

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 трудносгорающих 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 терморезистивного. 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 деструктируют. 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 эпоксихлорсодержащего 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 эпоксиуретановых 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 ракето-, автомобиле-, авиастроительной 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 плазмообразующего 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.