

На правах рукописи

Беляева

Беляева Евгения Алексеевна

**Слоистые органокомпозиты и гибридные
композиты на основе волокон из
сверхвысокомолекулярного полиэтилена**

05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и в акционерном обществе «НПО Стеклопластик»

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Осипчик Владимир Семенович
профессор кафедры технологии переработки пластмасс,
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Научный консультант: Кандидат технических наук
Косолапов Алексей Федорович
директор НПК «Композит»
АО «НПО Стеклопластик»

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Андреева Татьяна Ивановна
временный генеральный директор
АО «Институт Пластмасс им. Г.С. Петрова»

Доктор химических наук, профессор
Шибряева Людмила Сергеевна
вед. научн. сотрудник лаборатории
физико-химии композиций синтетических и
природных полимеров Института биохимической физики
имени Н.М. Эмануэля РАН,

Ведущая организация: ФГБУН «Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «16» мая 2019 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале университета (ауд.443). С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте: <http://diss.muotr.ru/>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Б.В.

Актуальность работы. Применение органокомпозитов на основе легких ($0,97\text{г/см}^3$) высокопрочных высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ-волокон) в определяющих отраслях отечественной промышленности, в которых снижение веса конструкций имеет приоритетное значение, является инновационным шагом, способствующим развитию наукоемких высокотехнологичных производств композитов (КМ) нового поколения.

Повышенный интерес во всем мире к этим волокнам объясняется не только превосходством их удельных упруго-прочностных показателей над показателями всех известных видов волокон, но также их высокой энергоемкостью, т. е. способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного динамического удара, устойчивостью к истиранию и изгибам, невосприимчивостью к действию влаги, отрицательных температур и солнечной радиации, хорошими диэлектрическими свойствами, химической и биологической инертностью.

Основным недостатком СВМПЭ-волокон, существенно затрудняющим создание конкурентоспособных композитов на их основе, является низкий уровень их адгезии ко всем терморезактивным матрицам, что до сих пор не позволяет реализовать высокие характеристики указанных волокон в КМ для промышленного производства.

В этой связи актуальной научной и практической задачей является разработка эффективных методов модификации поверхности СВМПЭ - волокон, технологии создания на их основе органокомпозитов с уникальным комплексом свойств и гибридных КМ на основе разнотипных армирующих наполнителей, позволяющих использовать их достоинства в структуре КМ.

Целью работы является разработка слоистых композитов на основе тканей из СВМПЭ - волокна отечественного производства и композитов – гибридов на их основе с улучшенным комплексом свойств, а также технологии их производства.

Для достижения указанной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- разработка метода модификации поверхности тканей из СВМПЭ - волокна для достижения оптимального адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер-волокно;
- разработка высокопрочных полимерных композиций (ПК) с температурой отверждения в пределах от 20 ± 2 до $95\pm 5^\circ\text{C}$ (низкотемпературное отверждение - НТО), выбор методов регулирования их свойств и разработка режимов их переработки в СВМПЭ - композиты различного назначения;
- разработка составов СВМПЭ – композитов и гибридов, а также технологий их изготовления под определенные условия эксплуатации; оценка эксплуатационных характеристик разработанных композитов, включая физико – механические, электрофизические и другие свойства.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- выявлены особенности процессов формирования эпоксидных композитов на основе тканей из отечественного СВМПЭ волокна по препреговой технологии и предложены эффективные методы управления свойствами СВМПЭ – композитов;
- показано, что для СВМПЭ - композитов достигнутый уровень адгезионного взаимодействия (40 ± 3 МПа), сравнимый с уровнем известных международных аналогов, обеспечивается

изменением физико – химического состояния поверхности СВМПЭ – ткани, приводящем к повышению ее поверхностной энергии (в ~ 2 раза), в результате воздействия высокотехнологичных методов активации, причем способы и режимы активации СВМПЭ – ткани разработаны впервые;

- показано, что для эпоксидных связующих, формирующихся в условиях НТО, совместное введение уретановых фрагментов и наномодификаторов силикатного и углеродного типов в установленных пределах (соответственно 10 – 15; 0,7 – 1,2 и 0,25 – 0,5 % масс.ч.) приводит к росту упруго – прочностных и адгезионных характеристик связующих и позволяет повысить физико – механические свойства композитов на основе активированных тканей в 3,1 – 3,4 раза;

- показана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств СВМПЭ – композитов за счет создания композитов - гибридов на основе СВМПЭ и стеклоармирующих наполнителей, что приводит к повышению прочности при сжатии композитов в 2,5 – 3 раза при использовании стеклотканей, и снижению диэлектрических характеристик на 20 – 35% при использовании стеклянных микросфер;

- впервые экспериментально установлена стабильность диэлектрических характеристик разработанных композитов под воздействием климатических факторов.

Практическая значимость работы

- Разработаны новые виды композитов на основе тканей из СВМПЭ волокон отечественного производства, обладающих малой плотностью ($1,05 \pm 0,01$ г/см³), а также композитов – гибридов с плотностью $0,65 \pm 0,05$ г/см³ на основе тканей из СВМПЭ – волокон и полых стеклянных микросфер с удельными физико – механическими характеристиками, превышающими таковые для известных композитов, а также обладающих низкими диэлектрическими показателями (диэлектрическая проницаемость ϵ до 1,65) в широком диапазоне радиочастот.

- Разработаны препреговые технологии получения слоистых СВМПЭ – композитов и гибридов на их основе. Выпущена техническая документация. Разработанные композиты внедрены на опытно – промышленном производстве АО «НПО Стеклопластик».

- Разработанные композиты прошли испытания в АО «НИИ Вектор» (Концерн «Вега») и использованы в изделиях спецтехники в качестве защитного и радиопрозрачного материала.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих Всероссийских и Международных конференциях: 7-ой Московской Международной конференции «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов», МАИ, Москва, октябрь 2015г; научно – технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», ФГУП «ВИАМ», Москва, ноябрь 2016 г; научно-практической конференции «Новые отечественные композиционные материалы и многофункциональные покрытия на их основе», АНО «НТФ «Технокон им. В.М. Критского», г. Санкт – Петербург, февраль 2018 г.

Публикации. Результаты исследований изложены в 11 научных публикациях, из них 4 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, и защищены 3 патентами РФ.

Объем работы. Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 37 таблиц. Работа состоит из введения, 5 разделов, выводов, 4 приложений и списка использованной литературы из 137 наименований.

Объекты и методы исследования.

В качестве армирующих наполнителей использовали:

- ткани с плотностью - 110 ± 10 г/см² (группа I) из СВМПЭ-волокон марки П - 2 ($\sigma = 410$ МПа) и с плотностью - 145 ± 15 г/см² (группа II) из волокон марки П - 1 ($\sigma = 280$ МПа);
- стеклоткани марок Т - 25 П - 78, Т - 41 П - 76, полые стеклянные микросферы марки МС-ВП - А9-1Л.

В качестве основных полимерных матриц низкотемпературного отверждения исследовали составы на основе эпоксидианового олигомера ЭД - 20, различных отвердителей и модификаторов, включая нанодобавки.

В качестве базовых связующих, *отверждаемых при комнатной температуре*, использовали системы ЭД - 20 с отвердителями ПЭПА и Арамин, представляющим собой модифицированный ароматический амин. Для *отверждения при температуре $95 \pm 5^\circ\text{C}$* использовали систему ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического амина - изофарондиамин.

В качестве модификаторов использовали пластификатор ЭДОС, представляющий собой смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров, эпоксидированный диэтиленгликоль - смолу ДЭГ-1, олигоэфирциклокарбонаты - Лапролат - 803 и Лапролат - 301, форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100.

В качестве нанодобавок использовали наночастицы силикатного и углеродного типов, а именно, диоксид кремния - Таркосил - 150, фуллерен С₆₀ и его смеси С_{60/70/84}, ультрадисперсный алмаз УДАГ - С и 1% - ные суспензии металлуглеродных наноструктур.

Для изучения физико - химических свойств поверхности тканей из СВМПЭ - волокна до и после активации различными способами применяли гониометрический метод определения краевых углов смачивания полярной и неполярной жидкостями с последующим расчетом поверхностной энергии по методу Дюпре - Юнга, а также экспресс - методику АО «НПО Стеклопластик». Состояние поверхности тканей из СВМПЭ волокна до и после их активации исследовали методами ИК - спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии.

Эффективность поверхностной обработки тканей оценивали по отношению прочности при межслойном сдвиге ($\tau_{\text{сдв}}$) композитов на основе обработанных тканей к $\tau_{\text{сдв}}$ композитов на основе необработанных тканей.

Структуру эпоксидных связующих до и после наномодификации изучали методами ИК - спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии.

Процесс отверждения связующих изучали методами ротационной сканирующей вискозиметрии и термомеханическими методами.

Степень завершенности процесса отверждения связующих изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и экстракцией в ацетоне.

Физико – механические свойства и водостойкость композитов определяли стандартными методами. Адгезионную прочность определяли как прочность композитов при межслойном сдвиге по методу короткой балки.

Из электрофизических свойств разработанных композитов определяли их относительную диэлектрическую проницаемость (ϵ) методом свободного пространства на стандартизованном измерительном стенде в АО «НИИ Вектор» (Концерн «Вега»). Характеристики антенн с обтекателями, изготовленными из разработанных композитов, оценивали также в условиях АО «НИИ Вектор».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Влияние высокотехнологичных способов активации поверхности тканей из СВМПЭ - волокна на ее физико - химические свойства и физико – механические показатели разработанных композитов

Волокна из СВМПЭ и ткани на их основе характеризуются низкой поверхностной энергией (γ) (30 ± 3 мДж/м²) по сравнению с широко применяемыми ПМ (полиэфирными, эпоксидными и др.), поверхностная энергия которых составляет 40 - 50 мДж/м². Эпоксидные композиты, изготовленные на основе исходных СВМПЭ - тканей имеют низкую межслоевую адгезию ($\tau_{сдв}$ 9-11 МПа) и, следовательно, низкие физико - механические свойства.

Для повышения контактных свойств поверхности тканей из СВМПЭ - волокна в работе использовали активацию высокотехнологичными способами, а именно: воздействием плазмы высокочастотного (ВЧ), низкочастотного (НЧ), барьерного (БР) разрядов, радиационной обработкой, а также воздействием широкого спектра химических реагентов, включая растворы наноструктур (ХО).

Таблица – 1. Влияние высокотехнологичных способов активации (наиболее эффективных из использованных) на физико - химические свойства поверхности тканей I и II группы из СВМПЭ - волокна и физико - механические показатели соответствующих композитов

Виды обработки – активации по отработанным технологическим параметрам	Физико – химические свойства поверхности тканей			Прочности при изгибе ($\sigma_{и}$) и межслойном сдвиге ($\tau_{сдв}$) композитов на основе СВМПЭ - тканей I и II групп			
				I группа		II группа	
	Краевые углы смачивания		γ , МДж/м ²	$\sigma_{и}$, МПа	$\tau_{сдв}$, МПа	$\sigma_{и}$, МПа	$\tau_{сдв}$, МПа
	По воде	По глицерину					
Исходная ткань	108,5±2,0	87±1,5	26±1,5	150	11	141	10
НЧ – разряд:	56,5±1,5	52,5±1,5	52±1,5	459	37	454	34
БР – разряд:	63,5±1,5	60,5±1,5	42±1,7	445	30	436	28
Комплексная обработка БР + ХО	57 ±1,5	53,5±1,5	51,5±1,5	458	36	444	33

Анализ проведенных исследований и данных таблицы свидетельствуют о том, что наибольший эффект получен в случае плазменной обработки поверхности тканей обеих групп в НЧ - тлеющем разряде и при комплексной активации (БР+ХО). Поверхностная энергия тканей из СВМПЭ - волокна возрастает в ~ 2 раза, прочность композитов ($\tau_{сдв}$ и $\sigma_{и}$) в 3,1 - 3,4 раза. Влияние

структуры ткани на физико – механические свойства СВМПЭ – композитов по сравнению с влиянием вида ее активации практически несущественно, при этом прослеживается тенденция к повышению показателей свойств до 10% для композитов на основе тканей I группы, что, видимо, связано с более высокой прочностью волокон.

Спектральный анализ поверхности ткани из СВМПЭ - волокна до и после обработки в НЧ - тлеющем разряде, проведенный с помощью Фурье - ИК спектрометра «Bruker Equinox SOS» в области $400 - 4000\text{см}^{-1}$, позволил выявить изменения химической структуры поверхности ткани, представленные на рисунке 1.

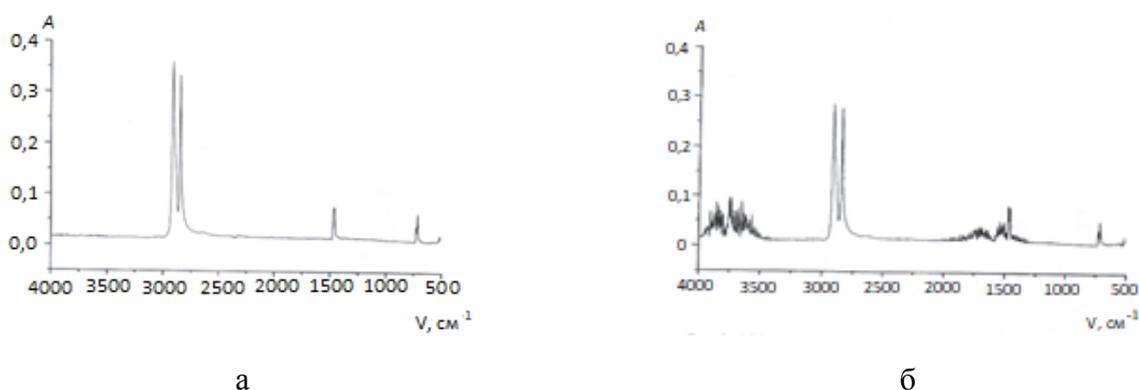


Рис.1. ИК – спектры исходной ткани из СВМПЭ – волокна (а) и после обработки в НЧ- тлеющем разряде (б)

Поглощение в области $1500 - 1750\text{ см}^{-1}$ связано с образованием кислородсодержащих групп, которые могут быть отнесены к карбоксильным и карбонильным группам. Возрастающее поглощение в области $3500 - 3750\text{см}^{-1}$ связано с адсорбцией воды и появлением на поверхности ОН - групп.

На электронных микрофотографиях поверхности исходной ткани из СВМПЭ - волокна и обработанной в условиях НЧ - тлеющего разряда, полученных с помощью электронного микроскопа Jeol JSM - 5110 с увеличением 2500, (рис.2) хорошо видны изменения: на ранее гладкой поверхности образовался выраженный неупорядоченный микрорельеф.

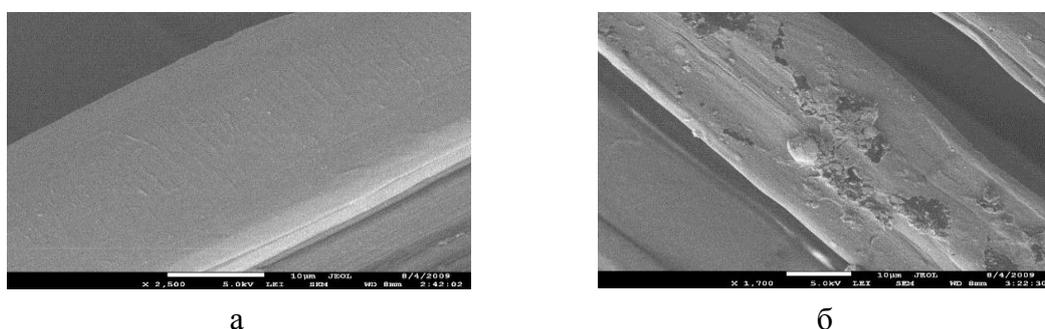


Рис.2. Электронные микрофотографии исходной ткани (а) и обработанной в НЧ - разряде (б)

Аналогичные результаты получены для поверхности ткани, активированной воздействием плазмы барьерного разряда. Появление на поверхности ткани кислородсодержащих групп и неупорядоченного микрорельефа, приводит к изменению условий на границе раздела, способ-

ствующих установлению более прочного адгезионного контакта по сравнению с необработанными тканями и как следствие, к увеличению в 3,1 – 3,4 раза прочности при изгибе и межслойном сдвиге СВМПЭ – композитов (таблица 1).

Таким образом, в качестве оптимального способа активации СВМПЭ – тканей выбран процесс их комплексной обработки в плазме барьерного разряда с дополнительной пропиткой разбавленным ацетоновым раствором наноструктурированной металлуглеродной суспензии как технологически более простой, не требующий в отличие от обработки в плазме НЧ – разряда дорогостоящего вакуумного оборудования при практически равной эффективности воздействия.

2. Разработка связующих для СВМПЭ – композитов и КМ - гибридов

В работе проведен широкий спектр исследований по созданию рецептур эпоксидных связующих для переработки при температурах отверждения ($20\pm 2^\circ\text{C}$) - ($95\pm 5^\circ\text{C}$), поскольку при температуре выше 100°C аморфно – кристаллическая структура СВМПЭ – волокон претерпевает необратимые изменения и волокна теряют свои уникальные свойства.

2.1 Влияние модификаторов различной природы на физико – механические, адгезионные и технологические свойства эпоксидного связующего ЭД-20 + Арамин, отвержденного при $20\pm 2^\circ\text{C}$

Образцы связующих для оценки эксплуатационных свойств изготавливали методом свободной заливки в специальных металлических формах и отверждали при комнатной температуре в течение 5 суток.

На рисунке 3 представлено влияние пластификатора ЭДОС на прочностные, технологические свойства связующего ЭД-20+Арамин, а также на параметры процесса его отверждения.

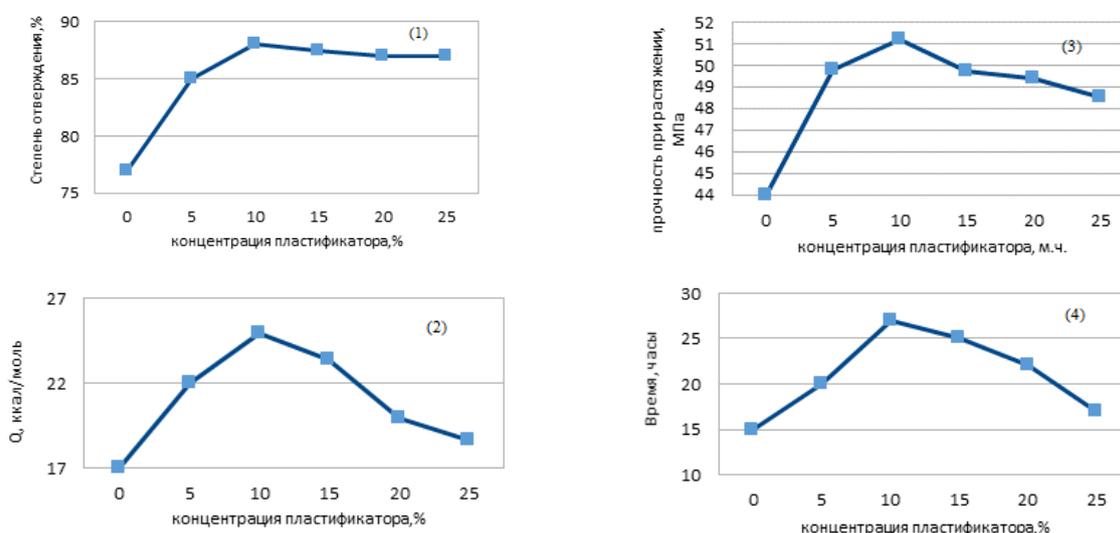


Рис.3. Зависимость степени отверждения (1), предельной выделившейся теплоты Q_∞ при отверждении (2), прочности при растяжении (3) и времени достижения нулевой скорости отверждения t_{00} (4) связующего ЭД-20 + Арамин от концентрации добавок пластификатора ЭДОС м.ч.

Как видно из рисунка 3, прочностные и технологические показатели связующего ЭД – 20 + Арамин в зависимости от добавок пластификатора ЭДОС (кривые 1,3), а также параметры процесса отверждения (кривые 2,4) достигают максимума в одной и той же области концентраций ЭДОСа (~ 10).

Такой характер изменения указанных параметров свидетельствует о том, что наблюдаемое упрочнение связующего вызвано ростом степени его отверждения. Действительно, пластификатор, снижая вязкость связующего, повышает молекулярную подвижность, приводя к тому, что физическое торможение (стеклование) процесса отверждения наступает позднее и при более высоких степенях превращения функциональных групп за счет образования более плотной упаковки сетчатого полимера, что и подтверждается возросшими значениями σ_r .

Введение в базовое связующее ЭД-20 + Арамин модификаторов ДЭГ-1, Лапролата - 803 и СКУ-ПФЛ-100 также приводит к существенным изменениям его свойств, а именно: с увеличением содержания модификаторов значения σ_r и $\tau_{сдв}$ проходят через максимум в области концентраций 10 - 20 м.ч., причем повышение прочностных показателей для связующих с Лапролатом - 803 и СКУ-ПФЛ-100 (56 – 57 МПа и 13 – 14 МПа соответственно) более существенно (на 27 - 30%) по сравнению со связующим, модифицированным ДЭГ-1 (20 - 22%).

Это явление связано, по-видимому, с введением в эпоксиаминное связующее высокополярных уретановых фрагментов с повышенной когезией, при этом в случае олигоэфирциклокарбонатов они вводятся безизоцианатным экологически чистым методом по реакции уретанообразования.

По совокупности полученных преимуществ в качестве основного модификатора связующих холодного отверждения для СВМПЭ — композитов выбран Лапролат - 803.

При исследовании влияния нанодобавок углеродного и силикатного типов на свойства эпоксидных связующих холодного отверждения равномерность распределения углеродных нанодобавок (фуллеренов и УДАГ – С) обеспечивали ультразвуковой обработкой смоляной части связующего с помощью ультразвукового диспергатора И100/6- 4 с предварительно установленной оптимальной мощностью воздействия ультразвука в пределах 25 - 30 кВт/м² в течение 20 минут.

Равномерность распределения силикатного наномодификатора - Таркосила Т - 150 обеспечивали по способу, разработанному автором, - растворением его в смоляной части связующего при температуре 80°C и интенсивном перемешивании в течение 35 - 40 минут.

Результаты исследований по влиянию трех указанных видов наночастиц на свойства связующего ЭД-20 + Арамин, модифицированного Лапролатом - 803, в отличие от базового состава, отвержденных при комнатной температуре в течение 5 суток, показали, что в диапазоне содержания наночастиц от 0,2 до 1,5 % масс.ч. существенного изменения ни прочностных, ни адгезионных свойств связующего не происходит: наибольшее превышение показателей σ_r и $\tau_{сдв}$ составляет ~10% в диапазоне концентраций 0,8 - 1,2 % масс.ч., что практически находится в пределах погрешности. Однако, для композитов на основе тканей из СВМПЭ - волокна нельзя пренебрегать даже таким незначительным (~10%) повышением адгезии. Базовый состав ЭД-20 + Арамин нетехнологичен при использовании.

По совокупности данных оптимальным вариантом выбран ультрадисперсный силикатный порошок Таркосил - 150, как более технологичный и дешевый наномодификатор, а по эффективности- не уступающий углеродным вариантам. Для этого связующего исследована временная зависимость вязкости от количественного содержания Таркосила Т - 150 (рис. 4).

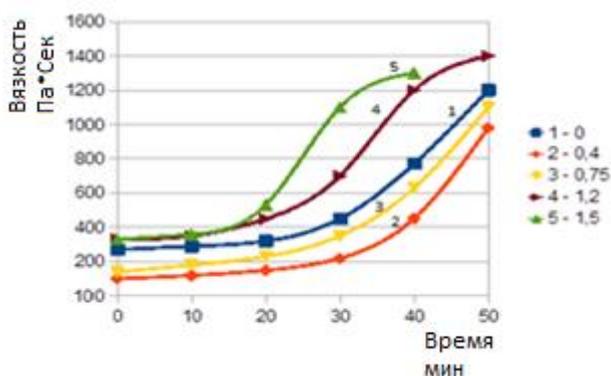


Рис. 4. Зависимость вязкости от времени отверждения связующего на основе ЭД-20 + Арамин, наполненного силикатным наномодификатором - Таркосил-150 в процентном соотношении: 1 - 0; 2 - 0,4; 3 - 0,75; 4 - 1,2; 5 - 1,5

Как видно из рисунка 4, малое количество добавок замедляет процесс отверждения, а большое (1,2 м.ч. и более) его ускоряет. Этот факт дает возможность регулировать продолжительность технологического процесса изготовления композита практически без изменения свойств конечного продукта.

Аналогичные исследования проведены с использованием связующего на основе ЭД - 20 + ПЭПА. Установлены основные отличия между связующими с отвердителями Арамин и ПЭПА, особенно четко проявленные на зависимости адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА (рис. 5) от содержания фуллерена C_{60} и его смесей, при этом экспериментальные образцы отверждали как при комнатной температуре в течение 3 суток, так и повышенной до $80^{\circ}C$ по режиму: $20^{\circ}C$ - 4 часа; $80^{\circ}C$ -6 часов.

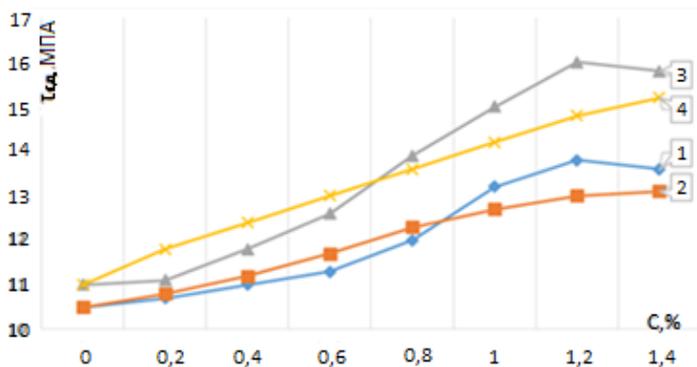


Рис.5. Зависимость адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 +ПЭПА от концентрации фуллеренов и температуры отверждения: 1 – $C_{60/74/84}$ при $20^{\circ}C$; 2 – C_{60} при $20^{\circ}C$; 3 – $C_{60/74/84}$ при $80^{\circ}C$; 4 – C_{60} – при $80^{\circ}C$

Сравнительный анализ исследований связующих с отвердителями

Арамин и ПЭПА свидетельствует о том, что использование Арамина приводит к более высоким исходным показателям $\tau_{сдв}$ (14 МПа - для Арамина, 10,5 МПа - для ПЭПА), но положительный модифицирующий эффект от присутствия наночастиц в 1,3 раза слабее, чем в случае отвердителя ПЭПА, что можно объяснить различием свойств ароматических и алифатических аминов.

Наномодификация смесью фуллеренов более эффективна при отверждении образцов как при комнатной, так и повышенной температуре, при этом, как видно из рис.5, меняется механизм зависимости $\tau_{сдв}$ от монотонного характера возрастания при использовании C_{60} (кривые 2,4) до более резкого подъема с максимумом в диапазоне $1,2 \pm 0,1$ м.ч. при использовании $C_{60/74/80}$ (кривые 1,3), что объясняется, видимо, природой наночастиц, в частности, более высокой химической активностью C_{74} и C_{80} .

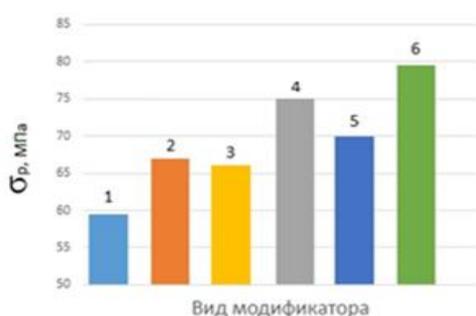
Температурный режим также оказывает заметное влияние на адгезионную прочность: $\tau_{сдв}$ образцов, отвержденных при $80^{\circ}C$, в $\sim 1,45$ раза выше по сравнению с показателями образцов, отвержденных при комнатной температуре.

На основании проведенных исследований для изготовления СВМПЭ - композитов холодного отверждения выбрано эпоксиуретановое связующее с силикатным наномодификатором

Таркосил - 150, как обеспечивающее устойчивый технологически простой процесс изготовления связующего и его переработки в СВМПЭ - композит с высокими показателями эксплуатационных свойств.

2.2. Влияние модификаторов различной природы на физико – механические, адгезионные и технологические свойства эпоксидных связующих ЭД-20 + отвердитель на основе изофарондиамина, отвержденных при $95\pm 5^\circ\text{C}$

Экспериментальные образцы связующих в форме гантелей изготавливали методом свободной заливки после вакуумирования при температуре $45\pm 2^\circ\text{C}$ и вакууме – 0,9 атм. Режим отверждения образцов связующих – ступенчатый с максимальной температурой $95\pm 5^\circ\text{C}$. Общее время отверждения – 9 часов. Модификаторы, указанные на рисунке 6, вводили в связующее в оптимальных соотношениях, примеры определения которых представлены на рисунке 7.



1-без модификаторов (исх); 2 - ДЭГ-1;
3 - Лапролат 301; 4 - Лапролат 803;
5 - СКУ-ПФЛ-100; 6 - ДЭГ-1(20) + Лапролат803 (15) + СКУ-ПФЛ-100(10)

Рис.6. Влияние вида модификатора на прочность при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при $95\pm 5^\circ\text{C}$

Как видно из рисунка 6, введение модификаторов повышает прочностные свойства базового связующего. Наиболее эффективными модификаторами являются Лапролат – 803 и комплексная система (рис. 6 пп.4 и 6), при этом их прочностные показатели находятся в пределах погрешности. В зависимости от технологических и экономических требований к соответствующему препрегу допускается использование обоих модификаторов.

Исследования процесса отверждения образцов связующих №4 и №6 методом ДСК на приборе фирмы NETZSCH DSK 204 F-1 показали, что увеличение времени их отверждения при $95\pm 5^\circ\text{C}$ свыше 9 часов не приводит к повышению степени их полимеризации (95 – 96%), что свидетельствует о завершенности процесса отверждения.

В таблице 2 представлены результаты исследований по влиянию наномодификаторов на свойства эпоксидных связующих с температурой отверждения $95\pm 5^\circ\text{C}$. Равномерность распределения нанодобавок в этих связующих осуществляли аналогично связующим, отвержденным при ($20\pm 2^\circ\text{C}$).

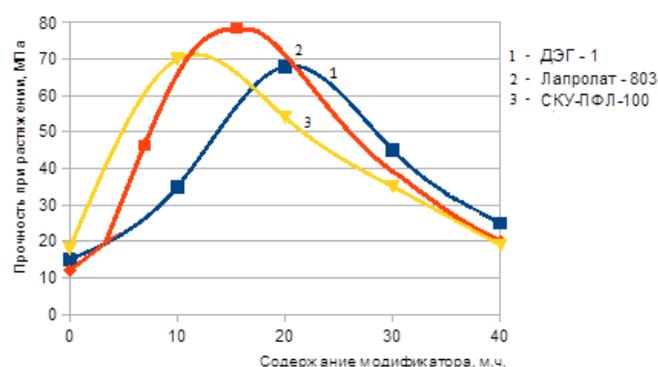


Рис. 7. Зависимость прочности при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при $95\pm 5^\circ\text{C}$, от концентрации модификаторов

Таблица – 2. Влияние добавок УДАГ – С на физико – механические свойства эпоксидных связующих, отвержденных при $95\pm 5^\circ\text{C}$

№№	Наименование показателя, ед. измерения	Содержание УДАГ – С, масс.ч.				
		0	0,1	0,25	0,5	0,75
ЭД – 20 + отвердитель на основе изофарондиамина						
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	60	73	82	83	78
2	Относительное удлинение при растяжении, %	3,5	3,8	4,3	4,4	4,15
3	Ударная вязкость, кДж/м ²	14	17	20	21	20
4	Работа разрушения, Дж	3,3	3,8	4,5	4,7	4,4
5	Трещиностойкость: К, МПа/м	0,7	0,84	0,92	0,94	0,86
	G, кДж/м ²	1,08	1,42	1,54	1,56	1,54
6	Водопоглощение за 24 часа, %	0,2	0,18	0,15	0,15	0,19
ЭД – 20 + комплексный модификатор + отвердитель на основе изофарондиамина						
1а	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	79	81	84	84	79
2а	Относительное удлинение при растяжении, %	4,4	4,5	4,7	4,8	4,5
3а	Ударная вязкость, кДж/м ²	17	19	22	22	20
4а	Работа разрушения, Дж	4,15	4,35	4,75	4,85	4,65
5а	Трещиностойкость: К, МПа/м	0,93	1,04	1,07	1,08	1,06
	G, кДж/м ²	1,44	1,52	1,60	1,62	1,55
6а	Водопоглощение за 24 часа, %	0,3	0,26	0,22	0,2	0,25

Как следует из таблицы 2, влияние добавок УДАГ - С в интервале концентраций 0,1 - 0,75 % масс.ч. на свойства жесткого связующего (смола + отвердитель) гораздо более существенно по сравнению с эластичным составом, а именно: разрушающее напряжение при растяжении и работа разрушения увеличиваются до 30%; трещиностойкость и ударная вязкость – до 33%. Для эластичного связующего: разрушающее напряжение при растяжении увеличивается до 7 %; ударная вязкость – до 18 %, работа разрушения и трещиностойкость – до 14 %.

Это явление можно объяснить тем, что в эластичном связующем в отличие от жесткого присутствуют гибкие блоки, которые повышают релаксационную способность цепей, что обеспечивает формирование более совершенной структуры композиции, способной к самостоятельному снижению остаточных внутренних напряжений.

При изготовлении гибридов архитектура укладки слоев препрегов обеспечивала соотношение разнотипных тканей от 1:1 до 3:1, при этом с внешних сторон образцов композитов находились слои СВМПЭ – ткани как наиболее устойчивые к воздействию окружающей среды.

Гибриды с использованием стеклянных микросфер (МС) изготавливали методом напыления на органическую ткань эпоксиуретанового связующего с предварительно введенными в него 25 % масс.ч. МС.

На основании проведенных исследований разработаны технологические процессы изготовления СВМПЭ – композитов и гибридов, включающие стадию активации СВМПЭ – тканей, представляющую собой их комплексную обработку в плазме БР – разряда с дополнительной химической обработкой (ХО), стадию пропитки активированных тканей растворами разработанных эпоксиуретановых связующих, формование пакетов из полученных препрегов с заданной архитектурой укладки слоев и прессование с двухступенчатым температурно – временным процессом отверждения с максимальными показателями температуры, времени и давления соответственно: $95 \pm 5^\circ\text{C}$; 9 часов; 10 ± 1 МПа. Для отверждения при температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) выбрано время окончательного отверждения 4 ± 1 суток; давление - $3,5 \pm 0,5$ МПа в течение первых суток.

Результаты расширенных исследований свойств КМ представлены в таблице 3.

Таблица – 3. Удельные показатели физико – механических и диэлектрические свойства СВМПЭ композитов и гибридов в сравнении с известными композитами

Наименование физико-механических и технологических показателей	Величина показателей композитов:			Стекло композит**	Органокомпозит типа Органит 12ТМ - Рус
	СВМПЭ	гибриды (СВМПЭ – ткани + полые стеклянные микросферы)	гибриды (СВМПЭ – ткани + стеклоткани)*		
Плотность, г/см ³	1,04 – 1,06	0,6 – 0,7	1,3 – 1,45	1,8 – 2,15	1,35 – 1,4
Удельная прочность при изгибе, $\sigma_{и}$, кМ	420 - 438	335 - 345	344 - 423	340 - 370	340 - 360
Удельная прочность при сдвиге, $\tau_{сдв}$, кМ	30 - 35	23 – 25	26 – 31	23 - 27	28 - 30
Удельная ударная вязкость (по Шарпи), кДж·м/кг	360-420	240 - 245	235 - 260	85 - 95	230 - 240
Удельная прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, кМ	50 - 60	118	120 - 160	150 - 230	45 - 50
Водопоглощение, %	0,1 – 0,25	0,4 – 0,45	0,45 – 0,50	0,8 – 0,95	0,9 – 1,1
Диэлектрич. проницаемость, ϵ	1,97 – 3,14	1,65 – 1,85	2,14 – 2,32'	4,65 – 4,8	3,8 – 4,2

* ** - стеклоткани Т-25-П-78 и Т-41П-76

Как видно из данных таблицы 3, разработанные СВМПЭ – композиты по удельным физико – механическим показателям, кроме прочности при сжатии, превосходят известные композиты (стеклопластики и органопластики). Кроме того, данные таблицы свидетельствуют об эффективности создания композитов – гибридов как способе снижения недостатков СВМПЭ – композитов, а именно низкие показатели прочности при сжатии СВМПЭ – композитов возрастают в 2,5 – 3 раза для композитов – гибридов. В таблице 3 представлены также результаты исследований относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) композитов как показателя, определяющего возможность использования разработанных материалов в изделиях радиотехнического назначения в качестве, в частности, радиопрозрачных укрытий (РПУ) и обтекателей антенн (РПО) различных диапазонов радиочастот.

Исследования зависимости показателя ϵ от состава и структуры разработанных композитов показали, что этот показатель определяется главным образом составом эпоксиуретановых связующих (ЭПУРов). Исследования проводились на образцах в виде пластин размером $300 \times 300 \times (2-8)$ мм.

Показатель ϵ снижается с 3,14 до 1,97 с понижением эпоксидной составляющей в ЭПУРах с $80 \pm 5\%$ до $6 \pm 3\%$. Что касается гибридов, то показатель ϵ значительно снижается в композитах с использованием стеклянных микросфер. (таблица 3)

К радиопрозрачным изделиям предъявляется комплекс жестких механико-климатических требований. Поэтому изготовленные образцы были подвергнуты климатическим воздействиям, наиболее типичным для изделий радиотехнического назначения, и снова испытаны на показатель ϵ .

Анализ результатов исследований образцов до и после климатических воздействий указывает на отсутствие заметного влияния климатических воздействий на показатель ϵ разработанных композитов.

Из СВМПЭ - композита с $\epsilon = 1,97 \pm 0,03$ были изготовлены плоские антенные обтекатели и проведены измерения их влияния на характеристики излучения антенн, примеры которых представлены на рисунках 10 и 11.

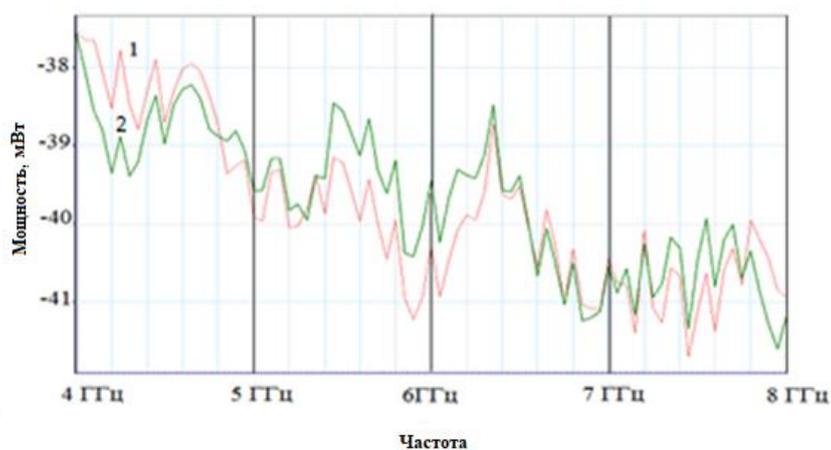


Рис. 10. Частотная зависимость коэффициента передачи между двумя антеннами в присутствии обтекателя (зеленый цвет -2) и без него (красный цвет - 1).

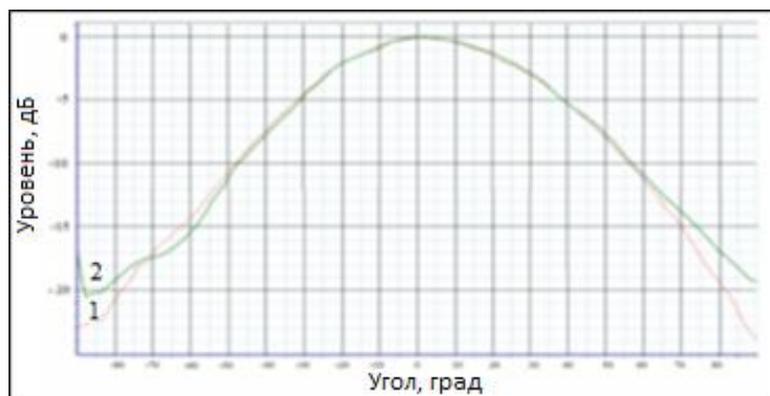


Рис. 11. Сечение диаграммы направленности антенн под обтекателем (зеленый цвет -2) и без него (красный цвет – 1) на частоте 7 ГГц

На рисунках 10 и 11 наглядно видно, что изготовленные обтекатели практически не искажают характеристик излучения антенн, что обеспечивает возможность изготовления РПО и РПУ из композитов на основе тканей из самого легкого высокопрочного СВМПЭ – волокна отечественного производства.

Практическое использование полученных результатов работы

Разработаны технологии изготовления СВМПЭ - композитов и композитов – гибридов, которые внедрены на опытно – промышленном производстве АО «НПО Стеклопластик».

Установлено, что удельные показатели физико – механических свойств разработанных композитов при статических и динамических режимах нагружения выше, чем для широко известных композитов, а электрофизические показатели (ϵ) до и после климатических испытаний значительно ниже, чем у известных композитов.

Изготовленные партии разработанных композитов прошли испытания в условиях АО «НИИ Вектор» Концерн «Вега» (г. Санкт – Петербург) и использованы для изготовления изделий спецтехники в качестве защитных и радиопрозрачных материалов.

Выводы

1. Разработаны легкие (с плотностью $1,05 \pm 0,01$ г/см³) высокопрочные композиты на основе тканей из СВМПЭ – волокна отечественного производства, обладающие комплексом эксплуатационных свойств, удельные показатели которых ($\sigma_{и}$, $\tau_{сдв}$, ударная вязкость и др.) превышают данные показатели для большинства известных композитов на основе арамидных и стеклянных тканей.
2. Разработан технологический процесс активации поверхности ткани из СВМПЭ – волокна, представляющий собой комплексную обработку поверхности ткани сначала в плазме барьерного разряда, затем пропитку ткани ацетоновым раствором суспензии металлосодержащих наноструктур в углеродполимерных средах. Изменение в структуре поверхности ткани приводит к повышению ее поверхностной энергии в 2 раза.
3. Разработаны наномодифицированные эпоксиуретановые связующие для СВМПЭ – композитов, в которые уретановые фрагменты введены либо экологически чистым безизоцианатным способом, либо с помощью малотоксичных уретансодержащих каучуков, при этом показано, что:
 - эффект наномодифицирования для базовых эпоксидных связующих ~ в 1,5 раза выше по сравнению с эпоксиуретановыми на их основе;

- показатели физико – механических свойств СВМПЭ – композитов на основе разработанных связующих и активированных тканей в 3,1 – 3,4 раза выше по сравнению с показателями композитов на основе исходных тканей, а показатели диэлектрической проницаемости в 2,3 – 2,9 ниже по сравнению с известными композитами.

4. Показана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств СВМПЭ – композитов за счет создания КМ – гибридов (КГ) на основе СВМПЭ и стеклонеполнителей. Установлено, что КГ с использованием стеклотканей обладают прочностью при сжатии в 2,5 – 3 раза выше по сравнению с СВМПЭ – композитами, а использование полых стеклянных микросфер позволяет получить КГ с плотностью и диэлектрическими характеристиками на 30 – 35% ниже по сравнению с СВМПЭ – композитами при практическом сохранении удельных физико – механических показателей на уровне известных композитов.

5. Разработаны препреговые технологии получения слоистых СВМПЭ-композитов и КМ – гибридов, включающие стадии активации СВМПЭ- тканей, их пропитку растворами разработанных эпоксиуретановых связующих, прессование с 2-х ступенчатым температурно – временным процессом отверждения с максимальными показателями температуры, времени и давления: $95\pm 5^\circ\text{C}$, 9 часов и 10 ± 1 МПа.

6. Впервые экспериментально установлена возможность использования разработанных климатически стабильных СВМПЭ – композитов для изготовления радиопрозрачных изделий, в частности, укрытий и обтекателей антенн, работающих в различных диапазонах радиочастот.

7. Разработанные композиты прошли натурные испытания и использованы в изделиях спецтехники в качестве защитного и радиопрозрачного материала.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Беляева Е.А., Шацкая Т. Е., Ананьева Е.С., Осипчик В.С. и др. «Наномодифицированные эпоксидные матрицы для композиционных материалов на основе органических и минеральных волокон» // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2012. Т. 9. № 1.С.119-123.
2. Беляева Е.А., Васильева А.А., Осипчик В.С. и др. Наномодифицированное эпоксидное связующее для конструкционных композитов // Дизайн. Материалы. Технология, 2012. № 5. С. 146-148.
3. Беляева Е.А., А.Ф. Косолапов, В.С. Осипчик и др. «Композиционный ударопрочный материал конструкционного назначения на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ отечественного производства» //Пластические массы, 2014. № 9-10 .С.41-45.
4. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Галицын В.П., Осипчик В.С. и др. Высокотехнологичные процессы как инструмент создания конкурентоспособных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ отечественного производства // Ползуновский вестник, 2016. №1. С.112-118.
5. Беляева Е.А., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. и др. Наноструктурированный композиционный материал на основе волокон из СВМ ПЭ // Нанотехника, 2012. № 4. С. 86-89.

6. Беяева Е.А., Косолапов А.Ф., Шацкая Т.Е., Галицын В.П. и др. Легкий композит со специальными свойствами на основе тканых полотен из сверхвысокомолекулярного полиэтилена отечественного производства. Сборник статей VIII международной научно – практической конференции «Композитные материалы», Москва, 2014. №3. С.31-34.
7. Беяева Е.А., Косолапов А.Ф., Трофимов А.Н., Осипчик В.С. и др. Композиционный материал нового поколения на основе тканей из СВМПЭ отечественного производства для авиационной техники // Новости материаловедения. Наука и техника, 2014. № 3. С.1-11.
8. Беяева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С. и др. Гибридные композиты на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ и стеклонаполнителей // Успехи в химии и химической технологии, 2015. Т. XXIX. № 10(169). С.11-13.
9. Беяева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С., Шацкая Т. Е. и др. Композиционный материал нового поколения на основе тканей из СВМПЭ отечественного производства для высокотехнологичных отраслей техники. Сборник статей научно – практической конференции «Технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов», 2015, МАИ, С.28-34.
10. Беяева Е.А., Косолапов А. Ф., Шацкая Т. Е. и др. Легкий конструкционный композит нового поколения на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенной радиопрозрачностью. Сборник статей научно – технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», 2016, ФГУП «ВИАМ», эл.изд. на 1 CD-R, регистр.св-во № 47347.
11. Беяева Е. А., Косолапов А. Ф., Трофимов А. Н. и др. Разработка легких ударопрочных радиопрозрачных композитов на основе ткани из СВМПЭ – волокна отечественного производства для высокотехнологичных отраслей техники. АНО «НТФ «Технокон им. В.М. Критского», г. Санкт – Петербург, февраль 2018 г.
12. Пат. № 2386655 РФ «Эпоксидная композиция» Беяева Е.А., Натрусов В.И., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е. и др., опубл. 20.04.2010, Бюл. № 11.
13. Патент № 2604621 РФ «Высокопрочный водостойкий органокомпозит и способ его изготовления» Беяева Е.А., Трофимов А.Н., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С., Ветехин С.Ю. и др., опубл.10.12.2016.
14. Патент № 2618882 РФ «Легкий высокопрочный водостойкий композиционный материал и способ его изготовления» Беяева Е.А., Трофимов А.Н., Кузнецов А.А., Косолапов А.Ф. и др., опубл.11.05.2017.