

А. Р. Ибатуллина, Е. А. Сергеева

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (КМ) НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ АРМИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫМИ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Ключевые слова: арамидное волокно, композит, регулирование свойств.

Рассмотрены особенности свойств термореактивных и термопластичных связующих. Проведен обзор современных методов модификации свойств реактопластов.

Keywords: aramid fiber, composite, regulation of properties.

The peculiar properties of thermoset and thermoplastic resins have been considered. A review of modern methods of modifying the thermosets properties was held.

Полимерные КМ (ПКМ) сегодня прочно заняли свое место во многих отраслях промышленности и продолжают вытеснять металлические сплавы благодаря своей непревзойденной прочности и легкости [1, 2]. Среди прочих высокопрочных волокон арамидные волокна в качестве армирующего материала заслуживают особого внимания, за счет сочетания таких свойств как высокой прочности и модуля упругости, высокой термической стойкости и малой плотности. Органопластиками (ОП) называют ПКМ на основе органических высокопрочных волокон. По сравнению с другими волокнистыми ПКМ (ВПКМ) ОП содержат меньше пор и трещин, как в объеме, так и в межфазном слое. Их пористость составляет всего 1-2%, что по сравнению с другими КМ (10-20%) оказывает большое преимущество [3].

ОП на основе арамидных волокон имеют высокие значения удельной прочности и жесткости при растяжении, усталостной и ударной прочности, трещиностойкости, ударной вязкости, обладают отличной химической стойкостью, высокими электро-, тепло- и звукоизоляционными свойствами, устойчивостью к механическим и абразивным воздействиям. Арамидопластики стабильно работают в условиях длительного воздействия различных климатических факторов. Наиболее востребованы арамидопластики на данном этапе в сфере самолето-, ракетостроения и в сфере баллистической защиты.

Легкие ОП на основе отечественных арамидных волокон используются в авиационных конструкциях в качестве прочных и виброустойчивых обшивок, в конструкции корпуса вентилятора авиационных двигателей, в конструкции планера самолета. Арамидопластики (АП) используют в дверях и перегородках кабин экипажа из-за их баллистической стойкости к пулям легкого ручного оружия и осколкам взрывных устройств [4].

Вследствие высокой анизотропии свойств арамидных волокон, однонаправленные арамидопластики целесообразно эксплуатировать в условиях растягивающих нагрузок в направлении армирования [5]. Например, в деталях с возникающими высокими центробежными силами

(обмотки роторов электрических машин, маховики кинетических аккумуляторов энергии), в сосудах высокого давления (газовые баллоны и др.) [4].

Особое внимание следует уделить АП, выполненным на основе трикотажного полотна. Эти материалы обладают высокой сопротивляемостью к ударным нагрузкам, пониженным дымовыделением, относятся к классу трудногорящих материалов, устойчивы к воздействию моющих ПАВ [6]. Кроме того арамидный трикотаж перспективен в качестве тепло-, шумо- и виброизоляционного материала, так как пористые материалы обладают повышенными звукопоглощающими свойствами [7].

Матричный состав КМ может различаться в зависимости от вида матричного полимера – термопластичного или термореактивного.

Термопластичные полимеры (термопласты (ТП)) имеют линейное строение и сохраняют твердость и прочность лишь при невысоких температурах, при повышении же температуры до 100°C они становятся легко деформируемыми и мягкими. При дальнейшем нагревании термопласты переходят в вязкотекучее, а затем и жидкое состояние [8]. Невысокие термические характеристики являются большим недостатком термопластичных связующих [9]. В качестве примеров ТП можно привести ПЭ высокой и низкой плотности, полипропилен (ПП), полиамиды (ПА) на основе ω -аминокислот, ПА на основе диаминов и дикарбоновых кислот.

Термореактивные связующие (реактопласты (РП)) состоят из олигомеров, отверждаемых при повышенной температуре или (и) с помощью отвердителей. Реактопласты при отверждении образуют сетчатую структуру и способны сохранять твердость при нагревании [5]. Реактопласты не разжижаются, не размягчаются. При сильном нагреве реактопласты деструктурируют. РП делят на несколько видов: полиэфирные, фенольные, эпоксидные смолы, полиуретаны, аминопласты.

Модуль упругости ТП при растяжении в зависимости от вида колеблется от 0,5 до 10 ГПа, прочность при растяжении от 10 до 70 ГПа, а прочность при изгибе от 12 до 120 ГПа, тогда как аналогичные показатели РП составляют

соответственно 2-10 ГПа, 30-150 ГПа и 30-220 ГПа [5].

Известно, что качество готово ВПКМ зависит от качества соединения армирующего волокна с полимерным наполнителем, которое определяется их адгезионным взаимодействием. Межфазное адгезионное взаимодействие зависит от возникновения следующих факторов:

- 1) химических ионных или межатомных связей между компонентами;
- 2) межмолекулярных (водородных, ван-дер-ваальсовых) связей;
- 3) фрикционного взаимодействия поверхностей.

Лучшая адгезия возникает при образовании химических связей реакционноспособных функциональных групп волокон с компонентами реактопластов, вследствие чего армирующее волокно сохраняет свои свойства и образует со связующим прочный монолит. Недостаток термопластичных полимеров состоит в том, что они не способны образовывать такие связи и их взаимодействие с армирующим компонентом основывается только на межмолекулярном и фрикционном взаимодействии [5]. Потому армированные ТП обладают, как правило, следующими минусами: повышенной пористостью, неравномерностью распределения наполнителя, множеством дефектов границы раздела фаз, наличием остаточных напряжений и др. [10]. Поэтому для изготовления армированных пластиков на основе ТП приходится прибегать к термохимической очистке волокна с его последующим аппретированием, что ведет к дополнительным временным и материальным затратам, а так же, вероятно, увеличению выбросов сточных вод [11].

Поэтому при создании ВПКМ наиболее приемлемо использование матриц из реактопластов, которые в зависимости от вида так же имеют свои особенности. Подробно особенности термореактивных связующих рассмотрены Ю.А. Михайлиным в работе [12]. Фенольные и близкие к ним смолы выделяют (особенно при повышенных температурах) вредные для здоровья человека вещества. Полиэфирные смолы в отвержденном состоянии являются малотоксичными, но их прочностные характеристики наименьшие среди всего ряда реактопластов. Так же к недостаткам полиэфирных смол можно отнести невысокую термостойкость [9].

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам среди всех видов термореактивных матриц наибольшее распространение при изготовлении ОП получили эпоксидные смолы (ЭС). Их физико-механические характеристики превышают соответствующие показатели полиэфирных и других смол, также эпоксидные смолы отличаются хорошей теплостойкостью [13]. ЭС обладают высокой адгезией ко многим волокнистым наполнителям, усадочные процессы в них не столь интенсивны как при отверждении полиэфирных и фенольных смол. Сегодня на рынке доступен широкий ассортимент эпоксидных смол,

возможность сочетания которых с различными отвердителями позволяет варьировать свойства КМ в зависимости от назначения конечного продукта.

Но, несмотря на превосходство свойств органопластиков на основе арамидных волокон и других ВПКМ над свойствами традиционных конструкционных материалов, актуальным остается улучшение физико-механических свойств ПКМ различными методами. Важнейшим показателем качества ПКМ является прочность контакта армирующего волокна с матрицей, которая зависит от множества факторов.

Основной задачей при создании КМ является обеспечение равномерной и полной передачи внешней нагрузки армирующим волокнам полимерной матрицей, которая служит также для защиты армирующего волокна от внешних воздействий [14].

Г.С.Головкин в работах [15-17] рассматривает способы регулирования механических свойств ВПКМ с помощью целенаправленного формирования межфазной зоны. Как для термореактивных, так и для термопластичных матриц автор выделяет методы увеличения поверхности контакта компонентов и методы усиления адгезионного взаимодействия. Это соответствует общепринятому положению о том, что основными факторами, влияющими на прочность соединения матрицы с армирующим волокном являются смачивание и сила адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Совершенствование свойств КМ имеет два направления:

- 1) Модификация волокнистого армирующего наполнителя;
- 2) Модификация полимерного связующего.

Методы модификации волокон, как правило, преследуют цель усиления взаимодействия волокна с полимерным связующим, либо упрочнения волокна, что, так или иначе, ведет к упрочнению композита. В данной работе подробнее остановимся на модификации матриц, которая чаще всего проводится методами химической и композитной модификации и призвана.

Модификация полимерного наполнителя помогает регулировать такие его свойства, как прочность, ударную вязкость, воспламеняемость, электризуемость, светостойкость, цвет, радиационную устойчивость [13].

Технические свойства эпоксидных олигомеров и эксплуатационные характеристики готовых пластиков во многом зависят от химической природы и молекулярного строения используемых отвердителей [18]. Использование ангидридов кислот, например, повышает устойчивость к кислотам, но понижает температурную стойкость до 70-80 °С [19].

В работе [19] изучено влияние смеси изомеров дихлораминабензиланилина на теплофизические и механические свойства эпоксидных матриц, отвержденных с помощью эвтектических смесей ароматических аминов. Показано удешевление отвердителей традиционного

состава, полученные составы можно использовать в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров с температурой эксплуатации до 100 °С в нейтральной и щелочной средах.

В работе [20] предлагается двухстадийный способ получения эпоксиполимеров, когда на первой стадии проводится инициирование раскрытия цикла ЭС растворами комплексов триалкилфосфатов (ТАФ) с кислотами Льюиса. На второй стадии в полученный форполимер добавляется триэтилентетрамин (ТЭТА). Авторы полагают, что данный способ позволит контролировать механические свойства эпоксидных полимеров.

Ученые института полимерных материалов НАН Азербайджана в работе [21] провели исследование влияния низкомолекулярных полифункциональных соединений в качестве активных разбавителей на свойства эпоксидиановой композиции на основе ЭД-20. При введении в состав композиции эпоксиклорсодержащего олигоэфира или его частей увеличивается предел прочности при растяжении, теплостойкость, возрастают так же относительное удлинение при разрыве, диэлектрическая проницаемость.

Модификация ЭД-20 может проводиться глицидными эфирами некоторых бензойных кислот [22] и галоидсодержащими алициклическими спиртами [23] для увеличения ее теплостойкости, относительного удлинения и других эксплуатационных характеристик.

В работе [24] исследовалось влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидной смолы. Увеличения эластичности на 30% и прочности на 37% позволяет достичь модификатор «НЭФ», стоимость которого составляет 2000 руб./кг.

В работе [25] исследовали влияние модификаторов (полисульфона и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ)) на свойства органопластиков на основе арамидных волокон. Авторы пришли к выводу, что ведение УНТ мало влияет на прочность органопластиков. Добавление наноразмерных частиц лишь в некоторых случаях увеличивает прочность КМ на основе эпоксидных олигомеров, однако металлические примеси могут уменьшить силу адгезионного взаимодействия компонентов КМ.

Положительные результаты модификации эпоксидных и эпоксипуретановых матриц для КМ наноматериалами описаны в работе [26]. В качестве наполнителей матрицы служили ультрадисперсные порошки нитрида бора и углеродные нановолокна. Рост разрывного напряжения при растяжении микропластиков составил 90 %.

На сегодняшний день рынки ракетно-, автомобиле-, авиационной и других отраслей промышленности испытывают острую потребность в легких, прочных, термически устойчивых КМ. Этими качествами обладают армированные пластики на основе арамидных волокон.

При использовании арамидного волокна в КМ целесообразно использовать композицию из

эпоксидной смолы и отвердителя ПЭПА. Это сочетание является проверенным во времени и хорошо зарекомендовало себя по эксплуатационным характеристикам и комплексу физико-механических свойств.

Производство высокопрочных арамидных волокон в мире находится на стадии подъема, в то же время активно ведутся исследования в области улучшения свойств полимерных связующих КМ. Но часто модификация смол не приносит желаемых результатов, ведет к удорожанию продукта из-за высокой стоимости модификаторов (особенно нанонаполнителей). Поэтому для повышения конкурентоспособности арамидных волокон отечественного производства, текстиля и КМ на их основе технология изготовления и свойства отечественных арамидных волокон нуждаются в совершенствовании инновационными приемами. Здесь подразумевается внедрение в технологию производства такой финишной обработки, которая позволила бы в зависимости от потребностей потребителя конечного продукта придавать волокну требуемые свойства, расширив тем самым ассортимент выпускаемой продукции [27]. Этим условиям удовлетворяет плазменная модификация ВЧЕ разряда [28]. Возможность легкого и быстрого изменения состава плазмобразующего газа делает плазменную обработку универсальным инструментом модификации свойств синтетических волокон и открывает перспективы выхода отечественных арамидных волокон, тканей и КМ на их основе на новый уровень.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.B37.21.0731).

Литература

- 1 Г.В. Комаров. *Полимерные материалы*, 10, 10-12 (2008).
- 2 Г.В. Комаров. *Полимерные материалы*, 11, 26-32 (2008)
- 3 Ю.А. Михайлин. *Конструкционные полимерные композиционные материалы*. Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2008. 822 с.
- 4 Г.Ф. Железина, И.В. Зеленина, Н.Ф. Лукина, Л.Г. Орлова, В.В. Сидорова. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 8, 29-33 (2007).
- 5 К.Е. Перепелкин. *Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты*, Научные основы и технологии, Санкт-Петербург, 2009. 386 с.
- 6 Г.Ф. Железина, Н.Н. Матвеева. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2, 2-4 (2007).
- 7 Т.П. Гримайловская, Ю.В. Сытый, Э.Я. Бейдер. *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 5, 16-19 (2008).
- 8 В.Г. Макаров, В.Б. Коптенармусов. *Промышленные термопласты*. Химия/Колос, Москва, 2003. 208 с.
- 9 И.В. Черемухина, В.Н. Студенцов. *Пластические массы*, 2, 13-15 (2008).
- 10 Г.С. Головкин. *Пластические массы*, 12, 3-8 (2008).
- 11 Ю.Н. Смирнов, О.Н. Голодков, Ю.А. Ольхов, Г.П. Белов. *Высокомолекулярные соединения*, 15, 2, 199-207 (2008).
- 12 Михайлин Ю.А. *Полимерные материалы*, 10, 14-19 (2008).

- 13 Б.П. Белозеров, В.В. Гузеев, К.Е. Перепелкин. *Свойства, технология переработки и применение пластических масс и композиционных материалов*. НЛТ, Томск, 2004. 224 с.
- 14 А.В. Грибанов, Ю.Н. Сазанов. *Химические волокна*, 2, 26-33 (2007).
- 15 Г.С. Головкин. *Полимерные материалы*, 7, 18-21 (2009).
- 16 Г.С. Головкин. *Полимерные материалы*, 11, 26-29 (2009).
- 17 Г.С. Головкин. *Полимерные материалы*, 2-3, 28-33 (2010).
- 18 Ф. Мэттьюз, Р. М. Ролингс. *Композитные материалы. Механика и технология*. Техносфера, Москва, 2004. 446 с.
- 19 П.А. Ситников, А.В. Кучин, И.Н. Васенева, О.Н. Шевченко, А.Г. Бельх, Ю.И. Рябков. *Химия и химическая технология*, **50**, 3, 41-44 (2007).
- 20 Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов. *Пластические массы*, 6, 22-24 (2011).
- 21 А.Х. Керимов, М.С. Салахов Э.С. Джафарова, А.Т. Оруджева. *Пластические массы*, 5, 27-29 (2011).
- 22 Ш.Ф. Садыгов, Н.Я. Ищенко, С.А. Агаева. *Пластические массы*, 3, 24-26 (2008).
- 23 Ш.Ф. Садыгов, Н.Я. Ищенко, Х.Г. Назаралиев, С.А. Агаева. *Пластические массы*, 3, 24-24 (2011).
- 24 В.Г. Назаров, А.П. Кондратов, А.В. Платонов, В.П. Столяров, П.А. Астахов. *Пластические массы*, 7, 34-36 (2007).
- 25 В.И. Солодилов, Р.А. Корохин, Ю.А. Горбаткина, А.М. Куперман. *Химическая физика*, **31**, 6, 63-71 (2012).
- 26 Н.В. Корнеева. Дис. докт. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический ун-т, Казань, 2011. 296 с.
- 27 А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева. *Вестник Казанского технологического университета*, 14, 115-118 (2012).
- 28 Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина. *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 63-66 (2012).

© **А. Р. Ибатуллина** - асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gaynutdinova@bk.ru; **Е. А. Сергеева** - д.т.н, проф., вед. науч. сотр. НИО КНИТУ, katserg@rambler.ru.