

Е. А. Сергеева, А. Р. Ибатуллина, А. С. Брысаев

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННЫХ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН*Ключевые слова: композиционный материал (КМ), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), прочность.**Изучены свойства КМ на основе отечественных и импортных СВМПЭ волокон и тканей при их различной укладке. Выявлено улучшение взаимодействия на границах раздела многофиламентное волокно/матрица и повышение свойств КМ после плазменной обработки армирующих СВМПЭ волокон.**Keywords: composite material, ultra high molecular polyethylene(UHMPE), strength.**Properties of the CM on based on domestic and imported UHMPE fibers and fabrics in their different styling were studied. The improvement of the interaction at the interface multifilament fiber / matrix and increase RNP after plasma treatment reinforcing UHMWPE fibers was found.*

Композиционный материал (КМ) — неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов, среди которых можно выделить армирующие элементы, придающие необходимые механические характеристики материалу, и матрицу (или связующее), обеспечивающую совместную работу армирующих элементов. Волокнистый полимерный КМ (ВПКМ) получают на основе армирующих химических волокон и полимерных матриц - конструкционных, электроизоляционных и др. ВПКМ используются в машиностроении, особенно транспортном, включая авиастроение, приборостроении, в электро- и радио-технике, электронике, строительстве, сельском хозяйстве, медицине, спорте и для изготовления изделий бытового назначения. Основу волокнистых КМ составляют армирующие волокнистые наполнители (АВН), объединенные в монолитный КМ матрицей - вторым важным компонентом [1].

В настоящее время для армирования ВПКМ широко используются АВН из химических органических и неорганических волокон. Они входят в состав композита в виде коротких (резаных) волокон, нитей, лент, жгутов, тканей, нетканых материалов и войлоков и других волокнистых структур. В качестве матрицы применяются термопласты (полиолефины, полиамиды, полисульфоны, фторопласты, полиуретаны и др.) и реактопласты (фенопласты - фенолформальдегидные или фенольные; аминопласты - меламино- и мочевиноформальдегидные; эпоксидные, ПЭФ, кремнийорганические, полиимидные и др.).

Волокна армирующего наполнителя воспринимают механические напряжения, определяя основные механические свойства ВПКМ: прочность, деформативность, жесткость. Матрица (связующее), находящаяся в межволоконном пространстве, служит для распределения механических напряжений между волокнами, частично воспринимает эти механические напряжения, и, что очень важно, определяет монолитность материала. Кроме того, в состав композитов могут входить компоненты, придающие им другие специфические свойства: пигменты, антипирены и др.

Механические свойства волокнистых композитов существенно зависят от свойств, состава и взаимного расположения компонентов, особенностей их

взаимодействия на межфазной границе, а в некоторых случаях диффузии компонентов матрицы в волокна. Физические, физико-химические и специальные функциональные свойства ВПКМ также определяются свойствами компонентов и их взаимодействием на границе раздела [2].

Наибольшая прочность и высокая адгезия к армирующим волокнам среди реактопластов присуща эпоксидным смолам, поэтому их предпочтительно использовать для изготовления более нагруженных изделий. Они также достаточно термостойки. При модификации этих смол фенольными связующими их показатели заметно улучшаются.

В настоящее время актуально получение новых полимерных КМ, например, на основе волокон из СВМПЭ. СВМПЭ волокна в 15 раз прочнее хороших марок стали, на 40% прочнее арамидных волокон, на 5% легче морской воды [3]. Благодаря своей нанокристаллической структуре, СВМПЭ волокно имеет при плотности 0,97 г/см³ очень высокие механические свойства: прочность – 250 - 400 кг/мм² (2,5-4 ГПа) и модуль упругости – 9000 - 17000 кг/мм² (90-170 ГПа) [4].

Эти волокна отличаются от других высокопрочных волокон не только более высоким уровнем удельных механических характеристик, но также и минимальным коэффициентом трения, положительным влиянием скорости деформации на прочность, резким увеличением прочности в области отрицательных температур, химической и биологической инертностью, уникальными диэлектрическими свойствами [5].

Благодаря высокой энергии адсорбции 50-70•10⁶ Дж/м³, СВМПЭ волокна в первую очередь эффективно используют в качестве энергопоглощающих материалов. Волокнам присущи высокая ударная вязкость и высокий уровень поглощения ударной энергии. Скорость звука в волокнах Dyneema®SK-75 (Голландия) составляет около 12000 м/с, в то время как для кевлара и тварона она лежит в диапазоне 7000-8000 м/с. Такая высокая скорость звука в волокнах позволяет быстро рассеивать энергию удара по большой площади.

Проблемой использования волокна из СВМПЭ в качестве армирующего, является гидрофобность, инертность поверхности, что препятствует

возникновению межфазного взаимодействия с материалом матрицы и получению монолитного КМ.

Следовательно, необходимым условием для получения высокопрочного КМ с заданными свойствами является взаимодействие волокна (нити, ткани и т.д.) и полимерной матрицы на межфазной границе, что возможно за счет регулирования поверхностной активности волокон различными методами модификации.

В качестве альтернативы традиционным методам модификации волокнистых материалов особую значимость приобретают плазменные методы обработки, представляющие собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов: тлеющего, барьерного, коронного, искрового, дугового, высокочастотного и сверхвысокочастотного. Они позволяют направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью изменения физико-механических, поверхностных и эксплуатационных свойств волокон. Для модификации синтетических волокнистых материалов все чаще применяют высокочастотные (ВЧ) разряды. Незначительный процент ультрафиолетовой составляющей плазмы ВЧ емкостного (ВЧЕ) разряда позволяет производить модификацию материалов без их деструкции и достигать высокой устойчивости плазменного эффекта [6].

Авторами данной работы установлено, что для обработанных в ВЧЕ-разряде волокон СВМПЭ характерно отсутствие ярко выраженного хрупкого характера разрушения. Разрушение сопровождается большей зоной пластической деформации, а в конечном итоге также происходит по схеме пучка. Данный характер, вероятно, связан с оптимальным соотношением возникающих в тонком поверхностном слое поперечных связей в макромолекулах СВМПЭ при обработке неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) и гибкостью макромолекул во внутренних слоях филаментов. При использовании в качестве плазмообразующего газа аргон-пропан-бутан прочность СВМПЭ волокон возрастает до 1050 МПа (происходит увеличение прочности в среднем на 15% по сравнению с исходным волокном). Установлено, что при обработке СВМПЭ волокон ННТП в оптимальном режиме, в среде аргона, не происходит существенного ухудшения прочностных характеристик, что важно для сохранения высоких исходных свойств СВМПЭ волокна при создании композиционных материалов.

Результаты испытаний экспериментальных образцов композитов на основе СВМПЭ-волокон и тканей, обработанных и необработанных ННТП, представлены в таблицах 1 и 2. Изготовление КМ для экспериментов и исследование их свойств производилось специалистами ИМЕТ им. Байкова и ИФХ РАН в рамках совместных НИР [7].

Установлено, что предел прочности КМ при изгибе и предел прочности КМ при сдвиге для композитов, полученных из активированных ННТП отечественных и импортных ВВПЭ-волокон и тканей, возрастают в среднем в 2-3 раза при любой укладке волокна. В результате проведенных исследований получены лабораторные и опытно-промышленные

образцы лёгкого с плотностью не более 1,1 г/см³ высокопрочного КМ [7].

Таблица 1 - Свойства КМ на основе отечественных и импортных СВМПЭ волокон и тканей при их различной укладке

КМ на основе некручёного волокна Dyneema®SK-75 (перекрестная укладка) и базового состава многокомпонентной эпоксипропановой матрицы		
Характеристика КМ	Без обработки плазмой	После обработки плазмой
Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	265	436
Прочность при межслоевом сдвиге $\tau_{сдвиг}$, МПа	18,9	32,6
КМ на основе некручёного волокна Dyneema® SK-60 (однаправленная укладка) и эпоксидной матрицы ЭД-20.		
Характеристика КМ	Без обработки плазмой	После обработки плазмой
Прочность при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа	150	454
Прочность при межслоевом сдвиге $\tau_{сдвиг}$, МПа	4,7	12,5
Слоистые КМ на основе ткани из СВМЭ волокон П-1 полотняного переплетения и полиуретановой матрицы		
Характеристика КМ	Без обработки плазмой	После обработки плазмой
Прочность при изгибе, $\sigma_{изг}$, МПа	164	450,0
Прочность при межслоевом сдвиге $\tau_{сдвиг}$, МПа	13	24,3

Улучшение взаимодействия на границах раздела многофиламентное волокно/матрица и повышение свойств КМ показали испытания на изгиб и сдвиг. После плазменной обработки волокна SK-60 прочность КМ при изгибе повысилась в 3 раза с 150 до 454 МПа, а для волокна SK-75 в 2,5 раза с 124 до 314 МПа. Сдвиговая прочность при тех же условиях получения КМ для SK-60 возросла в 2,65 раза с 4,7 до 12,5 МПа, а для SK-75 – в 1,5 раз с 5,9 до 9,1 МПа [8].

Следовательно, обработка ННТП повышает поверхностную энергию волокна, что позволяет управлять характером взаимодействия на границе раздела волокно-матрица и прочно соединить волокно с матрицей, что даёт возможность получить КМ, превосходящий по удельной прочности металлы в 6-7 раз, стеклопластики в 2 раза, а углепластики в 1,5 раза.

Таблица 2 - Физико-механические характеристики однонаправленных пластиков, армированных исходными и активированными плазмой СВМПЭ волокнами Dyneema® SK-60 и SK-75

Характеристики КМ	SK-60 и ЭД-20		SK-75 и ЭДТ-10	
	Без обработки	После обработки	Без обработки	После обработки
Прочность при растяжении, $\sigma_{\text{раст.}}$, ГПа	0,65	0,83	1,4	1,54
Прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	150	454	124	314
Прочность при межслойном сдвиге $\tau_{\text{сдвиг.}}$, МПа	4,7	12,5	5,9	9,1
Вязкость разрушения $G_{\text{Jас}}$, КДж/м ²	-	-	3,2	4,03
Относительное содержание волокон (объёмное), %	34	35	46	45

Для сопоставления ударной прочности разработанного КМ и традиционных баллистических материалов проведены исследования на оборудовании ГОУ ВПО «Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева». Образцы КМ одинаковой толщины из Кевлара, дюралюминия, стеклопластика, углепластика и разработанного КМ испытывали на ударную вязкость, результаты сравнительных испытаний Кевлара, стеклотекстолита и исследуемого КМ и приведены на рисунке 1.

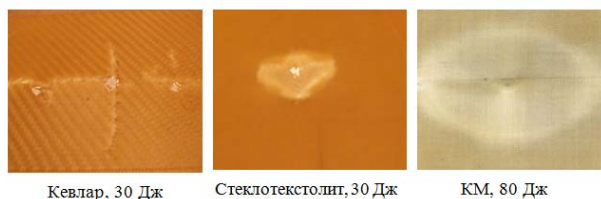


Рис. 1 - Испытания на ударную прочность (без увеличения)

Результаты испытаний на ударную прочность показали, что уже при энергии 30 Дж в испытуемых материалах образуется сквозное отверстие, в случае же исследуемого КМ, при энергии 80 Дж (максимальная возможность оборудования), образуется вмятина глубиной 5 мм, без разрушения наружной и внутренней структуры матрицы и волокон.

Таким образом, анализ полученных результатов свидетельствует о получении сверхлегкого высокопрочного КМ на основе СВМПЭ волокон и тканей за счет их плазменной активации в ВЧЕ разряде пониженного давления.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.В37.21.0731).

Литература

1. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Часть 1. Основные компоненты волокнистых композитов, их взаимодействие и взаимовлияние // Химические волокна. 2005, № 4, с. 7-22.
2. Головкин, Г.С. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны /Г.С. Головкин //Полимерные материалы. – 2009. - №7. – С.18-21.
3. Распопов, Л.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства /Л.Н. Распопов, Г.П. Белов //Пластические массы. – 2008. - №5. – С. 13-19.
4. Емельяшевич, Г.К.. Структура и долговременные механические свойства ориентированного полиэтилена /Г.К. Емельяшевич // Физика твёрдого тела. – 2005. - Том 47. - Вып.– №6. – С. 986 – 993.
5. Peijs T., Rijdsdijk H.A., de Kok J.M.M., and Lemstra P.J. Role of interface and fibre anisotropy in controlling the performance of polyethylene-fibre-reinforced composites //Composites Science and Technology. – 1994. – 52. - 449 – P. 466.
6. Сергеева, Е.А. Влияние высокочастотного разряда пониженного давления на свойства ВВПЭ волокон / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - №2. - С. 84-89.
7. Н.В. Корнеева, В.В.Кудинов, С.Л. Баженов, В.И. Солодилов, Д.И. Павловский, Э.С. Зеленский. Новые возможности получения композитных материалов, армированных высокопрочными высокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. – 837–846.
8. Сергеева, Е.А. Влияние плазмы ВЧЕ-разряда на физико-механические свойства волокон и композиционных материалов / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №7. - С. 109-112.