

УДК 620.179

П.С. Мараховский<sup>1</sup>, Е.Ю. Мальцева<sup>1</sup>, Д.Я. Баринов<sup>1</sup>,  
А.В. Зуев<sup>1</sup>, М.В. Смирнов<sup>2</sup>

### ОПЫТ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ШНУРОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И СТЕКЛЯННЫХ НИТЕЙ

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87

*Приведены результаты исследований средних значений температурного коэффициента линейного расширения комбинированных шнуров из органического материала и стеклянного волокна. Предложены подходы для минимизации погрешности измерений теплового расширения шнуров в диапазоне температур от -150 до +100°C. Показано влияние напряжений на результаты испытаний среднего температурного коэффициента линейного расширения арамидных и ариamidных волокон. Отражена зависимость изменения теплового расширения органических нитей от содержания в них серной кислоты.*

**Ключевые слова:** ариamidные волокна, арамидные волокна, стеклянные волокна, температурный коэффициент линейного расширения, dilatометрия, шнур.

P.S. Marahovskiy<sup>1</sup>, E.Yu. Maltceva<sup>1</sup>, D.Ya. Barinov<sup>1</sup>,  
A.V. Zuev<sup>1</sup>, M.V. Smirnov<sup>2</sup>

### EXPERIENCE IN MEASURING THE THERMAL LINEAR EXPANSION COEFFICIENT OF COMBINED CORDS USING ORGANIC AND GLASS FIBERS

*The paper presents the results of studies of the average temperature coefficient of linear expansion of combined cords made of organic material and glass fiber. Approaches are proposed to minimize the measurement error of thermal expansion of cords in the temperature range from -150 to +100°C. The effect of stresses on the test results of the average temperature coefficient of linear expansion of aramid and arimide fibers is shown. The dependence of the change in thermal expansion of organic filaments on the content of sulfuric acid in them is reflected.*

**Keywords:** arimide fibers, aramid fibers, glass fibers, temperature coefficient of linear expansion, dilatometry, cord.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнёва» [Joint Stock Company «Academician M.F. Reshetnev Information Sattelite Systems»]; e-mail: office@iss-reshetnev

---

#### Введение

Полимерные композиционные материалы зачастую эксплуатируются при повышенных и пониженных температурах [1–5]. Для согласования посадок и зазоров в узлах деталей необходимо учитывать тепловое расширение материалов, которое определяется на специализированном оборудовании – dilatометрах. Наиболее востребованы в мире радиотехнические dilatометры, в частности индуктивные, из-за простоты конструкции и реализации в них высоких значений чувствительности, а также отсутствия ограничений по температуре эксперимента [6]. Принцип их действия основан на измерении длины образца в процессе его нагрева. В таких dilatометрах образец фиксируется в прободержателе толкателем посредством приложения небольшой нагрузки, че-

рез него изменение длины образца механически передается на индуктивный датчик смещения длины. Сердечник перемещается в катушке датчика. Возникающее в результате изменение напряжения посредством усилителя электронного блока преобразуется в напряжение постоянного тока. Изменение напряжения пропорционально смещению сердечника индуктивного датчика и таким образом изменению длины образца. Специализируются на производстве таких приборов зарубежные компании Thermal Analysis, Netzsch Gerätebau GmbH, Linseis, Mettler Toledo, а также российская компания ИТЦ «ПромКомплектИнжиниринг» [7–11]. Тепловое расширение материалов измеряют в основном на цилиндрических образцах длиной от 2 до 50 мм и диаметром от 5 до 10 мм [12, 13]. Возможно его определение и на образцах с иной

геометрической формой, отличающейся от рекомендуемой, – главное, чтобы образец материала обладал требуемой жесткостью для сохранения устойчивости под нагрузкой. Измерение линейного расширения материалов с низким значением упругой характеристики представляется сложной задачей. Наиболее распространенным способом измерения этого параметра является определение изменения длины образца при растягивающей нагрузке [14]. Однако возникает проблема измерения начальной длины образца. В таких случаях возможно использование бесконтактных методов фиксации длины образца. На оптическом dilatометре, состоящем из бинокулярного микроскопа марки МГ-1 и криокамеры, способной создавать температуру от  $-180$  до  $+500^{\circ}\text{C}$ , измерено тепловое расширение пленки частично кристаллического полиэтилена и отвержденной пленки эпоксидной смолы марки ЭДИ [15]. Предложен также способ определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) волокон на dilatометре с толкателем [16]. С его помощью измеряется тепловое расширение связующего и композиции, состоящей из исследуемых волокон, приклеенных к жесткому стержню. Температурный коэффициент линейного расширения волокон определяется по следующей зависимости:

$$\alpha_{\text{в}} = \alpha_{\text{изм}} - \frac{E_{\text{св}} \cdot V_{\text{св}}}{E_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}}} (\alpha_{\text{св}} - \alpha_{\text{изм}}),$$

где  $E_{\text{св}}$  и  $E_{\text{в}}$  – модуль упругости связующего и волокна соответственно;  $V_{\text{св}}$  и  $V_{\text{в}}$  – объемное содержание связующего и волокна соответственно;  $\alpha_{\text{св}}$  и  $\alpha_{\text{изм}}$  – ТКЛР связующего и композиции соответственно.

Существенным недостатком данного способа является его большая трудоемкость – необходимо с высокой точностью дополнительно определять как содержание связующего, так и упругие характеристики материалов.

Анализ представленных работ показывает актуальность проведения исследований в данной области и необходимость отработки методики определения ТКЛР при растягивающей нагрузке с погрешностью не более 5–6%.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования в данной работе выбраны шнуры марок ШЭ, ШРА 2-65М, ШРА 4-500 производства ООО «ТЕМА-М», изготовленные по ТУ8153-013-50158953–2014, ТУ8153-001-50158953–2006 и ТУ8153-001-50158953–2006 соответственно. Шнуры марки ШЭ представляли собой крученую арамидную нить диаметром 0,3 мм. В шнурах марок ШРА 2-65М

(диаметр 1,4 мм) и ШРА 4-500 (диаметр 3,5 мм) в качестве сердечника применялись комплексная стеклянная и армалоновые нити. Оплетка выполнена армалоновой нитью с углом армирования  $\pm 45$  градусов.

Для исследований ТКЛР шнуров марок ШЭ, ШРА 2-65М и ШРА 4-500 использовали термомеханический анализатор ТМА 202С фирмы Netzsch. Образцы исследовали при скорости нагрева 5 К/мин в диапазоне температур от  $-150$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ . Измерение длины шнуров осуществляли при увеличении изображения объекта исследований. Выбор прибора определялся возможностью реализовать требуемый температурный диапазон и наличием ячейки, предназначенной для закрепления образцов, не имеющих необходимой жесткости.

При исследовании изменения массы образцов арамидной нити использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 фирмы Netzsch с подключенным квадрупольным масс-спектрометром. Измерения проводили со скоростью 10 К/мин в среде воздуха на образцах массой от 2,3 до 4,1 мг.

Рассмотрим, как влияет способ закрепления образца в измерительной ячейке на результат измерения среднего значения ТКЛР. Проведена серия измерений теплового расширения проволоки диаметром 0,5 мм и цилиндрического образца из титанового сплава ВТ1 диаметром 5,5 мм. Оба образца имели длину 20 мм. Для измерения проволоки использовали ячейку с растягивающим усилием образца, для измерения цилиндрического образца – с сжимающим усилием. Оба образца исследовали при скорости нагрева 5 К/мин. Для определения расширения проволоки использовали специальный держатель образца, изготовленный из нержавеющей стали (рис. 1). Держатель представлял собой пластину, согнутую пополам, с двумя отверстиями: одно – предназначено для размещения болта, создающего прижимное усилие, а второе – для крепления кварцевого крючка.

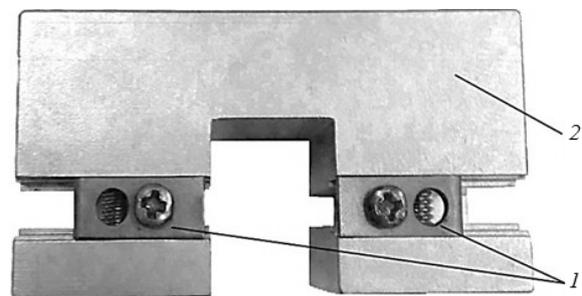


Рис. 1. Система крепления держателя образца для измерения теплового расширения материалов в режиме растяжения:

1 – держатель образца с отверстиями и прижимными болтами; 2 – приспособление для фиксации подвижных держателей образца относительно друг друга

Результаты измерений приведены на рис. 2. Измерение среднего значения ТКЛР образца из титанового сплава в форме цилиндра проводили по методике измерений МИ1.2.028–2011 (зависимости 3 и 4). На зависимостях 1 и 2 приведены результаты измерений для образца проволоки. На зависимости 1 отражен результат измерения расширения проволоки, когда ее начальная длина между креплениями измерялась штангенциркулем ( $L_1$  – на рис. 3), как предлагается в ГОСТ Р 32618.2–2014. Зависимость 2 для проволоки получена, когда всю сборку укладывали под увеличительное устройство и определяли начальную длину по расстоянию между точками контакта проволоки и держателя ( $L_2$  – на рис. 3).

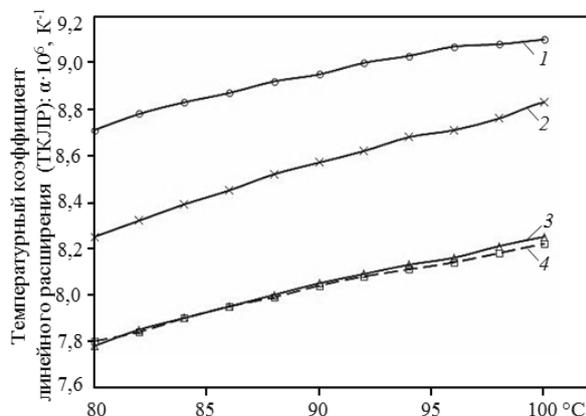


Рис. 2. Средние значения ТКЛР для титанового сплава ВТ1: 1, 2 – образец проволоки; 3, 4 – цилиндрический образец

Как видно из полученных зависимостей, измерение длины при помощи увеличительного устройства позволяет уменьшить ошибку. Дело в том, что при фиксировании образца в держателе при помощи болта пластина изгибается и изменя-

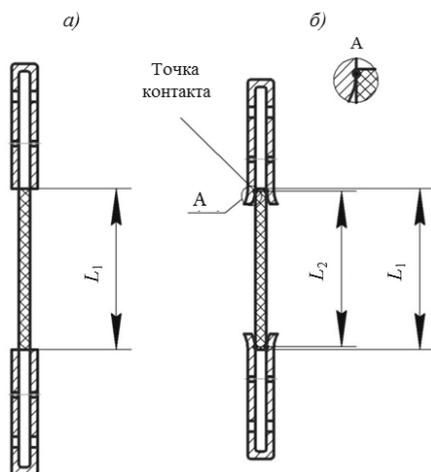


Рис. 3. Измерение длины образца штангенциркулем, определяемой как расстояние между плоскопараллельными торцами (а) и точками контакта держателя образца с поверхностью титанового сплава (б)

ется точка контакта образца –  $L_1$  (рис. 3). Разница ( $L_1-L_2$ ) при определении длины двумя методами составила 0,9 мм.

Предложенный подход позволил снизить погрешность определения значений ТКЛР титанового сплава ВТ1 – с 8–11 до 4–6%. Для жестких образцов такая методика может быть без особого труда реализована на приборе с держателем для определения расширения в режиме растяжения. В случае шнуров (волокон) требуется разработка иного подхода для определения длины образца и снижения погрешности измерений до 3–5%.

Рассмотрим подготовку образца при исследовании теплового расширения шнуров. Изучаемый образец натягивали, помещали в держатель и зажимали болтом. При помощи динамометрической отвертки фиксировали момент затяжки болта, при котором не наблюдается проскальзывание шнура в приспособлении. Затем вырезали новый образец требуемой длины, на котором рисовали две риски. Метки совмещали с торцами держателя. На образец в предполагаемую область контакта наносили быстросохнущую жидкость. Исследуемый образец натягивали, помещали в держатель согласно меткам и зажимали болтом с требуемым усилием. Систему раскручивали и исследуемый шнур помещали под увеличительное устройство. Его длину измеряли штангенциркулем по отметкам на высохшей жидкости, которую потом механически удаляли с поверхности шнура. К жидкости предъявляются следующие требования: она не должна взаимодействовать ни с образцом, ни с держателем; применяемая жидкость должна однозначно показывать места контакта образца с держателем. Затем материал заново помещали в держатель образца, позиционировали по рискам, затягивали болтом и подвешивали на крючки прибора ТМА 202С. Схема образца с нанесенными рисками представлена на рис. 4.

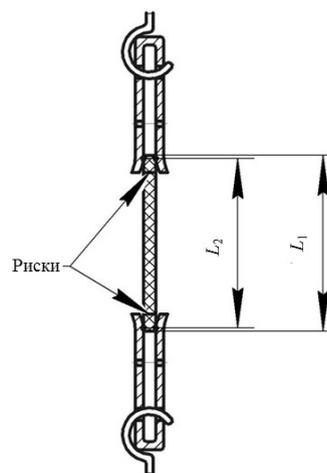


Рис. 4. Схема образца, установленного в приборе термомеханического анализа, с нанесенными рисками

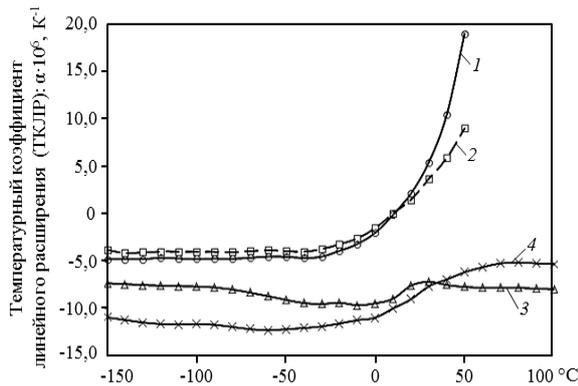


Рис. 5. Средние значения ТКЛР для образцов из материала шнура марки ШЭ: 1, 2 – при первичном нагреве; 3 – при повторном нагреве образца 3

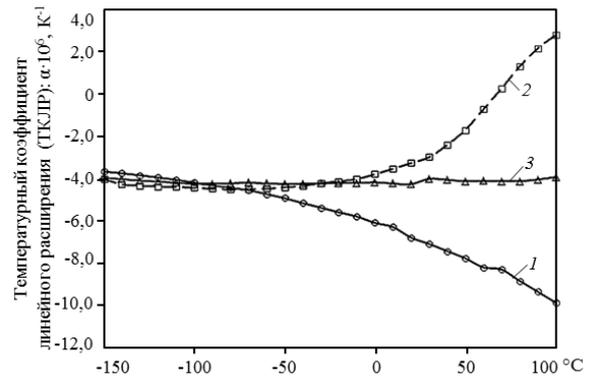


Рис. 6. Средние значения ТКЛР для образцов из материала шнура марки ШРА 2-65М: 1, 2 – при первичном нагреве; 3 – при повторном нагреве образца 1

После установки образца в приборе повторно проверяли соответствие рисок и поверхностей торцов держателя, а также измеряли расстояние между ними. В случае отсутствия смещений риски удаляли. Измерительную ячейку герметизировали и продували инертным газом. После проведения испытаний проверяли расстояние между торцами держателя. При наличии изменений результаты испытаний отбраковывали из-за проскальзывания образца, которое вносит значительную ошибку в определение теплового расширения.

**Результаты и обсуждение**

Тепловое расширение шнуров марок ШЭ, ШРА 2-65М и ШРА 4-500 определяли на образцах длиной 18–20 мм. Образцы кондиционировали при температуре 20–23°C и относительной влажности 40–60% в течение 15–30 сут. По приведенной методике измеряли образцы материалов в диапазоне температур от -150 до +100°C. Результаты испытаний приведены на рис. 5–7.

Из представленных результатов испытаний шнуров различных марок видно, что в материале

накапливаются напряжения – как положительные, так и отрицательные, приводящие к значительному изменению средних значений ТКЛР. Однако при проведении повторных нагревов величина ТКЛР стабилизируется. Вероятно, это связано с испарением влаги из объема материала, что сопровождается уменьшением массы образца на 0,47–0,88% после испытаний. Для оценки влияния каждой нити на вклад в тепловое расширение системы, из шнура извлекли арамидные и стеклянные нити и провели их первичный и повторный нагрев. Результаты приведены на рис. 8.

Повторный нагрев стеклянной нити не приводит к значительному изменению значений ТКЛР. Вероятно, в шнурах марок ШРА 4-500 и ШРА 2-65М используется алюмоборосиликатное стекло [18].

Средние значения ТКЛР для арамидной нити при 100°C уменьшаются в 1,5 раза. На зависимости 3 (рис. 8) при температуре около -50°C наблюдается резкое увеличение скорости изменения ТКЛР. При повторных нагревах эта область смещается в область положительных температур (около 10–15°C). Подобное проявление типично

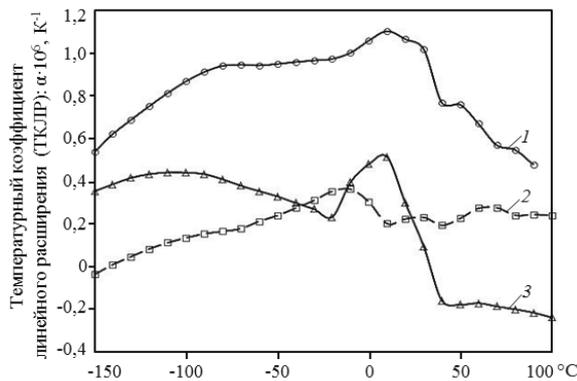


Рис. 7. Средние значения ТКЛР для образцов из материала шнура марки ШРА 4-500 при первичном нагреве (1–3)

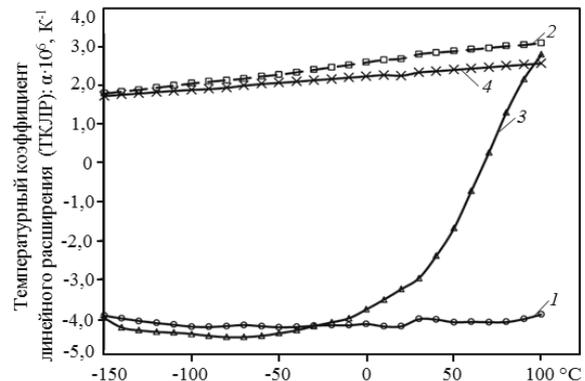


Рис. 8. Средние значения ТКЛР для образцов из стеклянного материала (2, 4) и армалона (1, 3): 1, 2 – первичный нагрев; 3, 4 – повторный нагрев

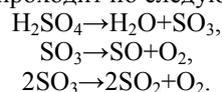
Термогравиметрический анализ арамидного материала

Температура, °С	Потеря массы, %	Атомная масса	Вещество
50	0	–	–
100	0,3	–	–
150	0,9	–	–
200	1,2	–	–
250	1,7	–	–
300	2,7	–	–
350	3,5	–	–
400	3,9	64; 48; 44	SO <sub>2</sub> ; SO; CO <sub>2</sub>
450	4,8	64; 44	SO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>
500	9,5	64; 44; 39; 30; 12	SO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
550	40,0	64; 44; 39; 30; 12	SO <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
600	87,4	39	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
650	96,1	39	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>

для всех исследуемых материалов, что может свидетельствовать о наличии соединения, общего для всех арамидных и арамидных нитей.

Можно предположить, что органическое волокно получено методом растворения полипарафенилентерефаламида в 100%-ной серной кислоте. Серную кислоту удаляют из волокна методом промывки в воде [19, 20]. При таком способе отмывки волокна следует ожидать в нем присутствия остатков серной кислоты и воды. В зависимости от доли содержания воды в серной кислоте температура ее плавления может сильно изменяться от -73 до +10°C [21]. Это будет способствовать резкому увеличению среднего значения ТКЛР при нагреве образца. Для подтверждения данного предположения проведен термогравиметрический анализ арамидных нитей с фиксацией атомной массы элементов, выделяющихся при термоокислительной деструкции материала (см. таблицу).

При разложении материала – помимо ожидаемых соединений типа C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> и CO<sub>2</sub> – присутствуют оксиды серы, которых не должно быть. При термоокислительной деструкции серной кислоты помимо оксидов серы (SO<sub>2</sub>, SO) должны наблюдаться следы атомов кислорода или молекул воды, которые не найдены. Термическое разложение серной кислоты проходит по следующей реакции:



При настройке квадрупольного масс-спектрометра используется поправочная функция, позволяющая вычитать содержание элементов, присутствующих в атмосфере воздуха. В атмосфере воздуха найдены следующие атомные мас-

сы: 2; 14; 16; 18; 20; 28; 32; 40; 44. Данные атомные массы могут соответствовать следующим веществам: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Ne, CO, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>. Вероятно, что при разложении серной кислоты увеличение концентрации H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub> незначительно влияет на изменение содержания элементов в атмосфере воздуха. В пользу данного предположения свидетельствуют данные термогравиметрического анализа. При нагреве образцов до 350°C их масса уменьшается на 3,5%, тем не менее на квадрупольном масс-спектрометре не обнаруживаются значительных изменений концентраций каких-либо элементов.

Таким образом, термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией позволяет объяснить полученные результаты. При нагреве шнуров из материала испаряется влага, сорбированная из воздуха, и увеличивается концентрация серной кислоты [21]. Концентрация кислоты в нитях после кондиционирования находится на уровне 35–38%, после сушки: 87–90%. Данный процесс сопровождается увеличением среднего значения ТКЛР около температуры -50°C при первичном нагреве. Снижение же среднего значения ТКЛР связано, вероятно, с релаксацией растягивающих напряжений в волокне, полученных при его производстве.

#### Заключения

Показаны методические особенности определения среднего значения ТКЛР металлической проволоки и комбинированных шнуров с минимальной погрешностью в диапазоне температур от -150 до +100°C.

Отмечено влияние технологических особенностей получения арамидных волокон на их тепловое

расширение. Показано влияние содержания серной кислоты на тепловое расширение нитей.

Обнаружено наличие внутренних напряжений в шнурах, которые формируются при их изготовлении, отмечена их релаксация при повторном нагревании.

В диапазоне температур от  $-150$  до  $+100^{\circ}\text{C}$  средние значения ТКЛР изменяются: для шнура марки ШРА 4-500 – от  $-0,4$  до  $+1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; для шнура ШЭ – от  $-10$  до  $+20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; для шнура марки ШРА 2-65М – от  $-10$  до  $+4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
2. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2018).
3. Гусев Ю.А., Твердая О.Н., Громова А.А. Углепластик на основе связующего с низкой температурой отверждения и углеродной равнопрочной ткани // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-6-6.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2012. №S. С. 260–265.
6. Амадуни А.Н. Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов. М.: Изд-во стандартов, 1972. 140 с.
7. Компания TA Instruments: [официальный сайт]. URL: <http://www.tainstruments.com> (дата обращения: 17.11.2018).
8. Компания Netzsch: [официальный сайт]. URL: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/> (дата обращения: 17.11.2018).
9. Компания Linseis Thermal Analysis: [официальный сайт]. URL: <http://www.linseis.com> (дата обращения: 17.11.2018).
10. Компания Mettler Toledo: [официальный сайт]. URL: <http://www.mt.com> (дата обращения: 17.11.2018).
11. Компания ПромКомплексИнжиниринг: [официальный сайт]. URL: <http://pki-pribor.ru> (дата обращения: 29.11.2018).
12. ГОСТ 15173–70. Пластмассы. Метод определения среднего коэффициента теплового расширения. М.: Изд-во стандартов, 1970. 6 с.
13. ASTM E831-14. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis. 2014. 5 p.
14. ГОСТ 32618.2–2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.
15. Кириллов В.Н., Аблекова З.П., Гудкова Г.К., Абелиев Я.А. Оптический дилатометр для определения линейного расширения волокон, пленочных и эластичных материалов в широком диапазоне температур // Заводская лаборатория 1978. №12. 4 с.
16. Способ определения температурного коэффициент линейного расширения волокон: пат. 646236 СССР; заявл. 21.12.76; опубл. 05.02.79.
17. 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.
18. Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В. и др. Тепловое расширение стекла. Л.: Наука, 1969. 216 с.
19. Способ формования и промывки арамидного волокна и регенерации серной кислоты: пат. 2473722 Рос. Федерация; заявл. 10.10.08; опубл. 27.01.13.
20. Гладков А.Н. Разработка процесса получения высокопрочных и высокомодульных нитей армалон: дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 109 с.
21. Кузнецов Д.А. Производство серной кислоты. М.: Высшая школа, 1968. 296 с.