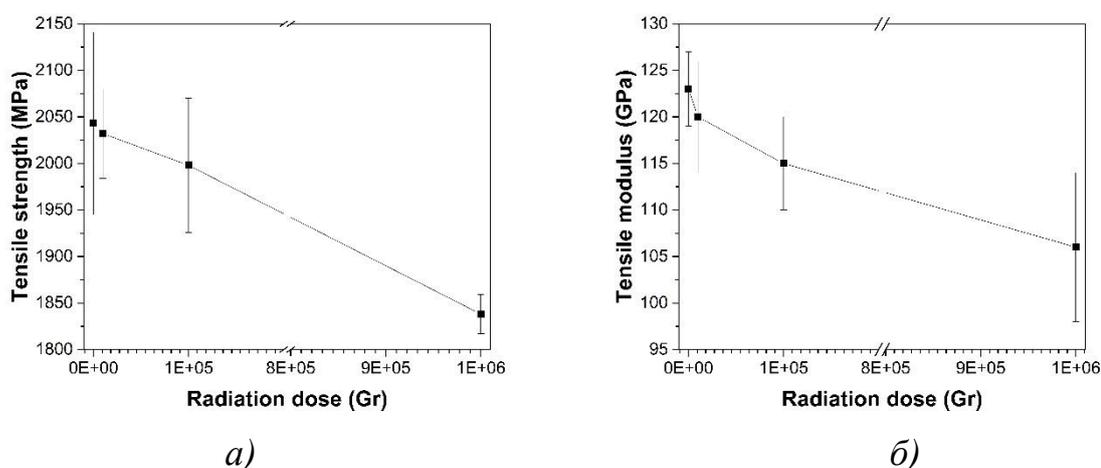


Рисунок 13 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) ТПКМ при испытании на растяжение в зависимости от дозы поглощённого  $\gamma$ -излучения

На рисунке 14 приведены зависимости предела прочности (а) и модуля упругости (б), при испытании на 3-х точечный изгиб, для ПКМ на основе однонаправленных термопластичных лент в зависимости от поглощённой дозы ионизирующего излучения. Результаты испытаний для образцов с поглощённой дозой в  $10^4$  и  $10^5$  Гр хорошо согласуются с данными испытаний на растяжение, так как приводят к незначительному снижению значения прочности и модуля упругости в пределах 5%. Результаты испытаний образцов с поглощённой дозой  $10^6$  Гр показывают куда более значительное снижение как предела прочности, так и модуля упругости на 30 % и 20%, соответственно.

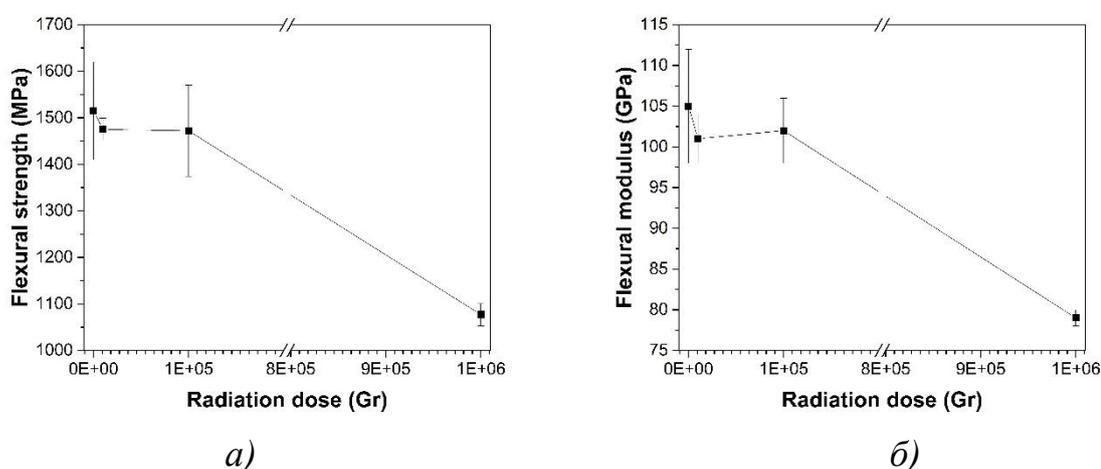


Рисунок 14 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) ТПКМ при испытании на 3-х точечный в зависимости от дозы поглощенного  $\gamma$ -излучения

Для определения механизма деградации ТПКМ при воздействии  $\gamma$ -излучения были изготовлены образцы чистого полимера с поглощенной дозой  $10^5$  и  $10^6$  Гр. Результаты испытания образцов на растяжение приведены на рисунке 15.

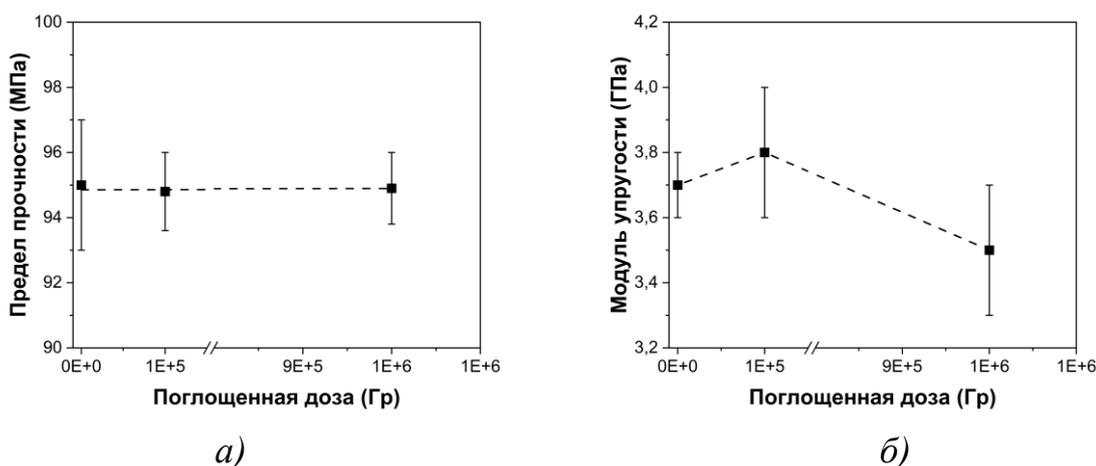


Рисунок 15 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) ПЭЭК при испытании на растяжение в зависимости от дозы поглощенного  $\gamma$ -излучения

Анализ данных, полученных при изучении образцов ПЭЭК после воздействия  $\gamma$ -излучения показал, что полимер, в указанном диапазоне доз излучения, не деградирует, а его механические свойства остаются в пределах погрешности. С учетом полученных результатов можно утверждать, что деградация свойств ПКМ происходит, в первую очередь, за счет химической деструкции аппретирующих веществ на границе полимер-волокно. Это также объясняет, почему снижение свойств КМ при испытании на изгиб значительно больше, чем при испытании на растяжение, так как адгезионное взаимодействие волокно-полимер, при изгибе, имеет решающее значение.

Еще одним важным фактором воздействия космического пространства на околоземные спутниковые системы является перепад температур от криогенных значений ( $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в тени земли, до повышенных значений (до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), под воздействием солнечного излучения. Для изучения влияния данных факторов была проведена серия экспериментов, где изготовленные образцы ПКМ подвергались экстремальному воздействию с охлаждением до температуры кипения жидкого азота,  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и последующим резким нагревом в печи, до температуры  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Количество циклов воздействия составляло 3 и 5.

На рисунке 16 приведены кривые зависимости предела прочности и модуля упругости ПКМ при испытании на растяжение от количества циклов термического воздействия. Как видно из полученных данных, значения прочностных характеристик колеблются в пределах 10 % от исходных значений, из чего можно сделать вывод, что в процессе термоциклирования

материала не происходит образование новых или развитие имеющихся дефектов.

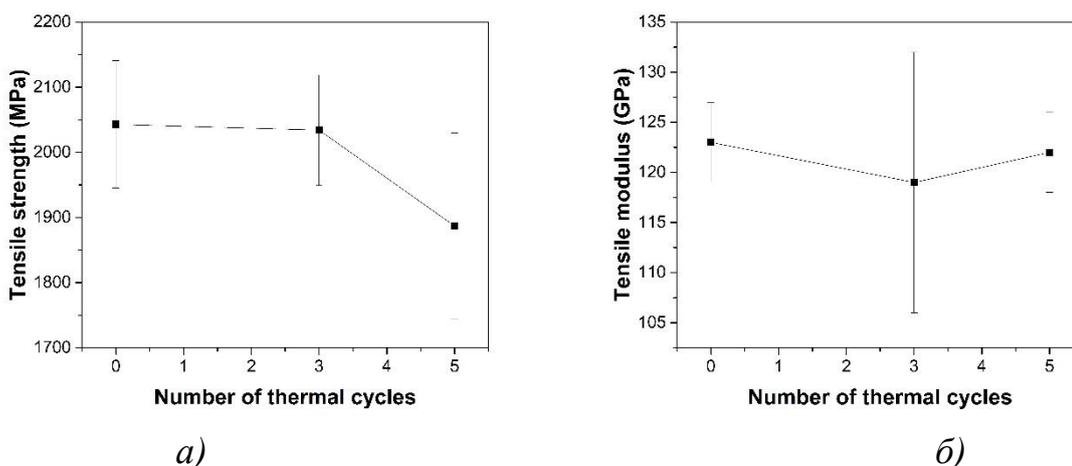


Рисунок 16 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) при испытании на растяжение в зависимости от циклов термического воздействия

На рисунке 17 приведены кривые зависимости предела прочности и модуля упругости ПКМ, при испытании на 3-х точечный изгиб от количества циклов термического воздействия.

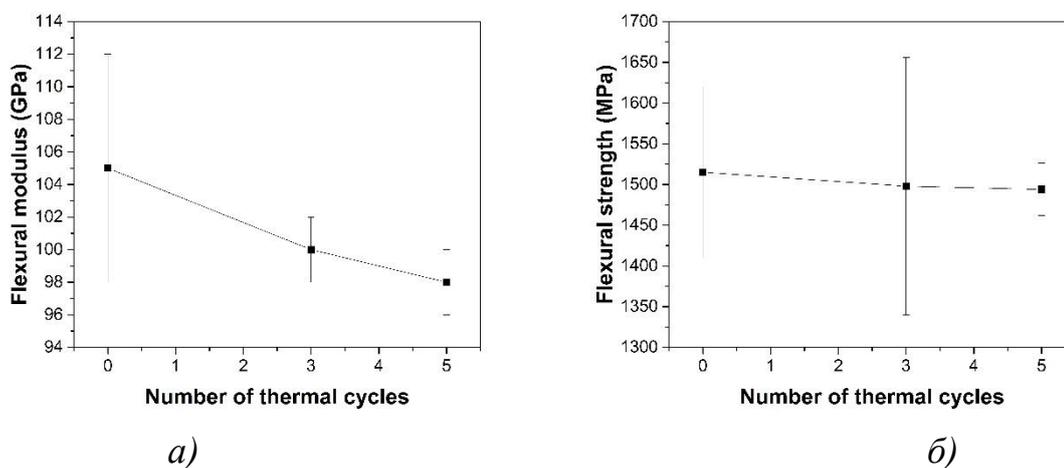


Рисунок 17 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) при испытании на 3-х точечный изгиб в зависимости от циклов термического воздействия

Представленные данные полностью согласуются результатами испытаний на растяжение, что подтверждает вывод о том, что материал не подвержен воздействию термоциклических нагрузок в изучаемом диапазоне температур.

## **Влияние введение углеродах наночастиц прочностные свойства ТПКМ**

Использование наночастиц для повышения свойств полимеров и полимерных композиционных материалов хорошо известно из литературы и остаётся актуальной задачей для исследователей по всему миру. Наибольшее распространение, в качестве нано наполнителя, получили такие структуры как углеродные нанотрубки, оксид графена, восстановленный оксид графена, фуллерены. Однако помимо этих наночастиц большой интерес может представлять и такое вещество как фуллереновая сажа. По своей структуре она представляет сферические частицы, со средним размером 40 нм, состоящие из смеси аморфного и кристаллического углерода в  $sp^2$  гибризованном состоянии. Механизм влияния наночастиц на свойства полимерных материалов изучен не до конца. Известно, что они могут повышать модуль упругости и предел прочности чистых полимеров, при этом всегда приводя к снижению удлинения до разрушения, препятствуя возникновению вынужденной высокоэластической деформации. Также в ряде случаев, введение наночастиц не оказывают положительного эффекта на свойства полимера приводя к снижению всех физико-механических свойств. Большой интерес представляет введение наночастиц в волокнистые полимерные композиционные материалы с образованием сложных иерархических систем, получивших название многоуровневые композиционные материалы. В таких материалах введение наночастиц приводит не только к увеличению прочности полимера, сколько к улучшению адгезионного взаимодействия на границе полимер-волокно.

Для исследования механизмов влияния углеродных наночастиц были изготовлены образцы ТПКМ как на основе полиамида, так и на основе полиэфирэфиркетона с содержанием фуллереновой сажи до 4 масс.% (по полимеру).

На рисунке 18 представлены наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация при испытании на изгиб для однонаправленных образцов ТПКМ, на основе УВ SYT49 и полиамида, вдоль и поперек оси армирования. Объемное содержание углеродного волокна в композиционном материале 35%.

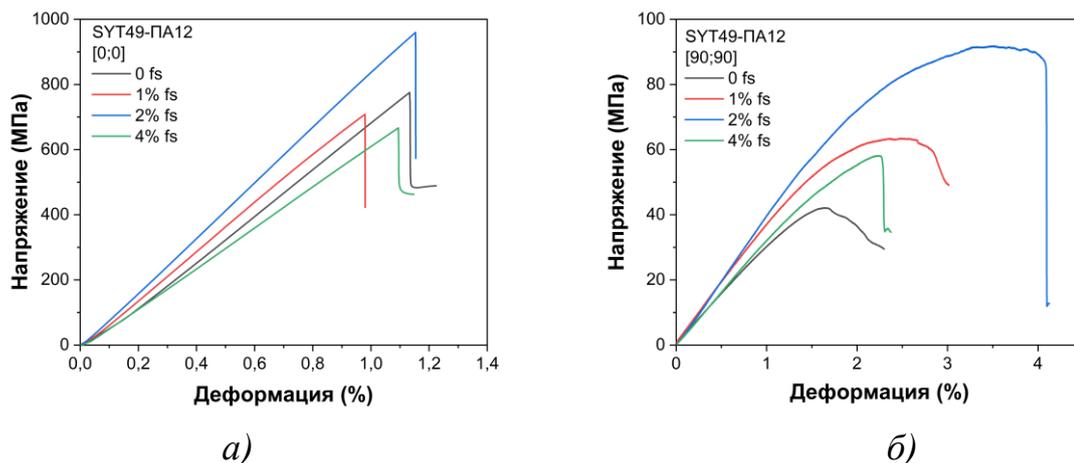


Рисунок 18 – Кривые напряжение-деформация при изгибе образцов УВ-ПА вдоль (а) и поперек (б) оси армирования

На рисунке 19 представлены зависимости предела прочности и модуля упругости при изгибе от содержания фуллереновой сажи в полимерной матрице.

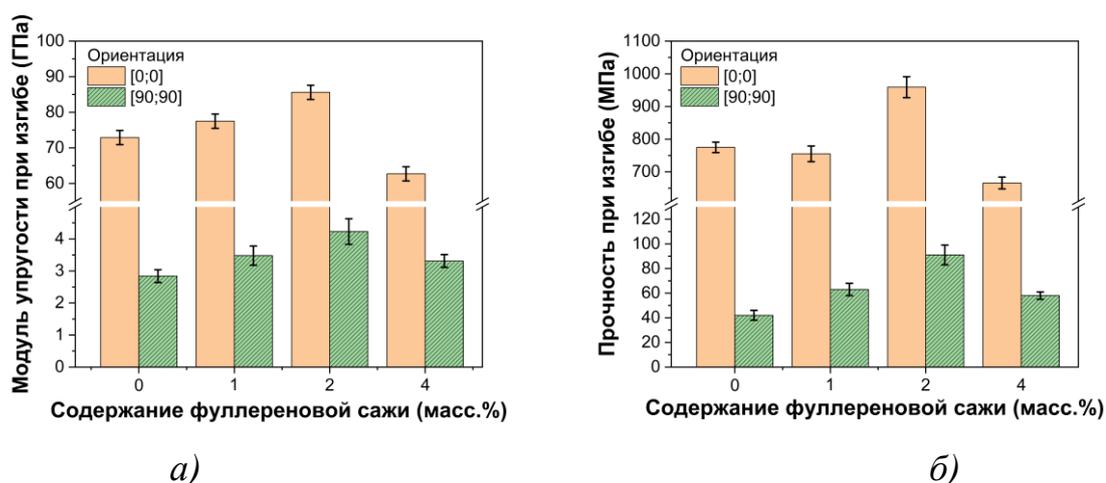


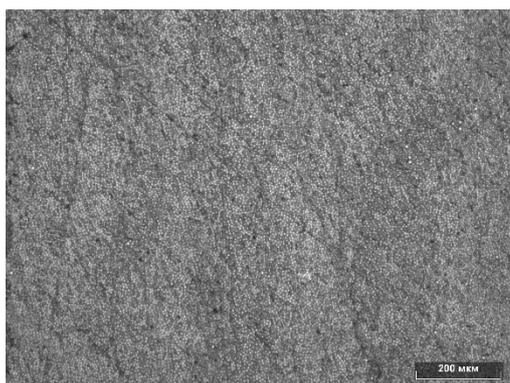
Рисунок 19 – Зависимость предела прочности (а) и модуля упругости (б) при изгибе ТПКМ от содержания фуллереновой сажи

Результаты испытания демонстрируют, что введение углеродных наночастиц в количестве до 2 масс.% приводит к постепенному увеличению как предела прочности, так и модуля упругости. В особенности этот эффект проявляется при испытании поперек оси армирования, при котором прочность композиционного материала в большей степени определяется адгезионным взаимодействием на границе полимер-УВ. Увеличение концентрации наночастиц до 4 масс.% приводит к обратному эффекту и прочностные характеристики материала снижаются (для испытания вдоль

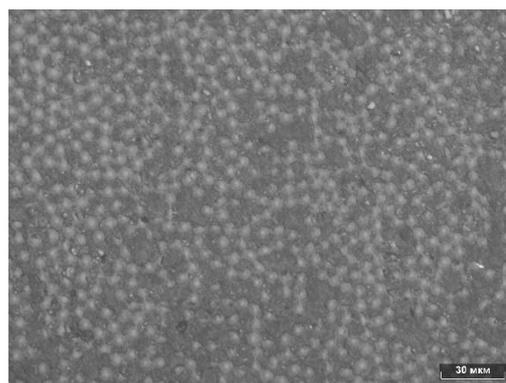
оси армирования до значений ниже чем у исходного материала). Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены двумя факторами:

1. Технологическим – увеличение вязкости расплава полимера при добавлении наночастиц, приводит к снижению качества пропитки и образованию дефектов, связанных с адгезионным расслоением.
2. Физическими – влиянием наночастиц на физико-механические свойства полимера и на адгезионное взаимодействие между полимером и углеродным волокном.

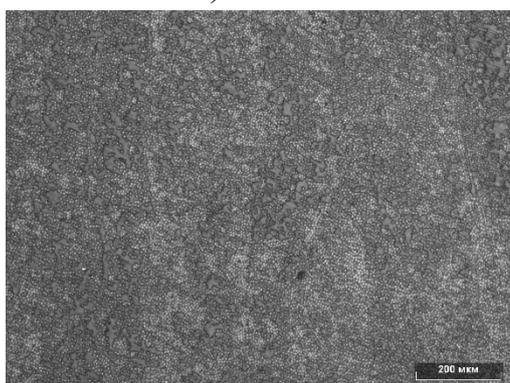
Для исключения влияния технологического фактора был проведен анализ структуры образцов с использованием оптической микроскопии, результаты которой представлены на рисунке 20. Анализ снимков оптической микроскопии позволяет сделать вывод, что все образцы имеют схожую структуру с равномерно распределенными волокнами в объеме матрицы. Дефектов структуры не в одном из образцов не наблюдалось. На основании чего можно полностью исключить влияния фуллереновой сажи на технологический процесс получения препрегов.



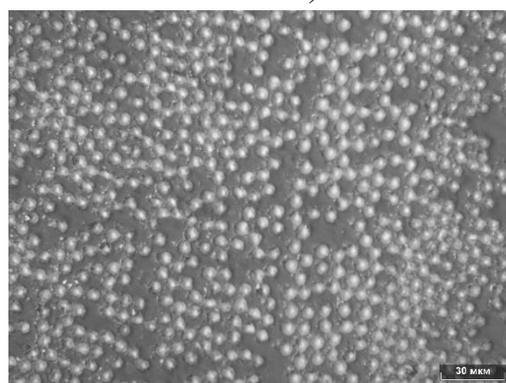
a)



б)



в)



г)

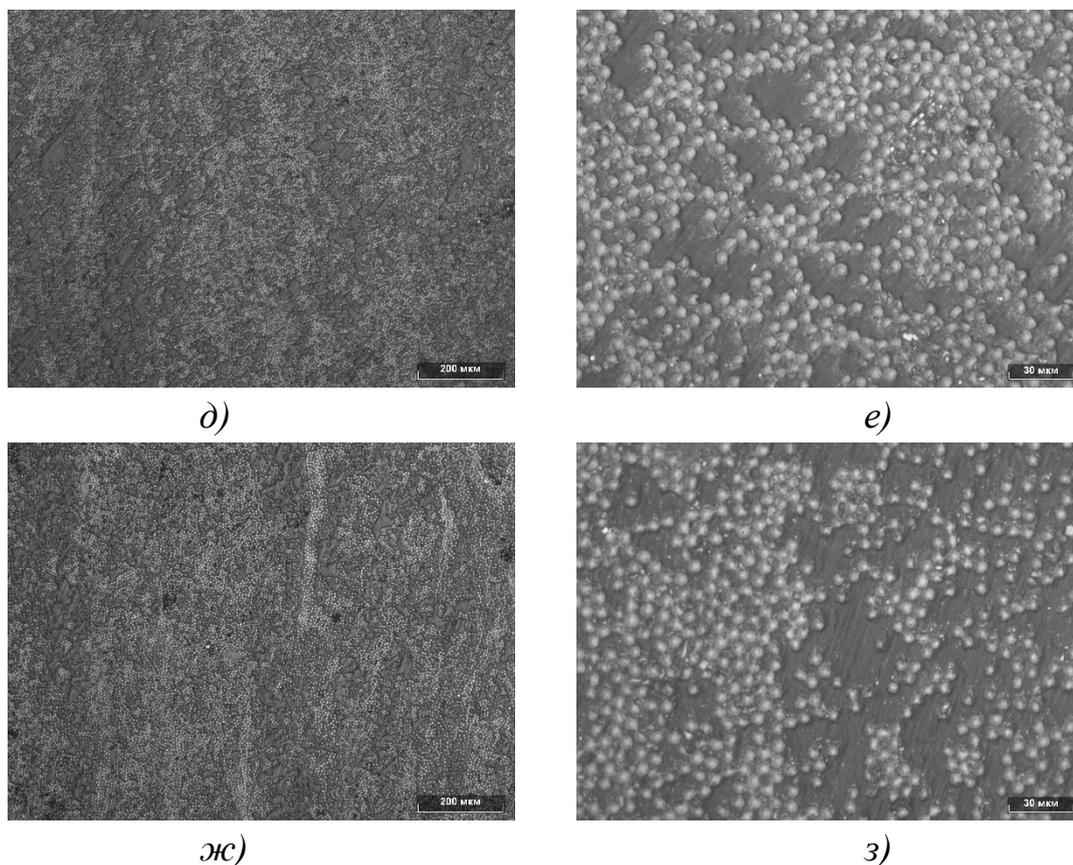


Рисунок 20 – Оптические снимки микроструктуры образцов CF-PA (а, б), CF-PA-1fs (в, г), CF-PA-2fs (д, е) and CF-PA-4fs (ж, з)

По результатам проведённых испытаний, можно сделать вывод, что частицы фуллереновой сажи оказывают комплексный эффект на физико-механические свойства полимера и на адгезионное взаимодействие между полимером и волокном. Постепенный рост механических свойств с их последующем снижением при увеличении концентрации наночастиц связан с наличием двух конкурирующих механизмов: увеличение адгезионного взаимодействия между полиамидом и углеродным волокном и снижением механических свойств полимера, при большом содержание сажи.

Для подтверждения выдвинутых предположений дополнительно было проведено исследование ТПКМ с матрицей из полиэфирэфиркетона. На рисунке 21 представлены наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация и зависимости прочностных свойств при растяжении от содержания наночастиц, при испытании вдоль оси армирования. Объемное содержание углеродного волокна в композиционном материале 55%.

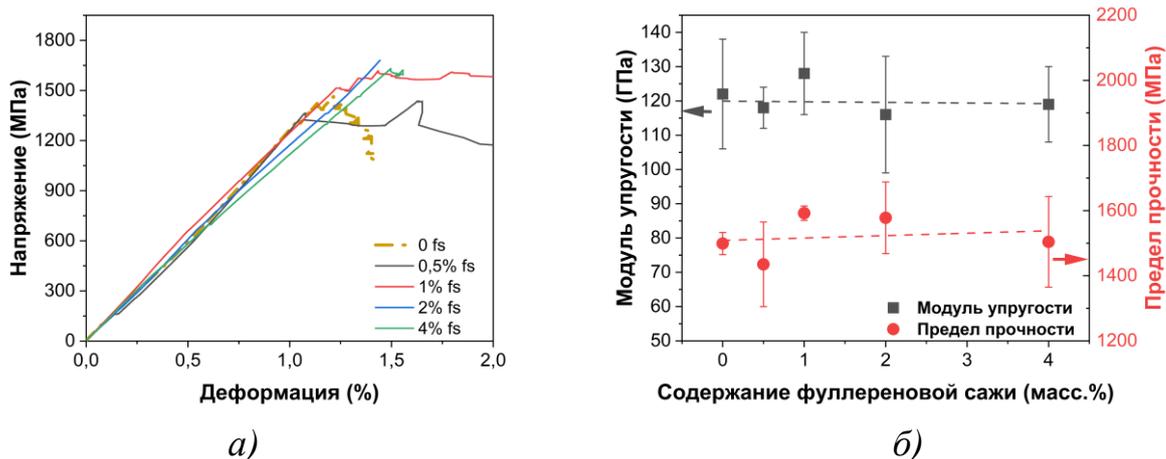


Рисунок 21 – Наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация (а) и зависимости прочностных свойств при растяжении вдоль оси армирования композитов УВ-ПЭЭК от содержания наночастиц

На рисунке 22 представлены наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация и зависимости прочностных свойств при растяжении от содержания наночастиц, при испытании поперек оси армирования.

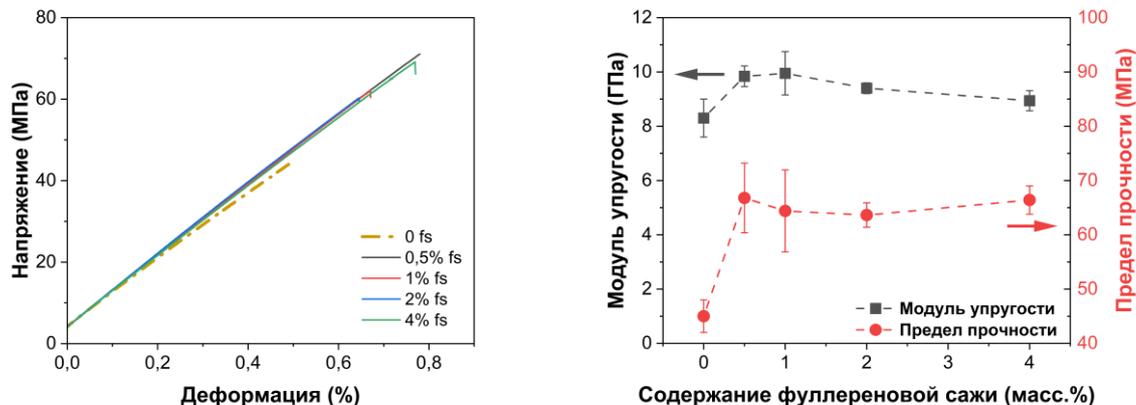


Рисунок 22 – Наиболее репрезентативные кривые напряжение-деформация (а) и зависимости прочностных свойств при растяжении поперек оси армирования композитов УВ-ПЭЭК от содержания наночастиц

Анализ результатов испытания образцов УВ-ПЭЭК на растяжение вдоль оси армирования показал, что введение фуллереновой сажи не оказывает влияния на предел прочности и модуль упругости, их значения остаются постоянными, с учетом статистики. При испытании образцов поперек оси армирования результат значительно отличается. Полученные результаты хорошо соотносятся с полученными данными для ТПКМ на основе полиамида. С учетом того, что образцы УВ-ПЭЭК имели объемное

содержание волокна 55% и испытывались на растяжение, увеличение адгезионного взаимодействия не должно было оказать значительного влияния на свойства материала, а отсутствие снижения свойств, повреждает, что введение наночастиц не оказывает влияния на технологический процесс получения препрега.

Установлено, что предел прочности материала при введении 0,5% фуллереновой сажи возрастает с 45 МПа до 65 МПа и при дальнейшем увеличении концентрации не изменяется. Модуль упругости поперек оси армирования возрастает с 8 ГПа, для образца без наночастиц, до 10 ГПа, при содержании 1% наночастиц, а затем начинает постепенно снижаться. Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении межфазного взаимодействия полимер-волокно, и при этом, при использовании в качестве полимерной матрицы полиэфирэфиркетона не наблюдается снижение свойств КМ при высоком содержании наночастиц, связанное с охрупчиванием полимера.

### **Исследование влияния молекулярной массы ПЭЭК на трибологические свойства**

Трибологические свойства полимерных композиционных материалов во многом зависят от свойств полимерной матрицы. Исходя из этого, на первой стадии было проведено исследования влияния молекулярной массы полиэфирэфиркетона на его трибологические свойства.

Исследование проводили на образцах полиэфирэфиркетона 4 типов, с показателем текучести расплава (ПТР) 10, 25, 45 и 70 г/10 мин (далее ПЭЭК10, ПЭЭК25, ПЭЭК45 и ПЭЭК70). Молекулярная масса полимера имела обратно пропорциональную зависимость от ПТР и уменьшалась с его увеличением. Регулирование молекулярной массы ПЭЭК проводилось на стадии его синтеза (рисунок 23), путем регулирования соотношения 4,4'-дифторбензофенона к гидрохинону в молярном соотношении от 1:1 до 1:1,04. Для проведения испытаний, методом литья под давлением изготавливались образцы в форме дисков с диаметром 50 мм и толщиной 5 мм, шероховатость образцов составляла  $Ra=0,85\pm 0,05$  мкм и  $Rz=6,4\pm 1$  мкм.

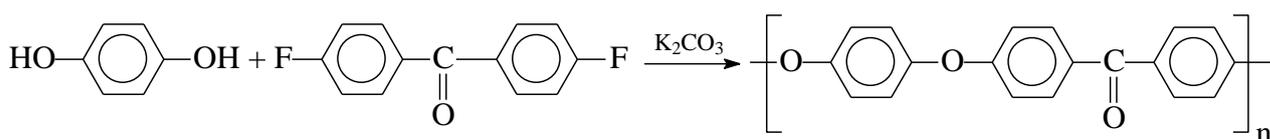


Рисунок 23– Схема синтеза образцов полиэфирэфиркетона

На рисунке 24 приведены зависимости предела прочности, удлинения до разрушения и степени кристалличности полиэфирэфиркетона в зависимости от показателя текучести расплава. Из представленных графиков видно, что снижение молекулярной массы полимера практически не оказывает влияния на значения его предела прочности, однако удлинение при разрушении значительно уменьшается с 90%, для ПТР 5-25 г/10 мин, до 30%, для образцов с ПТР менее 30 г/10 мин. Степень кристалличности полимера незначительно возрастает с уменьшением молекулярной массы, что связано, в первую очередь, со снижением вязкости расплава и увеличением подвижности макромолекулярных цепей. Модуль упругости ПЭК не зависит от молекулярной массы, в исследуемом диапазоне, и составляет  $3 \pm 0,1$  ГПа.

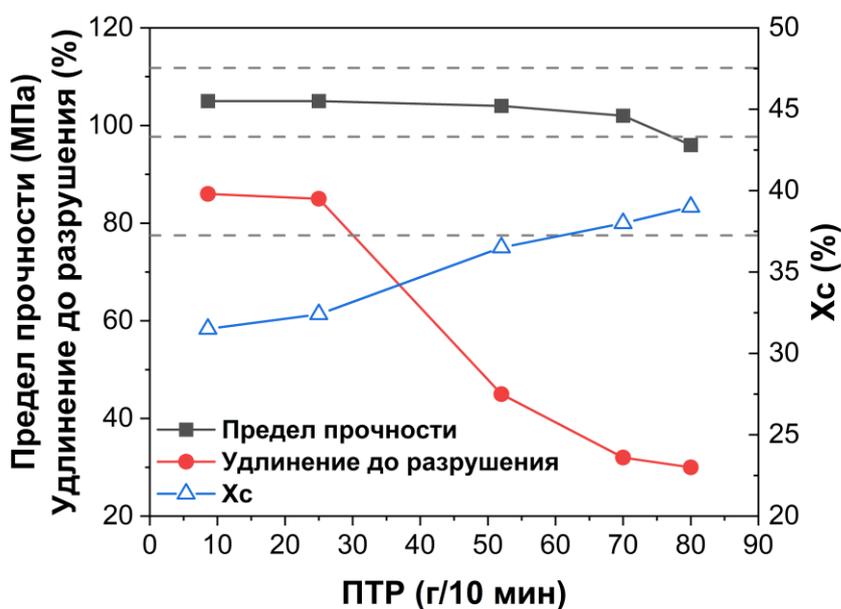


Рисунок 24 – Зависимость механических свойств (относительное удлинение и прочность) и степени кристалличности полиэфирэфиркетона от показателя текучести расплава (пунктирная линия показывает напряжения, соответствующие значениям 77,5; 97,7 и 111,8 МПа)

На рисунке 25 приведены зависимости силы трения от скорости скольжения и нормальной нагрузки, полученные при испытании образцов на приборе DHR-2 по схеме 3 шара по плоскости. Трибологические испытания показывают значительное влияние скорости и нагрузки на силу трения. При изменении нагрузки от 10 до 50 Н и скорости трения 0,075 м/с сила трения изменяется в пределах 0,94-6,94 Н, наибольший разброс в силе трения (и соответственно в кажущемся коэффициенте трения) наблюдается для

образцов ПЭЭК70. В литературе было показано, что важнейшую роль при трении полимеров, в частности полиэфирэфиркетона, имеют пленки переноса, образующиеся на контртеле, однако даже после полной серии экспериментов большая часть стальной поверхности полусферы не была покрыта пленкой переноса сколько-нибудь значительной толщины. Этот факт, может связан с низким адгезионным взаимодействием между стальной поверхностью и пленкой переноса.

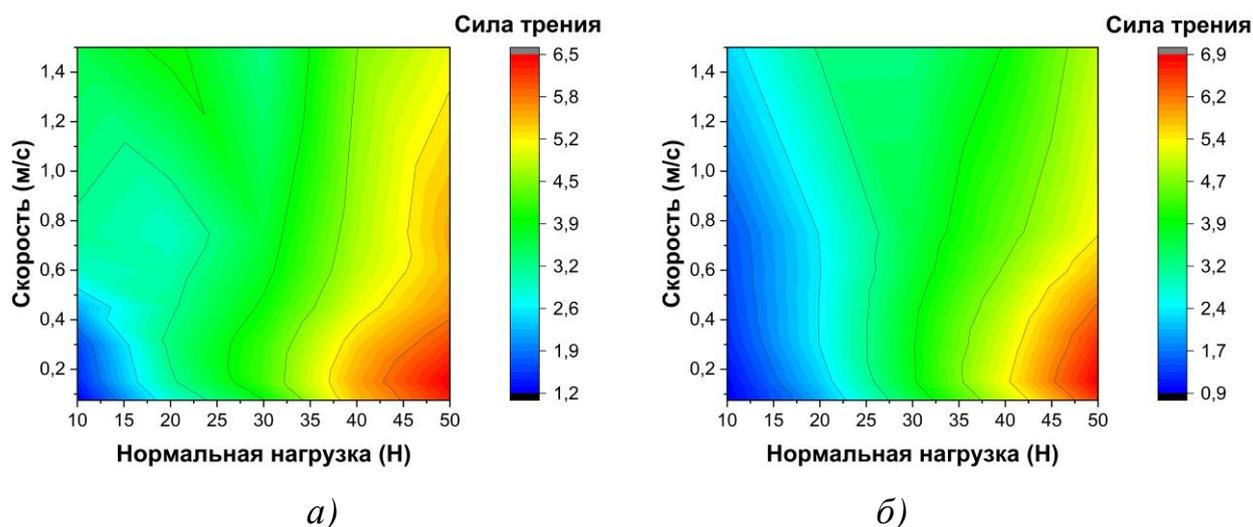


Рисунок 25 – Зависимость силы трения от скорости скольжения (0,075-1,5 м/с) и нормальной нагрузки (10-50 Н) для образцов с ПТР 10 (а) и 70 (б) г/10 МИН

В интервале нагрузок 10-20 Н сила трения монотонно увеличивается с увеличением скорости скольжения, а при нагрузке 40-50 Н – снижается (рисунок 26). При нагрузках порядка 30 Н сила трения не показывает зависимости от скорости скольжения и изменяется в пределах экспериментальной погрешности. Такое же поведение демонстрирует кажущийся коэффициент трения, рассчитанный по закону Амонтона:  $F_f = \mu F$ , где  $\mu$  коэффициент трения, а  $F$  нормальная нагрузка, если рассматривать его как функцию скорости скольжения.

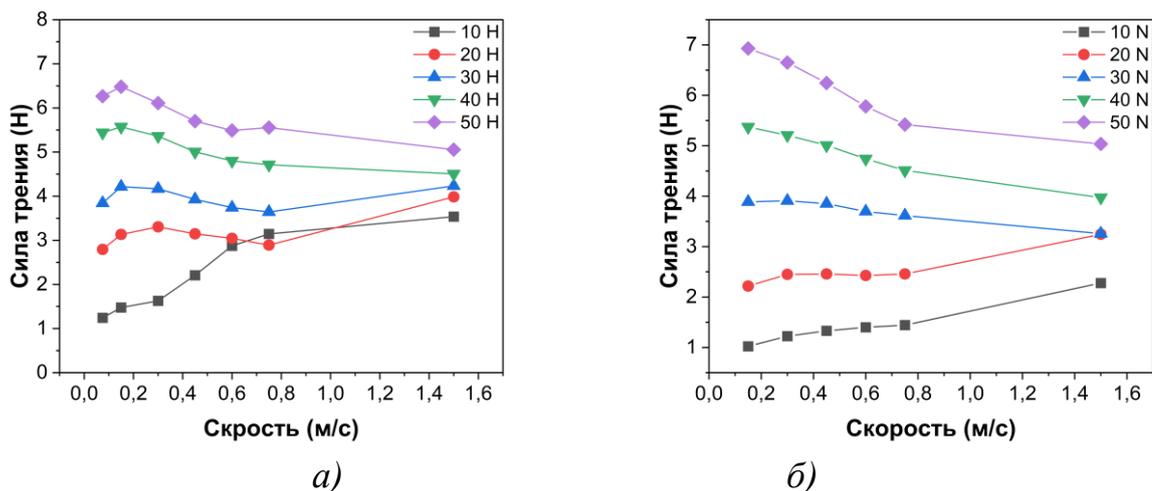


Рисунок 26 – Зависимость силы трения от скорости скольжения для образца ПЭЭК с ПТР 10 (а) и 70 (б) г/10 мин

На рисунке 27 представлены результаты контактных напряжений по Герцу, для контакта ПЭЭК-сталь, в диапазоне экспериментальных нагрузок. Полученные значения использовались при расчете зависимости кажущегося коэффициента трения от  $PV$  фактора (произведение контактных давлений на скорость скольжения), широко применяющегося при выборе трибологических материалов для конкретного применения.

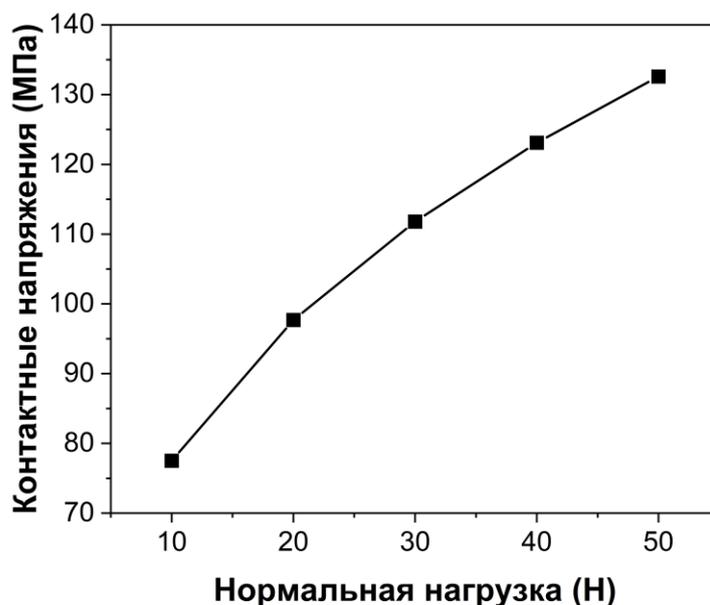


Рисунок 27 – Зависимость контактных напряжений от нормальной нагрузки ( $E_{\text{ПЭЭК}}=3$  ГПа)

Зависимости кажущегося коэффициента трения, рассчитанного по закону Амонтона, выражающего пропорциональность силы трения от нормальной нагрузки, от коэффициента PV представлены на рисунке 28.

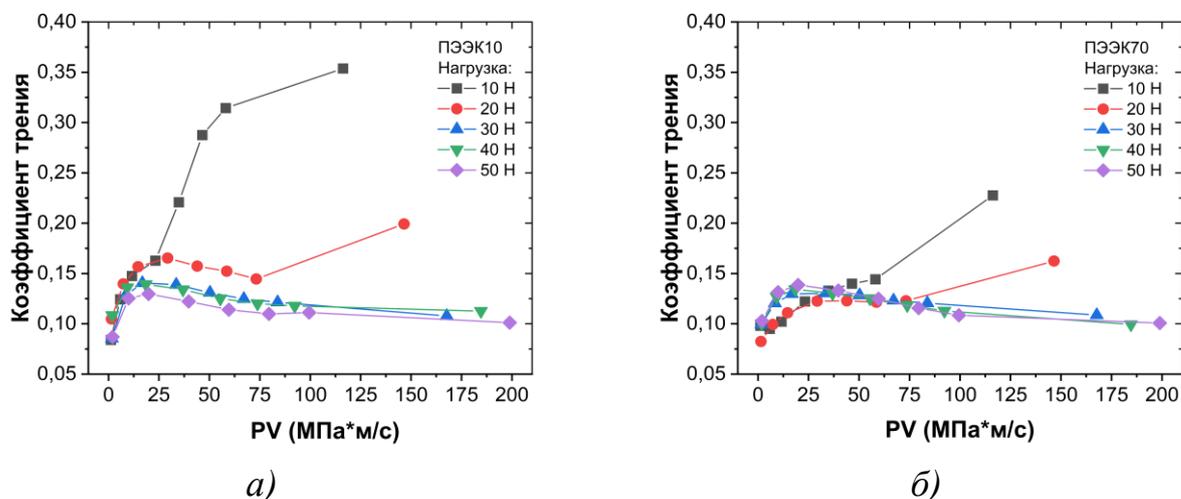


Рисунок 28 – Зависимость кажущегося коэффициента трения от PV (МПа\*м/с) для образцов ПЭЭК с различным ПТР 10 (а) и 70 (б) г/10 мин, нагрузки 10-50 Н, скорости 0,015-1,5 м/с

Анализ данных, приведенных на рисунке 28 показал, что для всех образцов при контактных давлениях, не превосходящих предел прочности полимера, коэффициент трения быстро возрастает с увеличением скорости скольжения. Однако, для образцов с низким ПТР эта тенденция гораздо более выражена. Это можно объяснить увеличением количества единичных взаимодействий между стальными шариками и выступами на поверхности полимера с увеличением скорости скольжения. С другой стороны, ПЭЭК10 имеет более высокие механические свойства по сравнению с ПЭЭК70, а энергия фрикционного взаимодействия увеличивается быстрее для полимеров с более низким ПТР.

Поскольку при экстраполяции экспериментальных данных с использованием закона Амонтона получить удовлетворительное описание фрикционного поведения, особенно их зависимость от скорости, образцов не удалось, была использована интерпретация двухчленного закона трения, учитывающая адгезионную составляющую силы трения в форме  $F_f = \mu N + \mu AS$ , где  $\mu$  истинный коэффициент трения,  $A$  удельное прилипание (которое показывает адгезионное взаимодействие), действующее на участки фактической площади контакта  $S$ . При этом сила внешнего трения представляет собой сумму двух компонентов. Поэтому сила адгезионного взаимодействия может быть отделена от общей силы трения. Результаты

экстраполяции экспериментальных результатов с помощью двухчленного закона трения показаны рисунке 29.

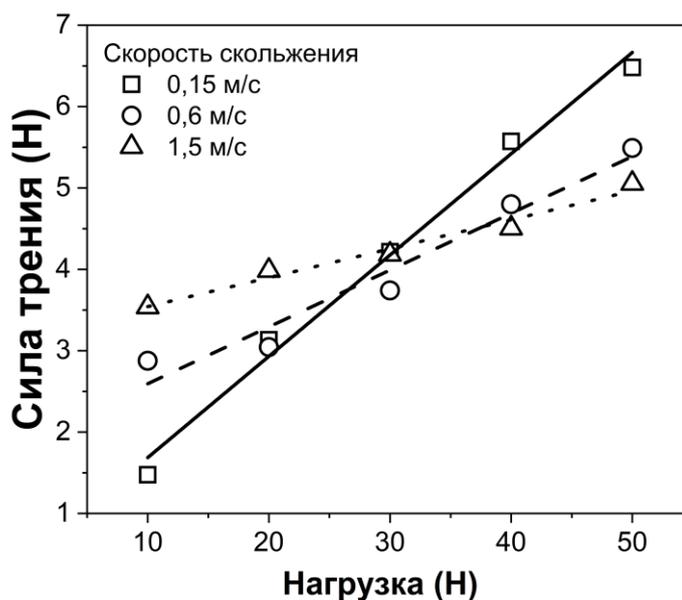


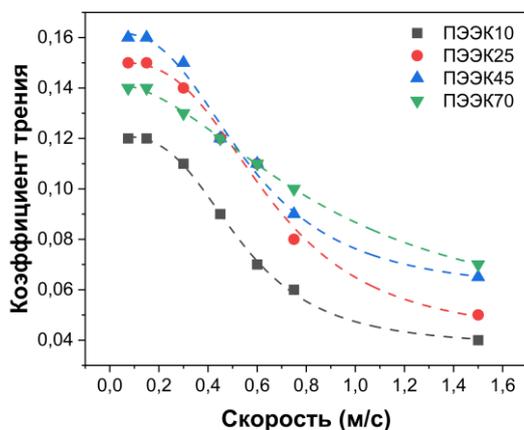
Рисунок 29– Пример экстраполяции экспериментальных данных для образца с ПТР 10 г/10 мин при скорости скольжения 0,15; 0,6; 1,5 м/с.

Зачастую, двухчленный закон трения представляется в виде  $F_f = \mu(N + F_0)$ , где  $F_0 = AS$  результирующая сил межмолекулярного взаимодействия при фрикционном контакте. Данный метод является уникальным при оценке сил адгезии в процессе трения. При пренебрежимо малом значении адгезионного взаимодействия можно принять  $F_0 = 0$  Н, и закон превращается в закон Амонтона. Полученные результаты экстраполяции для всех образцов представлены в таблице 2 и на рисунке 30.

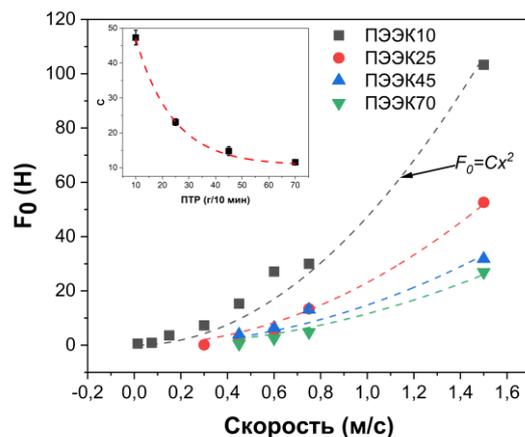
Таблица 2 – Результаты экстраполяции экспериментальных данных на основе двухчленного закона трения

V, м/с	ПТР							
	10 г/10мин		25 г/10мин		45 г/10мин		70 г/10мин	
	$\mu$	$F_0$	$\mu$	$F_0$	$\mu$	$F_0$	$\mu$	$F_0$
0,075	0,12	0,9	0,15	0	0,16	0	0,14	0
0,15	0,12	3,6	0,15	0	0,16	0	0,14	0
0,3	0,11	7,3	0,14	0,13	0,15	0	0,13	0
0,45	0,09	15,3	0,12	2,1	0,12	3,9	0,12	0,5
0,6	0,07	27,1	0,11	5,3	0,11	6,4	0,11	2,5
0,75	0,06	30	0,08	13,4	0,09	13,9	0,1	4,8

1,5	0,04	85,6	0,05	52,6	0,065	31,8	0,07	26,9
-----	------	------	------	------	-------	------	------	------



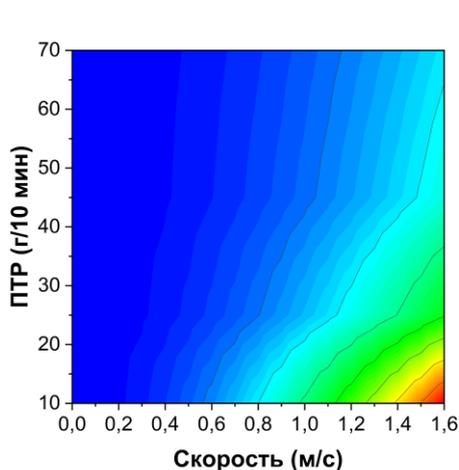
а)



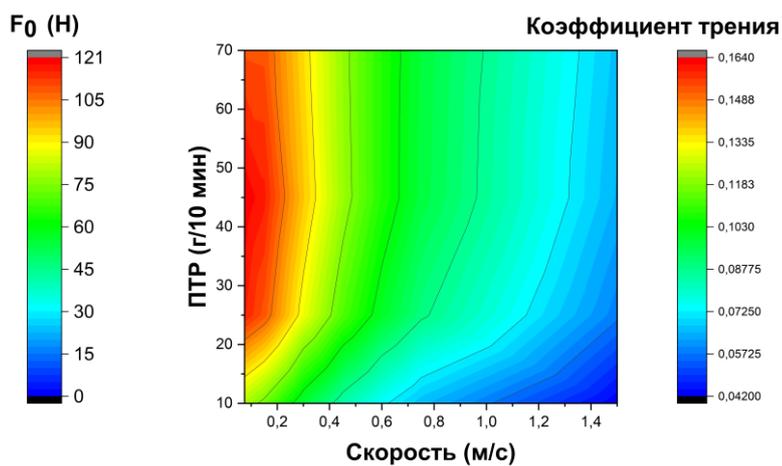
б)

Рисунок 30– Зависимости истинного коэффициента трения (а) и адгезионной составляющей силы трения (б) от скорости скольжения, в диапазоне нагрузок 10-50 Н

На рисунке 31 показано, что с увеличением скорости скольжения адгезионная составляющая увеличивается, а истинный коэффициент трения уменьшается для всех образцов. Для образцов с высоким ПТР адгезионная составляющая намного меньше и практически равна 0 при низких скоростях.



а)



б)

Рисунок 31 – Зависимости адгезионной составляющей силы трения (а) и коэффициента трения (б) от ПТР и скорости

Для описания экспериментальных результатов была предложена феноменологическая модель, описывающая зависимость истинного коэффициента трения от скорости скольжения  $\mu = d + a \cdot \exp(-cv^2)$ , где  $a$ ,  $c$  и  $d$  – постоянные, значения которых зависят от природы полимера, и адгезионной составляющей силы трения  $F_0 = Cv^2$ , где  $C$  – коэффициент, зависящий от ПТР полимера по эмпирической формуле  $C=438/ПТР+2.8$ . Полученная феноменологическая модель позволяет предсказывать силу трения полиэфирэфиркетона в широком интервале ПТР и скоростей скольжения.

На рисунке 32 приведены оптические снимки поверхности дорожек трения для образцов с различным ПТР. В целом, на всех образцах видны как следы абразивного, так и адгезионного износа. На образцы ПЭЭК25 наблюдаются дефекты в форме рыбьей чешуи, характерные именно для адгезионного механизма износа, а для образца ПЭЭК70 характерны прорезы в направлении трения, которые свидетельствуют об абразивном износе.

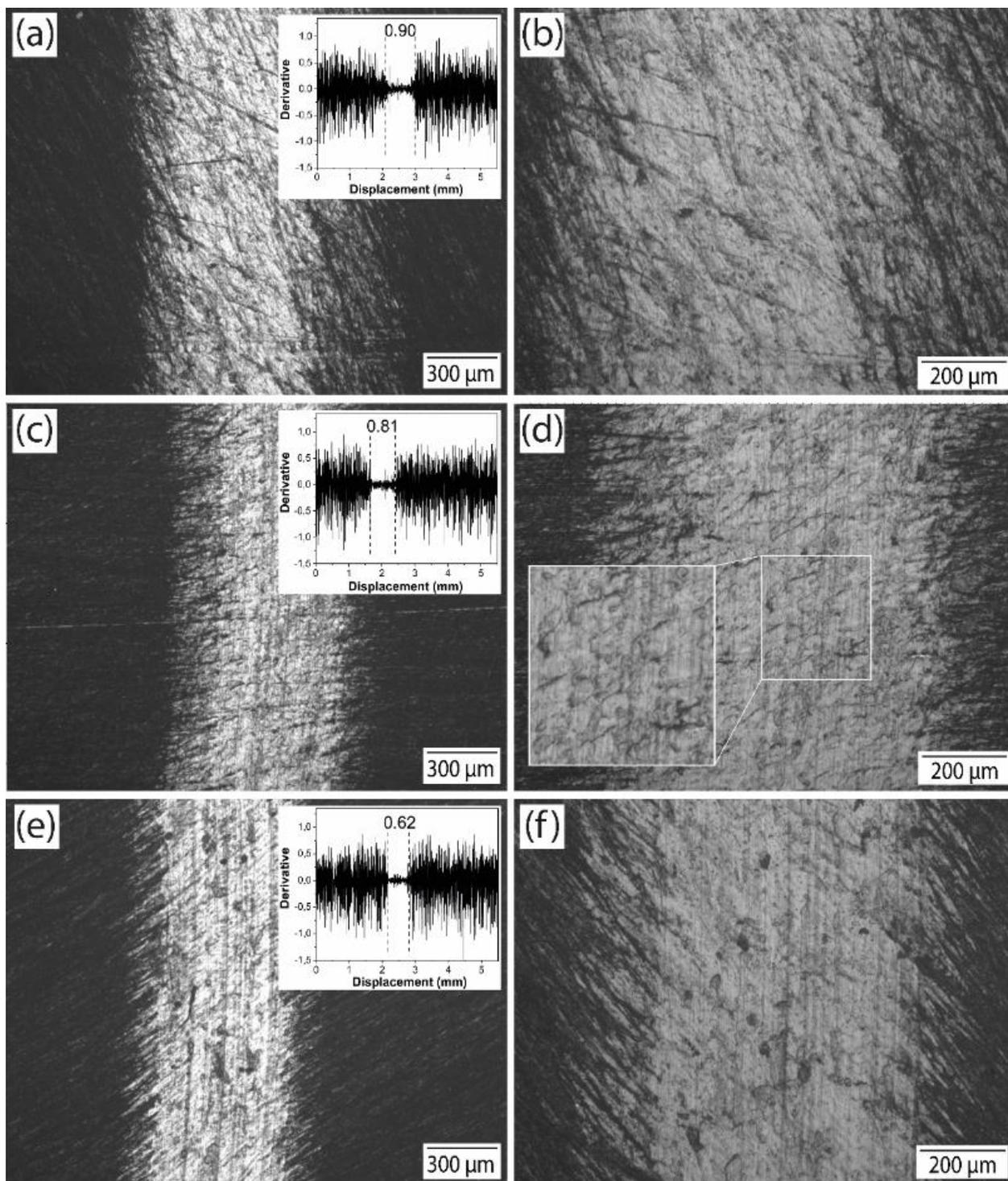


Рисунок 32 – оптические снимки дорожек трения и результаты профилометра (первая производная шероховатости) для образцов с ПТР 10 (a, b); 25 (c, d) и 70 (e, f) г/10 мин

На рисунке 33 показана зависимость ширины дорожки износа от ПТР полимера. Хорошо видно, что с увеличением ПТР ширина дорожки снижается. Очевидно, что износ увеличивается с увеличением адгезионной составляющей трения, и можно сделать вывод, что при данных контактных давлениях и скорости скольжения адгезионный износ является доминирующим процессом в зоне трения.

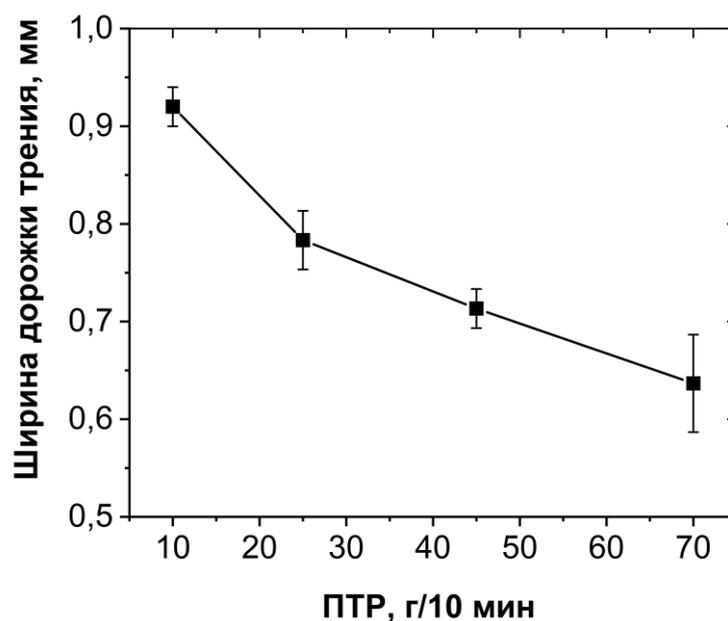


Рисунок 33 – Зависимость ширины дорожки трения образцов от ПТР после испытания на износ,  $F=110$  Н,  $V=1,2$  м/с

Исследование износа при более высоких скоростях и контактных напряжениях не показали точных зависимостей в зависимости от молекулярной массы образца, как показано в таблице 3. Однако, очевидно, что максимальный износ всегда наблюдается для образцов с ПТР 10.

Таблица 3 – Результаты испытания образцов на износ; режим испытания  $F=110$  Н,  $V=1,2$  м/с

ПТР	$S=2160$ м	$S=4320$ м
70	$0,41e-5$	$0,97e-5$
45	$0,92e-5$	$1,5e-5$
25	$0,42e-5$	$0,71e-5$
10	$1,79e-5$	$15e-5$

### Исследование трибологических свойств ТПКМ

Для исследования влияния введения наночастиц фуллереновой сажи в композиционные материалы, серия образцов, изготовленных на основе полиамидной матрицы была испытана на трение по схеме плоскость – 3 шара. На рисунке приведены зависимости коэффициента трения, рассчитанного по закону Амонтона, от скорости скольжения, для образцов с содержанием фуллереновой сажи от 0 до 4 масс.%.

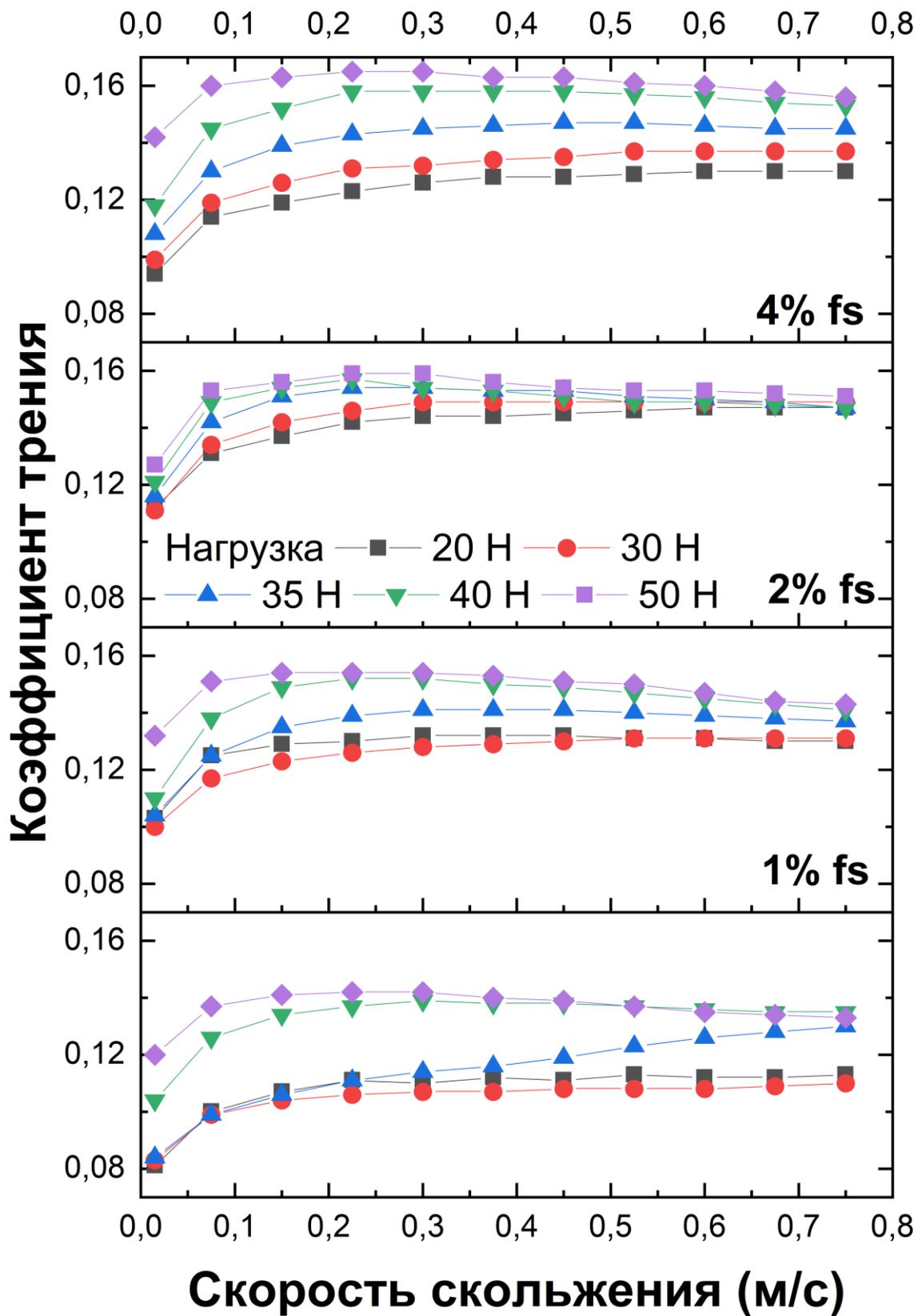


Рисунок 34ч – Зависимость коэффициента трения от скорости скольжения, для образцов ТПКМ на основе полиамида с содержанием фуллереновой сажи от 0 до 4 масс.%

При увеличении содержания фуллереновой сажи до 4 масс. % коэффициент трения увеличивается в среднем от 0,09 до 0,14. Для образца с содержанием сажи 2 масс.% наблюдается минимальный разброс значений коэффициента трения в зависимости от скорости и нагрузки трения: при скорости 0,5 м/с отклонение от среднего значения не превышает 10 %. Ранее представленные результаты механических испытаний образцов, показывали, что добавки 1 и 2 масс.% наночастиц приводят к увеличению как модуля упругости и прочности образцов при изгибе, так и деформации до разрушения. При этом наибольший эффект наблюдается при испытании поперек волокон, что связано, в первую очередь, с увеличением адгезионной прочности. С учетом этих результатов, можно выдвинуть предположение, что снижение коэффициента трения связан как с повышением прочности композиционного материала, так и с возрастанием адгезионного взаимодействия полимер-металл при фрикционном контакте.

На рисунке 35 приведена зависимость скорости износа от содержания фуллереновой сажи в ТПКМ. Износостойкость ТПКМ с содержанием сажи 1-2 масс.% увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с исходным образцом без добавок. При увеличении содержания наночастиц до 4 масс.% износостойкость заметно снижается, до значений выше, чем у КМ без наночастиц. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами прочностных испытаний материалов.

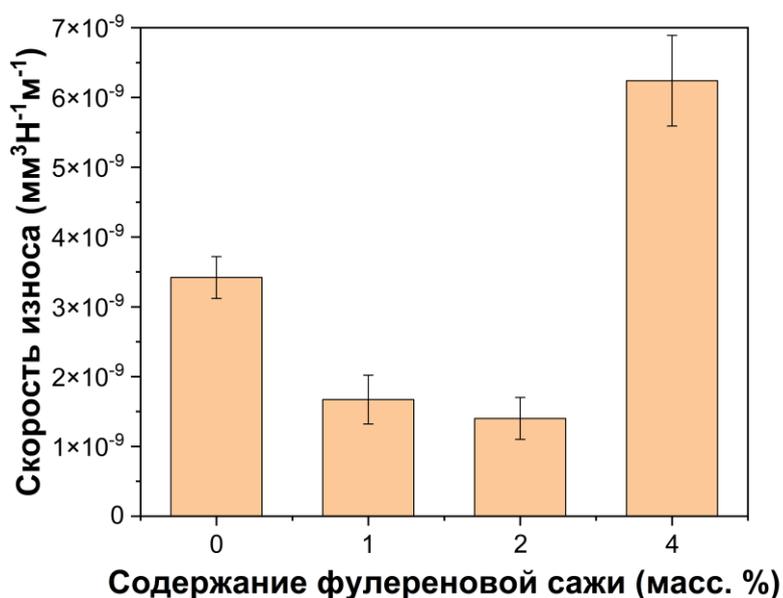


Рисунок 35 – Зависимость скорости износа от содержания фуллереновой сажи

Структура дорожек трения представлена на рисунке 36. При их анализе видно, что образец не содержащий в своем составе наночастиц имеет достаточно сильные повреждения поверхности, наблюдается выкрашивание полимера и частичное повреждение углеродных волокон. При добавлении 1 масс.% фуллереновой сажи количество дефектов поверхности значительно снижается, а при 2 %, они практически отсутствуют, полимер изнашивается равномерно с волокном, повреждения волокон отсутствуют. На поверхности образца с 4 % фуллереновой сажи наблюдаются сильные повреждения, где полимер практически полностью выкрашивается, повреждения волокон в зоне фрикционного контакта носят обширный характер, также наблюдаются вырывы волокна из матрицы в областях, близких к зоне трения.

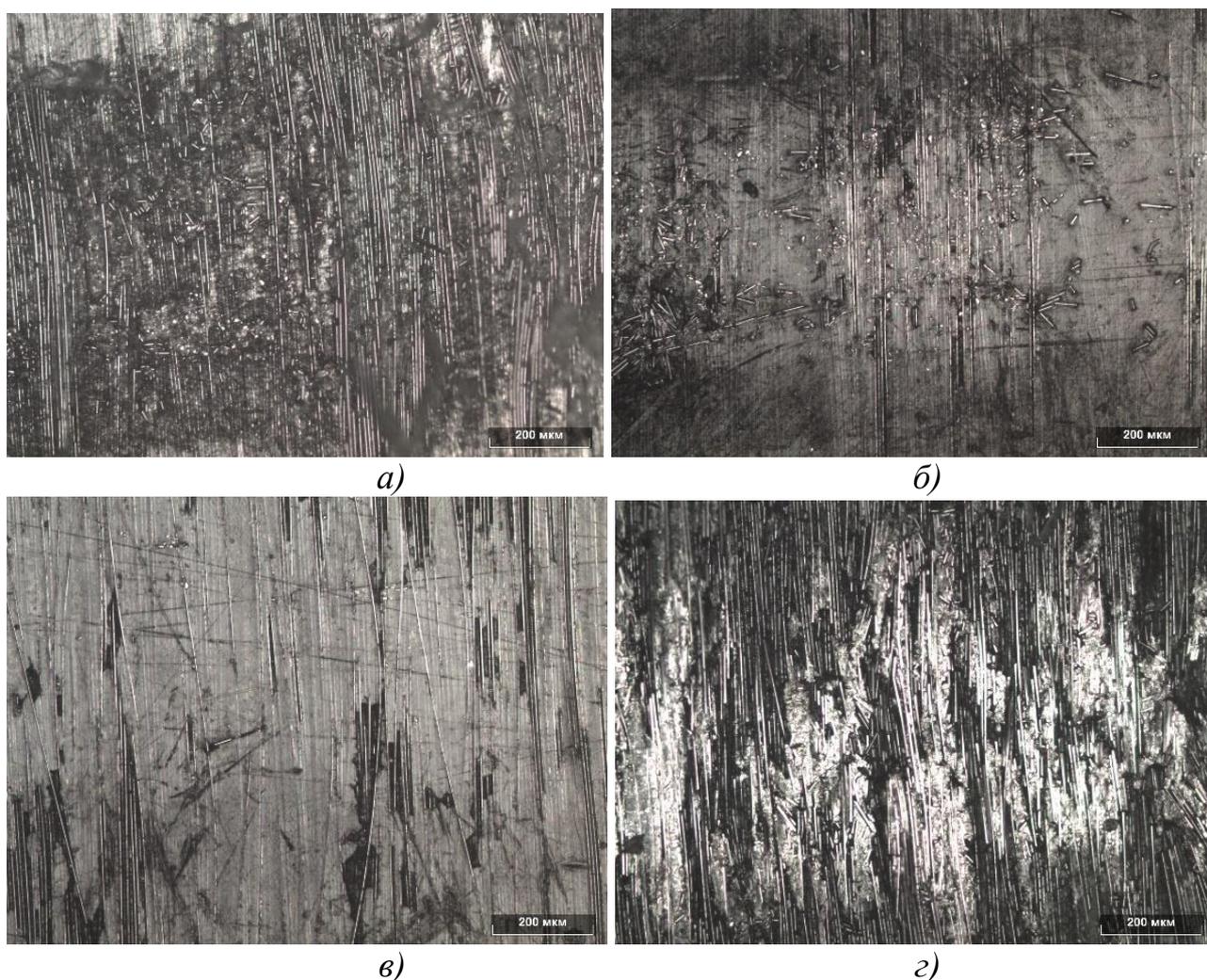


Рисунок 36 – Оптической снимки дорожек износа материала после трения: без сажи (а), 1% (б), 2% (в) и 4% сажи (г)

Полученные результаты трибологических испытаний, экстраполированные по закону Амонтана, не дают достаточно полного объяснения механизма влияния фуллереновой сажи на свойства ТПКМ, даже

с учетом результатов физико-механических испытаний и исследования износостойкости. Для дальнейшего анализа данных был использован метод экстраполяции данных на основе двухчленного закона трения, учитывающий адгезионное взаимодействие, который был описан в предыдущей главе. На рисунке 37 представлены экспериментальные кривые зависимости силы трения от нормальной нагрузки при испытании в режиме возврата поступательного трения вдоль и поперек армирования ПКМ.

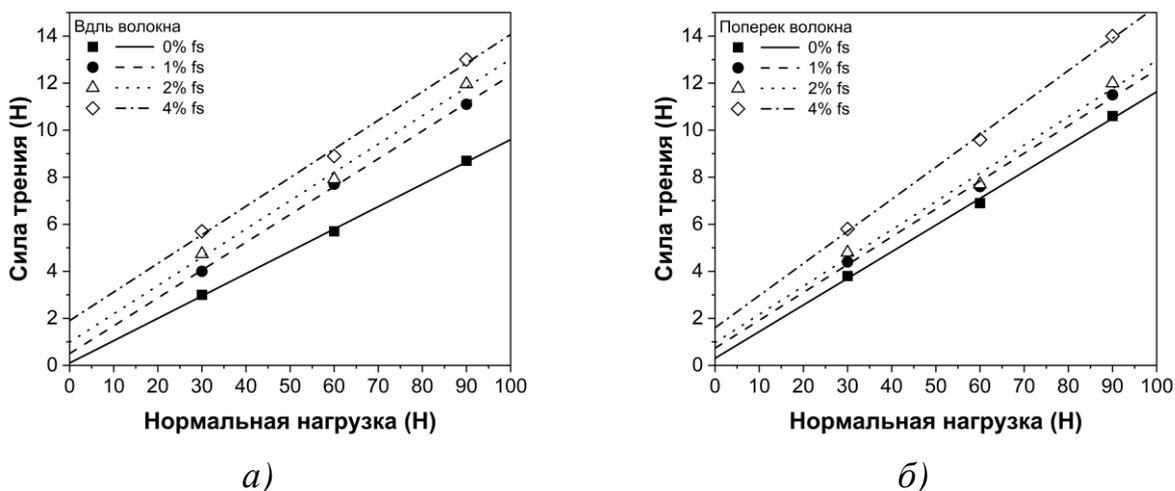


Рисунок 37 – Аппроксимация экспериментальных результатов при трении в режиме возврата-поступательного движения в продольном (а) и поперечном (б) направлениях.

Анализ результатов исследования анизотропии трения показывает, что при трении как вдоль, так оси армирования адгезионная составляющая трения возрастает, с увеличением концентрации фуллереновой сажи. В материале без добавления наночастиц адгезионная составляющая равна 0 и зависимость силы трения от нагрузки полностью описывается законом Амонтона. С добавлением наночастиц, адгезионная составляющая трения и истинный коэффициент трения начинают возрастать (таблица 4 и рисунок 38).

Таблица 4 – Результаты экстраполяции данных

Содержание сажи, %	$f$	$F_o$	$f$	$F_o$
	Вдоль волокон		Поперек волокон	
0	$0.097 \pm 0,003$	$0.0 \pm 2$	$0,113 \pm 0,005$	$2,6 \pm 3,5$
1	$0.118 \pm 0,002$	$4,2 \pm 1,7$	$0,118 \pm 0,006$	$5,9 \pm 3,4$
2	$0.120 \pm 0,008$	$8,2 \pm 4,4$	$0,120 \pm 0,01$	$8 \pm 5,8$
4	$0.121 \pm 0,008$	$15,8 \pm 5$	$0,136 \pm 0,006$	$11,7 \pm 2,9$

Зависимость истинного коэффициента трения для трения вдоль оси и поперек оси волокна имеет разный характер. Так при трении вдоль волокон зависимость имеет вид  $\mu = \mu_0 + Ae^{(-x/\tau)}$ . Видно, что при введении 1% фуллереновой сажи происходит резкий рост коэффициента трения, а дальнейшее увеличение ее концентрации не приводит к значительным изменениям. Зависимость истинного коэффициента трения при трении поперек волокон аппроксимируется линейной функцией и монотонно возрастает с увеличением концентрации наночастиц. Такое поведение может быть объяснено тем, что при трении вдоль, основное трение происходит в паре трения сталь-углеродное волокно, а полимер выкашивается на стадии притирки поверхностей. При трении поперек оси армирования, фрикционный контакт постоянно меняется с УВ-сталь на полимер-сталь, при этом межфазное взаимодействие между полимером и волокном может значительно влиять на способность материала к пластическому отеснению, это объясняет монотонный рост истинного коэффициента трения при увеличении концентрации углеродных наночастиц.

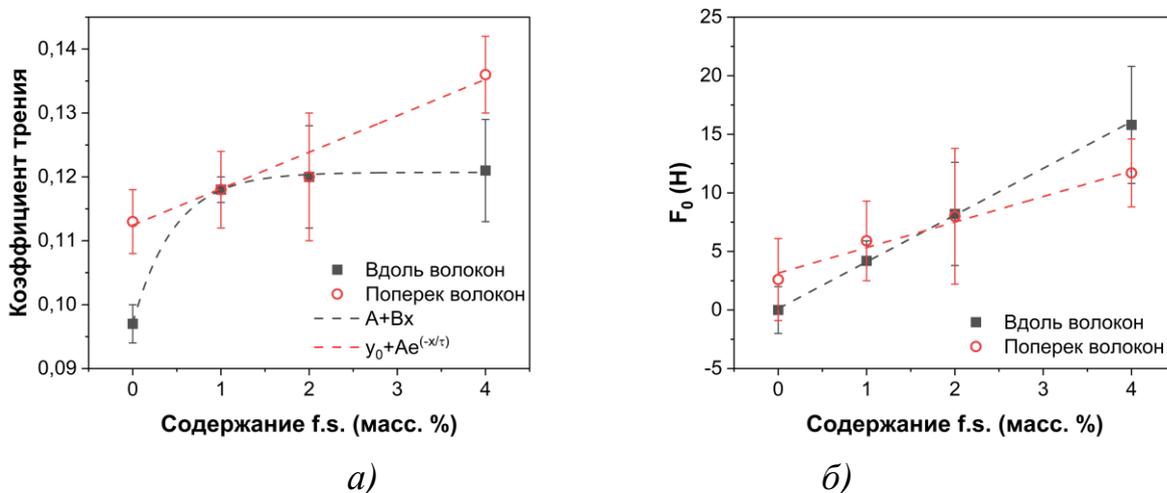


Рисунок 38 – Зависимости истинного коэффициента трения и адгезионной составляющей силы трения от содержания фуллереновой сажи

Зависимость адгезионной составляющей силы трения от содержания наночастиц практически не зависит от направления испытания (вдоль или поперек оси армирования) и показывает монотонный рост от концентрации фуллереновой сажи.

### Заключение

В рамках выполнения работы был разработан метод получения препрегов в форме однонаправленных лент на основе углеродных волокон и термопластичных материалов. Экспериментально исследовано влияние

основных технологических параметров на процесс получения ленты. Разработана методика подбора скорости протяжки ленты. Изготовлена серия образцов ТПКМ на основе конструкционного (полиамид) и суперконструкционного (полиэфирэфиркетон) полимеров. Исследовано влияние конфигурации узла пропитки на механические свойства композиционных материалов. На основе экспериментальных данных выбрана конфигурация, обеспечивающая наилучшее качество пропитки и не приводящая к возникновению дефектов углеродного волокна. Экспериментально определены оптимальные режимы изготовления образцов КМ методом горячего прессования, обеспечивающие полную консолидацию слоев материала.

Исследовано влияние воздействия  $\gamma$ -радиации и термоциклирования в диапазоне температур от  $-195^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ , симулирующих условия воздействия космического пространства на прочностные свойства материала при испытаниях на растяжение и 3-х точечный изгиб. Показано, что снижение прочности КМ при облучение ионизирующим излучением начинает проявляться только при накоплении поглощённой дозы  $10^6$  Гр и составляет порядка 10% от исходных значений. Температурное воздействие, как повышенных, так и криогенных температур, воздействия на материал не оказывает.

Изучено влияние введения углеродных наночастиц на свойства многоуровневых ТПКМ. Показано, что введение до 2 масс.% фуллереновой сажи позволяет значительно улучшить межфазное адгезионное взаимодействие между полимерной матрицей и углеродным волокном, что приводит к резкому росту предела прочности материала при испытании вдоль оси армирования.

Исследованы трибологические свойства полиэфирэфиркетона и их зависимость от молекулярной массы полимера. Показано, что во время сухого фрикционного контакта ПЭЭК-сталь происходит как абразивное, так и адгезионное изнашивание, сопровождающееся пластическим течением полимера при увеличении контактных напряжений. При низких контактных нагрузках, близких к прочности полимера, доминируют адгезионная составляющая трения и износ, которые уменьшаются с уменьшением вязкости полимера. Разработана феноменологическая модель, описывающая зависимости как коэффициента трения, так и адгезионной составляющей силы трения от скорости скольжения и молекулярной массы полимера.

Результаты исследования влияния введения наночастиц в ТПКМ на их трибологические свойства показали, что в наполненных нанокремнекислотой композиционных материалах коэффициент трения как относительная

величина, показывающая скорость роста силы трения при приращении нормальной нагрузки, несколько увеличивается за счет увеличения равнодействующей сил межмолекулярного притяжения, что в целом увеличивает суммарную силу трения по сравнению с таковой для исходного материала. При добавках до 2% фуллереновой сажи в условиях сухого трения наблюдается наиболее равномерное трение и минимальный износ. При увеличении содержания наночастиц происходит охрупчивание матрицы, сопровождающееся ее разрушением на поверхности трения и разрушением углеродных волокон, и связанное с этим увеличение скорости износа и коэффициента трения.

**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)**

**Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК**

1. Panina, O.A., Nemov, A.S., Zobacheva, A.Y., **Kobykhno, I.A.**, Tolochko, O.V., Yadykin, V.K. Numerical analysis of mechanical behavior of unidirectional thermoplastic-based carbon fiber composite for 3D-printing // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 30. P. 559-563.
2. **Kobykhno, I.**, Didenko, A., Honcharenko, D., Vasilyeva, E., Kudryavtsev, V., Tolochko, O. Development thermoplastic elastomer-based fiber-metal laminate for vibration damping application // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 30. P. 393-397.
3. Vaganov, G., Didenko, A., Kova, E.I., Popova, E., Kuznetsova, T., **Kobykhno, I.**, Yudin, V. Investigation and characterization of new polyimide powder for selective laser sintering. // *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 822. P. 208-214.
4. **Kobykhno, I.**, Honcharenko, D., Hongyu, L., Steshenkov, A., Xu, J., Yadykin, V. Friction and wear characteristics of UD thermoplastic tape based nanocomposites with fullerene soot // *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 822, P. 215-223.
5. **Kobykhno, I.**, Honcharenko, D., Yadykin, V., Stolyarov, O., Tolochko, O. Effect of introduction of fullerene soot on mechanical properties of unidirectional thermoplastic tape // *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 245. N 04011.
6. **Kobykhno, I.A.**, Kuznetsov, D.A., Didenko, A.L., Smirnova, V.E., Vaganov, G.V., Ivanov, A.G., Popova, E.N., Litvinova, L.S., Svetlichnyi, V.M., Vasilyeva, E.S., Tolochko, O.V., Yudin, V.E., Kudryavtsev, V.V. Multiblock copoly(urethane-amide-imide)s with the properties of thermoplastic elastomers // *Materials Physics and Mechanics*. 2018. Vol. Vol. 40 (2). P 221-230.
7. **Kobykhno, I.**, Tolochko, O., Vasilyeva, E., Didenko, A., Kuznetsov, D., Vaganov, G., Ivanov, A., Kudryavtsev, V. Effect of meta- and para-substitution of the aromatic diamines on the properties of poly(amidoimidourethane) // *Key Engineering Materials*. 2017. Vol. 721. P. 23-27.
8. **Кобыхно И.А.**, Толочко О., Климова-Корсмик О.Г. Разработка металлополимерных композиционных материалов на основе алюминия, базальтовой ткани и термопластичных полимерных матриц // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. 2017. Т. 23. № 2. С. 175-183.
9. Поздняков А.О., Чернышов М.И., Семенча А.В., Николаев В.И., **Кобыхно И.А.**, Фадин Ю.А. Прибор для регистрации параметров трения //

Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2020. Т. 63. № 10. С. 950-955.

### Публикации в других изданиях

1. Гончаренко Д.В., **Кобыхно И.А.**, Ваганов Г.В., Толочко О.В. Влияние фуллереновой сажи на адгезию металл-полимер в металл-полимерных композитах на основе термопластиков // В книге: Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». 2021. С. 59.
2. **Кобыхно И.А.**, Толочко О.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Влияние молекулярной массы на трибологические свойства полиэфирэфиркетона // В книге: Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». 2021. С. 112.
3. Бобрынина Е.В., Васильева Е.С., Гончаренко Д., **Кобыхно И.А.**, Толочко О.В., Ядыкин В.К. Способ распределения наночастиц на основе углерода, при производстве нанокomпозиционных однонаправленных термопластичных лент // Патент на изобретение 2741945 С1, 29.01.2021. Заявка № 2019144783 от 28.12.2019.
4. Богданова Е.А., Диденко А.Л., **Кобыхно И.А.**, Кудрявцев В.В., Толочко О.В. Получение и исследование полиуретанимидов с подходом тонкого регулирования структуры для создания демпфирующих материалов // В книге: «Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. В 2-х частях». 2020. С. 203-205.
5. **Кобыхно И.А.**, Егоров С.М., Пугуан Ц., Диденко А.Л., Немов А.С., Толочко О.В. Разработка волокнисто-металлических ламинатов на основе термопластичных эластомеров с повышенными демпфирующими свойствами // В книге: «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМППТ-2019). Тезисы докладов международной научной конференции». 2019. С. 55-56.
6. Ма Т., Юнусов Ф.А., Замоздра М.Ю., **Кобыхно И.А.**, Бобрынина Е.В. Влияние метода компактирования на микроструктуру и свойства композитного материала на основе алюминия // В книге: «Неделя науки СПбПУ. материалы научной конференции с международным участием. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». 2018. С. 31-33.
7. **Кобыхно И.А.**, Толочко О.В. Разработка слоистых металлополимерных композиционных материалов на основе термопластичных полимеров и базальтовых волокон // В сборнике: «Наука и инновации в технических университетах. Материалы Десятого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых». 2016. С. 52-53.

8. **Kobykhno I.A.**, Didenko A.L., Vasilyeva E.S. Synthesis and characterization of new poly(urethane-amide-imide) thermoplastic elastomer for fiber reinforced composite materials // Book of Abstracts of Baltmattrib 2016, 25<sup>th</sup> International Baltic Conference of Engineering Materials&Tribology. 2016. P. 53.



**Аспирант**

(подпись)

**Кобыхно Илья Александрович**