



Столыпинский  
вестник

Научная статья

Original article

УДК 691.175

**ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ**  
POSSIBILITY TO USE COMPOSITE MATERIALS WITH THE EFFECT  
OF SELF-HEALING

**Щеглов Владимир Константинович**, студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск.

**Тетерин Андрей Витальевич**, студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск.

**Вершинин Денис Сергеевич**, студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск.

**Shcheglov Vladimir Konstantinovich**, student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk.

**Teterin Andrey Vitalievich**, student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk.

**Vershinin Denis Sergeevich**, student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk.

### Аннотация

В статье рассматриваются полимерные композиционные материалы с возможностью самовосстановления (самозалечивания). Поясняется актуальность данной темы, связанная с устранением ряда недостатков, свойственным полимерным композиционным материалам. Приведены наиболее реализуемые методы изготовления полимерной матрицы композиционного материала с эффектом самовосстановления и рассмотрены преимущества и недостатки каждого метода. Рассматриваются материалы с микрокапсулами, полимеры с водородными связями, материалы с термопластами, материалы на основе реакции Дильса–Альдера. Сделаны выводы о возможности применения композиционных материалов с возможностью самозалечивания.

### Annotation

The article deals with polymer composite materials with the possibility of self-healing (self-healing). The relevance of this topic is explained, associated with the elimination of a number of disadvantages inherent in polymer composite materials. The most feasible methods for manufacturing a polymer matrix of a composite material with a self-healing effect are presented, and the advantages and disadvantages of each method are considered. Materials with microcapsules, polymers with hydrogen bonds, materials with thermoplastics, materials based on the Diels–Alder reaction are considered. Conclusions are drawn about the possibility of using composite materials with the possibility of self-healing.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, полимерная матрица, самовосстановление, механические свойства, восстанавливающие агенты.

**Key words:** polymer composite materials, polymer matrix, self-healing, mechanical properties, reducing agents.

Композиционные материалы (КМ) в производстве ракетно-космической техники (РКТ) являются одними из самых перспективных конструкционных

материалов. Это связано с их удельными механическими свойствами, что позволяет снизить вес конструкции изделия до 40%. При этом КМ присущ ряд недостатков, одним из которых является низкая технологичность в процессе эксплуатации и довольно низкая ремонтпригодность. Это объясняется тем, что при производстве и ремонте изделий из КМ применяются специальные инструменты и сложные методы. Зачастую изделия, процентное содержание КМ в которых велико, вообще не являются ремонтпригодными [1]. Одним из методов устранения этих недостатков является применение КМ с эффектом самовосстановления.

Композиционные полимерные материалы – наиболее распространённые конструкционные КМ, поэтому рассматривать эффект самовосстановления будем на них. Матрица ПКМ при эксплуатации накапливает большое количество повреждений, таких как трещины. Восстановление повреждённого участка зачастую невозможно в связи с трудностью его обнаружения из-за размеров образующихся повреждений, обнаружить которые иногда возможно только с помощью специального оборудования.

Склонность матрицы ПКМ к образованию трещин можно снизить путём изменения строения материала и его микроструктуры, например, добавлением в химический состав матрицы различных модификаторов, вроде термопластов, эластомеров и т.п. Минусом данного подхода является «пассивность» данного метода устранения трещин: внедрение модификаторов снижает склонность материала к образованию трещин, но «залечивание» уже повреждённых участков не происходит [2].

Исходя из механизма восстановления материала, методы восстановления делятся на две крупные группы – внутренние и внешние, основная разница между которыми состоит в химической сущности протекания восстановления.

Внешнее самозалечивание реализуется с помощью внедрения лечащих агентов вроде реактопластов или термопластов, заключённых в капсулы, которые открываются при формировании повреждений (трещин).

Ковалентные и нековалентные химические связи лежат в основе процесса внутреннего самозалечивания. Вторичное образование химических соединений обуславливается рядом внешних условий: воздействием световых волн, давления, изменением водородного показателя, температуры и т.п. [3].

Также возможно деление систем с возможностью самовосстановления на автономные и неавтономные. Основное свойство автономных систем – капсулирование, которое заключается в высвобождении особых агентов при повреждении матрицы. В неавтономных системах происходит подведение энергии извне при помощи нагрева и/или ультрафиолетового излучения [4]. Далее рассмотрим основные группы самозалечивающихся материалов: материалы с микрокапсулами, полимеры с водородными связями, материалы с термопластами, материалы с применением реакции Дильса–Альдера.

При использовании материалов с внедрёнными микрокапсулами самозалечивание протекает по схеме: в начале роста трещины микрогранулы с лечащим агентом повреждаются, после чего заполняется образовавшаяся трещина и дальнейшее разрушение останавливается (рис. 1). За внешнее «лечение» материала отвечают специальные восстанавливающие агенты, помещённые в полимерную матрицу, которые инкапсулируются в матричной среде. При повреждении капсулы происходит высвобождение её содержимого в область повреждения [5].

Важно, что функция восстановления материала ограничена объёмом встроенного агента, при этом восстановление одного ограниченного участка материала возможно реализовать только однократно. Кроме того, значительным недостатком данного метода является образование пустот после высвобождения восстановительного состава, что ведёт к снижению прочностных характеристик изделия.

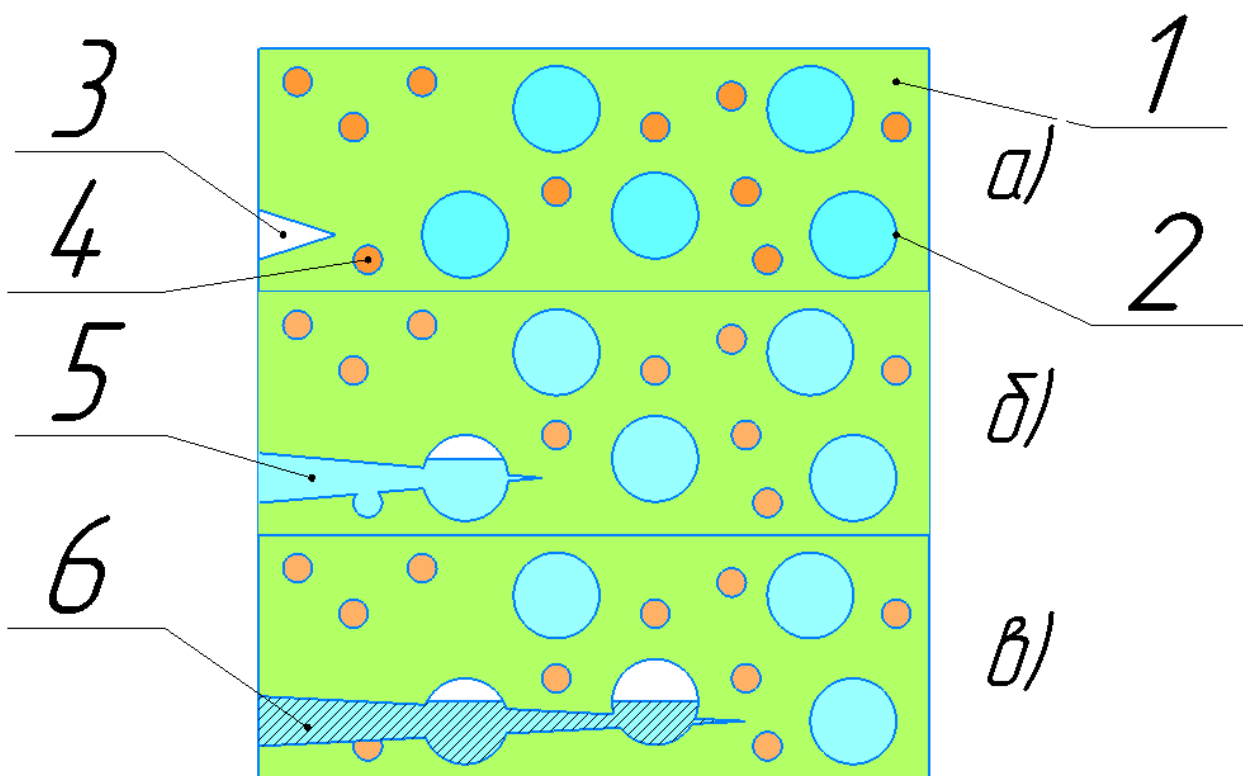


Рис. 1. Порядок заживления и остановки роста трещины:

а – появление трещины; б – вытекание агента для восстановления в область повреждения; в – отверждение восстановительного состава

1 – матрица; 2 – микрокапсула; 3 – трещина; 4 – катализатор; 5 – лечащий агент; 6 – полимеризация агента

Рассмотрим процесс заживления свежесформированной трещины с применением микрокапсул (рис. 1) [6]. При использовании инкапсулированных агентов существуют три стадии: начало роста трещины, высвобождение лечащего агента и его отверждение с помощью катализатора. На первой стадии происходит появление трещины в матрице и её последующий рост. Далее трещина повреждает оболочку микрокапсулы и освобождает лечащий агент в область повреждения. Из-за присутствия катализатора заживляющий мономер непосредственно реагирует с ним в поврежденной области, после чего происходит химическое взаимодействие между освободившимся мономером и диспергированным катализатором. После полимеризации состав устраняет повреждения и рост трещины прекращается.

Значительное внимание в исследованиях ПКМ со способностью к восстановлению уделяется заживлению не только трещин, но и разрывов. Основными представителями этой группы материалов являются акриловые сополимеры.

В таком случае ремонт матрицы полимерного материала происходит благодаря взаимодействию молекул полимера, которое обеспечивается водородными связями. Большим преимуществом является то, что данный процесс может происходить и при весьма объёмных повреждениях.

Однако данной группе материалов присущ ряд крупных недостатков, препятствующий применению самозалечивающихся полимеров с водородными связями в конструкционных ПКМ [7]. Сюда относятся слишком низкая (относительно) температура стеклования, сравнительно низкие удельная прочность и модуль упругости.

Наиболее простым и практичным способом получения самозалечивающегося КМ с полимерной матрицей является добавление в неё термопласта, находящегося внутри матрицы материала в виде отдельной фазы и залечивающего при внешнем воздействии. При переходе термопласта в жидкую фазу происходит заполнение образовавшийся полости. Самовосстановление происходит по следующей схеме: повреждение материала, нагрев материала до температуры стеклования, нагрев материала до температуры плавления термопласта и его диффузию в область повреждения.

Преимуществом данного метода является его простота, однако существует несколько недостатков, которые связаны с формированием матрицы и самозалечиванием. Так как при самовосстановлении инициировать процесс могут различные факторы (поверхностное натяжение, сила тяжести и т.п.), при этом создание избыточного давления затруднительно, так как частицы полимера находятся в объеме матрицы, и процесс самозалечивания будет обусловлен главным образом диффузией, что для материалов с большим

количеством молекул является довольно затратным с точки зрения энергии процессом, занимающим много времени.

Наиболее перспективным механизмом самозалечивания в перспективе является использование обратимой реакции Дильса–Альдера, при которой отсутствует расход специальных компонентов и при которой процесс самозалечивания может быть проведён неоднократно [8]. Схема протекания реакции показана на рис. 2.

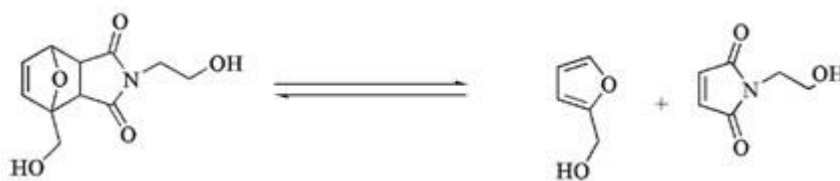


Рис. 2. Механизм протекания реакции Дильса–Альдера

Достоинством использования реакции Дильса-Альдера является возможность многократного восстановления и отсутствие пустот, которые свойственны методам с включением полостей с восстановительным агентом. Минусом при этом является необходимость для протекания реакции Дильса–Альдера подведения энергии (проще всего тепловой).

Таким образом, можно заключить, что выбор механизма самозалечивания должен быть обусловлен конкретными условиями применения материала и эксплуатации изделия. Так, при необходимости устранения незначительного расслоения ПКМ и при возможности использования оборудования для нагрева практичнее использовать матрицу полимерного КМ с реакцией Дильса-Альдера. При изготовлении изделий, эксплуатация которых протекает без возможности ремонта, наиболее практичным выбором станет применение матриц с внедрёнными в матрицу лечащими агентами. Благодаря этому возможно сохранение механических показателей КМ на требуемом уровне, при это восстановление будет ограничено объёмом «лечащих» компонентов и однократностью процесса.

**Литература**

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
2. Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Григорьев М.М., Косарина Е.И. Исследование повышения сопротивляемости ударным нагрузкам полицианурата с модификатором на основе линейных термостойких полимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 26–28.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
4. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
5. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. I. Создание полимерных материалов с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55.
6. Das R., Melchior C., Karumbaiah K.M. Self-healing composites for aerospace applications // *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*. Elsevier, 2016. P. 333–364.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.



8. Scheiner M., Dickens T.J., Okoli O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications // *Polymer*. 2015. Vol. 83. P. 260–282.

#### Literature

1. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials // *Polymer materials and technologies*. 2016. Vol. 2. No. 2. pp. 37-42.
2. Zheleznyak V.G., Chursova L.V., Grigoriev M.M., Kosarina E.I. Investigation of increasing the impact resistance of polycyanurate with a modifier based on linear heat-resistant polymers // *Aviation Materials and Technologies*. 2013. No. 2. pp. 26-28.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials // *Russian nanotechnologies*. 2013. Vol. 8. No.3-4. pp. 24-42.
4. Akatenkov R.V., Kondrashov S.V., Fokin A.S., Marakhovsky P.S. Features of polymer mesh formation during curing of epoxy oligomers with functionalized nanotubes // *Aviation Materials and technologies*. 2011. No. 2. pp. 31-37.
5. Perov N.S. Designing polymer materials on molecular principles. I. Creation of polymer materials with additional mechanisms of mechanical energy dissipation at low temperatures // *Aviation materials and technologies*. 2017. No.3 (48). pp. 50-55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55.
6. Das R., Melchior K., Karumbaya K.M. Self-healing composites for aerospace applications // *Modern composite materials for aerospace engineering*. Elsevier, 2016. pp. 333-364.
7. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" of the State Research Center of the Russian Federation on the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies of their processing for the period up to 2030" // *Aviation materials and Technologies*. 2015. No.1 (34). pp. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

8. Shiner M., Dickens T.J., Okoli O. Progress in the direction of self-healing polymers for use in composite structures // Polymer. 2015. Vol. 83. P. 260-282.

© Щеглов В.К., Тетерин А.В., Вершинин Д. С., 2022 Научный сетевой журнал  
«Столыпинский вестник» №5/2022

**Для цитирования:** Щеглов В.К., Тетерин А.В., Вершинин Д. С.  
ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С  
ЭФФЕКТОМ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ// Научный сетевой журнал  
«Столыпинский вестник» №5/2022