

Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Осипчик Владимир Семенович,
доктор технических наук, профессор
Научный консультант:
Косолапов Алексей Федорович,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

Москва – 2019

Оглавление

1. Введение	5 - 7
2. Литературный обзор	9
2.1. Краткие сведения о композиционных материалах на основе волокнуистых армирующих наполнителей (КМ ВАН)	9 - 10
2.2. Общие представления о волокнуистых наполнителях, широко используемых в КМ для высокотехнологичных отраслей современной техники	10
2.2.1. Стекланные волокна и КМ на их основе	10 - 12
2.2.2. Углеродные волокна и КМ на их основе	12 - 13
2.2.2.1. Применение ПКМ - гибридов	13 - 14
2.2.3. Арамидные волокна	14 - 16
2.2.4. Волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена	16 - 21
2.3. Физико – химические процессы на границе раздела ВАН - ПМ	21
2.3.1. Основные подходы, объясняющие явления, происходящие на границе раздела ВАН - ПМ	21 - 28
2.3.2. Особенности определения адгезионной прочности СВМПЭ волокон к полимерным матрицам	28 - 29
2.4. Влияние структуры и свойств связующего на эксплуатационные свойства КМ ВАН	29
2.4.1. Выбор типа смоляной части связующего	29 - 31
2.4.2. Выбор типа отвердителя	31 - 35
2.4.3. Модификация полимерных матриц	35 - 36
2.4.3.1. Пластификация	36 - 39
2.4.3.2. Плазменная модификация полимеров	39 - 41
2.4.3.3. Наполнение. Нанонаполнение	41
2.4.3.3.1. Наноматериалы углеродного типа	41 - 44
2.4.3.3.2. Наноматериалы силикатного типа	44 - 46
Выводы из литературного обзора	46 - 47
3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
3.1. Объекты исследования	48 - 57
3.2. Методы исследования	57 - 68
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
4.1. Изучение влияния высокотехнологичных способов активации поверхности тканей из СВМПЭ – волокна на ее физико – химические	

свойства и физико – механические показатели разработанных композитов	69 - 73
4.1.1. Отработка режимов активации поверхности тканей из СВМПЭ-волокна в условиях лабораторных установок.....	73
4.1.1.1. Обработка – активация ткани на низкочастотной (НЧ) плазменной установке	74 - 77
4.1.1.2. Обработка – активация ткани на высокочастотной (ВЧ) плазменной установке	77 - 78
4.1.1.3. Обработка – активация ткани на лабораторной установке барьерного разряда (БР)	78 - 79
4.1.1.4. Радиационная обработка ткани γ – лучом на установке «Гаммадок – 100»	80 - 81
4.1.1.5. Обработка ткани химическими реагентами	81 - 83
4.1.1.6. Комплексная обработка и изучение сохранности эффектов активации СВМПЭ-тканей в течение длительного срока хранения.....	84 - 87
4.1.1.7. Изучение механизма повышения контактных свойств СВМПЭ - тканей, обработанных выбранными плазменными методами активации	87 - 93
4.1.2. Отработка режимов обработки СВМПЭ-тканей в условиях опытно-промышленных производств	93
4.1.2.1. Отработка условий поверхностной обработки тканей из СВМПЭ – волокна в условиях опытно - промышленной плазменной установки низкочастотного разряда	93 - 94
4.1.2.2. Отработка условий поверхностной обработки тканей из СВМПЭ – волокна в условиях полупромышленной установки барьерного разряда	94 - 97
4.1.2.3. Сравнительные исследования контактных свойств СВМПЭ-тканей, обработанных разными методами в производственных условиях, а также физико-механических свойств соответствующих композитов.	
Выводы по разделу	97 - 99
4.2. Разработка и исследование связующих для СВМПЭ – композитов и КМ - гибридов	99 – 102

4.2.1.	Исследования влияния на свойства эпоксидных композитов холодного отверждения модификаторов различной химической природы	102 - 103
4.2.1.1.	Модификация базового связующего ЭД-20 + Арамин...	103 - 111
4.2.1.2.	Модификация базового связующего ЭД – 20 + ПЭПА ..	111 - 113
4.2.2.	Исследование влияния модификаторов различной химической природы на свойства эпоксидных композиций отверждаемых при умеренных температурах.	114 - 123
	Выводы по разделу.....	123
4.3.	Изучение процесса формования СВМПЭ – композитов и КМ – гибридов на их основе по препреговой технологии и проведение расширенных исследований экспериментальных свойств обоих композитов.....	124
4.3.1.	Процесс формования по препреговой технологии	124 - 126
4.3.1.1.	Изучение процесса получения препрегов	126 - 130
4.3.1.2.	Отработка режимов прессования образцов КМ из полученных препрегов	130 - 132
4.3.1.3.	Изучение процесса изготовления КМ - гибридов.....	132 - 136
4.3.2.	Изучение электрофизических свойств разработанных СВМПЭ- композитов.....	136
4.3.2.1.	Влияние вида связующего на относительную диэлектрическую проницаемость ϵ	136 - 139
4.3.2.2.	Влияние структуры армирующей ткани на показатель ϵ	140 - 141
4.3.2.3.	Влияние обтекателей, изготовленных из СВМПЭ-композитов с пониженным показателем ϵ на характеристики излучения антенн, работающих в различных диапазонах радиочастот	141 - 143
5.	Практическое использование полученных результатов.....	144
6.	Выводы по работе.....	145 – 146
7.	Список литературы.....	147 - 159
8.	Приложения	160 - 164

1. Введение

Развитие инновационных высокотехнологичных отраслей промышленности предполагает создание конкурентоспособных композиционных материалов (КМ) нового поколения с соотношением эксплуатационных свойств и веса, отвечающих требованиям современной техники.

Поэтому появление на мировом рынке в последние 25 лет, а в России с 2006 года самых легких ($0,97 \text{ г/см}^3$) высокопрочных высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является событием, определяющим прогресс в ряде ведущих отраслей техники, прежде всего, авиакосмической, оборонной, судостроительной и машиностроительной, в которых снижение веса конструкций имеет приоритетное значение.

Повышенный интерес во всем мире к этим волокнам объясняется превосходством их удельных упруго – прочностных показателей, их высокой энергоемкостью, т.е. способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного динамического удара, устойчивостью к истиранию и изгибам, невосприимчивостью к действию влаги, низким температурам и солнечной радиации, химической и биологической инертностью, а также прозрачностью в широком диапазоне электромагнитного излучения.

Такое уникальное сочетание свойств представляет возможность создания одного класса легкого композита для элементов высокотехнологичной техники, к которым предъявляются требования не только достаточной конструкционной прочности, но и высоких электрофизических показателей, а также стойкости к высокоскоростным нагрузкам.

За рубежом давно применяются композиционные материалы различного назначения на основе СВМПЭ – волокон, причем рост объемов

производства поддерживается за счет государства и рассматривается как одно из условий обеспечения национальной безопасности.

Однако СВМПЭ – волокна не лишены недостатков, которые существенно затрудняют процесс создания конкурентоспособных КМ на их основе.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей СВМПЭ – волокон, поиску путей устранения или минимизации основных недостатков и выработке методов управления свойствами создаваемых на их основе композитов.

Низкая поверхностная энергия и отсутствие ненасыщенных химических связей у СВМПЭ – волокон являются основными причинами их слабой адгезии практически ко всем термореактивным матрицам. Разрушение образцов КМ на основе исходных СВМПЭ – волокон легко происходит по границе раздела волокно – полимерная матрица.

Поэтому приоритетными задачами при создании СВМПЭ – композитов являются

- *разработка методов активации поверхности тканей из СВМПЭ – волокна для достижения оптимального адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер – волокно и*

- *разработка технологичных в приготовлении и переработке высокопрочных эпоксидных связующих с температурой отверждения в пределах 20 - 95°C, поскольку аморфно – кристаллическая структура СВМПЭ – волокон разрушается при температуре выше 100°C и они теряют свои уникальные свойства.*

Основным средством при решении указанных задач является использование высокотехнологичных методов и приемов как при активизации поверхности тканей из СВМПЭ – волокон, так и при модификации эпоксидных связующих.

Кроме того, разработка и исследование гибридных систем, позволяющих использовать в структуре композитов достоинства армирующих наполнителей различной природы, а также исследование закономерностей изменения свойств связующих, соответствующих препрегов на их основе и конечных СВМПЭ – композитов в зависимости от использованных модификаторов, режимов отверждения и воздействия суровых климатических факторов позволяет достичь поставленную в работе актуальную цель:

«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».

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в работе над диссертацией главному специалисту РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н. Кравченко Татьяне Петровне, заместителю генерального директора по науке АО «НПО Стеклопластик», к.т.н. Натрусову Владимиру Ивановичу и начальнику научного управления кафедры современных специальных материалов ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова к.т.н., доценту Ананьевой Елене Сергеевне.

Список сокращений

СВМПЭ - сверхвысокомолекулярный полиэтилен;
КМ - композиционные материалы;
ПКМ - полимерные композиционные материалы;
КМ ВАН- композиционные материалы на основе волокнистых армирующих наполнителей;
ПМ - полимерная матрица;
АН - армирующий наполнитель;
УВ - углеродное волокно;
УВМ - углеродный волокнистый материал;
ПАН- полиакрилонитрильное волокно;
УП - углепластики;
ПЭ - полиэтилен;
МФВ - межфазное взаимодействие;
СВМПЭ - композиты - композиты из сверхвысокомолекулярного полиэтилена;
А - адгезия;
ПАВ - поверхностно - активное вещество;
НЧ- наночастицы;
НМ - наноматериал;
УНТ - углеродные нанотрубки;
СВЧ - сверхчастотный разряд;
ВЧ - высокочастотный разряд;
НЧ - низкочастотный разряд;
ХО - химическая обработка;
ЭС - эпоксидное связующее;
ЭО - эпоксидный олигомер;
ЭК - эпоксидная композиция;
ЭМ - эпоксидная матрица;
Жз - жизнеспособность;
НТП - низкотемпературная плазма;
ННП - нанонаполнители;
ПЭМ - просвечивающий электронный микроскоп;
РЭМ - растровый электронный микроскоп;
ДСК - дифференциально - сканирующая калориметрия;
РПУ - радиопрозрачные укрытия;
РПО - радиопрозрачные обтекатели;
НТО - низкотемпературное отверждение;
ПСМ - полые стеклянные микросферы

2. Литературный обзор

2.1. Краткие сведения о композиционных материалах на основе волоконистых армирующих наполнителей (КМ ВАН)

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные высокопрочными высокомодульными минеральными и органическими волокнами, занимают особое место среди широко применяемых в современных отраслях техники композиционных материалов в связи с тем, что они обладают наиболее высокими удельными показателями физико – механических свойств [1-3].

Использование КМ ВАН позволяет снизить массу конструкций высокотехнологичной техники нередко при существенном повышении их прочности и долговечности.

Эффект от применения КМ ВАН настолько ощутим, что авиационно – космические фирмы и военно – промышленные комплексы развитых стран мира, практически не считаясь с затратами, осуществляют всесторонние исследования в сфере создания конструкций с использованием новых видов волокон, полимерных матриц, новых перспективных технологических решений и прогрессивного высокотехнологического оборудования [3,4,5,6].

В качестве армирующих наполнителей могут использоваться стеклянные, базальтовые, углеродные волокна, керамические, борные, а также арамидные, полиэтиленовые и другие органические волокна [1-3,6-9].

В качестве полимерных матриц [ПМ] используются как термореактивные композиции на основе широкодоступных эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных и других смол [4,10,11,12], так и термопластичные композиции - поликарбонаты, полисульфоны и другие [1,13].

Анализ работ, посвященных изучению закономерностей, характеризующих зависимость эксплуатационных свойств КМ ВАН от структуры и свойств составляющих компонентов, от явлений на границе раздела фаз волокно – полимерная матрица, от технологических режимов переработки КМ ВАН в

изделия, позволяет выделить ключевые факторы, обеспечивающие управление и прогнозирование свойств создаваемых КМ ВАН; они же являются предметом теоретических и экспериментальных исследований материаловедов всего мира:

- ✓ вид и структура ВАН и ПМ;
- ✓ физико – химические процессы на границе раздела «волокно – ПМ»;
- ✓ режимы технологического процесса изготовления КМ ВАН;
- ✓ свойства экспериментальных образцов соответствующих КМ.

2.2. Общие представления о волокнистых наполнителях, широко используемых в КМ для высокотехнологичных отраслей современной техники

2.2.1. Стеклообразные волокна и композиты на их основе

Стеклообразное представляет собой сильно заторможенную термодинамически неустойчивую систему, в которой замораживается высокотемпературная структура стекла в результате резкого охлаждения в процессе выработки [2,7].

Оно обладает высокой прочностью и жесткостью, но до настоящего времени нет единого мнения о природе высокой прочности тонких стеклообразных волокон по сравнению с «массивным» стеклом, однако все исследователи едины в том, что величина и количество неизбежных поверхностных, тем более «опасных» дефектов у стеклообразных волокон гораздо меньше, чем у «массивного» стекла; образование дефектов зависит от метода и условий производства волокон, их химического состава, а также от физико – химического взаимодействия поверхностных дефектов с окружающей средой.

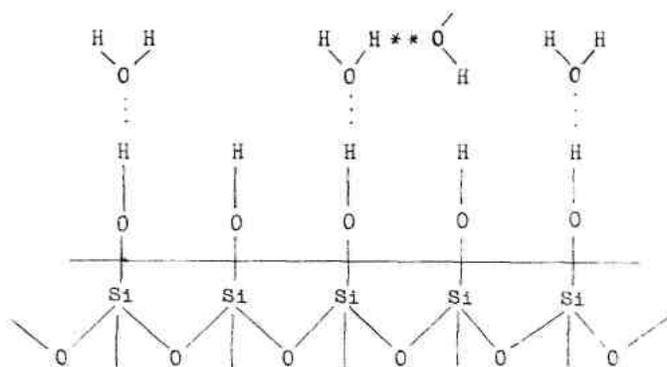


Рис. 2.2.1. Структура стеклянных волокон

При выработке [7] стекловолочно собирают в пряди по 50 – 4000 и более волокон, образующих комплексные нити, которые затем перерабатывают в различные виды армирующих материалов (ткани, ровинги, нетканые материалы и др.).

Таблица 2.2.1. Основные свойства волокон на основе стекол ВМП, Е, S

Параметр	ВМП	Е	S
Плотность, г/см ³	2,56	2,54	2,50
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	4500	3500	4700
Модуль упругости при растяжении, МПа	95000	72000	94500
Относительное удлинение, %	4,8	4,5	5,4
Скорость звука, м/с	-	5330	5370
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц и 23°С	5,93	6,23	5,21

КМ на основе стеклянных волокон – это родоначальники, «пионеры» конструкционных КМ, которые использовались взамен металлических конструкций в авиа-, судостроении, в строительстве, в нефтехимической промышленности, в машиностроении, т.е. в областях, требованиям которых стеклопластики во многом отвечали [1-3,5,12,14].

Основными недостатками стеклопластиков являются:

- хрупкость;
- подверженность абразивному износу (требуется нанесение на поверхность изделия защитного покрытия);

•образование канцерогенной пыли при механической обработке (при работе со стеклопластиком необходимо предусматривать соответствующие защитные мероприятия), что снижает эколого – экономический показатель изделий.

В последние 20 – 25 лет их активно вытесняют более совершенные КМ: углепластики, органопластики.

2.2.2. Углеродные волокна и КМ на их основе

Углеродные волокна (УВ) и углеродный волокнистый материал (УВМ) на 85 – 99,5 % состоят из углерода [1,3]. Получают углеродные волокна термической обработкой таких органических волокон, как вискозное кордное волокно, полиакрилонитрильное волокно (ПАН - волокно).

В зависимости от температуры обработки и содержания углерода УВ делятся на *частично карбонизированное* (до 900⁰С; 85 - 90 % С), *карбонизированное* (900 - 1500⁰С; 95 - 99 % С) и *графитизированное* (1500 - 3000⁰С; более 99 % С).

УВ подразделяют на низко-, средне - и высокомодульные, отличающиеся прочностными характеристиками.

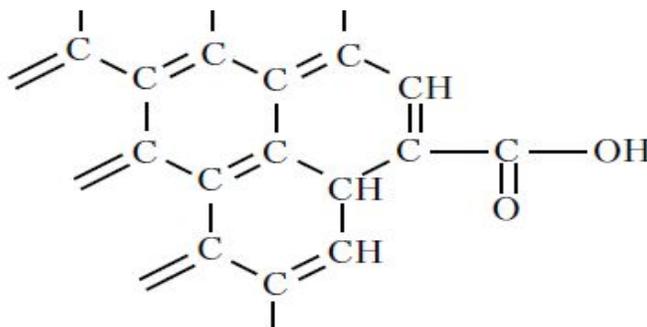


Рис. 2.2.2. Структура углеродных волокон

Таблица 2.2.2. Свойства углеродных волокон

Характеристика	УВ на основе ПАН		
	высокопрочное	с высоким удлинением	высоко модульное
Плотность, г/см ³	1,74 – 1,78	1,74 – 1,78	1,78 – 1,84
Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	3,0 – 3,5	4,0 – 4,5	2,0 – 2,5

Модуль упругости при растяжении, ГПа	230-240	230-250	350-450
Относительное удлинение при растяжении, %	1,3 – 1,4	1,7 – 1,8	0,5 – 0,6
Скорость звука, м/с	-	-	3200

Углеродные волокна уже десятки лет используются при создании ПКМ благодаря сочетанию таких свойств как высокие удельные показатели прочности и жесткости, низкий коэффициент линейного термического расширения и трения, высокая износостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных сред, термическому и радиационному ударам. Указанные свойства углепластиков (УП) определили их преимущественное использование в оборонных отраслях промышленности. Большое число элементов конструкций военных самолетов, боевых и исследовательских космических аппаратов и ракет (в том числе и космический комплекс «Энергия – Буран»), антенн и антенных обтекателей выполнено из углепластиков [1,6].

Из недостатков УП следует отметить сравнительно невысокие показатели прочности при сдвиге и ударной вязкости.

Как у всех ПКМ, свойства УВ в трех перпендикулярных направлениях могут значительно отличаться.

В качестве ПМ при создании УП широко применяются практически все известные термостойкие реактопласты, а также термопласты.

При сравнении со стеклопластиком важно отметить значительно более высокий модуль упругости, т. е. большую жесткость углепластика и более высокую термостойкость.

2.2.2.1. Применение ПКМ – гибридов

Влияние отрицательных факторов можно уменьшить, учитывая их как при создании ПКМ, так и при проектировании конструкций из них.

Так, во многих случаях использование ПКМ, армированных только углеволокном, не рационально как из – за высокой его стоимости, так и из

- за упомянутых выше недостатков. Поэтому оказываются наиболее перспективными ПКМ, в которых сочетаются армирующие волокна разной природы, так н. КМ – гибриды [1,15].

В гибридных композитах используются два и более армирующих наполнителей, так называемые «трехкомпонентные системы».

Как показывает мировой опыт, использование трехкомпонентных композитов позволяет менять в широких пределах прочностные и деформационные свойства изделий за счет подбора пар армирующих наполнителей, полимерных матриц, а также соотношения и взаимной ориентации слоев. Такой подход к конструированию композитов позволяет предельно оптимизировать их свойства, а, значит, устранить или снизить недостатки обоих видов наполнителей и композитов на их основе, а также позволяет получить менее дорогие материалы с заданными характеристиками.

Наиболее удачно углеволокно сочетается со стекловолокном и с органоволоконными.

2.2.3. Арамидные волокна

Все волокна, состоящие из ароматических (бензольных) ядер, соединенных амидными связями, получили общее наименование арамидных (Кевлар, СВМ, Русар, Амос, Тварон, Терлон и др.) [1,2,8].

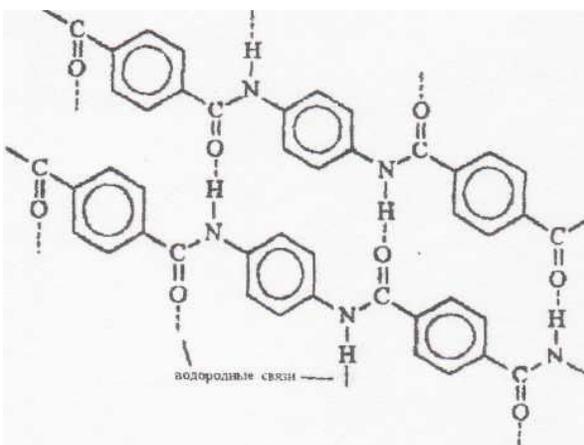


Рис. 2.2.3. Структура волокна Кевлар

Арамидные волокна отличаются высокой стабильностью размеров (не имеют усадки как в сухом, так и во влажном состоянии вплоть до 160°C), хорошими термическими характеристиками, их можно эксплуатировать при температуре от - 200°C до 180°C, в обычных условиях они негорючи, неплавки и обугливаются при 420°C. Волокна этого типа достаточно устойчивы к воздействию различных химических веществ. Заметное разрушение их наблюдается лишь при воздействии концентрированных сильных кислот в условиях повышенных температур.

Таблица 2.2.3. Свойства арамидных волокон

Марка волокна	Плотность, г/см ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение, %	Водопоглощение, %
Кевлар 29 (США)	1,35 -1,4	2,9	60	3,6	7,0
Тварон (Япония)	1,44	2,8	80	3,3	4,5
Терлон (Россия)	1,45	3,2*	120	4,0	-
СВМ (Россия)	1,42	4,0*	130	3,5	5,0
Армос (Россия)	1,43	4,7*	150	3,0	4,0

*Прочность в микропластике

Сочетание высокой прочности, вязкости разрушения, высокой термостойкости с низкой плотностью выдвигает органопластики на основе арамидных волокон в разряд материалов, эффективно работающих в конструкциях гражданского и специального назначения.

Основными недостатками арамидных КМ являются низкое сопротивление сжимающим нагрузкам и сравнительно высокое влагопоглощение.

Введение в их структуру высокомодульных керамических волокон, стеклянных позволяет сохранить электрофизические свойства и повысить прочность при сжатии.

Введение в композиты - гибриды углеродных волокон позволяет повысить жесткость и прочность при сжатии, арамидных – стойкость к ударам и трещинообразованию - способность тормозить развивающиеся трещины.

Наряду с высокопрочными арамидными созданы и другие перспективные высокопрочные высокомолекулярные органические волокна, к которым относятся волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, ароматического полиэфира, а также на основе лиотропных жидкокристаллических полимеров.

2.2.4. Волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это (молекулярная масса = $2 \div 6,5 \cdot 10^6$) полимер линейной структуры, молекулы которого состоят из последовательно повторяющихся звеньев $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ [1,3,9,16].

В зависимости от условий синтеза СВМПЭ, типа и размера частиц катализатора порошки СВМПЭ могут иметь глобулярное, червеподобное, глобулярно – фибриллярное или преимущественно фибриллярное строение, при этом порошки СВМПЭ с фибриллярным строением обладают наиболее высокой склонностью к волокнуобразованию [9].

По назначению изделий различают 4 основные вида СВМПЭ [интернет источник: polinit.ru]:

1. СВМПЭ для листов, используемых в конструкциях, подверженных истиранию (ходовые колеса, подшипники, опорные втулки), а также для медицинских целей (детали внутреннего протезирования, не контактирующие с тканями организма);
2. СВМПЭ для плит, листов, блоков и др., используемых для придания изделиям антиадгезионных, износостойких свойств, уменьшения коэффициента трения для угледобывающей, строительной отраслей, железнодорожного транспорта, спорта и т.д. – облицовка транспортных желобов, вагонеток и машин для транспортировок руд, вагонов,

бункеров, кузовов самосвалов, настилы полов в шахтах, строительные профили, искусственный лед – кубовые блоки на стадионе ВДНХ и т.п.;

3. СВМПЭ для лакокрасочной промышленности-газоплазменное напыление покрытий;

При производстве листового СВМПЭ метод горячего прессования является основным.

Около 60% всего производимого СВМПЭ перерабатывается горячим прессованием или спеканием при температуре 150 - 200°C.

4. волокнообразующий СВМПЭ, наиболее востребованный передовыми отраслями современной техники как обеспечивающий их самыми легкими ($\gamma=0,97$ г/см³), высокопрочными и высокомодульными ($\sigma=380$ – 400 МПа, $E= 13000$ – 14500 МПа) волокнами для композиционных материалов различного назначения.

Начиная с 80 – х годов XX века за рубежом появились композиционные материалы различного назначения на основе СВМПЭ– волокон.

Рост объемов производства СВМПЭ– волокна за рубежом составляют 12 – 15% в год, поддерживается государством, и рассматривается как одно из условий обеспечения национальной безопасности.

В России впервые высокопрочные, высокомодульные полиэтиленовые волокна были получены в 1993 г по гель-технологии. Им была присвоена марка «Эспелен».

В 2006 г в АО «ВНИИСВ» (г. Тверь) был введен в эксплуатацию первый модуль опытно-промышленного производства волокон марок П - 1 и П - 2 из СВМПЭ отечественного производства (г. Томск) с производительностью 18 тонн/год. К 2020 г. предполагалось выпускать до 100 т/год.

Главным отличием метода гель – формования СВМПЭ от других растворных способов формования химических волокон является то, что

превращение струй прядильного раствора в твердую нить происходит исключительно вследствие кристаллизации ПЭ [9].

По технологии гель - формования с ориентационным сверхвытягиванием формируют волокна с аморфно – кристаллической структурой, которая характеризуется высокой ориентационной упорядоченностью, при этом волоконная нить представляет собой пучок из 1000 – 1200 филаментов диаметром 5 – 12 мкм, которым присущ коллективный характер взаимодействия как при получении волокна, так и при его нагружении.

Кристаллические и аморфные зоны с размером частиц от 10 до 80 нм чередуются, причем объем кристаллических зон занимает от 50 до 95%.

На молекулярном уровне СВМПЭ - волокно имеет прочные химические связи с энергией от 260 до 400 кДж/моль.

Структура кристаллических и аморфных областей различается, и энергия связей в аморфных зонах ~ в 2 раза ниже, чем в кристаллических зонах, т.е. аморфные участки являются наиболее слабыми местами, по которым происходит разрушение волокон.

Что касается надмолекулярной организации, то для полимерных волокон характерна фибриллярная структура, которая представляет собой длинный фибриллярный ствол в форме «шиш-кебаб» (рис.2.2.4).

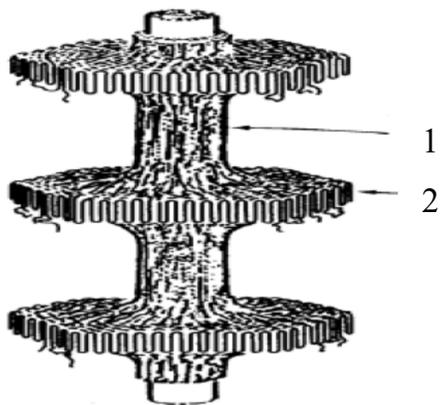


Рис. 2.2.4. «Шиш-кебабная» структура.
1 – фибриллярная структура из вытянутых цепей («шиш»), 2 – ламеллярные складчатые образования («кебаб»)

В состав шиш – кебаб входит фибриллярный хребет (шиш), состоящий из ориентированных макромолекул в преимущественно выпрямленной конформации; и ламеллярные складчатые кристаллиты (кебабы), расположенные вдоль его оси.

Высокопрочные, высокомодульные СВМПЭ–волокна, полученные по гель – технологии, представляют собой волокна нового поколения. Сочетание высокой прочности при растяжении, модуля упругости и низкой плотности придает СВМПЭ–волокнам непревзойденные удельные характеристики, превосходящие аналогичные характеристики для всех известных волокон (табл. 2.2.5).

Таблица 2.2.4. Свойства СВМПЭ – волокон в сравнении с широко известными волокнами

Материал	Плотность, г/см ³	Прочность, кг/мм ²	Удельная прочность, кг/мм	Модуль упругости, ГПа	Удельный модуль, кг/мм	Разрыв ное удлинение, %
Волокно из СВМПЭ Дунеева SK-75	0,97	340	351	105-110	11000-11340	3,8 – 4,5
Волокно из СВМПЭ Spectra 1000	0,97	335	345	120-140	12370-14433	3-6
Волокно СВМПЭ РФ П-1	0,97	280	289	85-93	8762-9588	3-5
Волокно СВМПЭ РФ П-2	0,97	410	423	140-145	14433-14949	4-6
Волокно углеродное Carbon HS	1,78	340	191	240	13480	1,4
Волокно арамидное Армос	1,45	450	345	140	9650	3,5-4,5
Волокно арамидное Kevlar-29	1,40	290	207	60-70	4300-5000	3,6

Волокно стеклянное E /ВМП	2,54 /2,58	450	176	72/95	2770	4,5/4,8
---------------------------------	------------	-----	-----	-------	------	---------

СВМПЭ – волокно - единственное высокопрочное волокно, которое обладает плавучестью благодаря низкой удельной массе и высокой влагостойкости.

Такие свойства, как гибкость, высокая прочность в узле и петле и хорошая устойчивость к истиранию, обуславливают хорошую перерабатываемость СВМПЭ – волокна на различных типах текстильных машин без предварительного замасливания, что выгодно его отличает от стеклянных, углеродных и арамидных волокон.

Однако СВМПЭ волокна имеют и существенные недостатки, которые значительно затрудняют промышленное производство КМ на их основе (таблица 2.2.5).

Таблица 2.2.5. Положительные и отрицательные свойства СВМПЭ –волокон

Положительные свойства	Отрицательные свойства
<ul style="list-style-type: none"> • превосходство <u>удельных</u> упруго – прочностных показателей; • высокая энергоемкость, т.е. способность быстро распределять по объему материала ударную нагрузку; • устойчивость к истиранию и изгибам; • устойчивость к действию влаги, УФ – излучению и низким температур; • устойчивость в химических и биологических средах; • хорошие диэлектрические свойства. 	<ul style="list-style-type: none"> • слабое адгезионное взаимодействие на границе раздела волокно - полимерная матрица, вызванное низкой поверхностной энергией СВМПЭ волокон и отсутствием ненасыщенных химических связей; • низкая температура длительной эксплуатации ($100^{\pm 5}$ °С), поскольку выше 100°С аморфно – кристаллическая структура СВМПЭ-волокон необратимо изменяется, при этом волокна теряют свои уникальные свойства; • низкое сопротивление сжимающим нагрузкам и высокая ползучесть

Для устранения вышеуказанных недостатков СВМПЭ – волокон и создания конкурентоспособных КМ для тех областей применения, где вес конструкций имеет приоритетное значение, предлагаются следующие пути решения:

- усиление межфазного взаимодействия (МФВ) на границе раздела наполнитель - полимерная матрица;
- разработка технологичных в приготовлении и переработке высокопрочных ПМ для условий низкотемпературного отверждения (20 - 95°C);
- разработка спектров составов СВМПЭ – композитов и КМ – гибридов на основе разнотипных армирующих наполнителей, а также технологий их изготовления под различные условия эксплуатации.

2.3. Физико – химические процессы на границе раздела ВАН – ПМ

2.3.1. Основные подходы, объясняющие явления, происходящие на границе раздела ВАН – ПМ

Композиционные материалы на основе волокнистых армирующих наполнителей (КМВАН) имеют чрезвычайно развитую поверхность контакта составляющих компонентов. Естественно, что их свойства в значительной степени определяются состоянием поверхности раздела фаз [1,2,6,17,18].

В настоящее время существуют различные подходы к объяснению процессов, происходящих на границе раздела армирующий наполнитель – полимерная матрица (АН – ПМ) [2,19,20]. Основные закономерности этих процессов приведены в ряде работ [1,2,20,21].

Максимальная степень реализации свойств АН и ПМ в КМ ВАН может быть достигнута при наличии оптимальной адгезии (А), природа которой на поверхности раздела определяется по крайней мере тремя типами связи: химической, водородной и физической.

В соответствии с теорией монолитности КМ наибольший вклад в создание длительно устойчивых к различным деформациям КМ вносит адгезия, и этот вклад в 1,5 раза выше вклада когезионной прочности ПМ [2].

Из разработанных теорий адгезии, отличающихся взглядами на возникновение адгезионных связей, наибольшее признание до настоящего времени получила молекулярно – адсорбционная теория.

Основные ее положения, выдвинутые Мак – Лареном и Дебройном, были развиты Липатовым, Берлиным и другими учеными [19,21,22].

В основе ее лежат представления о природе межмолекулярных сил, химических свойствах субстрата и адгезива, кинетике формирования адгезионного контакта.

Наиболее прочный адгезионный контакт формируется в случае взаимодействия полярных субстратов и адгезивов, при этом химические связи обеспечивают наиболее прочное молекулярное взаимодействие [23].

Известно [2], что число активных центров, т.е. точек на поверхности субстрата, способных вступать в тесный контакт с функциональными группами адгезивов, невелико – не более 10 – 20% от их общего числа.

Образование адгезионных связей происходит следующим образом [2,23]:

- сначала молекулы адгезива соприкасаются с поверхностью субстрата, происходит растекание адгезива и смачивание поверхности;
- как только расстояние между молекулами становится меньше 5Å , наступает следующий этап – начинают действовать молекулярные или Ван – дер – Ваальсовы силы, значения которых составляют 0,5 – 2 ккал/моль.

Важная роль принадлежит также водородным связям [2,24], энергия которых достигает ~ 10 ккал/моль.

Имеется еще один вид специфического межмолекулярного взаимодействия - донорно – акцепторное взаимодействие или связи с переносом заряда. Комплексы с переносом заряда возникают между

сильными донорами (доноры с малым ионизационным потенциалом) и сильными акцепторами (большое электронное сродство).

Улучшению адгезионного взаимодействия способствуют все перечисленные факторы. Ковалентная же связь между функциональными группами на поверхности волокон различной природы и полимерной матрицей всегда является регулирующим фактором при возникновении и, что очень важно, сохранении хорошей адгезии.

Как указано выше, в процессе «транспортировки» молекул адгезива к поверхности субстрата происходит смачивание и растекание адгезива по поверхности.

Необходимым условием самопроизвольного процесса смачивания является убыль свободной энергии; адгезию жидкости к твердому телу можно описать уравнением Дюпре – Юнга [2,25]:

$$W_A = \pi + \eta_{0ж}(1 + \cos\theta),$$

где $\pi = \gamma_t - \gamma_t^*$ – поверхностное давление пленки адсорбированных на твердом теле паров или газов;

γ_t^* - свободная поверхностная энергия твердого тела в атмосфере паров или газов.

Из указанного соотношения, а также из условий растекания жидкости по поверхности твердого тела, представленных в расчетах Юнга [2,25], а также из работ ряда других исследователей вытекает вывод, что смачивание является необходимым условием хорошей адгезии, которое позволяет перейти к химическому взаимодействию, при этом энергия химического взаимодействия, как указывалось ранее, колеблется от нескольких десятков до сотен ккал/моль в зависимости от природы волокон и ПМ.

По сути дела, смачивание, обусловленное проявлением адсорбционно – адгезионного взаимодействия, как указано выше, является первой и необходимой стадией формирования межфазной границы. Критерием

количественной оценки смачивания является краевой угол смачивания θ , величину которого определяют с помощью различных методов включая, гониометрический метод [26], метод Адама – Шотте [6], изучение капиллярной пропитки комплексной нити стеклянных, углеродных, органических волокон [6,8,27,28]. Уменьшение угла смачивания, приводит к увеличению адгезионного контакта. Недостаточное смачивание приводит к высокой пористости и низкой прочности КМ [23].

В случае недостаточного смачивания применяется поверхностная обработка волокон, которая изменяет физико – механическое состояние их поверхности, прежде всего увеличивает их поверхностную энергию [29].

Помимо указанной цели поверхностная обработка волокон, таких хрупких как стеклянных и особенно углеродных, предназначена для обеспечения технологичности их переработки в ткане и неткановолокнистые структуры. Для этого волокна обрабатываются так называемыми замасливателями.

Помимо уже упомянутых наиболее важных факторов, влияющих на образование адгезионного контакта АН – ПМ: смачивания субстрата адгезивом, образования химических связей, механического сцепления, имеют место и другие, такие как внутренние напряжения на границе раздела, которые при определенных условиях могут оказаться решающими в процессе образования адгезионного контакта.

Разница фактической величины адгезии и теоретически рассчитанной объясняется как формированием около волокон ослабленного слоя связующего с нарушенной стехиометрией [29,30], так и остаточными внутренними напряжениями на границе раздела [2].

При создании КМ ВАН их физико – механические свойства, остаточные напряжения и адгезионная прочность возрастают до определенного предела симбатно.

В работах [6,17] показано, что существует корреляция между адгезионной прочностью соединения АН – ПМ и механическими свойствами КМ (рис. 2.3.1).

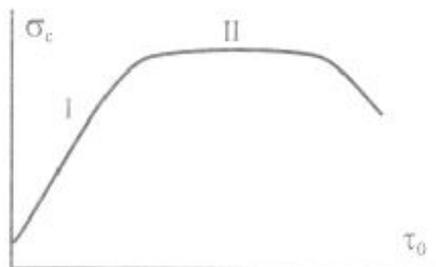


Рис. 2.3.1. Влияние прочности адгезионного взаимодействия между полимерной матрицей и армирующим материалом на прочность композита

Установлено, что прочность КМ возрастает при увеличении адгезии только в случае, если слабым звеном в композите является межфазная граница.

Из рисунка 2.3.1. следует также, что характер зависимости $\sigma_c - \tau_0$ определяет «слабое звено» в композите.

Известно [31], что внутренние напряжения и адгезионная прочность в композитах во многом определяются природой наполнителя. Внутренние напряжения могут быть существенно снижены модификацией поверхности наполнителя, а адгезия симбатно увеличена.

С учетом вышеуказанных теоретических посылок о наличии химического взаимодействия в системе «АН - ПМ» и слабого приповерхностного слоя с нарушенной стехиометрией, а также с учетом экологических проблем разработаны и освоены в промышленности, преимущественно под эпоксидные смолы, ряд составов для поверхностной обработки стекло – угле – параарамидных волокон марок 14, 4С, РТА, АДМ – 2, А – 1, НО – 2, МАС, БП – 260С, содержащих в качестве аппретов водорастворимые эпоксидные эмульсии, эпоксиуретановые дисперсии, тройные сополимеры на основе эпоксидной смолы, акрилового агента и N – виниламидного мономера, эпоксиполиамидные дисперсии с полиамидной

смолой, эпоксидную эмульсию с дициандиамидом и неионогенным ПАВ [32-35].

Помимо нанесения на волокно замасливателей МФВ на границе АН - ПМ повышают за счет обработки стеклянных и углеродных волокон низкотемпературной плазмой [36], обработки окислителями [37], нанесения на поверхность тонких слоев полимеров иной химической природы [38], механической обработки [39] и т.п.

В последнее время появились способы модификации поверхности волокон наночастицами.

Известно положительное влияние на адгезионную прочность стеклянных и базальтовых волокон с эпоксидным связующим введения в составы замасливателей № 76 и 4С водорастворимого производного фуллерена C₆₀ [40].

В работах [41,42] показано, что использование углеродных нанотрубок для модификации поверхности углеродного волокна и ткани приводит к повышению в 1,5 раза ударной вязкости соответствующего углепластика при сохранении модуля упругости при изгибе и к повышению на 30% прочности на сдвиг эпоксидного углепластика.

Известен КМ (органо – угле – стеклопластик) [43], в котором использована комплексная наномодификация: углеродный наномодификатор в виде суспензии в ацетоне введен в эпоксидное связующее, а насыщенным раствором фуллерена в ксилоле/толуоле обработаны соответствующие армирующие наполнители. Такая комплексная наномодификация позволила получить композиты с высокими эксплуатационными свойствами.

Что касается СВМПЭ – волокон, то, как было указано ранее, эти волокна не подлежат ни аппретированию, ни замасливанию в связи с тем, что на поверхности волокон отсутствуют функциональные группы, а сами волокна, обладая низким коэффициентом трения, очень технологичны при переработке на различном текстильном оборудовании.

Кроме того, СВМПЭ – волокна и армирующие наполнители на их основе характеризуются низкой поверхностной энергией ($\sim 30 \pm 3$ мДж/м²). Указанные факторы являются причиной низкой адгезии СВМПЭ – волокон практически к любой термореактивной матрице.

Высокое адгезионное взаимодействие обеспечивается за счет смачивания поверхности наполнителя полимерной матрицей, причем смачивание происходит при соблюдении обязательного условия: поверхностная энергия смачиваемого материала не может быть меньше поверхностной энергии полимерной матрицы.

Так, поверхностная энергия эпоксидных смол составляет ~ 50 мДж/м² и при этом известно, что они хорошо смачивают поверхность металлов, обладающих высокой поверхностной энергией (~ 2000 мДж/м²) и плохо смачивают полиэтилен, поверхностная энергия которого, как указано выше, существенно меньше 50 мДж/м².

Поэтому при разработке КМ на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ модификация (активация) наполнителя является необходимой частью процесса изготовления КМ и одним из главных условий получения наиболее легких из существующих КМ, крайне востребованных в ведущих отраслях современной техники, в которых снижение веса конструкций имеет приоритетное значение.

Известен ряд методов активации химически инертных материалов.

Известен КМ, органокомпозит, на основе арамидных волокон и СВМПЭ – порошка, поверхность которого обработана хромовой кислотой [44].

В работе [43] показано, что для повышения МФВ органоволокнистый наполнитель перед пропиткой эпоксидным связующим обрабатывают раствором фуллерена в ксилоле/толуоле/бензоле.

Известен способ повышения МФВ СВМПЭ – волокон с реакционноспособными олигомерами путем поверхностной модификации наполнителя методом ионно-лучевой обработки [45].

Известен способ обработки волокон из СВМПЭ в коронном разряде [46] с целью повышения адгезионной прочности волокон к полимерной матрице на основе полиимидных, полиэфирных и эпоксидных смол.

Известен КМ на основе СВМПЭ – волокон и способ его получения [47], при котором наполнитель обрабатывают в низкотемпературной плазме высокочастотного (ВЧ) разряда.

Все перечисленные методы активации СВМПЭ – волокон и армирующих наполнителей на их основе малопригодны для промышленного выпуска СВМПЭ – композитов в связи с либо низкой технологичностью процесса, либо с высокой экологической опасностью, связанной с применением сильных окислителей, высокотоксичных растворителей (толуол, ксилол, бензол) или с использованием токов высокой частоты.

Очевидна актуальность разработки эффективного и технологически удобного способа активации ткановолокнистых АН из СВМПЭ для достижения поставленной цели – создания конкурентоспособного СВМПЭ – композита и технологии его изготовления.

2.3.2. Особенности определения адгезионной прочности СВМПЭ волокон к полимерным матрицам

Определение адгезионной прочности проводится микро и макромеханическими методами. Из микромеханических экспериментальных методов определения прочности адгезионных соединений полимерных матриц (ПМ) с поверхностью армирующих наполнителей широко применяются методы, основанные на разрушении адгезионного контакта между моноволокнами и ПМ [1,48 – 53] или комплексных нитей и ПМ [54 - 56].

В работе [57] использован более совершенный метод определения адгезии ПМ к органическим волокнам, а именно к волокнам из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Метод получил название «wet – pull – out».

В нем изучение характера разрушения при нагружении после отверждения матрицы совмещено с исследованием смачиваемости волокна в процессе пропитки связующим и измерением прочности.

Как и во всех микромеханических методах образец имитирует элементарный объем КМ, а это означает, что для определения реального значения адгезионной прочности для вновь разрабатываемых СВМПЭ – композитов целесообразно измерять ее макромеханическими методами. Они основаны на определении приложенного внешнего усилия, под действием которого в адгезионном соединении в реальных (*гостированных*) образцах КМ (изготовленных методами компрессионного прессования, намоткой, вакуумным или контактным формованием и др.), возникают напряжения, которые приводят к разрушению образцов композитов.

Макромеханические методы определения адгезии классифицируются по способу нарушения адгезионной связи: сдвиг, кручение, расщепление и др.

Кроме того, основная особенность СВМПЭ – волокон – их низкая поверхностная энергия, приводящая к слабой адгезии к любой ПМ, требует обязательной активации поверхности СВМПЭ – наполнителя.

Подвергать же обработке – активации комплексные нити, тем более моноволокна на современном высокотехнологичном оборудовании значительно менее эффективно по сравнению с ткаными полотнами.

В этой связи для создания конкурентоспособного СВМПЭ – композита необходимо разработать оптимальные способы активации поверхности тканей и провести сравнительную оценку их эффективности, используя известные макромеханические методы определения адгезии образцов СВМПЭ – композитов, изготовленных на основе исходных и активированных тканей.

2.4. Влияние структуры и свойств связующего на эксплуатационные свойства КМ ВАН

Эксплуатационные свойства (физико – механические, динамические, электрофизические и др.) композитов, включая СВМПЭ – композиты, во

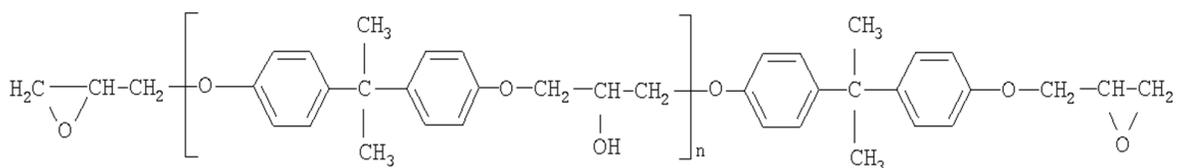
многим определяются структурой и свойствами соответствующих полимерных матриц (ПМ) [1,4,5,10,58,59].

2.4.1. Выбор типа смоляной части связующего

По совокупности эксплуатационных свойств для изготовления композитов широко используют ПМ на основе эпоксидных олигомеров, структурное разнообразие которых, высокая способность к модификации и отверждение десятками веществ различных классов дают возможность создать широкий ассортимент экологически ценных связующих, пригодных для прогрессивных технологий нанесения на волокнистые армирующие наполнители (ВАН) как для безрастворных технологий переработки (намотка, пултрузия, инфузия), так и с растворителями (компрессионное прессование с использованием наиболее производительной препреговой технологии и контактное формование) [4,10,11,59,60].

Несмотря на многообразие и постоянное расширение ассортимента эпоксидных смол основным компонентом для получения эпоксидных связующих являются эпоксидные диановые олигомеры, производство которых в мире составляет 85 – 90% от общего производства эпоксидных смол.

Общая формула эпоксидных диановых смол имеет вид:



В зависимости от величины молекулярного веса эпоксидные диановые олигомеры разделяют на три группы: жидкие (с молекулярной массой 350-450), низкоплавкие (с молекулярной массой 500-600) и твёрдые (с молекулярной массой 700-4000).

К первой, наиболее распространённой группе, относятся эпоксидные олигомеры марок ЭД-20, ЭД-22, ЭД-24 (зарубежные аналоги: Ерон-828,

DER-330, DER-331, E-51D). Они обладают уникальным сочетанием свойств:

- высокие физико-механические показатели, превосходящие прочностные показатели всех прочих смол;
- высокая адгезионная способность к большому количеству материалов, в частности, к металлу и поверхности различных волокон, которая объясняется наличием в эпоксидиановых смолах полярных функциональных групп (-ОН) и (-СН О -СН₂);
- малая усадка, которая является одним из самых больших преимуществ эпоксидных смол;
- низкая вязкость, благодаря которой жидкие эпоксидиановые смолы легко подвергаются как модифицированию, так и переработке;
- высокая химическая стойкость. Большинство эпоксидных композиций обладают хорошей стойкостью к действию кислот и очень высокой стойкостью к действию щелочей;
- способность легко отверждаться как при низких, так и высоких температурах, причём без выделения летучих, что в совокупности с малой усадкой определяет относительную простоту технологических процессов их переработки и др.

Исследования, посвященные изготовлению КМ на основе волокон из СВМПЭ и изучению их свойств [16], также свидетельствуют о преимущественном использовании в качестве базовой полимерной основы связующих эпоксидных диановых смол Российского и зарубежного производства.

2.4.2. Выбор типа отвердителя

Выбор типа отвердителя и его количества при разработке эпоксидного связующего (ЭС) представляет собой отдельный научный и практический интерес, т.к. изменение отвердителя приводит не только к изменению физико – механических свойств конечного изделия, но и режимов (технологии) их изготовления (температуры, уд. давления, времени отверждения и т.д.), что во многом определяет энерго -, трудозатраты,

отчасти экологический показатель процесса, а в итоге – конкурентоспособность КМ ВАН в целом [11,58,59].

Поиск отверждающих агентов для ЭС, используемых в КМ на основе СВМПЭ волокон, ограничивается составами, обеспечивающими отверждение ЭС при низких и умеренных (до 95°C) температурах.

Это обстоятельство существенно осложняет создание ЭС с длительной жизнеспособностью (Жз), что особенно важно для наиболее производительной препреговой технологии изготовления изделий из КМ ВАН. Под термином Жз понимается время сохранения физического состояния приготовленной полимерной композиции в течение которого она технологична для переработки в композиционный материал [30,61].

Препреговая технология обеспечивает дифференциацию производственного процесса на отдельные стадии, что способствует экологической безопасности процесса изготовления КМ, повышению технико – экономических показателей и культуры производства. Связующие для этой технологии должны обеспечивать быстрое отверждение КМ при температурах переработки и длительную (не менее 20 суток) Жз при температуре хранения.

Выполнение этого требования для активных (высокореакционноспособных) систем, какими являются ЭС с температурой отверждения не выше 90°C, естественно, затруднительно, поскольку с кинетической точки зрения вышеуказанному требованию к ЭС и препрегам на их основе отвечают связующие с низкой начальной скоростью отверждения (W_0), высокой энергией активации (E_a), высоким значением предэкспоненциального множителя (A) в уравнении Аррениуса:

$$W_0 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

В соответствии с наличием двух типов функциональных групп в эпоксидных олигомерах (ЭО) различают три вида отверждения ЭО:

- в отверждении решающую роль играют эпоксидные группы, и оно осуществляется при помощи аминов, полиамидов, поликарбонатных кислот и их ангидридов;

- в отверждении участвуют эпоксидные и гидроксильные группы. К отвердителям такого типа относятся фенолформальдегидные и анилиноформальдегидные смолы;

- в отверждении преобладают гидроксильные группы ЭС, при этом отверждение осуществляется полиизоцианатами, полиуретановыми смолами и другими продуктами.

Наибольшее применение в качестве отвердителей ЭО получили амины (алифатические, ароматические, циклоалифатические) и их производные [10, 58].

Алифатические амины обладают низкой вязкостью, возможностью переработки многими известными методами, преимущественно контактным формованием с температурой отверждения, не превышающей 50°C (т.н. холодное отверждение), однако они очень токсичны и не обеспечивают стабильности ЭС при хранении, а отвержденные ими эпоксиполимеры характеризуются сравнительно низкой прочностью [10,59].

Наиболее применяемыми алифатическими аминами являются: этилендиамин (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), техническая смесь этиленовых полиаминов (ПЭПА).

В отечественной и мировой практике для холодного отверждения ЭС широко применяются продукты взаимодействия этиленовых аминов с другими соединениями. Они менее токсичны и обеспечивают отверждение КМ с меньшим экзотермическим эффектом.

Это аддукты аминов с ЭС и окисями алкенов УП – 0616, УП – 0620 и др.), цианэтилированные и акрилированные полиамины (УП – 0633М, ДТБ – 2 и др.), основания Манниха (АФ – 2, УП – 606/2 и др.), олигоаминоамиды (Л – 18, Л – 19, Л – 20, ПО – 300, И – 5М и др.) и имидазолидиновые продукты [10,11,62].

За рубежом достаточно широко выпускаются и применяются циклоалифатические диамины – изофорондиамин, 1,2 – диамино – циклогексан (VESTAMIN – IPD и др.).

Важная группа аминов – полиоксипропиленди и три – амины (Джеффамин – D – 230, D – 400 – олигомеры с двумя аминогруппами; Джеффамин – T – 403 – с тремя аминогруппами) применяется в качестве разбавителей других отвердителей.

При комбинации их с другими отвердителями можно получить отвержденные полимеры с различной эластичностью.

Следует отметить, что практически все известные в мире отвердители ЭС холодного отверждения могут быть использованы для отверждения при умеренных температурах, при этом имеется, как правило, значительный (до 40%) выигрыш как в сроках отверждения, так и в физико – механических показателях конечных изделий.

Это явление связано с тем, что степень отверждения полимерной композиции при холодном отверждении составляет не более 75 – 85%, а после прогревания она достигает 95 – 99%.

Уместно подчеркнуть, что известны химические и физические способы повышения Жз эпоксидных композиций (ЭК) и препрегов на их основе [5,30], но в настоящей работе физические методы повышения Жз связующих не использованы.

Отвердители горячего отверждения и т. н. «скрытые» или латентные отвердители являются наиболее эффективными при химических методах повышения Жз ЭС и соответствующих препрегов.

Отвердители «горячего отверждения» [4,10,11,58] вызывают гелеобразование за разумные сроки только при повышенной температуре (от 80 - 100°C до 200 - 250°C).

В первую очередь это – ароматические амины, наиболее важные из которых являются твердыми, высокоплавкими веществами, трудно совмещающимися с ЭС. Решение этой проблемы связано с использованием

эвтектических смесей, например, мета – фенилендиамина и диаминодифенилметана (УП – 0638), применением жидких смесей, например, Бензам АБА, Бензам ДХАБА, диамин 304 и Бензамин Н. В присутствии катализаторов (УП – 606/2, салициловая кислота и др.) они могут отверждать КМ при пониженных температурах без потери физико – механических и других эксплуатационных свойств.

Для изготовления эпоксидных препрегов с длительной жизнеспособностью в качестве отвердителя используют фенолоформальдегидные смолы; при добавлении ускорителя также можно снизить температуру отверждения. Соответствующие КМ имеют высокие физико – механические свойства, тепло – и химстойкость.

Второй по объему применения группой отвердителей являются ангидриды ди- и поликарбоновых кислот: фталевый, малеиновый, изо – метилтетрагидрофталевый (изо – МТГФА), метилендииковый (МЭИ – 610) и др. Отвержденные ЭК обладают высокими физико – механическими и электротехническими свойствами, водо – и химстойкостью.

Важным недостатком ангидридных отвердителей является продолжительное время отверждения изделий при высоких температурах. Снижение температуры и сокращение времени отверждения добиваются использованием ускорителей – катализаторов из ряда третичных аминов – УП – 606/2, диметилбензиланилин, триэтаноламин, а также 2 – этилметилимидазол, которые добавляют в количестве 1 – 3 % от массы ЭС.

В латентных отвердителях [59, 61, 63 - 76] функциональные группы закрыты, и при обычных условиях они не могут взаимодействовать с эпоксидным олигомером. Освобождение функциональных групп происходит под влиянием внешних воздействий (термообработка, влага воздуха и т.д.).

Большинство из латентных отвердителей способны обеспечить создание стабильных эпоксидных связующих с жизнеспособностью от 1 до нескольких месяцев и температурой отверждения в пределах (70 - 110°C).

2.4.3. Модификация полимерных матриц

Известно, что при изготовлении и эксплуатации композитов в них возникают различные дефекты (трещины, расслоения и др.), которые могут привести к разрушению композита [77,78].

В результате конкуренции различных механизмов разрушения имеет место зависимость прочности КМ, содержащего дефекты, от свойств связующего, таких как прочность, трещиностойкость и др., при этом для обеспечения максимально возможной прочности КМ необходимо обеспечить оптимальные свойства связующего [77 - 79].

Для совершенствования состава и структуры эпоксидных матриц (ЭМ) их подвергают различным видам модификации, [80]оптимальных с точки зрения переработки и получения эксплуатационных свойств.

Наиболее широко используется введение в полимерную систему веществ – пластификаторов, повышающих подвижность макромолекул, элементов надмолекулярной структуры, приводящее к повышению эластичности и пластичности конечных продуктов. Изменяя соотношение жестких и пластичных фрагментов в полимерной композиции [62,81,82 - 85] можно варьировать комплекс физико – механических и технологических свойств материалов.

2.4.3.1. Пластификация

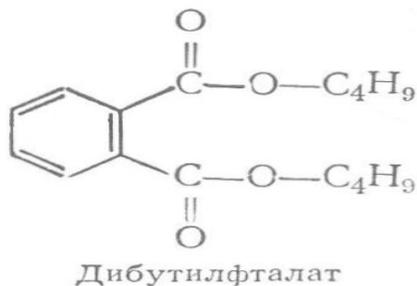
Пластификаторы условно делятся на две группы: инертные к полимерной системе и реакционноспособные, т.н. флексибилизаторы. Ряд авторов называет их антипластификаторы [84].

Основными представителями первой группы являются соединения, которые в силу своего строения не могут взаимодействовать с эпоксидной матрицей: фталаты, себацинаты, эфиры фосфорной кислоты, каучуки, не содержащие реакционно – способных групп и др.

Одним из наиболее эффективных пластификаторов первой группы является ЭДОС, представляющий собой смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров.

Благодаря наличию в его составе объемных диоксановых циклов

ЭДОС более эффективно увеличивает гибкость молекулярных цепей полимеров по сравнению с традиционно применяемыми пластификаторами на основе эфиров фталевой кислоты, например, дибутилфталатом.



Основным недостатком инертных пластификаторов является их интенсивное улетучивание при отверждении даже при комнатной температуре с «выпотеванием» на поверхность изделия. Итогом этого процесса является удаление из системы пластифицирующей добавки, что приводит к нарушению целостности системы.

Ко второй группе пластификаторов – флексибилизаторов эпоксидных смол относят соединения, обладающие функциональными группами, способными реагировать с функциональными группами ЭС [81,85-89]. Известно целое направление исследований эпоксидно – каучуковых материалов [90-92]. Наибольшее распространение получили бутадиеновые, бутадиенакрилонитрильные, уретановые, тиокольные сополимеры с различными реакционными группами, молекулярной массой (ММ) 3000 – 4000 и степенью карбоксилирования 5 – 10.

Вид отвердителя влияет на способность каучуковых модификаторов изменять свойства эпоксидной системы, причем эта способность возрастает при использовании отвердителей в ряду: *ароматические амины – алифатические амины – ангидриды*.

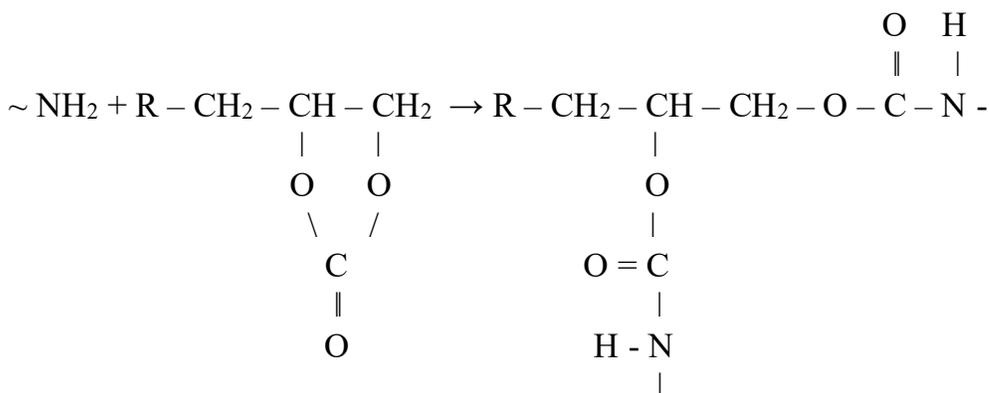
Взаимодействие с ЭС обеспечивается за счет наличия карбоксильных, уретановых, ангидридных, сульфидных и других реакционно – способных групп.

Для повышения адгезии, а также повышения физико – механических свойств ЭС используются уретановые каучуки, имеющие высокополярные уретановые фрагменты, отличающиеся повышенной энергией когезии. Эти каучуки ускоряют процесс отверждения ЭС ароматическими аминами [81].

Наиболее широкое применение в качестве пластификаторов-флексибилизаторов находят эпоксидные соединения с длинной алифатической цепью. Эти соединения служат как для эластификации ЭС, так и в качестве их активных разбавителей.

Варьируя соотношения диановых и алифатических смол, можно воздействовать на межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействия и получать материалы с широким диапазоном физико – механических, технологических и теплофизических свойств.

Очень эффективным способом модификации ЭС является получение эпоксиуретановых олигомеров взаимодействием эпоксидных смол с изоцианатами [59]. Однако использование высокотоксичных изоцианатов создает повышенную угрозу для персонала и окружающей среды. В этой связи представляется весьма перспективным использование – олигоэфирциклокарбонатов, которые позволяют вводить уретановые фрагменты в ЭС по экологически чистому - безизоцианатному способу [85,93,94] по схеме:



В качестве олигоэфирциклокарбонатов применяются технические продукты марок Лапролат – 301 и Лапролат – 803, представляющие собой моноциклокарбонат октооксипропиленгликоля и

трициклокарбонатолигооксипропилентриола соответственно.

Отверждение производится типичными аминными отвердителями, при этом значительно повышаются физико – механические свойства ЭС [95].

При использовании циклокарбонатов увеличивается жизнеспособность ЭС и снижается экзотермичность процесса отверждения.

Следует отметить, что с алифатическими аминами взаимодействие циклокарбонатов происходит в интервале температур 20 - 130°C, а с ароматическими аминами циклокарбонаты не взаимодействуют до температуры 150°C [96].

Одним из интересных способов модификации ЭС является использование кремнийорганических соединений типа производных тетраэтоксисилана ЭТС – 32 и ЭТС – 40 [12,86].

При введении ЭТС – 40 (максимальная совместимость 20 м.ч.) вязкость снижается в 10 – 15 раз, уменьшается усадка ЭС, т.к. снижается степень экзотермического эффекта. Жизнеспособность композиции увеличивается в 2 раза, температура отверждения снижается на 50 - 60°C по сравнению с немодифицированной системой.

Таким образом, очевидно, что при выборе модификатора с целью улучшения комплекса свойств ЭС требуется основательное изучение как самих модифицирующих добавок, так и регулируемых ими свойств.

2.4.3.2 Плазменная модификация полимеров

Модификация полимеров в низкотемпературной плазме [48,97] является одним из наиболее перспективных видов высоких технологий, используемых при модификации материалов различной химической природы (полимерные пленки, волокна, ткани и т.д.).

Исследователи всего мира получили большой объем экспериментальных данных, характеризующих изменение физико – химического состояния поверхности полимеров, модифицированных в плазме.

Краткая характеристика НТП и соответствующей модификации

полимеров.

Под плазмой понимают квазинейтральную газовую среду, которая содержит разноименно заряженные химически активные частицы, т.е. частично ионизированный газ (O_2 , H_2 , NH_3 , аргон и др.) со степенью ионизации меньше 10^4 , причем источником образования этих частиц является энергия внешнего электрического поля. Это поле может быть постоянным и переменным (высокочастотным (ВЧ), низкочастотным (НЧ), сверхчастотным (СВЧ)) [48].

Активными компонентами процесса плазменного воздействия на материал могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ – излучение, при этом вклад указанных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) и расположения образца в определенной зоне (на электродах, в катодном падении, послесвечении и т.д.).

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является тот факт, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого по разным оценкам составляет от 100Å до нескольких микрон. Основная же масса материала не изменяется, сохраняя прежние эксплуатационные свойства.

Под воздействием вышеуказанных активных частиц резко меняется физико – химическое состояние поверхности полимера.

Важную роль играет природа плазмообразующего газа. Изменение природы рабочего газа плазмы (инертные газы, O_2 , H_2 , NH_3 , N_2 , воздух) позволяет получать на поверхности материала ряд функциональных групп различной природы. Так, обработка в плазме воздуха и кислорода приводит к гидрофилизации поверхности за счет образования полярных кислородсодержащих групп (карбонильных, спиртовых, перекисных, простых и сложных эфиров и т.п.), существенно изменяющих энергетические

свойства поверхности.

Кроме того, под действием плазмы возможно возникновение на поверхности зарядовых состояний.

Температура, которая соответствует поступательной энергии тяжелых частиц (атомов, молекул) мало отличается от комнатной, поэтому, газоразрядную плазму называют низкотемпературной или холодной [48,98].

В нескольких работах показано, что обработка холодной плазмой НЧ – разряда фторопластовых пленок [99], стеклотканей [36,100], а также органических тканей плазмой ВЧ – разряда [47] приводит через различные физико – химические процессы, к повышению адгезии указанных материалов к полимерным матрицам в 1,5 – 2 раза и, как следствие, повышению физико – механических свойств конечных изделий в 2,7 раза.

2.4.3.3 Наполнение. Нанонаполнение

Наполнение – это равномерное введение в объем полимеров небольших количеств (до 10%) дисперсных твердых, жидких и газообразных веществ.

В последние годы материаловеды, занимающиеся модификацией полимерных связующих, отдают предпочтение наполнению наноразмерными частицами различной природы. Объясняется это тем, что частицы, имеющие размер менее 100 нм, обладают особыми свойствами, а именно: очень высокой удельной поверхностью (до $800\text{ м}^2/\text{г}$) и квантованием энергетических спектров, т.е. наночастицы подчиняются законам как классической, так и квантовой механики. Этот дуализм свойств, обусловленный электронным строением веществ, находящихся в наноразмерном состоянии, открывает новые термодинамически выгодные пути совершенствования структуры и свойств полимерных матриц и КМ в целом при их модификации нанонаполнителями, взятыми в гомеопатических количествах.

Малые количества наноразмерных частиц, равномерно распределенные по всему объему полимера, проявляют высокую активность

в процессах самоорганизации полимеров и приводят к значительному улучшению свойств конечного композита (адгезионные, физико – механические, электрические, теплофизические и др.)

Из всего многообразия нанонаполнителей, используемых в полимерных композициях в отечественной и мировой науке и практике наибольшее внимание уделено наноматериалам углеродного и силикатного типов [101-122].

2.4.3.3.1. Наноматериалы углеродного типа

Углерод – один из самых уникальных элементов в таблице Менделеева. Он обладает разными структурными формами. Известны следующие, представленные на рисунке 1.4.2.2, аллотропные модификации углерода.

Аллотропные формы углерода

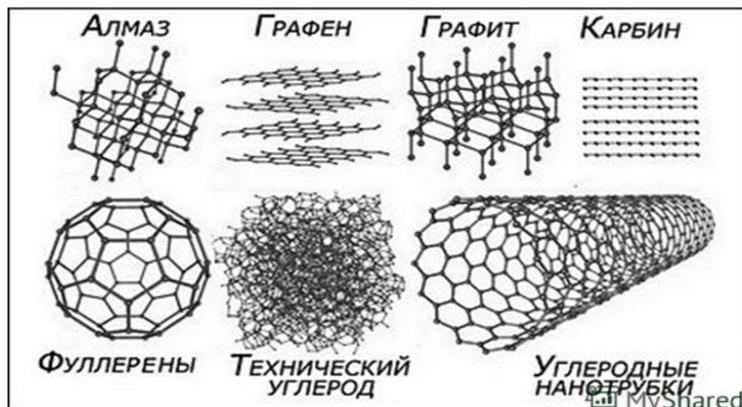


Рис. 1.4.2.2. Аллотропные модификации углерода

В литературе для модификации эпоксидных связующих подробно представлены следующие нанонаполнители углеродного типа: углеродные одно и многослойные нанотрубки (УНТ), нановолокна, фуллерены, астралены, ультрадисперсные алмазы УДАГ, самый новейший из разновидностей углеродных нанонаполнителей – графен [101,103].

Для равномерного введения наночастиц (НЧ) в композиты используют

различные способы и приемы [104-106], позволяющие разрушать агломераты, в виде которых существуют исходные НЧ. Последнее связано с мощным когезионным взаимодействием НЧ вследствие высоких значений поверхностной энергии.

Перспективным углеродным нанонаполнителем являются фуллерены, общей формулы C_n , где n равно 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 76, 84 и т.д. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , характеризующаяся высокой симметрией и наибольшей стабильностью. Поверхность этой молекулы напоминает покрывку футбольного мяча и имеет структуру усеченного гексаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников (рис. 2.4.3.3.1). Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью.

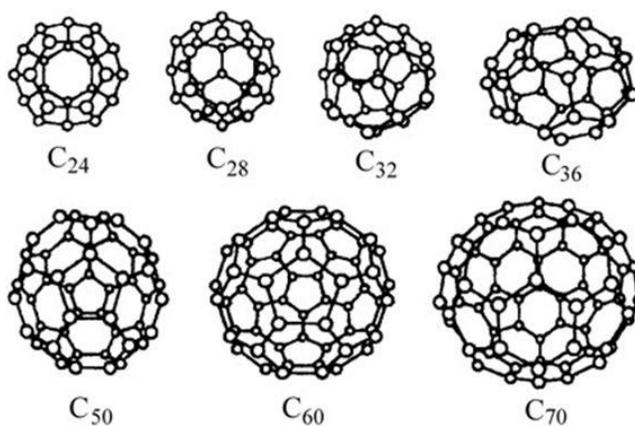


Рис. 2.4.3.3.1. Различные синтетические и природные фуллерены

Молекулы фуллерена C_{60} активно присоединяют свободные радикалы, например, одна молекула C_{60} может присоединить 34 метильных радикала [110].

Так, в работе [111] описан способ получения эпоксидного материала, модифицированного обработанной смесью фуллеренов C_{60}/C_{70} , что привело к увеличению ударной вязкости в 4 раза. Данная наномодифицированная эпоксидная композиция содержит наночастицы в пределах 0,01 – 0,05 масс.

%, что помимо указанного увеличения ударной вязкости, привело к увеличению температуры размягчения, плавления и деструкции на воздухе, а плотность и водопоглощение остаются на уровне немодифицированной композиции.

Введение в эпоксидную композицию фуллероидного наномодификатора – Астралена (NTC) [112] в узком количественном диапазоне (0,01 – 0,03) привело к повышению прочностных показателей, измеренных при разных режимах нагружения, на 40 – 80%.

Использованием УНТ, фуллеренов и астраленов современные исследователи не ограничиваются. В работах [113-115] в качестве углеродных нанокompозитов использован самый новейший из их разновидностей – графен. Авторы указанных работ показали преимущества введения графена по сравнению с УНТ и объясняли их структурой и геометрией графеновых пластинок.

Эффективно себя проявили в качестве углеродных нанокompозитов частицы ультрадисперсного алмаза (УДАГ) и алмазографита. Автор работы [116] разработал технологию введения УДАГ в ПМ, результаты изучения которой свидетельствуют о значительном повышении прочностных и вязкоупругих свойств ПМ.

В работе [117] представлены различия механизмов взаимодействия частиц ультрадисперсных алмазов с эпоксидной матрицей на микро и макроуровнях. Определены оптимальные степени наполнения ПМ указанными НЧ.

Установлено, что быстрый нагрев на первой ступени отверждения до максимальной температуры отверждения, не дающий возможности образоваться крупным агрегатам, более предпочтителен по сравнению с длительным отверждением по ступенчатому режиму.

2.4.3.3.2. Наноматериалы силикатного типа

Самым используемым нанонаполнителем этого типа является

наноглина, относящаяся к таким слоистым природным неорганическим структурам, как монтмориллонит, гекторит, верликулит, каолин, воластонит [84,102,118,119]. Перспективность природных глин в качестве нанонаполнителей объясняется прежде всего их доступностью. Слоистая структура указанных минералов состоит из двух сеток кремнекислородной тетраэдрической и алюмогидроксилкислородной октаэдрической, которые связаны в единый слой (рис. 2.4.3.3.2) [120]. Разница во взаимном расположении сеток приводит к отличию структур вышеперечисленных минералов с близким химическим составом.

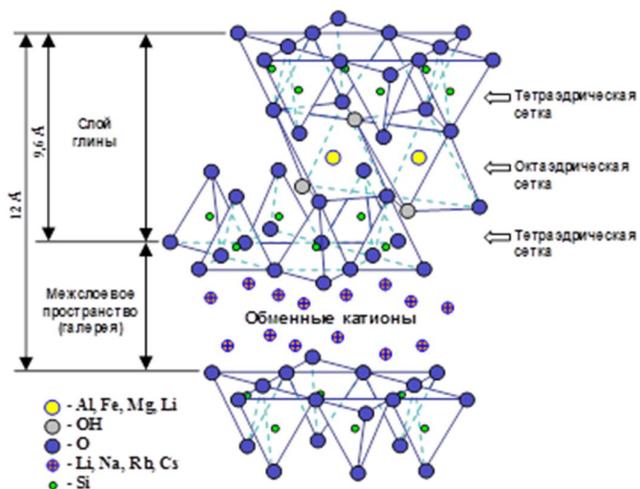


Рис. 2.4.3.3.2. Структура слоистого силиката

В мировой литературе широко представлены результаты исследований КМ, силикатными нанонаполнителями, которыми являются: аэросил или пирогенный кремнезем [118,119,121,122], Таркосил [118], силикатные нанотрубки [118,122 - 127], а также продукты модификации наноглины как отечественного, так и зарубежного производства [119,123]. В результате исследований авторы работ [123,127 - 133] свидетельствуют, что добавление такой наноглины в полимерную матрицу улучшает ее физико – механические свойства, теплостойкость, огнестойкость и стабилизирует размеры конечных

продуктов.

В ряде работ [134,135] приведены сведения по использованию в качестве нанонаполнителя полимерных материалов аэросилов [134]. Повышение упруго – прочностных и других характеристик полимеров достигается при содержании наночастиц аэросила, не превышающих 0,5 масс.ч. [135]. Одним из разновидностей аэросилов являются наноразмерные порошки диоксида кремния (Т-60, Т-80, Т-110 и др.), полученные методом испарения кварцевого песка на ускорителе электронов с последующим охлаждением высокотемпературного пара, конденсацией диоксида кремния в виде нанодисперсного порошка.

Введение с помощью ультразвукового воздействия порошка Таркосила с различной удельной поверхностью в эпоксиангидридное связующее в количестве от 0, 25 до 0,5 масс.ч. позволило автору работы [118] повысить эксплуатационные свойства ПМ на 20 – 50%, а характеристики базальтопластиковой арматуры на ее основе на 20 – 36%.

В последние годы на мировом рынке появился новый класс НМ – металлуглеродные нанокомпозиты [136], соединяющие в себе особенности углеродных наносистем и наноразмерных частиц металлов. Эти НМ представляют собой тонкодисперсные дисперсии в органических средах, их вводят в эпоксидные связующие путем простого перемешивания в процессе смешения компонентов состава.

Выводы из литературного обзора

На основании анализа представленных источников информации определены основные задачи, от решения которых зависит создание конкурентоспособных легких высокопрочных композиционных материалов на основе тканей из сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна (СВМПЭ). Выявленные аспекты позволили сформировать направление исследований, способствующее достижению поставленной в работе цели – создание самого легкого высокопрочного композита на основе СВМПЭ –

волокон отечественного производства, КМ – гибридов и технологий их изготовления.

На основании анализа особенностей структуры и свойств тканей из СВМПЭ – волокон и процессов межфазного взаимодействия на границе раздела обоснован выбор способов модификации – активации поверхности тканей, позволяющих управлять свойствами СВМПЭ – композитов.

Обоснован выбор связующих, включая отверждающие системы и модификаторы, в том числе наномодификаторы углеродного, силикатного и металлуглеродного типов. Как следует из приведенных работ, использование вышеуказанных компонентов при создании композитов нового поколения требует комплексного подхода при изучении условий их переработки в СВМПЭ – композиты по выбранным технологическим схемам.

Технологии формирования и режимы отверждения также относятся к факторам, играющим ключевую роль в создании СВМПЭ – композитов.

Показано, что только комплексный подход к изучению всех материаловедческих факторов, влияющих на процесс получения композита и управляющих его свойствами, способствует максимальному пониманию процессов, обеспечивающих создание конкурентоспособных СВМПЭ – композитов и гибридов на их основе.

3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Объекты исследования

В качестве армирующих наполнителей использовали:

1) ткани различной структуры из волокна на основе СВМПЭ марок П-1 и П-2, производства АО «ВНИИСВ», г. Тверь, (ТУ 2272 – 21000209556 – 2014).

Характеристика волокон марки П – 1 и П – 2

Материал	Плотность, г/см ³	Прочность, кг/мм ²	Уд. прочность, кМ	Модуль упругости, ГПа	Уд. модуль, кМ	Разрывное удлинение, %
Волокно СВМПЭ П-1	0,97	280	289	85-93	8762 - 9588	3 - 5
Волокно СВМПЭ П - 2	0,97	410	423	140-145	14433- 14949	4-6

По мере совершенствования свойств волокон и тканей показатели их поверхностной плотности снижались.

В зависимости от значений поверхностной плотности все использованные в работе ткани были разделены на 2 группы: I - 110 ± 10 г/см² и II - 145 ± 15 г/см²

Ткани I группы изготовлены из СВМПЭ – волокон марки П – 2 ($\sigma = 410$ МПа), ткани II группы – из волокон марки П – 1 ($\sigma = 280$ МПа).

Ниже приведены физико – механические показатели тканых полотен с различной структурой переплетения на основе нитей П – 1 и П - 2.

Характеристика СВМПЭ – тканей II группы (из волокна П – 1)

Наименование показателя, ед. измерения	Сатин 5/12	Саржа 6/6	Атлас
Число нитей на 10 см: по основе	216	180	180
по утку	152	210	210
Разрывная нагрузка; кгс по основе	393,1	335,9	327,9
по утку	253,4	355,0	318,8
Разрывное удлинение; % по основе	3,6	3,5	3,2
по утку	2,9	3,8	3,4
Поверхностная плотность ткани, г/м ²	140,2	155,0	156,0

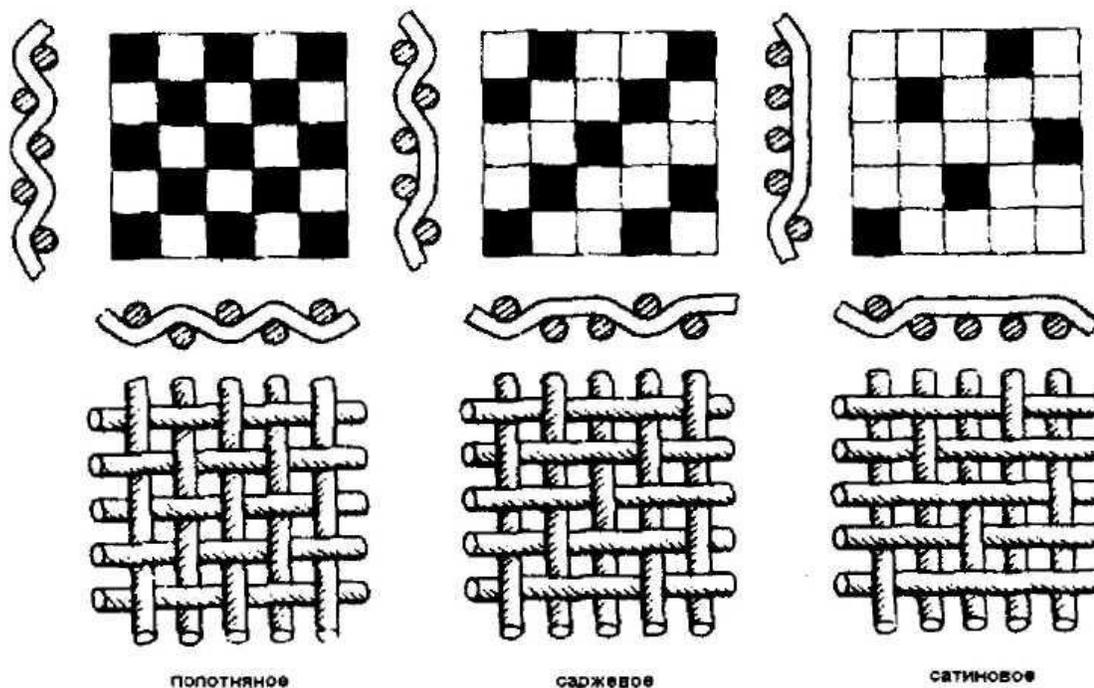


Рис. 3.1. Схема и рисунок ткацких переплетений ткани

Характеристика СВМПЭ тканей I группы (из волокна П – 2).

Наименование показателя, ед. измерения	Сатин 5/12	Саржа 6/6
Число нитей на 10 см: по основе	174	176
по утку	163	176
Разрывная нагрузка ткани; кгс по основе	242,2	337,3
по утку	217,1	280,3
Разрывное удлинение ткани; % по основе	2,6	2,5
по утку	2,6	2,5
Поверхностная плотность ткани; г/м ²	103,2	100,8

2) стеклянные ткани марок Т-25П -78 (ТУ 6-11-380-76) и Т-41П -76 (ТУ 6-19-062-39-86).

Характеристика стеклянных тканей

Наименование показателя, ед. измерения	Т – 25П - 78	Т - 41П - 76
Вид переплетения	полотно	сатин
Число нитей на 1 см: по основе	10+1	16+1
по утку	6±1	16+1
Разрывная нагрузка ткани; кгс по основе	450	265
по утку	35	147
Поверхностная плотность ткани; г/м ²	365±15	290±7

3) полые стеклянные микросферы марки МС-ВП - А9-1Л (ТУ 6 - 48 - 91 - 92).

Полые стеклянные микросферы – стеклянные полые шарики микронных размеров (диаметр 20 – 160 мкм) со специальным аппретирующим покрытием.

Свойства стеклянных микросфер

Марка	Группа	Истин. плотность, г/см ³	Мин. прочность (10% уровень разрушения в воде) МПа ^{**}	Макс. влажность, масс. %	Мин. плавучесть, об. %	Содержание аппрета, масс. %	Диаметр, мкм ^{***}		
							**** D ₉₀	* * * D ₅₀	* * * D ₁₀
МС – ВП – А9*	1Л	0,21 – 0,25	3,0	0,3	95	0,10-0,35	109	72	40
	2Л	0,21-0,25	5,0	0,3	97	0,10-0,35	115	68	38
	2	0,26-0,32	6,0	0,3	97	0,10-0,35	104	64	34
	3	0,27-0,31	8,0	0,3	97	0,15-0,35	112	60	31
	4	0,28-0,32	11,5	0,3	97	0,10-0,35	75	51	36
	5	0,37-0,42	15,0	0,3	97	0,10-0,35	100	58	3

* – микросферы аппретированы g-аминопропилтриэтоксиланом;

** – методика по ТУ 6-48-91-92.4;

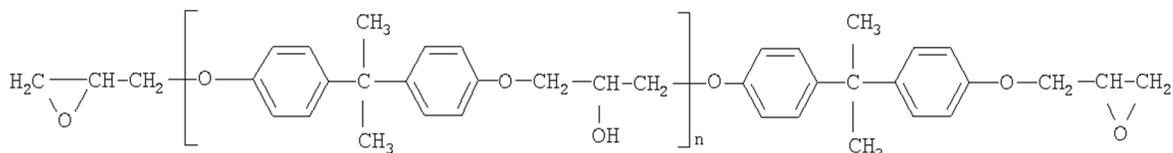
*** – типичные значения;

**** – максимальный размер частиц для фракции, содержащей соответственно 90, 50 и 10% масс. микросфер на интегральной кривой полного прохода.

В качестве основных полимерных матриц были использованы композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД - 20, различных

отвердителей и модификаторов. Кроме того, использованы термопласты, имеющие химическое сродство с армирующим материалом.

Эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), получается взаимодействием эпихлоргидрина с бисфенолом А в щелочной среде и имеет структурную формулу:



Основные свойства эпоксидианового олигомера ЭД-20

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Массовая доля эпоксидных групп, %	19,9-22,0
Массовая доля гидроксильных групп, не более %	1,7
Динамическая вязкость (Т= 25 °С), Па·с	18,4
Плотность, г/см ³	1,13
Молекулярная масса Мп	390
Mw/Mn	1,10
Содержание летучих не более, %	1

При разработке эпоксидных связующих использованы следующие модификаторы:

1) Эпоксидированный диэтиленгликоль (ДЭГ-1) (ТУ 2225-527-00203521-98). Связующие, содержащие ДЭГ-1, применяются в качестве пропиточных составов для армированных материалов. Основные свойства эпоксидированного диэтиленгликоля ДЭГ – 1

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Массовая доля эпоксидных групп, %	не менее 25
Динамическая вязкость при Т=25°С, Па·с	не более 0,07

Массовая доля омыляемого хлора, %	не более 1,4
-----------------------------------	--------------

Показатель	Лапролат - 803	Лапролат - 301
Функциональность	3	1
Массовая доля циклокарбонатных групп, %	21,0 – 31,0	28,0 – 34,0
Массовая доля эпоксидных групп, %, не более	2,50	3,00
Вязкость при 20 °С, мПа·с	2100 - 5800	20,0 – 35,0
Массовая доля ионов хлора, %		не более 0,05
Массовая доля летучих веществ, %		не более 1,5

2) Олигоэфирциклокарбонаты марок Лапролат – 301 и Лапролат – 803 (ТУ 2226-034-10488057-2003).

Основные свойства олигоэфирциклокарбонатов

3) Форполимер уретановый марки СКУ – ПФЛ – 100 (ТУ 2294-003-58646534-2015)

Форполимер на основе простого полиэфира и толуилنديизоцианата (ТДИ). Эластомеры отличаются высокой прочностью в сочетании с эластичностью, превосходным сопротивлением истиранию и статическому сжатию, гидролитической стабильностью, морозостойкостью.

Основные свойства СКУ – ПФЛ – 100

Наименование показателя	Норма
-------------------------	-------

Массовая доля NCO групп, %	5,3-6,4
Вязкость при 25 °С, Па.с	7,5-13,0
Условное напряжение при 300%, МПа (кгс/см ²)	18(180)
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²)	38(380)
Относительное удлинение, %	380

4) Пластификатор «ЭДОС» (ТУ 2493 – 003 – 13004749 – 93) - смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров со стабилизатором.

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Внешний вид	Прозрачная не расслаивающаяся маслянистая жидкость от желтого до темно – коричневого цвета.
Плотность при 20°С, г/см ³	1,08 ±0,03
Число омыления, мг КОН/г, не более	15
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,3
Температура вспышки, в открытом тигле, °С, не ниже	130
Температура застывания, °С, не выше	-40
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5

В работе использованы следующие отвердители:

1) Полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413 – 357 – 00203447-99) – смесь соединений, с общей формулой $H_2N(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2NH_2$

Основные свойства отвердителя ПЭПА

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Внешний вид	Жидкость от светло- желтого до темно – бурого цвета без механических включений.

	Допускается зеленоватая окраска продукта.
Массовая доля общего азота, %	30
Наличие хлор - иона	отсутствие
Массовая доля минеральных примесей, не более %	0,2
Массовая доля азота, титруемого кислотой, %, в пределах	19,5 – 23,0
Массовая доля третичных аминогрупп, %, в пределах	5 - 9
Отверждающая способность, ч, не более	1,5
Массовая доля воды, %, не более	2

2) Отвердитель «Арамин» (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) - модифицированный ароматический амин, предназначенный для отверждения эпоксидных смол и составов на их основе при комнатной температуре.

Основные свойства отвердителя Арамин

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Внешний вид	Вязкая смолообразная масса от светло коричневого до темно – коричневого цвета без механических включений.
Растворимость в ацетоне	Полная; допускается слабая муть.
Время желатинизации с эпоксидной смолой при температуре (20)°С, мин., не менее	60

3) Отвердитель марки Vestamin IPD - циклоалифатический диамин, состоящий из смеси двух стереоизомеров 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин.

Основные свойства отвердителя Vestamin IPD

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Внешний вид	Бесцветная жидкость
Содержание воды, масс. %	0,2

Плотность при 20°C, г/см ³	0,920-0,925
Вязкость при 25°C, МПа/с	15±10
Точка плавления, °С	10
Точка воспламенения, °С	117

4) Отвердитель марки ПО – 300 (ТУ 2494-609-11131395-2005) - продукт взаимодействия полимеризованных жирных кислот растительных масел и полиэтиленполиамина.

Основные свойства отвердителя ПО – 300

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
Внешний вид	Однородная вязкая жидкость от желтого до темно – коричневого цвета
Массовая доля свободного амина, в пересчете на триэтилентетрамин, %, не более	4
Аминное число, в пределах • мг НСl /г вещества • мг КОН/г вещества	182-201 280-310
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при 20°C, в пределах	20 – 30

В современном материаловедении большое внимание уделяется разработке композитов, содержащих нанонаполнители (ННП), которые вводятся в структуру КМ как через полимерные матрицы, так и через обработку армирующих материалов.

В качестве ННП использовали нанодобавки углеродного и силикатного типа:

- ✓ ННП углеродного типа:
 - термического синтеза - фуллерен C_{60} и его смеси $C_{60/70/84}$;
 - детонационного синтеза - ультрадисперсный алмаз УДАГ – С;
 - 1% - ные суспензии металлуглеродных наноструктур.

Основные свойства УДАГ - С

Свойства	Значение	Метод измерения
----------	----------	-----------------

Внешний вид	Порошок черного цвета	
Размер первичных частиц, нм	4 - 20	Рентгенофазовый анализ
Плотность, г/см ³	2,7±0,1	Пикнометрия
Удельная поверхность, м ² /г	440±30	Метод БЭТ

– 1% - ные суспензии металлуглеродных наноструктур (ТУ 2494-001-0752163-2010) - тонкодисперсные суспензии на основе металлсодержащих наноструктур в углеродных и/или полимерных оболочках (средах), получаемые химическим способом.

Медь и никель содержащие суспензии, в виде наночастиц 3d – металла, применяются в производстве композитов, компаундов, клеев и пенобетонов для повышения прочностных характеристик.

– диоксид кремния марки Таркосил – 150 (ТУ 1790 – 001 – 69820403-2011).

Наноразмерный порошок диоксид кремния (SiO₂) марки Таркосил – 150 производят способом испарения исходного материала на ускорителе электронов с последующим охлаждением высокотемпературного пара и конденсацией высокодисперсного порошка.

Основные свойства Таркосил - 150

Свойства	Значение
Внешний вид	Рыхлый порошок голубовато – белого цвета
Удельная поверхность, м ² /г	140
Средний размер первичных частиц, нм	20
Насыпная плотность, г/литр	70

3.2. Методы исследования

3.2.1. Для изучения физико - химических свойств поверхности тканей из СВМПЭ - волокна использовали *гониометрический метод определения краевых углов смачивания* полярной и неполярной

жидкостями до и после активации различными способами с последующим расчетом поверхностной энергии по методу Дюпре - Юнга.

Угол смачивания θ (или краевой угол смачивания)- это угол, образованный касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трех фаз. Измеряется методом лежащей капли. Угол может быть острым и тупым.



Каплю воды объемом $\sim 0,03$ мл наносили на поверхность ткани с помощью микрошприца. Для измерения θ использовали горизонтальный микроскоп с гониометрическим окуляром. Окуляр направляли и фокусировали, проводя измерение длины основания капли ($2r$) и ее высоты (h). По их отношению согласно специальной таблице определяли величину θ .

Поверхностную энергию (γ) СВМПЭ – ткани до и после активации рассчитывали путем решения ниже представленной системы уравнений Дюпре – Юнга [22].

В расчетах использовали замеренные гониометрическим способом углы смачивания образцов тканей (θ) двумя тестовыми жидкостями, для которых известны значения полной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих.

Тестовыми жидкостями являлись дистиллированная вода и глицерин.

Поверхностная энергия (γ_L), дисперсионная (γ_L^d) и полярная (γ_L^p) ее составляющие для тестовых жидкостей.

Жидкость	γ_L , мДж/м ²	γ_L^d , мДж/м ²	γ_L^P , мДж/м ²
Вода (1)	72,8	21,8	51,0
Глицерин (2)	63,4	37,0	26,4

Расчеты по системе уравнений Дюпре – Юнга: (I)

$$(1+\cos\theta_{L1})\gamma_{L1} = 2(\gamma_{L1}^d \times \gamma_v^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^P \times \gamma_v^P)^{1/2}$$

$$(1+\cos\theta_{L2})\gamma_{L2} = 2(\gamma_{L2}^d \times \gamma_v^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^P \times \gamma_v^P)^{1/2}$$

$$\gamma_v = \gamma_v^d + \gamma_v^P,$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы смачивания образцов СВМПЭ – ткани тестовыми жидкостями;

γ_{L1}^d , γ_{L1}^P , γ_{L2}^d , γ_{L2}^P – дисперсионные и полярные составляющие поверхностной энергии тестовых жидкостей;

γ_v^d , γ_v^P – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии волокна (ткани).

Для оценки контактных свойств ткани СВМПЭ до и после активации в производственных условиях также использовали экспресс – методику качественного определения изменения гидрофобности образцов ткани из СВМПЭ по времени растекаемости водяной капли, разработанную в АО «НПО Стеклопластик». Методика заключается в том, что капля дистиллированной воды объемом 0,3 мл (специальной ложечкой) наносится на поверхность экспериментальных образцов исходной и обработанной СВМПЭ ткани и засекается время изменения формы капли воды на обоих образцах ткани.

На основании большого количества статистических данных нами установлена корреляция между временем растекаемости капли воды объемом 0,3 мл, помещенной на поверхность тканей, и величиной их поверхностной энергии.

Снижение в 6 – 10 раз времени растекаемости капли воды или ее проникновения вглубь тканей после активации по сравнению с временем на

исходных тканях соответствует повышению величины поверхностной энергии обработанной ткани на 25 – 40%.

Достаточная пропитываемость СВМПЭ – тканей достигается при условии, когда капля воды меняет свою форму за время, не превышающее 10 минут.

3.2.2. Состояние поверхности тканей из СВМПЭ волокна до и после их активации, а также структуру эпоксидных связующих до и после наномодификации исследовали методами ИК - спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии.

- ✓ Исследования ИК - спектроскопии были проведены с помощью прибора Фурье - ИК спектрометра «Bruker Equinox SOS» с приставкой MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR с кристаллом ZnSe в области $400 - 4000\text{см}^{-1}$ с 500 – кратным накоплением при шаге сканирования 2 см^{-1} .

Данным методом исследовали химическую структуру поверхности исходных и обработанных образцов тканей СВМПЭ.

Принцип действия ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием основан на регистрации изменения интенсивности излучения в зависимости от разности хода в двухлучевом интерферометре и последующем восстановлении спектра путем преобразования Фурье зарегистрированной интерферограммы.

- ✓ Электронные исследования проводились с помощью электронного микроскопа Jeol JSM - 5110 с увеличением 2500.

Электронно-микроскопический метод исследования получил широкое распространение в различных областях науки и техники. Электронный микроскоп благодаря высокой разрешающей способности (более чем на два порядка выше по сравнению со световым микроскопом) позволяет наблюдать тонкие особенности и детали структуры микрообъектов на атомно-молекулярном уровне. Эти приборы по своему назначению разделяются на

просвечивающие (ПЭМ) и растровые (РЭМ) электронные микроскопы. Первые позволяют изучать образцы в проходящих, а вторые – во вторичных или рассеянных объектом электронах.

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

Изучение изменения вязкости в процессе отверждения (до точки гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус–плоскость.

Каплю связующего помещали на эту плоскость и проводили измерения параметра a через определенное время при различных температурах.

Значение вязкости (мПа·с) рассчитывалась по формуле:

$$\eta = \tau / D,$$

где D – скорость сдвига (с^{-1}) клинообразной щели;

τ – напряжение сдвига (10^{-1} Па), равное $a \cdot c$;

c – постоянная конуса (10^{-1} Па / по диапазонам, составляющая 16,9 – для 1

-го диапазона и 171,4 – для 2-го диапазона);

a – отсчитываемое деление шкалы на приборе.

Отверждение связующих контролировали калориметрически с помощью калориметра Кальве – ЭК – 5 конструкции ИПХФ РАН.

Калориметрия - совокупность методов измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощаемой при протекании различных физических или химических процессов. Методы калориметрии применяют при определении теплоемкости, тепловых эффектов химических реакций, растворении, смачивании, адсорбции, радиоактивного распада и др.

В процессе отверждения с помощью калориметра Кальве ЭК - 5 определяли разность тепловых потоков между тиглями с испытуемым образцом и образцом – эталоном по непрерывно регистрируемой кривой «тепловой поток – температура».

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимость теплового потока или удельной теплоемкости от температуры (в изотермических опытах – от времени).

Измеряемыми величинами являются абсолютная температура образца и разница температур ΔT , возникающая между образцом и эталоном, которая пропорциональна разности теплового потока между ними. Величина ΔT пропорциональна изменению энтальпии H (теплосодержание), теплоемкости C и общему термическому сопротивлению теплового потока R . Результаты таких исследований имеют вид экзотермических или эндотермических пиков на кривых ДСК.

Метод ДСК позволяет с высокой степенью точности получить значения температур всех фазовых переходов (превращений). Особенностью процессов отверждения термореактивных полимерных связующих является последовательный переход из одного агрегатного состояния в другое, т.е. из жидкого в гелеобразное и твердое, и каждая смена агрегатного состояния характеризуется своим фазовым переходом. Знание температур фазовых переходов позволяет разработать оптимальные режимы отверждения. Знание кинетики изменения температур фазовых переходов позволяет определить степень полимеризации связующего, и, следовательно, степень завершенности процесса отверждения в целом.

Исследования процесса отверждения изготовленных образцов связующих проводили на приборе фирмы NETZSCHDSK 204 F – 1.

3.2.4. Степень отверждения связующих изучали также методом экстракции в ацетоне на аппарате Сокслет.

Для взятия навески готовили патрон из фильтровальной бумаги, в который помещали измельченную композицию, взвешивали на аналитических весах с точностью 10^{-4} г. В патрон помещали навеску в количестве 2,0-2,5г и взвешивали с точностью 10^{-4} г, затем испытуемое связующее помещали в пустой аппарат непрерывного действия.

После экстрагирования патроны с навесками вынимали из аппарата, высушивали до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах с точностью 10^{-4} г.

Количество растворенного связующего рассчитывали в % к весу образца по формуле 2.

$$X = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad , \quad (2)$$

где A – навеска материала до экстракции, (г);

B – навеска материала после экстракции, (г);

Количество гель-фракции (Y) рассчитывали в % по формуле (3):

$$Y = 100\% - X \quad (3)$$

Известно, что важнейшими технологическими характеристиками связующего, предназначенного для использования в производстве волокнистых композиционных материалов, являются начальная условная вязкость, время гелеобразования и жизнеспособность.

3.2.5. Вязкость μ , с, разработанных связующих измеряли по вискозиметру ВЗ-1. Критерием оценки μ служило время истечения определенного объема (50 мл) связующего через сопло диаметром 5,4 мм при определенной температуре. Заданная температура поддерживается с помощью обогреваемой ванны с водой. При достижении заданной температуры открывается сопло вискозиметра, и засекается время истечения указанного объема связующего в подставленную тару.

За величину вязкости принимали среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени истечения по формуле:

$$\mu = \tau \cdot k,$$

где τ – среднее арифметическое значение времени истечения связующего, k – поправочный коэффициент вискозиметра, равный 0,97.

3.2.6. Время гелеобразования разработанных связующих определяли с помощью полимеризационной плитки (плитка Махаринского). Она представляет собой круглую металлическую плиту, с несколькими углублениями диаметром ~ 20 мм и глубиной 5 – 7 мм для образцов связующих, и отверстие от боковой грани до центра – для термометра.

Связующее в углублениях непрерывно перемешивали стеклянной палочкой при заданных температурах. По мере его загустевания, периодически вытягивали нити на высоту не более 2 см. В момент обрыва нитей засекали время, которое и принимали за время гелеобразования.

За величину времени гелеобразования принимается среднее значение из трех измерений.

Под термином «жизнеспособность» эпоксидного связующего в требуемых температурных условиях понимается время сохранения физического состояния приготовленной полимерной композиции, в течение которого она технологична для переработки в композиционный материал.

3.2.7. Электрофизические свойства разработанных композитов оценивали по их относительной диэлектрической проницаемости [137] и по влиянию антенных обтекателей, изготовленных из них, на характеристики излучения антенн (коэффициент усиления, степень искажения диаграмм направленности). Показатель относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) является одним из основных электрических показателей, по которому оценивается возможность использования новых материалов в изделиях радиотехнического назначения, в частности, в качестве радиопрозрачных укрытий (РПУ) или радиопрозрачных обтекателей (РПО)

для антенн различных диапазонов радиочастот.

Измерения электрических характеристик разработанных композитов и изготовленных из них обтекателей проведены на стандартизованном оборудовании в условиях АО «НИИ Вектор» (Концерн «Вега»).

Вещественная составляющая диэлектрической проницаемости изготовленных образцов определяли методом свободного пространства на измерительном стенде, представляющем собой две жестко закрепленные рупорные антенны, диапазона 1 – 40 ГГц, раскрыты которых ориентированы навстречу друг другу. Расстояние между раскрытиями равнялось толщине образцов, параметры которых измерялись (2-8) мм.

Схема измерений приведена на рисунке 3.2.7.1

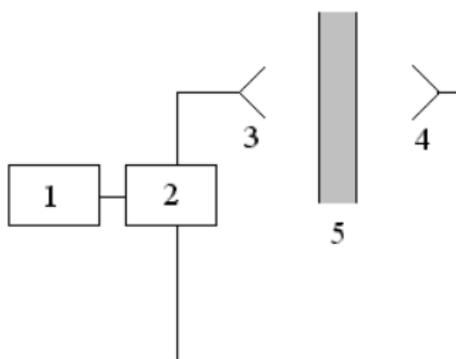


Рис. 3.2.7.1. Схема измерения ϵ методом свободного пространства:

- 1 – ПК; 2 – 4-х канальный векторный анализатор цепей ZVA-40;
- 3,4 – рупорные антенны 18-40 ГГц; 5 – исследуемый плоский образец

Путем изменения ширины временного окна выделяется только прямой прошедший сигнал. Затем производится переход в частотное окно и измеряется средняя фаза в диапазоне частот, полученная путем преобразования Фурье выделенного временным окном сигнала.

В отсутствие испытуемого материала производится калибровка прибора. Затем посередине между рупорами размещается исследуемый материал и измеряется фаза коэффициента передачи фазы. Величина

показателя ε вычисляется по разности фаз колебаний, распространяющихся в свободном пространстве и диэлектрике по формуле:

$$\varepsilon := \left(1 + \frac{\phi \cdot \lambda}{360 \cdot \Delta} \right)^2,$$

где ϕ - измеряемая разность фаз (в градусах), λ - длина волны в воздухе, Δ - толщина образца.

Погрешность такого метода измерения относительной диэлектрической проницаемости оценена путем измерения материалов с известным значением ε и составляет менее 5%.

К РПУ и РПО предъявляется комплекс противоречивых требований. В первую очередь, они должны обладать заданными диэлектрическими характеристиками, от которых зависит дальность действия, точность и надежность работы радиолокационного оборудования и средств связи. Одновременно они должны быть по возможности более легкими и надежно защищать находящееся под ними радиотехническое оборудование от внешних как климатических (солнечное излучение, перепад температур, осадки, обледенение и др. по ГОСТ РВ 20.39.304-98), так и силовых статических и динамических воздействий на протяжении всего срока эксплуатации.

В этой связи экспериментальные обтекатели, изготовленные из СВМПЭ – композита, были подвергнуты климатическим воздействиям, наиболее типичным для изделий радиотехнического назначения и в соответствии с указанным ГОСТом. Климатические воздействия были проведены в специализированных центрах (ИЦ ФГУП «ВНИИФТРИ», п/о Менделеево, МО и АО «НИИ Вектор», г. Санкт – Петербург).

Измерение характеристик излучения антенн с обтекателями и без них проводились на стенде для измерения параметров антенн АКЯЦ.411728.014 РЭ, при этом исследованию подвергались как исходные обтекатели, так и

после климатических воздействий. Схема стенда приведена на рисунке 3.2.7.2.

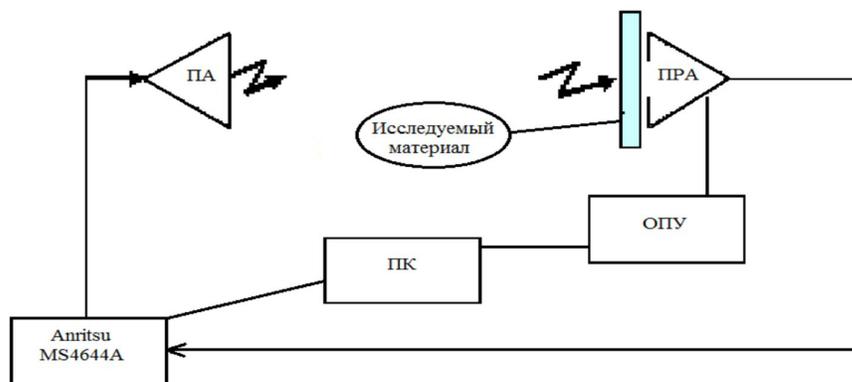


Рис. 3.2.7.2. Схема стенда для измерения параметров антенн:

1 – передающая антенна (ПА), 2 – приёмная антенна с обтекателем (ПРА), 3 – опорно-поворотное устройство (ОПУ), 4 – персональный компьютер (ПК), 5 – двухканальный векторный анализатор цепей Anritsu MS4644A

В качестве передающей антенны-имитатора использовалась измерительная антенна Пб-23. Все исследуемые приёмные антенны размещены на одной металлической панели, установленной на опорно-поворотном устройстве; в качестве устройства измерения использован векторный анализатор цепей Anritsu MS4644A. Управление ОПУ и векторным анализатором цепей производится с персонального компьютера. Для оценки затухания, вносимого пластиной из диэлектрика, измеряются коэффициенты передачи в системе (ПА) – (ПРА) в присутствии диэлектрика и без него в соответствующем диапазоне частот при ориентации обеих антенн вдоль нормали к раскрывам.

Для оценки влияния обтекателей из разных материалов на диаграммы направленности (ДН) антенн измерялась зависимость коэффициента передачи от азимутального угла антенн без обтекателя и с обтекателями.

Частотная зависимость коэффициента передачи от азимутального угла измеряется с шагом по частоте не более 10 МГц, и все данные сохраняются в памяти ПК, что позволяет произвести подробный анализ ДН в любое время.

Для изучения влияния диэлектриков на характеристики излучения антенн были проведены последовательные измерения диаграмм направленности антенн без обтекателей и с обтекателями, изготовленными из СВМПЭ - композитов, размещенных вплотную к приёмной антенне.

Требования к обтекателям определяются на основе специфики использования антенн, для рассмотренных в данном разделе антенн важно сохранение формы ДН в секторе углов $\pm (40^\circ - 45^\circ)$.

3.2.8. Физико - механические свойства связующих и СВМПЭ - композитов определяли стандартными методами:

1. метод определения прочности при растяжении, ГОСТ 11262 – 80;
2. метод определения прочности при сдвиге, РД 50 – 675 – 88;
3. метод определения прочности при изгибе, ГОСТ 4648 – 71;
4. метод определения прочности при сжатии, ГОСТ 8462 – 85;
5. метод определения ударной вязкости по Шарпи, ГОСТ 4647 – 80;
6. метод определения трещиностойкости, ASTM D 5045;
7. метод определения водопоглощения, ГОСТ 4650 – 2014.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Изучение влияния высокотехнологичных способов активации поверхности тканей из СВМПЭ - волокна на ее физико - химические свойства и физико - механические показатели разработанных композитов

Основную силовую нагрузку в процессе длительной эксплуатации конструкционных полимерных композитов, как указано в литературном обзоре, несет высокопрочный волокнистый армирующий наполнитель (ВАН), а полимерная матрица (ПМ) обеспечивает распределение и передачу напряжений от волокна к волокну, а также сохранение формы конструкций. Эту функцию ПМ может успешно выполнять лишь при условии крепкого сцепления (высокой адгезии) ее с ВАН на протяжении всей высокоразвитой границы раздела «волокно – ПМ».

В соответствии с теорией монолитности наибольший вклад в создание длительно устойчивых к различным деформациям КМ вносит адгезия, и этот вклад в 1,5 раза выше вклада когезионной прочности ПМ [2]. Этим объясняется большое внимание, которое исследователи – материаловеды всего мира уделяют процессам, протекающим на границе раздела фаз «ПМ – волокно» в процессе формования ПКМ.

В случае ВАН на основе СВМПЭ основным сдерживающим фактором в создании и производстве конструкционных композитов является их низкая адгезия практически ко всем, особенно термореактивным полимерным матрицам, обусловленная особенностями химического строения и структуры волокон из СВМПЭ.

Отличительной особенностью волокон на основе СВМПЭ является их низкая поверхностная энергия (30 ± 3 мДж/м²). В то же время, молекулы СВМПЭ имеют полностью насыщенные химические связи. Поэтому это является главной причиной слабого межфазного взаимодействия (МФВ) на границе «ПМ – волокно».

СВМПЭ – волокна в исходном состоянии практически не вступают в физико – химическое взаимодействие с ПМ и при нагружении легко

отделяются от нее, что приводит к быстрому разрушению соответствующих композитов.

В этой связи в настоящей работе особое внимание уделено поиску путей усиления МФВ как одному из главных условий получения легких композитов с широким спектром свойств, крайне востребованных в ведущих отраслях современной техники.

Межфазное взаимодействие на границе раздела между волокном и ПМ происходит в основном при физическом контакте между ними, который достигается за счет смачивания армирующего материала (АМ) полимерной матрицей, причем хорошее смачивание может быть только при соблюдении условия: поверхностная энергия АМ должна быть выше поверхностной энергии ПМ.

В случае АМ на основе СВМПЭ волокон его поверхностная энергия (30 ± 3 мДж/м²) ниже таковой для наиболее распространенных терморезистивных матриц (40 - 50 мДж/м²), что приводит к плохому смачиванию, слабому МФВ на границе раздела АМ-ПМ и быстрому разрушению образцов КМ, как правило, по границе раздела.

Вопросы влияния смачивания на прочностные свойства композитов подробно рассмотрены в литературном обзоре, откуда следует, что смачивание – это явление, возникающее при контакте твердого тела и жидкости в результате молекулярного взаимодействия между ними.

По существу, смачивание является начальным этапом процесса формирования поверхности раздела КМ, определяющим возникновение прочного химического взаимодействия на межфазной границе. Количественно смачивающая способность характеризуется величиной краевого угла смачивания (θ). Как известно, краевой угол смачивания - это угол, образованный по касательным плоскостям к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость; вершина угла лежит на линии раздела трех фаз.

Весьма распространенным методом оценки краевых углов смачивания является метод «малой» капли, параметры которой измеряют с помощью катетометров или гониометрическим методом. Малые размеры капли (0,3 мл) приводят к быстрому установлению равновесия, а также позволяют пренебречь гравитационными силами. Рабочими жидкостями служат полярная и неполярная жидкости, в частности, вода и глицерин.

В настоящей работе каплю воды объемом ~ 0,3 мл наносили на поверхность ткани с помощью микрошприца. Для измерения θ использовали горизонтальный микроскоп с гониометрическим окуляром. Окуляр направляли и фокусировали, проводя измерение длины основания капли ($2r$) и ее высоты (h). По их отношению согласно специальной таблице определяли величину θ . Поверхностную энергию (γ) СВМПЭ – ткани до и после активации рассчитывали путем решения ниже представленной системы уравнений Дюпре – Юнга [25]. В расчетах использовали замеренные гониометрическим способом углы смачивания образцов тканей (θ) двумя тестовыми жидкостями, для которых известны значения полной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих.

В качестве тестовых жидкостей использовали дистиллированную воду и глицерин.

Поверхностная энергия (γ_L), дисперсионная (γ_L^d) и полярная (γ_L^P) ее составляющие для тестовых жидкостей приведены в таблице.

<i>Жидкость</i>	$\gamma_L, \text{мДж/м}^2$	$\gamma_L^d, \text{мДж/м}^2$	$\gamma_L^P, \text{мДж/м}^2$
Вода (1)	72,8	21,8	51,0
Глицерин (2)	63,4	37,0	26,4

Расчеты по системе уравнений Дюпре – Юнга: (I)

$$(1 + \cos\theta_{L1})\gamma_{L1} = 2(\gamma_{L1}^d \times \gamma_v^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^P \times \gamma_v^P)^{1/2}$$

$$(1 + \cos\theta_{L2})\gamma_{L2} = 2(\gamma_{L2}^d \times \gamma_v^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^P \times \gamma_v^P)^{1/2}$$

$$\gamma_v = \gamma_v^d + \gamma_v^P,$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы смачивания образцов СВМПЭ – ткани тестовыми жидкостями;

$\gamma_{L1}^d, \gamma_{L1}^P, \gamma_{L2}^d, \gamma_{L2}^P$ – дисперсионные и полярные составляющие поверхностной энергии тестовых жидкостей;

γ_v^d, γ_v^P – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии волокна (ткани).

Однако, указанный метод определения контактных свойств материалов трудоемок и требует специальных условий для использования и, следовательно, мало пригоден в условиях полупромышленного производства.

В этой связи, предварительную сравнительную оценку изменений контактных свойств поверхности тканых полотен осуществляли в соответствии с экспресс-методикой определения изменений гидрофобности образцов ткани из СВМПЭ-волокна по времени растекаемости водяной капли определенного размера по поверхности ткани.

Методика разработана в рамках настоящей работы в АО «НПО Стеклопластик» от 20.04.2012.

Среди известных методов активации ПЭ – волокон в работе применены высокотехнологичные способы воздействия низкотемпературной плазмы высокочастотного (ВЧ), низкочастотного (НЧ) и барьерного разрядов, обработка малыми дозами радиации, а также широкий спектр химических реагентов, включая растворы и суспензии наноматериалов различной химической природы.

При выборе метода или химических реагентов для активации поверхности тканей из СВМПЭ волокон обращалось внимание не только на их потенциальную способность к активации, но и на наличие максимально более простого аппаратного оформления, обеспечивающего высокую технологичность и безопасность выбранного процесса, что определяет в итоге конкурентоспособность конечной продукции при ее промышленной реализации.

Наиболее современным методом активации поверхности материалов различной химической природы (полимерные пленки, ткани, волокна) является экологически чистое воздействие низкотемпературной плазмы.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является тот факт, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой. Основная масса материала не изменяется, сохраняя прежние физико – механические и электрофизические свойства.

4.1.1 Отработка режимов активации поверхности тканей из СВМПЭ-волокна в условиях лабораторных установок

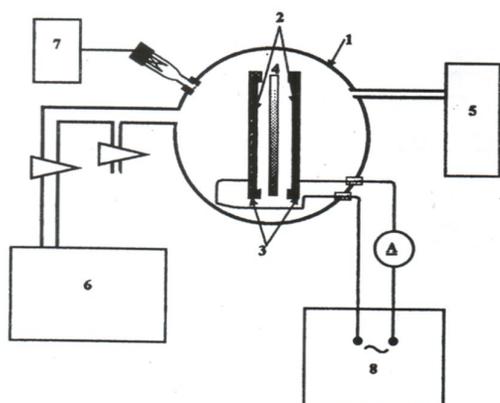
Образцы ткани из волокон марки П – 1 ($\sigma = 280$ МПа) и П – 2 ($\sigma = 410$ МПа) были подвергнуты обработке на следующих лабораторных установках по нижеописанным режимам:

1. на лабораторной низкочастотной (НЧ) плазменной установке УВ – 108;
2. на лабораторной высокочастотной (ВЧ) плазменной установке;
3. на лабораторной установке барьерного разряда (БР);
4. на установке «Гамматок – 100» γ – лучом проводилась радиационная обработка.

Что касается активации поверхности армирующих материалов химическими реагентами, то в настоящей работе использован достаточно широкий спектр химических реагентов, перечень которых приведен в таблице 4.1.1.5.

4.1.1.1. *Обработка – активация ткани на низкочастотной (НЧ) плазменной установке*

На рис. 4.1.1.1 представлена схема лабораторной плазмохимической установки для обработки волокнистого наполнителя из СВМПЭ в НЧ - тлеющем разряде переменного тока частотой 50 Гц.



- 1 – вакуумная реакционная камера;
- 2 – металлические электроды с диэлектрической изоляцией;
- 3 – система перемотки;
- 4 – модифицируемый образец;
- 5 – система напуска рабочего газа;
- 6 – система вакуумирования

(магистраль, клапаны, вакуумный насос);

7 – система измерения вакуума

(лампа ПМТ – 2, вакуумметр ВТ-2А);

8 – блок питания разряда.

Рис. 4.1.1.1. Схема плазмохимической установки для обработки СВМПЭ тканей в НЧ – тлеющем разряде (50Гц)

С целью определения оптимального режима активации в НЧ – тлеющем разряде обработку экспериментальных образцов СВМПЭ – ткани размером 25×20 см проводили при разных режимах следующим образом: в вакуумную реакционную камеру (1) между металлическими электродами (2) с диэлектрической изоляцией с помощью системы перемотки (3) помещали образец ткани из СВМПЭ волокна (4) таким образом, чтобы образец при зажигании тлеющего НЧ - разряда находился в области катодного падения. С помощью системы вакуумирования (6) камеру вакуумировали, затем через

систему напуска (5) подавали рабочий газ (воздух) до давления (от 1,5 до 25 Па), которое измеряли с помощью системы измерения вакуума (7). От блока питания разряда (8) на электроды подавали напряжение и зажигали разряд с частотой тока 50 Гц и силой тока 30 - 120 мА. Продолжительность экспозиции в разряде меняли в пределах 20 – 100 сек.

После обработки - модификации образца подачу напряжения прекращали, реакционную камеру соединяли с атмосферой, вынимали обработанный образец ткани и передавали на исследования качества обработки с последующим изготовлением образцов композитов на основе тканей с 2 – 3 лучшими вариантами активации.

Качество обработки образцов СВМПЭ тканей сатинового и саржевого переплетения (повышение их гидрофильности) предварительно определяли визуально в соответствии с экспресс – методикой по времени растекаемости капли дистиллированной воды определенного объема по поверхности ткани.

Капли воды объемом 0,3 мл на исходных СВМПЭ – тканях сатинового и саржевого переплетения не изменяли своей формы и не растекались в течение 1,5 – 2 часов.

При варьировании значениями давления, силы тока в газовой фазе лабораторной установки и временем экспозиции в вышеуказанных пределах удалось добиться снижения времени растекаемости капли на поверхности активированных образцов тканей до 1 – 3 мин при режимах активации, представленных в таблице 4.1.1.1.

Кроме того, в таблице 4.1.1.1 представлены значения краевых углов смачивания, измеренных на этих же образцах тканей гониометрическим методом, и значения их полной поверхностной энергии, рассчитанной по системе уравнений Дюпре - Юнга.

Таблица 4.1.1.1. Характеристика контактных свойств поверхности СВМПЭ – тканей, активированных в условиях лабораторной НЧ – плазменной установки по представленным в таблице режимам в сравнении с таковыми для исходных тканей

Наименование и параметры процесса активации				Исходные ткани	
				Сатин 5/12	Саржа 6/6
Давление рабочего газа, Па	13	8	15		
Частота тока, Гц	50	50	50		
Сила тока, мА	75	100	50		
Время экспозиции, сек	60	75	65		
Время растекаемости капли, мин	1,5	2,5	3,0	> 120	> 100
Краевой угол смачивания, °	55	57	58,5	109	105
Полная поверхностная энергия, мДж/м ²	53	51,5	50,5	25	26

Для оценки эффективности НЧ – плазменной обработки в композитах на основе СВМПЭ – тканей, активированных по режимам, указанным в таблице 4.1.1.1 и эпоксиуретанового состава связующего были изготовлены экспериментальные образцы СВМПЭ – композитов, физико – механические свойства которых представлены в сводной таблице 4.1.1.6.

Уместно отметить, что в процессе отработки режимов активации СВМПЭ – тканей из волокон П – 1 и П - 2 различными методами, включая НЧ-плазменную обработку, а также технологий изготовления соответствующих композитов в целом было изготовлено и испытано несколько сотен экспериментальных образцов композитов. При этом поверхности исходных тканей, использованных для изготовления этих

композитов, обладали изначально разными контактными свойствами, а именно краевые углы смачивания тканей разной структуры находились в пределах $95^\circ - 112^\circ$ - в зависимости от содержания остатков растворителя, в котором присутствует большой процент парафиновой фракции [12].

Отсюда напрашивается вывод, что на эффективность обработки – активации СВМПЭ – тканей большее влияние оказывает не вид переплетения тканей (сатин – саржа – полотно), а остаточное количество растворителя.

4.1.1.2. *Обработка – активация ткани на высокочастотной (ВЧ) плазменной установке:*

Лабораторная ВЧ - плазменная установка была создана на базе промышленной отечественной установки ВЧИ 11- 60/76. Для увеличения экономичности разрабатываемого процесса обработки и снижения энергозатрат на собственно плазменную обработку, установка была модернизирована и состояла из высокочастотного генератора, вакуумной части, системы питания рабочим газом, высоковольтного выпрямителя, высокочастотного плазмотрона, диагностической аппаратуры, аппаратуры контроля за режимом и устройств для размещения и крепления обрабатываемого материала (рис.4.1.1.2).

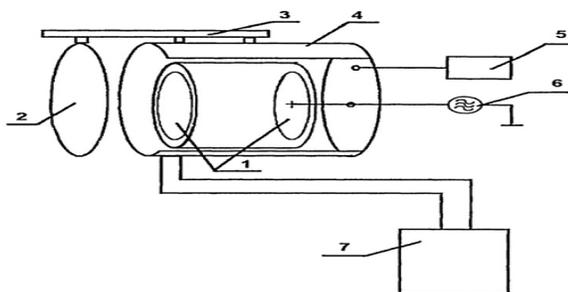


Рис. 4.1.1.1. Схема установки для активации СВМПЭ – ткани неравновесной низкотемпературной плазмой (ВЧ – разряд)

В вакуумную камеру (4) между электродами (1) помещают образец СВМПЭ - ткани. Камеру вакуумируют с помощью системы (7), затем через систему пуска (5) подают рабочий газ до давления 13-133 Па. От блока питания (6) на электроды подают напряжение и зажигают ВЧ-разряд с

частотой тока 13,56 МГц и плотностью ионного тока 0,3-06 А/м². Продолжительность экспозиции в разряде составляет 0,5-3 мин. Мощность 2 – 6 кВт. После обработки образцов подачу напряжения прекращают, реакционную камеру соединяют с атмосферой и вынимают обработанный образец ткани.

Исследование качества обработки тканей с целью выбора оптимального режима активации в условиях ВЧ – плазменной установки проводили аналогично исследованиям на НЧ – плазменной установке.

В качестве оптимального режима активации, с использованием которого были изготовлены СВМПЭ – композиты, был выбран режим:

Давление рабочего газа	26,6 Па
Частота тока	13,56 МГц
Плотность ионного тока	0,5 А/м ²
Продолжительность экспозиции в разряде	3 мин
Мощность	5 кВт

Контактные свойства СВМПЭ – ткани, активированной в условиях ВЧ – плазменной установки по указанному режиму, и физико – механические свойства соответствующих композитов представлены в сводной таблице 4.1.1.6.

4.1.1.3. Обработка – активация ткани на лабораторной установке барьерного разряда

С целью определения оптимального режима активации ткани из СВМПЭ - волокна были проведены исследования на лабораторной установке барьерного разряда (БР), позволяющей проводить перемотку ткани в виде ленты шириной 200 мм со скоростью от 0,2 м/мин до 2 м/мин и обработку при мощности разряда 200 – 300 Вт.

Качество обработки образцов тканей определяли аналогично описанным ранее методом.

В таблице 4.1.1.3 представлены условия обработки и полученные значения краевых углов смачивания θ . Угол смачивания исходной ткани (сатин, $\rho=135\text{г/м}^2$) по воде составляет $102\pm 3^\circ$ и по глицерину $87\pm 3^\circ$.

Таблица 4.1.1.3. Краевые углы смачивания обработанных образцов после активации ткани

№	Режим обработки		Угол смачивания, θ , град.	
	Мощность разряда, Вт	Скорость перемотки, м/мин	по воде	по глицерину
1	200	1	90 ± 3	85 ± 3
2	200	0,5	86 ± 3	79 ± 3
3	300	0,5	85 ± 3	80 ± 3
4	300	0,2	64 ± 3	60 ± 3
5	200	0,2	65 ± 3	62 ± 3

В результате этих исследований выбран оптимальный режим обработками:

- Обработка двусторонняя
- Мощность разряда - 300 Вт
- Скорость перемотки ткани - 0,2 м/мин

Угол смачивания θ составляет по воде - 64° , по глицерину - 60° .

Физико – механические свойства СВМПЭ – композитов, изготовленных с использованием тканей, обработанных по указанному режиму, представлены в сводной таблице 4.1.1.6.

4.1.1.4. Радиационная обработка ткани γ – лучом на установке «Гамматок – 100»

Радиационную обработку СВМПЭ - ткани проводили γ – лучом на установке «Гамматок – 100» с кобальтовым источником электронов ^{60}Co при мощности дозы облучения $0,55 \times 10^3$ кгр/сек.

С целью определения безопасной для структуры СВМПЭ – ткани дозы радиации на этой же установке предварительно провели обработку комплексных СВМПЭ – нитей из волокна П – 1 и П – 2 несколькими дозами радиации в пределах 0,2 – 10 мегарад и определили значения прочности нитей до и после обработки.

Разрывное усилие измеряли на разрывной машине ЦВИК со скоростью движения захватов 3 мм/мин. Разрывное усилие (Р, кг) для исходной нити из волокна П-1 составляет 21,7 кг; для нити П-2 – 24,85кг.

На рисунке 4.1.1.4 представлена зависимость разрывного усилия комплексных СВМПЭ – нитей от дозы радиации.

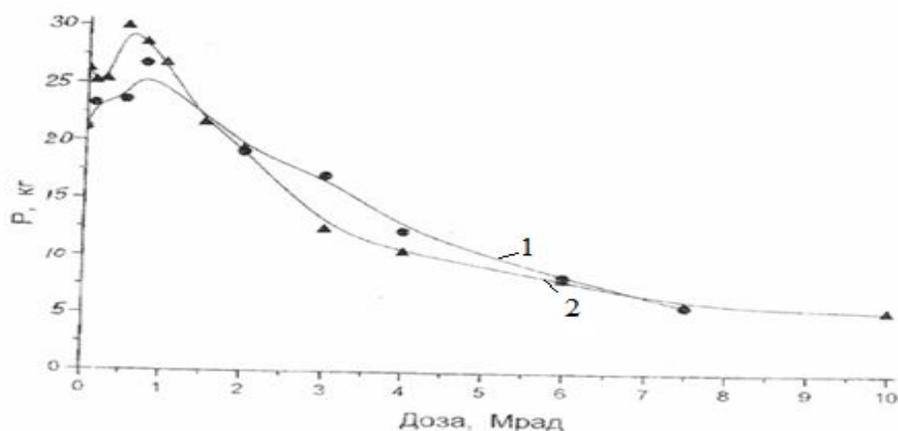


Рис. 4.1.1.4. Зависимость разрывного усилия нитей из СВМПЭ волокна П-1(1) и П - 2 (2) (Р, кг) от дозы радиации

Как видно из данных рисунка 4.1.1.4, облучение дозой более 2 мегарад резко снижает прочностные показатели СВМПЭ – нитей, поэтому образцы тканей обрабатывали дозами радиации в пределах 0,2 – 2 мегарад.

Исследования контактных свойств обработанных образцов тканей вышеописанными методами показали, что краевые углы смачивания по воде при дозах 0,2; 1,5 и 2 мегарад составляли соответственно $89\pm 1,5$; $84\pm 1,5$ и $70\pm 1,5$. Для исходных тканей θ составлял $108,5\pm 2$.

Физико - механические показатели экспериментальных образцов СВМЭ – композитов, изготовленных на основе тканей, обработанных дозой радиации 2 мегарад составляли: $\sigma_{и} = 248$ и $\tau_{сдв} = 25$. Однако, для композитов, изготовленных на основе этих же тканей со сроком хранения 20 суток, указанные показатели снизились почти вдвое, при этом краевой угол смачивания практически не изменился ($\theta = 71,5\pm 1,5$). Видимо, падение прочности связано с медленным разрушением структуры ткани.

Дозы радиации, не разрушающие структуры ткани во времени (0,2 – 1,5 мегарад), не приводят к существенному повышению контактных свойств поверхности СВМПЭ – ткани (таблица 4.1.1.6).

4.1.1.5. *Изучение активации поверхности СВМПЭ-ткани химическими реагентами*

В настоящей работе для активации поверхности СВМПЭ – ткани использован достаточно широкий спектр химических реагентов, наиболее интересные из которых представлены в таблице 4.1.1.5. В таблице представлены также виды растворителей для реагентов, оптимальные концентрации растворов и краевые углы смачивания (θ) по воде пропитанных и высушенных СВМПЭ – тканей.

Таблица 4.1.1.5. Влияние обработки СВМПЭ – ткани различными химическими реагентами на краевые углы смачивания

№	Наименование химических реагентов	Вид растворителя	Концентрация раствора, %	θ ткани
1	Наноматериал углеродного типа марки «УДАГ» - порошок	Толуол	1,0	$71\pm 1,5$

	ультрадисперсного алмаза			
2	Наноматериал углеродного типа «Фуллерен» C ₆₀	толуол	1	70,5±1,5
3	1 -% суспензия Ni /ПЭПА Cu/ПЭПА	Ацетон	2,0 3,0	71±1,0 74±1,0
4	«ВОЛАН» - метакрилатхромхлорид	Дистиллирова нная вода	1,5	82±1,5
5	Поливиниловый спирт (ПВС) - порошок	Дистиллирова нная вода	1,0	89±1,5
6	Предполимер уретановый марки «1031»	Ацетон	2,0	86±1,5
7	Адгезионная добавка марки tego - 270	Ацетон	1,0	88±1,5

Выбор оптимальной концентрации пропиточных растворов реагентов проводили, используя вышеописанную экспресс – методику по времени растекаемости капли воды объемом 0,3 мл по поверхности пропитанных образцов СВМПЭ – ткани.

Все пропиточные растворы указанных концентраций обеспечивали растекание капли воды по поверхности или ее проникновение через ткань в течение допустимых методикой 10 минут.

Как видно из данных таблицы 4.1.1.5, хорошее и практически одинаковое повышение гидрофильности обеспечивают указанные растворы порошков или суспензий наноматериалов углеродного и металлуглеродного типов (поз. 1 – 3), а адгезионные добавки (поз. 4 – 7) значительно уступают

составам с наноматериалами в вопросе повышения гидрофильности СВМПЭ – тканей.

С учетом критериев цена – качество, а также экологического показателя процессов обработки – активации тканей для дальнейших исследований выбраны разбавленные ацетоновые растворы 1% суспензий металлуглеродных наноструктур, а, именно, Ni/ПЭПА и Cu/ПЭПА.

Результаты исследований как контактных свойств тканей, так и физико – механических свойств композитов, изготовленных на основе нескольких партий СВМПЭ – тканей из волокна П-1 и П-2, активированных ацетоновыми растворами указанных суспензий, выявили тенденцию к преимуществу всех показателей на 8 - 10% (что формально находится в пределах погрешности) для суспензии Ni/ПЭПА.

Кроме того, визуально отмечено, что седиментация наночастиц в ацетоновом растворе в случае суспензии Ni/ПЭПА происходит медленнее, чем для суспензий Cu/ПЭПА, что упрощает технологический процесс пропитки – активации больших объемов СВМПЭ – тканей и также свидетельствует в пользу суспензии Ni/ПЭПА.

Объяснение вышеуказанным фактам можно найти в работах исследователей и разработчиков металлуглеродных наноструктур [145,146].

Активность полученных наноструктур они связывают с природой металлов, размерами, формой и концентрацией металлуглеродных наноструктур.

По их данным, наночастицы на основе атомов Ni обладают более высоким магнитным моментом и меньшим в ~2,5 раза размером по сравнению с атомом Cu, что приводит к повышению удельной поверхности наночастиц с Ni и более высокой степени поляризации углеродполимерных сред, следствием чего и является более высокий эффект активации СВМПЭ – тканей при использовании Ni – суспензий.

Для дальнейших исследований для химической обработки ткани использовали ацетоновый раствор 1% - ной суспензии Ni/ПЭПА.

4.1.1.6. *Исследование комплексного вида активации поверхности СВМПЭ-тканей и изучение сохранности эффектов активации в течение длительного срока хранения.*

Учитывая положительные результаты известных исследований по дополнительной активации растворами наноматериалов углеродного типа [39], целесообразно было провести подобные исследования с тканями из СВМПЭ - волокна.

Объектом данных исследований являлись ткани из волокна П-1 и П-2, активированные в плазме барьерного разряда, поскольку, как показали проведенные исследования, эффективность этого вида активации несколько уступает эффективности активации в НЧ – и ВЧ- плазматронах, однако, в экономическом и технологическом отношении имеет значительное преимущество перед ними.

Ленты тканей из СВМПЭ – волокна, обработанные на лабораторной БР – плазменной установке по выбранному режиму (мощность разряда 300Вт; скорость движения ленты 0,2 м/мин; обработка двусторонняя), у которых значение краевого угла смачивания находились в пределах $61 - 67^\circ$ - по воде и $57 - 62^\circ$ - по глицерину, дополнительно пропитали 2% - ацетоновым раствором 1% - ной суспензии Ni/ПЭПА, просушили и снова замерыли показатели θ . Они находились в пределах $54 - 56^\circ$ - по воде и $50 - 53,5^\circ$ - по глицерину, что свидетельствует о повышении контактных свойств поверхностей пропитанных тканей.

Для дальнейшего изучения эффективности активации на основе этих тканей и эпоксиуретанового связующего изготовили экспериментальные образцы СВМПЭ – композитов, физико – механические показатели которых, а также рассчитанные показатели поверхностной энергии тканей представлены в сводной таблице 4.1.1.6.

Для изучения сохранности достигнутых эффектов активации СВМПЭ – тканей были проведены исследования контактных свойств экспериментальных образцов тканей с 6 нижеуказанными видами обработки

в течение длительного (30 суток) срока их хранения на воздухе при комнатной температуре и нормальной влажности.

Контактные свойства тканей оценивали по краевым углам смачивания, которые измеряли гониометрическим методом каждые 5 суток их хранения.

Результаты исследований представлены на рисунке 4.1.1.6.

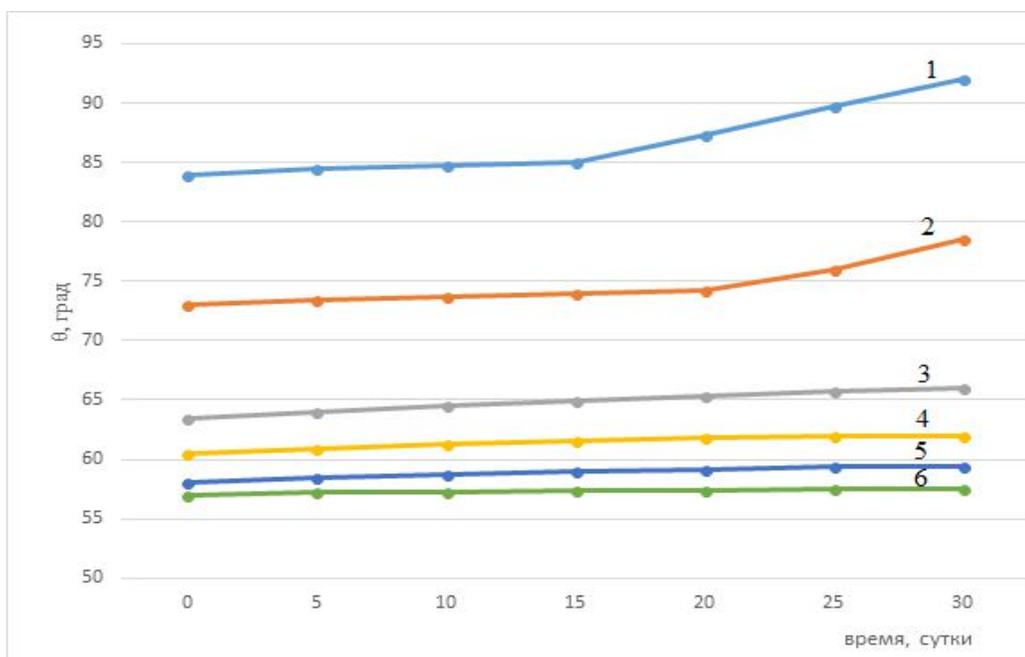


Рис. 4.1.1.6. Зависимость краевого угла смачивания по воде от времени хранения на воздухе образцов СВМПЭ – ткани, обработанных разными методами: 1 – радиационная обработка; 2 – химическая обработка; 3 – БР – плазменная обработка; 4 – ВЧ – плазменная обработка; 5 – НЧ – плазменная обработка; 6 – комплексная обработка

На основании данных, приведенных на рисунке 4.1.1.6, можно заключить, что практически полную сохранность обработки в течение 30 суток обеспечивают НЧ, ВЧ и БР – плазменные и комплексный (БР + ХО) методы активации.

Что касается химической и радиационной обработок, то их эффективность плавно снижается, начиная с 20 суток для ХО и с 15 суток – для радиации.

В связи с вышеизложенным, экспериментальные образцы композитов для сравнения их свойств в зависимости от способов активации соответствующих тканей изготавливали со сроком активации не более 15 суток (для соблюдения равных условий при изготовлении композитов).

Результаты влияния всех способов активации на физико – химические свойства поверхности ткани и физико – механические свойства соответствующих композитов представлены в таблице 4.1.1.6.

Таблица 4.1.1.6. Влияние высокотехнологичных способов активации на физико - химические свойства поверхности тканей из СВМПЭ – волокон марки П – 1 и П – 2 и на физико - механические показатели соответствующих композитов

Виды обработки – активации	Физико – химические свойства поверхности тканей			Прочности при изгибе ($\sigma_{и}$) и межслойном сдвиге ($\tau_{сдв}$) образцов КМ 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 глицерин у						
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
ВЧ – разряд	60,5±1,5	56±1	42±1,5	450	30	443	28

БР – разряд	63,5±1,5	60,5±1,5	42±1,7	445	30	436	28
Радиация, доза							
Мрад 0,2	89±2	83±1,5	27±1,5	185	13	174	11,5
1,5	84±2	80±2	29±1,75	190	15	183	13
Ацетоновый раствор 1% суспензии металлуглерод ной наноструктуры (ХО)	72±2	69±1,5	34,5±1,5	260	19	244	17
Комплексная обработка БР + ХО	57 ±1,5	53,5±1,5	51,5±1,5	458	36	444	33

* *группа I* - ткани с плотностью - 110 ± 10 г/см² из СВМПЭ-волокон марки П - 2 ($\sigma = 410$ МПа) и
группа II - ткани с плотностью - 145 ± 15 г/см² из волокон марки П - 1 ($\sigma = 280$ МПа).

Как видно из анализа результатов работы и данных таблицы, наибольший эффект получен в случае плазменной обработки поверхности тканей обеих групп в НЧ – тлеющем разряде и при комплексной активации (БР + ХО). Поверхностная энергия тканей возрастает в 2 раза, прочность композитов ($\tau_{сдв}$ и $\sigma_{и}$) в 3,1 – 3,4 раза.

4.1.1.7. Изучение механизма повышения контактных свойств СВМПЭ-тканей, обработанных выбранными методами плазменной активации

Состояние поверхности ткани из СВМПЭ-волокна до и после их активации выбранными методами исследовали методами ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии.

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, представленной на рисунке 4.1.1.7.1. Эти изменения помогают объяснить полученные результаты по повышению физико – механических свойств композитов.

ИК– спектры регистрировали с помощью FTIR – спектрофотометра Bruker Equinox 50S. Микрофотографии получали с помощью электронного микроскопа JSM-5610 Jeol.

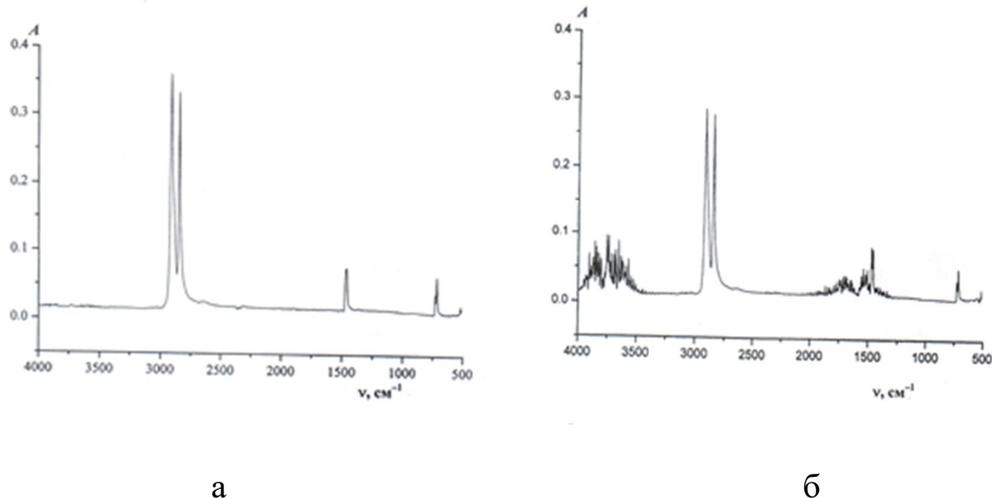


Рис. 4.1.1.7.1. ИК – спектры СВМПЭ – ткани: а) – исходной СВМПЭ - ткани; б) после обработки в НЧ – тлеющем разряде СВМПЭ – ткани

ИК – спектр, представленный на рис. 4.1.1.7.1б, свидетельствует о том, что указанная обработка существенно изменяет химическую структуру поверхности тканей СВМПЭ по сравнению с исходной (рис. 4.1.1.7.1а). Заметно уменьшается интенсивность полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям групп CH_2 ($2920, 2860\text{ см}^{-1}$) и являющихся самыми интенсивными в спектре.

Наиболее существенные изменения наблюдаются в области $1500 - 1750\text{ см}^{-1}$ и в области $3500 - 3700\text{ см}^{-1}$. Появление поглощения в области $1500 -$

1750 см⁻¹ связано с образованием кислородсодержащих групп на поверхности полимера. Эти полосы могут быть отнесены к карбоксильным и карбонильным группам. Поглощение в области 3500 – 3700 см⁻¹ связано с адсорбцией воды полимерным материалом. Аналогичные результаты получены на ткани, обработанной БР – плазменным разрядом.

По - видимому, обработка тканей СВМПЭ в плазме НЧ и БР- разрядов приводит к образованию на их поверхности кислородсодержащих полярных групп, которые обеспечивают повышение контактных свойств тканей и межфазного взаимодействия (адгезии) между наполнителем и связующим.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований поверхности исходной и активированной в указанных разрядах СВМПЭ – тканей методом электронной сканирующей микроскопии (СЭМ).

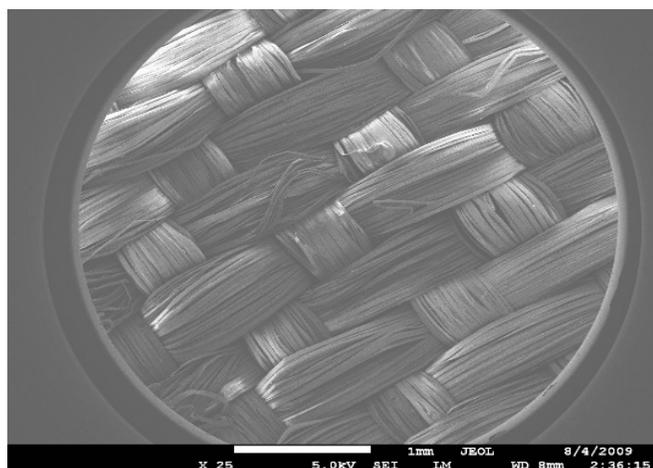
Исследования проводили с помощью электронного микроскопа Jeol JSM – 5610, перед проведением эксперимента на поверхность образцов по стандартной методике наносили слой пластины с целью предотвращения зарядки поверхности непроводящих образцов электронным пучком.

На рисунке 4.1.1.7.2 (а, б) представлены микрофотографии исходной ткани СВМПЭ, на рисунке 4.1.1.7.3 (а, б) - ткани, активированной в режиме НЧ - разряда.

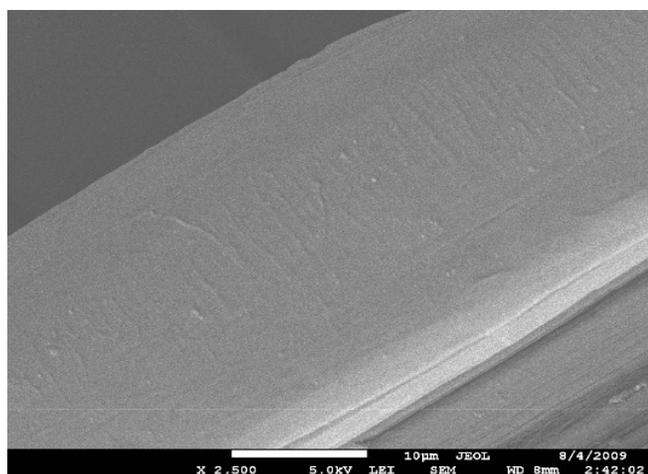
Снимки 4.1.1.7.2а и 4.1.1.7.3а сделаны с увеличением ×25. Различия для исходной и активированной ткани не наблюдаются. На снимках (рисунки 4.1.1.7.2б и 4.1.1.7.3б), полученных с увеличением ×2500, хорошо видна разница между исходной и обработанной тканью: воздействие разряда приводит к появлению на ранее гладкой нити выраженного неупорядоченного микрорельефа.

Были получены аналогичные микрофотографии поверхности ткани СВМПЭ, обработанной в режиме барьерного разряда.

Результаты для активированной ткани представлены на рисунке 4.1.1.7.4 с увеличением ×25(а) и ×2500 (б). Видно, что на поверхности ткани, образуется неупорядоченный микрорельеф, как и при обработке в НЧ – разряде.



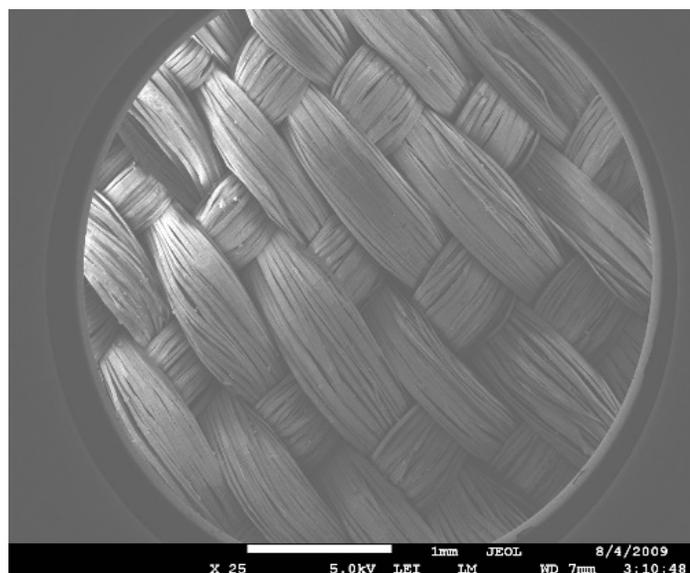
а



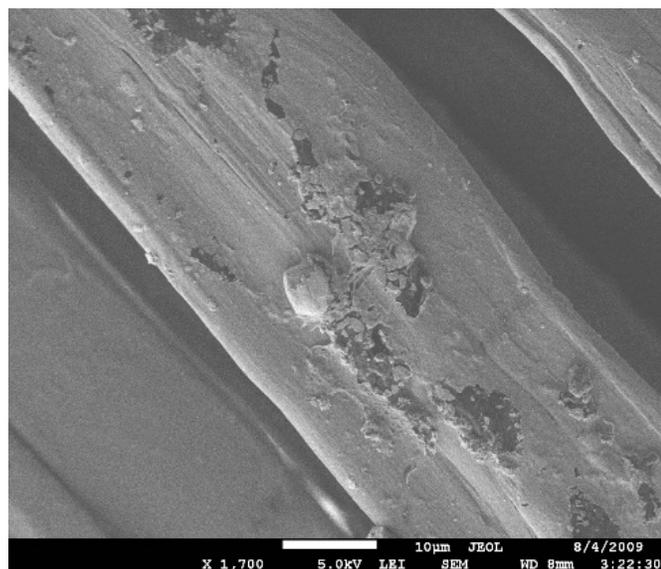
б

Рис. 4.1.1.7.2. Электронные микрофотографии исходной ткани СВМПЭ:

а - х 25, б - х 2500

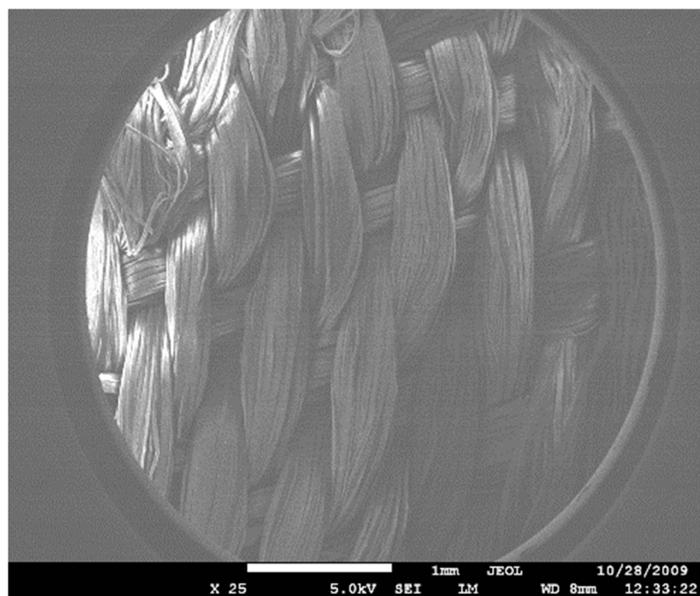


а

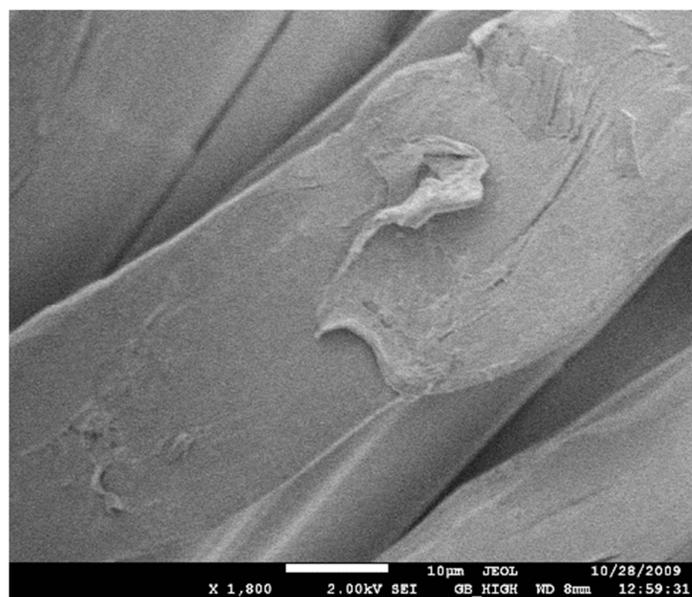


б

Рис. 4.1.1.7.3. Электронные микрофотографии ткани СВМПЭ, активированной в условиях НЧ - разряда: а - х 25, б - х 2500



а



б

Рис. 4.1.1.7.4. Электронные микрофотографии ткани СВМПЭ, активированной в условиях БР – разряда: а – х 25, б – х 2500

Таким образом, для опробования в производственных условиях активации СВМПЭ тканей выбран метод комплексной обработки – активации, как технологически более простой и дешевый, а по

эффективности активации не уступающий лучшему методу – обработке в НЧ – тлеющем разряде низкотемпературной плазмы.

4.1.2. Отработка режимов обработки – активации СВМПЭ-тканей в условиях промышленных производств

Отработка режимов активации СВМПЭ – тканей в производственных условиях на НЧ и БР – плазменных установках потребовала глубокой их корректировки, связанной с различием технических параметров лабораторных и промышленных установок.

4.1.2.1. Отработка условий поверхностной обработки тканей из СВМПЭ - волокна в условиях опытно - промышленной плазменной установки низкочастотного разряда

Активацию ткани плазменным низкочастотным разрядом проводили с использованием плазматрона магнитного напыления УПН - 500 фирмы «ИВТЕХНОМАШ» (г. Иваново).

Варьируя все меняющиеся технические параметры плазматрона, тщательно подбирали условия, при которых эффективность обработки СВМПЭ – тканей из волокон П – 1 и П – 2 соответствовала эффективности, достигнутой на лабораторной НЧ – плазменной установке.

Исследования контактных свойств обрабатываемых тканей проводили с помощью описанной выше экспресс – методики по времени растекаемости капли воды по поверхности ткани.

В результате проведенных исследований был выбран режим обработки, который обеспечил снижение краевых углов смачивания со $110 \pm 2^\circ$ - для исходных тканей до $56,5 \pm 1,5^\circ$ - для обработанных тканей.

Режим обработки ткани был следующий:

Ткань - саржа 6/6

Ток - 0,4 А

Частота - 50 Гц

Давление - 75

Время экспозиции: 90 сек – для П – 1; 60 сек – для П – 2.

Физико – механические свойства соответствующих композитов находились в пределах $\sigma_{и}$ – 448 – 452 МПа;

$\tau_{сдв}$ – 30 – 33 МПа для композитов на основе тканей из волокна П – 1 и $\sigma_{и}$ – 455 – 460 МПа

$\tau_{сдв}$ – 34 – 36 МПа для композитов на основе тканей из волокна П – 2.

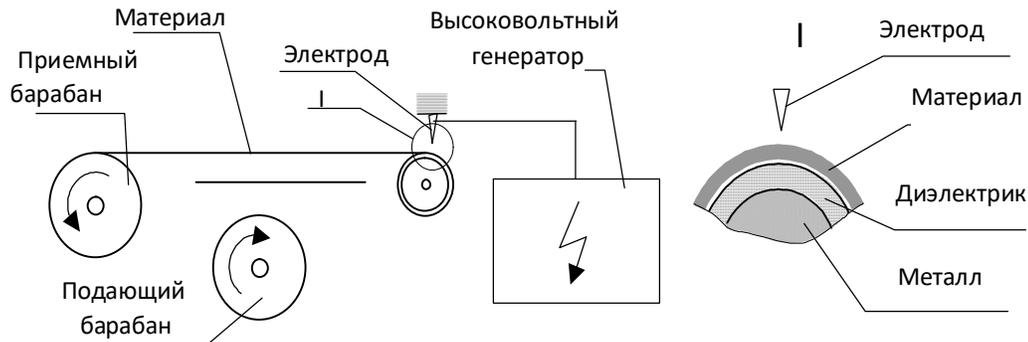
4.1.2.2. Отработка условий поверхностной обработки тканей из СВМПЭ - волокна в условиях полупромышленной установки барьерного разряда

Отработка режимов производилась также на тканях из СВМПЭ – волокна марок П – 1 и П - 2 саржевого и сатинового переплетения на предприятии ООО «Эстроком» (г. Подольск) на полупромышленной автоматизированной плазменной установке барьерного разряда – активаторе УБР-ОЗМ.

Активатор установки для обработки полимерных пленочных и других рулонных полимерных материалов в барьерном разряде холодной плазмы в атмосфере окружающего воздуха включает в себя источник импульсного высокого напряжения, камеру активации с щелевым входом и выходом, в которой размещается механизм для перемещения материала между параллельно установленными электродами, один из которых заземлен и выполнен цилиндрическим (по нему протягивается материал), а второй – линейный электрод соединен с источником импульсного напряжения.

Для качественной обработки рулонных материалов шириной до 1 м, для обеспечения стабильности горения разряда и равномерной обработки материала по ширине в установке – активаторе УБР-ОЗМ используется источник высоковольтного потенциала большой мощности (мощность до 4,5 кВт), т.к. в противном случае не обеспечивается минимальный уровень нижеуказанной удельной поверхностной мощности разряда.

Схема установки представлена на рисунке 4.1.2.2.



1 – приемный барабан, 2 – материал, 3 – подающий барабан, 4 – электрод,
5 – высоковольтный генератор

Рис. 4.1.2.2. Схема опытно - промышленной установки для обработки материала СВМПЭ в барьерном разряде

Для контроля качества активации ткани в плазме БР использовали экспресс – методику определения времени растекаемости капли воды по поверхности ткани.

Процесс отработки на полупромышленной установке (УБР-ОЗМ) начинали с установления минимальной мощности, при которой сохранялась стабильность горения разряда – 0,7 кВт и производили обработку воздействием импульсного барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении при переменном напряжении с частотой 10 – 50кГц, с удельной мощностью разряда 50 – 500Вт/м², со скоростью обработки 0,3 – 7 м/мин.

Ткани из волокна П - 1 в виде ленты шириной 50 см пропускали через камеру активации со скоростью 0,2 м/мин; 0,5 м/мин; 0,8 м/мин; 1,2 м/мин; 1,6 м/мин; 2 м/мин; 2,5 м/мин.

При скоростях движения ленты, равных 0,2 – 0,8 м/мин, тканая лента темнела, появлялись видимые невооруженным глазом признаки разрушения структуры ткани (обгоревшие кромки, сквозные отверстия по ширине ткани и др.).

При скоростях движения ткани, равных 1,2 м/мин; 1,6 м/мин; 2 м/мин и 2,5 м/мин, внешний вид тканей не изменился, однако оставалась опасность снижения их прочностных показателей, поэтому полоски тканей сатинового переплетения, отрезанные стандартного размера с участков, соответствующих вышеуказанным скоростям, были отправлены на испытания разрывной прочности. Для сравнения был испытан также образец исходной ткани сатинового переплетения.

Результаты испытаний представлены в таблице 4.1.2.2.

Таблица 4.1.2.2. Показатели разрывной прочности (кгс) полосок тканей из волокна П – 1 сатинового переплетения

Исходная	1,2м/мин	1,6м/мин	2 м/мин	2,5м/мин
350	315,7	333,9	363	375

Как видно из таблицы 4.1.2.2, падение прочности ткани сатинового переплетения при скоростях обработки 1,2 м/мин и 1,6 м/мин составляет ~ 9,8% и 4,6%.

Дальнейшую активацию проводили при скоростях движения ткани 2,0 м/мин и 2,5 м/мин, что обеспечивало снижение краевых углов смачивания со $109 \pm 2^\circ$ - для исходных тканей до $64 \pm 2^\circ$ - для обработанных.

При использовании тканей из СВМПЭ – волокна марки П – 2 (с пониженной поверхностной плотностью ~ 100 г/м^2) при варьировании технических параметров обработки качественную активацию достигали при достаточно высоких скоростях движения ткани от 4 до 6 м/мин и односторонней обработке.

В итоге, на основании анализа полученных результатов исследований как по потере прочности активируемых тканей, так и по определению контактных свойств, установили оптимальный режим активации тканей из СВМПЭ–нитей на полупромышленной автоматизированной плазменной установке барьерного разряда:

СВМПЭ – ткани из волокон марки П – 1 и П-2 пропускают через зону горения импульсного барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении при воздействии переменного напряжения частотой 30 кГц, с удельной мощностью разряда 270 кВт/м^2 , со скоростью обработки $2,5 \pm 0,2$ м/мин – для тканей из волокна П – 1 и со скоростью $5,0 \pm 0,5$ м/мин – для тканей из волокна П – 2. Краевые углы смачивания составляли $65 \pm 1,5^\circ$.

Обработанную ткань наматывали на бобину, рулон накрывали чехлом из полиэтиленовой пленки. Поверх пленки рулон заворачивали в непрозрачную бумагу и передавали для прохождения следующей технологической операции.

4.1.2.3. Сравнительные исследования контактных свойств СВМПЭ-тканей, обработанных разными методами в производственных условиях, а также физико-механических свойств соответствующих композитов

Лабораторными исследованиями было установлено, что наибольший эффект, сравнимый с эффектом от обработки НЧ – плазменным разрядом, достигается в случае комплексной активации (БР + ХО) ткани, поэтому в производственных условиях комплексную активацию проводили следующим образом: ткани СВМПЭ, обработанные на полупромышленной плазменной установке барьерного разряда по указанному выше режиму, дополнительно пропитывали ацетоновым раствором 1% - ной суспензии никель, содержащей наноструктуры в полиэтиленполиамине (Ni/ ПЭПА), на пропиточной паровой машине в условиях полупромышленного производства АО «НПО Стеклопластик».

Контактные свойства тканей до и после указанных обработок проверяли сначала по экспресс – методике, поместив на них дистиллированную воду в виде капли ($\sim 0,3$ мл.). Затем измеряли показатель θ гониометрическим методом и рассчитывали значение полной поверхностной энергии.

Результаты исследований контактных свойств СВМПЭ – тканей саржевого и сатинового переплетений марки П - 2, активированных разными

методами в производственных условиях, представлены в таблице 4.1.2.3. Кроме того, в таблице представлены показатели физико – механических свойств соответствующих образцов СВМПЭ – композитов.

Таблица 4.1.2.3. Зависимость контактных свойств СВМПЭ – тканей и физико – механических показателей КМ на их основе от метода активации тканей в производственных условиях

№	Условия обработки	θ, град.		Поверхност. энергия, γ, мДж/м ²	σ _и , МПа	τ _{сдв} , МПа
		по воде	по глицерину			
1	Исходная ткань	109	88±1,5	26±1,5	146-152	9-13
2	В плазме низкочастотного разряда (НЧ)	57	53±1,5	52±1,5	445-465	35-39
3	В плазме барьерного разряда (БР)	67	61±1,5	41±1,5	440-450	29-32
4	Комплексная обработка (БР + ХО)	58	53±1,5	51,5±1,5	452-462	34-38

Как видно из данных таблицы, производственная проверка лучших из предложенных методов активации СВМПЭ – тканей из волокна П-1 и П-2 с использованием полупромышленных плазменных установок НЧ – и БР разрядов подтвердила их эффективность и возможность повысить как контактные свойства СВМПЭ – тканей ~ в 2 раза, так и физико – механические свойства СВМПЭ композитов в 3 – 3,5 раза без использования дорогостоящего плазменного оборудования.

Таким образом:

- изучены и разработаны режимы активации поверхности СВМПЭ-тканей различной структуры несколькими высокотехнологичными методами. Выбранные оптимальные варианты отработаны на опытно – промышленных плазменных установках низкочастотного (НЧ) и барьерного (БР) разрядов в

условиях предприятий «ИВТЕХНОМАШ» (г. Иваново) и ООО «Эстроком» (г. Подольск), соответственно;

- для отработки технологии производства СВМПЭ – композитов выбрана комплексная активация СВМПЭ – тканей, представляющая собой обработку ткани в барьерном разряде по отработанному режиму с последующей химической активацией в ацетоновом растворе 1% - ной суспензии никель содержащей наноструктуры в полиэтиленполиамине (Ni/ПЭПА);
- эффективность комплексной обработки – активации сохраняется не менее 30 суток.

4.2. Разработка и исследования связующих для СВМПЭ – композитов и КМ - гибридов

В работе проведены широкие исследования по разработке рецептур эпоксидных связующих как для безрастворных технологий переработки, так и с растворителями при комнатных ($20\pm 2^\circ\text{C}$) и умеренных ($95\pm 5^\circ\text{C}$) температурах отверждения (т.н. низкотемпературное отверждение – НТО), поскольку при температуре выше 100°C аморфно – кристаллическая структура СВМПЭ – волокон претерпевает необратимые изменения и волокна теряют свои уникальные свойства.

Для регулирования структуры и свойств связующих использованы отвердители различных классов холодного и умеренного отверждения, а также модификаторы различной химической природы, включая наномодификаторы углеродного и силикатного типов.

На примерах нескольких рецептур эпоксидных связующих (ЭС), отвержденных при комнатной и умеренной температурах, в работе показана важная роль пластификаторов, флексибилизаторов и наноматериалов углеродного и силикатного типов для регулирования физико – механических, технологических и теплофизических свойств ЭС в условиях НТО.

Характерной особенностью НТО эпоксидных связующих является

одновременное протекание и взаимовлияние процессов химического и физического пространственного структурирования связующего (полимерной матрицы) КМ. Первый процесс приводит к образованию сетки химических связей. Критическим этапом этого процесса является начало гелеобразования, обычно фиксируемое как начало резкого роста динамической вязкости. Степень превращения функциональных групп связующего, соответствующая этому этапу, рассматривается как критическая величина ($\alpha_{кр}$), закономерно связанная с величиной функциональности исходных компонентов.

Второй процесс приводит к образованию сетки физических связей. Критическим этапом этого процесса является начало твердения или застекловывания связующего при $T_{отв}$. Начало этого процесса эффективно регистрируется методом торсионного маятника.

От соотношения скоростей процессов химического и физического структурирования связующего и временной последовательности соответствующих критических этапов существенно зависят структура и свойства конечного сетчатого полимера. Очевидно, что для эффективного управления свойствами связующего и КМ при НТО нужно целенаправленно воздействовать как на процесс химического, так и физического структурирования.

С технологической точки зрения обычно важно затормозить химическое взаимодействие между компонентами связующего на стадии предварительного формования (или хранения, в случае препрегов) и ускорить его на конечной стадии получения изделия. С кинетической точки зрения это означает, что необходимо повысить энергию активации реакции (E_a) отверждения за счет выбора соответствующей эпоксидной смолы, отвердителя и других составляющих композиции.

Часто на обеих стадиях НТО необходимо также добиться торможения процесса физического структурирования связующего. На первой стадии это связано с необходимостью снижения темпа нарастания вязкости связующего,

от которого зависит качество пропитки армирующего материала. Осуществляется это путем ослабления физического межмолекулярного взаимодействия - введением в отверждаемую систему регуляторов физического взаимодействия, не встраивающихся в сетчатую структуру, т.е. пластификаторов.

Торможение физического процесса структурирования на конечной стадии формования изделий связывается с необходимостью замедления момента наступления этапа твердения (стеклования) связующего. Как указывалось выше, в ходе низкотемпературного отверждения глубина химической реакции между функциональными группами смоляного и отверждающего компонентов C_v зависит от соотношения величин $T_{отв}$ и $T_{ст}^{\infty}$, характерной для конкретного исходного состава эпоксидной композиции. Если $T_{ст}^{\infty} > T_{отв}$, то к моменту достижения отверждаемым связующим величины текущей температуры стеклования $T_{ст}$, равной $T_{отв}$, скорость химической реакции существенно (на 2 – 3 порядка) замедляется. В этот момент в связующем практически фиксируется химическая структура, включая ее топологический и надмолекулярный уровни, характерная для достигнутой степени конверсии функциональных групп. При этом из-за их неполного превращения создаются предпосылки для возникновения существенно топологически микронеоднородной сетчатой структуры. Очевидно, что этой ситуации можно избежать, если процесс отверждения проводить при условии: $T_{ст}^{\infty} = T_{отв}$. Если технологические особенности процесса формирования изделия диктуют использование пониженных температур, тогда для минимизации уровня структурной микронеоднородности связующего требуется химическое конструирование исходного состава эпоксидного связующего, обеспечивающего более низкие значения $T_{ст}^{\infty}$.

При целенаправленном химическом конструировании конечной сетчатой структуры следует учитывать, что температура стеклования сетчатого полимера зависит от двух факторов, определяющих степень

сегментальной молекулярной подвижности: сетчатой структуры и степени кооперативности сегментального движения. Ими являются: межмолекулярное взаимодействие фрагментов структуры, определяющее межцепную кооперативность, и внутрицепная жесткость, определяющая внутрицепную кооперативность сегментных движений в сетчатых полимерах. Соответственно, добиться уменьшения межмолекулярного взаимодействия можно путем введения в связующее вышеупомянутых пластификаторов, а понизить внутрицепную жесткость – путем введения флексибилизаторов, т.е. компонентов связующего, встраивающихся в сетчатую структуру, изменяющих ее топологию за счет снижения количества и функциональности узлов и увеличения межузлового расстояния. В качестве флексибилизаторов могут, в частности, выступать различные алифатические эпоксидные смолы, олигоэфирциклокарбонаты и др.

Иными словами, воздействуя на оба фактора молекулярной подвижности структурой и количеством пластификаторов и флексибилизаторов, можно регулировать не только их технологические (вязкость и жизнеспособность), но и физико – механические (прочность, модуль упругости, адгезионную прочность, удлинение), а также теплофизические свойства эпоксидных связующих и конечных изделий на их основе.

С позиции вышесказанного было исследовано влияние на физико – механические, теплофизические и технологические свойства эпоксидных композиций, отверждаемых в условиях НТО, добавок типичных пластификаторов, флексибилизаторов и наноматериалов различной химической природы.

4.2.1. Исследования влияния модификаторов различной химической природы на свойства эпоксидных композиций холодного отверждения.

В качестве базовых связующих, *отверждаемых при комнатной температуре (холодное отверждение)*, использовали системы ЭД – 20 с отвердителями ПЭПА и Арамин, представляющий собой модифицированный

ароматический амин.

Для регулирования структуры и свойств эпоксидных связующих (ЭС) использованы модификаторы различной химической природы, включая наномодификаторы углеродного и силикатного типов.

4.2.1.1. Модификация базового связующего ЭД-20 + Арамин:-пластификатором ЭДОС; -флексбилизаторами эпоксидированным диэтиленгликолем(ДЭГ-1), олигоэфирциклокарбонатом (Лапролатом – 803) и форполимером уретановым СКУ – ПФЛ – 100.- наночастицами углеродного и силикатного типов

Модификацию базовых связующих холодного отверждения проводили поочередно пластификаторами и флексбилизаторами: *ЭДОС*, *Лапролат – 803*, *СКУ-ПФЛ-100* и *ДЭГ-1* при их различном соотношении.

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

На рисунке 4.2.1.1.1 представлено влияние пластификатора ЭДОС на прочностные, технологические свойства связующего ЭД-20+Арамин, а также на параметры процесса его отверждения.

Процесс отверждения контролировали калориметрически с помощью калориметра Кальве – ЭК – 5 конструкции ИПХФ РАН, на котором определяли разность тепловых потоков между тиглями с испытуемым образцом и образцом – эталоном по непрерывно регистрируемой кривой «тепловой поток – температура». Контролируемые параметры: время достижения нулевой скорости отверждения, часы; предельная теплота отверждения - Q_{∞} , ккал/моль.

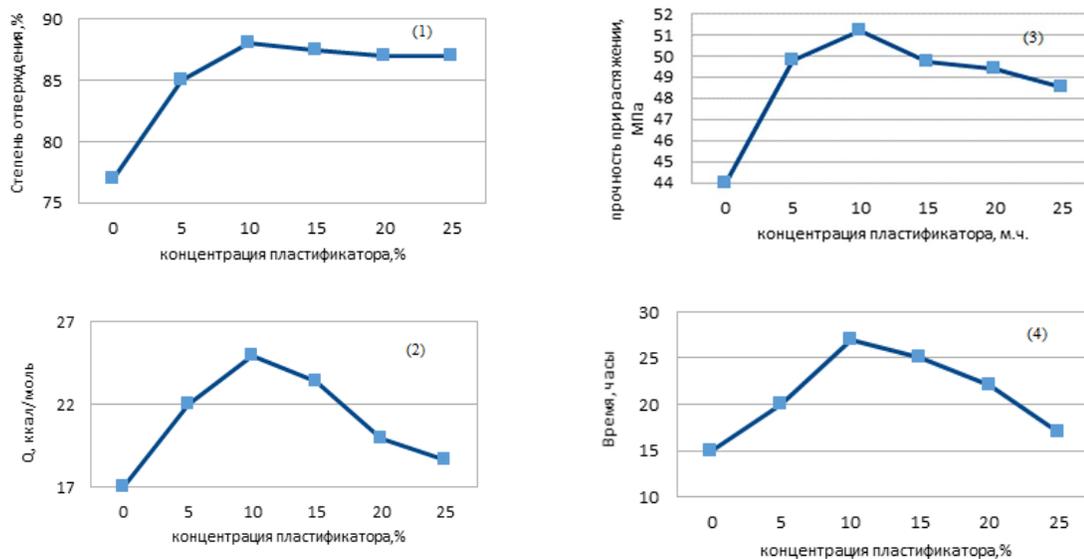


Рис. 4.2.1.1.1. Зависимость степени отверждения (1), предельной выделившейся теплоты Q_{∞} при отверждении (2), прочности при растяжении (3) и времени достижения нулевой скорости отверждения t_{∞} (4) связующего ЭД-20 + Арамин от концентрации добавок пластификатора ЭДОС м.ч.

Как видно из рисунка 4.2.1.1.1, прочностные и технологические показатели связующего ЭД – 20 + Арамин в зависимости от добавок пластификатора ЭДОС (кривые 1,4), а также параметры процесса отверждения (кривые 2,3) 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, как сказано выше, используя НТО, в момент достижения отверждаемой композицией температуры стеклования, равной температуре отверждения, наблюдается резкое снижение скорости взаимодействия функциональных групп композиции. Пластификатор, снижая вязкость связующего, повышает молекулярную подвижность, вызывает понижение текущей температуры стеклования композиции, 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 .

Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о замедлении процесса отверждения эпоксидных связующих в присутствии пластификаторов, которые способствуют достижению более высокой конверсии функциональных групп.

В таблице 4.2.1.1.1 представлены результаты исследований свойств базового связующего ЭД-20 + Арамин, модифицированного флексибилизаторами: ДЭГ – 1, Лапролатом – 803 и СКУ – ПФЛ – 100.

Таблица 4.2.1.1.1. Влияние различных модификаторов на свойства базового связующего ЭД – 20 + Арамин

№№		Соотношение ЭД - 20/флексибилизатор, м.ч.	σ_r , МПа	$\tau_{сдв}$ КМ, МПа	Q, ккал/моль	τ , часы	Tg, °C
ДЭГ - 1	1	100:0	44	10	15,3	14,5	66
	2	100:10	48	11	16,8	15,7	62
	3	100:20	52	12	20,1	17,2	58
	4	100:30	40	11	21,2	18	54
	5	100:40	32	11	22,2	19,1	52
Лапролат - 803	6	100:0	44	10	13,3	14,5	66
	7	100:10	51	12	13,6	14,7	67,3
	8	100:15	57	14	15,2	15,0	68,4
	9	100:20	52	13	16,1	15,2	68,8
	10	100:30	51	13	16,9	15,6	66,7
СКУ-ПФЛ-100	11	100:5	48	11	-	-	66,5
	12	100:10	56	14	-	-	67,8
	13	100:20	56	14	-	-	67,4
	14	100:30	54	13	-	-	66,4

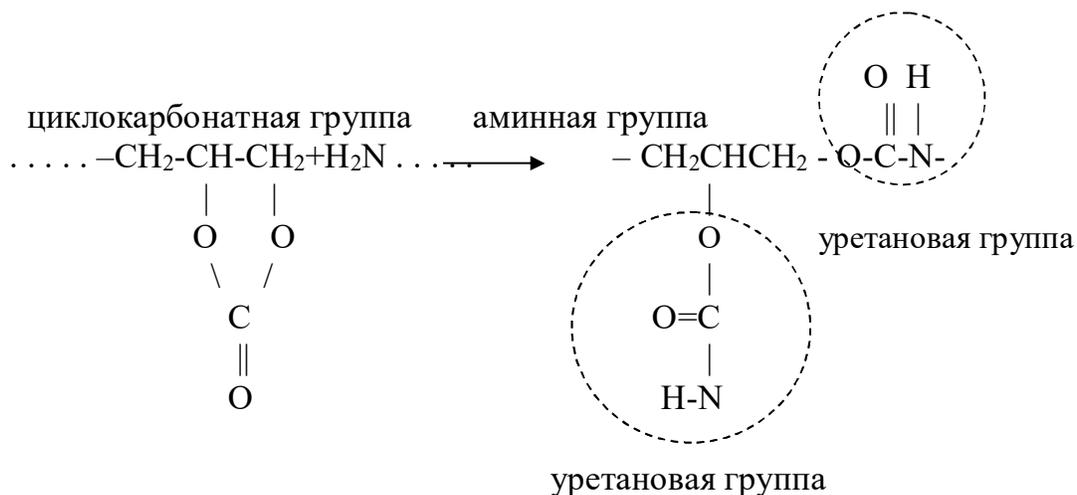
Как видно из таблицы 4.2.1.1.1, при увеличении содержания модификаторов в композиции значения σ_p и $\tau_{сдв}$ проходят через максимум в области концентраций 10 - 20 м.ч., причем повышение прочностных показателей для связующих с Лапролатом - 803 и СКУ-ПФЛ-100 более существенно (на 27 - 30%) по сравнению со связующим, модифицированным ДЭГ-1 (20-22%).

При этом наблюдается прирост тепловыделения Q (более существенный для состава с ДЭГ - 1) и увеличение времени отверждения $\tau_{отв.}$

Наблюдается также заметное понижение температуры стеклования T_g для композиций с ДЭГ - 1 и некоторое повышение температуры стеклования для композиций с Лапролатом - 803 и СКУ - ПФЛ - 100.

По - видимому, небольшие добавки флексибилизаторов повышают в первую очередь релаксационные характеристики композиций, снижая тем самым остаточные внутренние напряжения.

Что касается более конкурентоспособных показателей эксплуатационных свойств для составов связующих, модифицированных олигоэфирциклокарбонатом, то это явление связано, видимо, с введением в эпоксиаминную систему высокополярных уретановых фрагментов с повышенной когезией по схеме:



Данный способ получения эпоксиуретановых композиций является

экологически чистым по сравнению с широко известным методом введения уретановых групп через высокотоксичные изоцианаты, что в совокупности с данными таблицы 4.2.1.1.1 определило выбор Лапролата – 803 в качестве основного модификатора связующих холодного отверждения для СВМПЭ – композитов.

Из литературных источников, представленных нами в литературном обзоре [104,105, 111,113], известно, что благодаря особым свойствам наночастиц (НЧ), в частности, высокому значению удельной поверхности НЧ (от 280 до 900м²/г) модифицирование ими даже при незначительных степенях наполнения позволяет добиться эффекта повышения работы разрушения, трещиностойкости и эксплуатационных характеристик связующих и соответствующих КМ.

Однако, такие повышенные значения удельной поверхностной энергии НЧ приводят к их мощному когезионному взаимодействию – агломерации и к потере наноразмерной дисперсности.

С целью разрушения сил, связывающих агломераты НМ, был разработан ряд технологических приемов, наиболее эффективным из которых является использование растворов или суспензий НМ. Этот метод применим, если растворители хорошо сочетаются со связующим без потери последним своих характеристик.

Растворители углеродных НМ марки УДАГ и фуллеренов (толуол, ксилол) в силу, главным образом, экологических причин не могут быть использованы для разрабатываемых нами эпоксидных связующих.

Поэтому равномерность распределения УДАГ и фуллеренов в ЭС обеспечивались ультразвуковой обработкой смеси связующего с нанодобавками с помощью ультразвукового диспергатора марки И100/6 -4.

Интенсивность ультразвуковой обработки исследовалась по изменению прочности при растяжении (σ_p) связующего в зависимости от интенсивности ультразвука, которая представлена на рисунке 4.2.1.1.2.

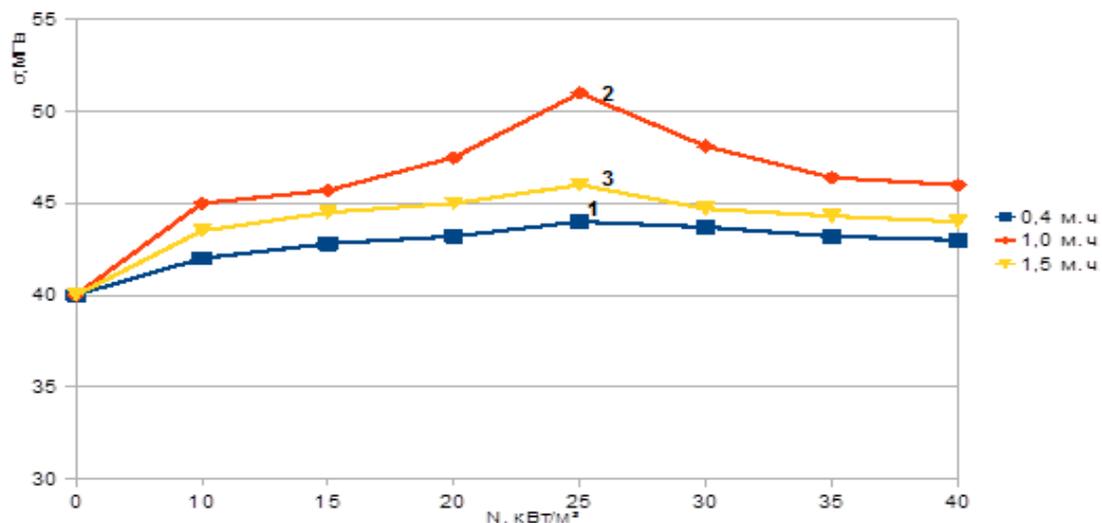


Рис. 4.2.1.1.2. Влияние мощности воздействия ультразвука на прочность при растяжении ЭС ЭД-20 +ДЭГ-1 в соотношении 100:30 при введении фуллеренов в количестве: 1 - 0,4 м.ч.; 2 - 1,0 м.ч.; 3 - 1,5 м.ч.

Как следует из анализа данных рисунка 4.2.1.1.2, оптимальная интенсивность ультразвука, обеспечивающая достаточно эффективное диспергирование фуллеренов и отсутствие разрушений в структуре ЭС, составляет 25 – 30 кВт/м².

Что касается силикатных НМ, то после изучения их растворимости в составных частях связующего была установлена возможность их введения через коллоидные растворы НМ либо в смоле ЭД-20, либо в модификаторах, которые являются составными компонентами разрабатываемых составов.

Так, равномерность распределения частиц Таркосила – 150 в ЭС осуществлялась механическим перемешиванием предварительно приготовленного 5% - ного коллоидного раствора Таркосила – 150 в смоле ЭД – 20 или пластификаторе ЭДОС при 80°С с остальными компонентами связующего, что создает технологическое преимущество при производстве соответствующих СВМПЭ – композитов по критерию «цена – качество». Стабильность полученных растворов сохраняется в течение 35 – 40 суток.

Далее в таблице 4.2.1.1.2 представлены результаты исследований по влиянию трех НМ на физико – механические и адгезионные свойства связующего ЭД-20 + Арамин.

Таблица 4.2.1.1.2. Влияние НМ углеродного и силикатного типов на физико – механические и адгезионные свойства связующего ЭД-20 + Арамин

№№		Содержание наномодификатора, м.ч.	Прочность при растяжении, МПа	Адгезионная прочность, МПа
С ₆₀	1	0	44	14
	2	0,4	47	15
	3	0,8	51	16
	4	1,2	50	16
	5	1,5	46	15
С _{60/70/84}	6	0	44	14
	7	0,4	48	16
	8	0,8	52	17
	9	1,2	52	17
	10	1,5	49	16
Таркосил - 150	11	0	44	15
	12	0,2	45	16
	13	0,8	46	18
	14	1,0	52	19
	15	1,2	51	18
	16	1,5	50	17

Анализ данных показывает, что модификация связующего на основе ЭД - 20 + Арамин в диапазоне содержания наночастиц от 0,2 до 1,5 м.ч., существенного изменения ни на прочностные, ни на адгезионные свойства связующего не вносит.

Наибольшее превышение показателей σ_r и $\tau_{сдв}$ составляет 10 – 12% в диапазоне концентраций 0,8 – 1,2 м.ч., что практически находится в пределах погрешности. Однако, для композитов на основе тканей из СВМПЭ - волокна нельзя пренебрегать даже таким незначительным (~10%) повышением адгезии.

По совокупности данных оптимальным вариантом наномодификатора выбран ультрадисперсный силикатный порошок Таркосил – 150 как наиболее технологичный и дешевый наномодификатор, а по эффективности – не уступающий углеродным вариантам.

Для выбранного связующего исследована временная зависимость вязкости от количественного содержания Таркосила Т – 150 (рис.4.2.1.1.2).

Как известно, метод ротационной вискозиметрии, позволяет оценивать реологические свойства в широком диапазоне изменения вязкости, и может быть использован вплоть до процесса гелеобразования системы.

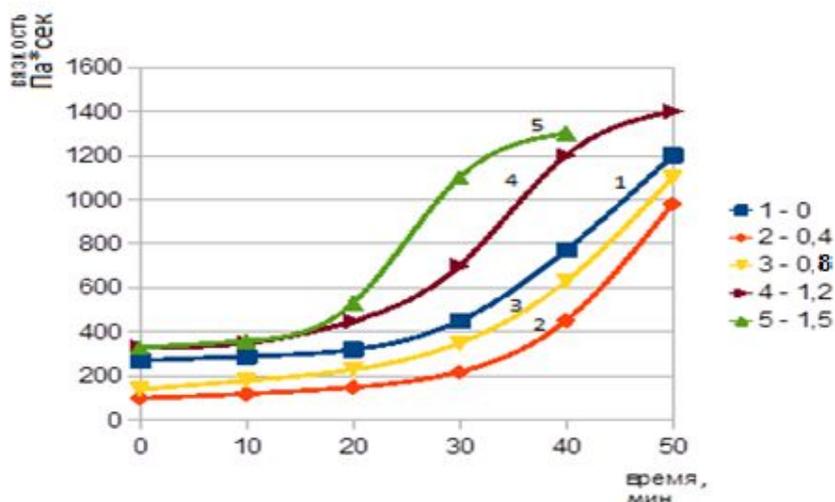


Рис. 4.2.1.1.2. Зависимость вязкости от времени отверждения связующего на основе ЭД-20 + Арамин, наполненного силикатным наномодификатором - Таркосил-150 в процентном соотношении:

1 - 0; 2 - 0,4; 3 - 0,8; 4 - 1,2; 5 – 1,5

Как видно из рисунка 4.2.1.1.2, малое количество добавок замедляет процесс отверждения, а большое (1,2 м.ч. и более) его ускоряет. Действительно, возрастание вязкости связующих до значений, максимально

возможных для переработки (1000 – 1200 Па·сек) при малых добавках Т - 150 проходит за 50 и более минут (кривые 2,3), а при больших (1,2 м.ч. и более) - за 30 – 37 минут (кривые 4,5). Этот факт дает возможность регулировать продолжительность технологического процесса изготовления композита практически без изменения свойств конечного продукта.

4.2.1.2. Модификация базового связующего ЭД – 20 + ПЭПА

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. 4.2.1.2.1) 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.

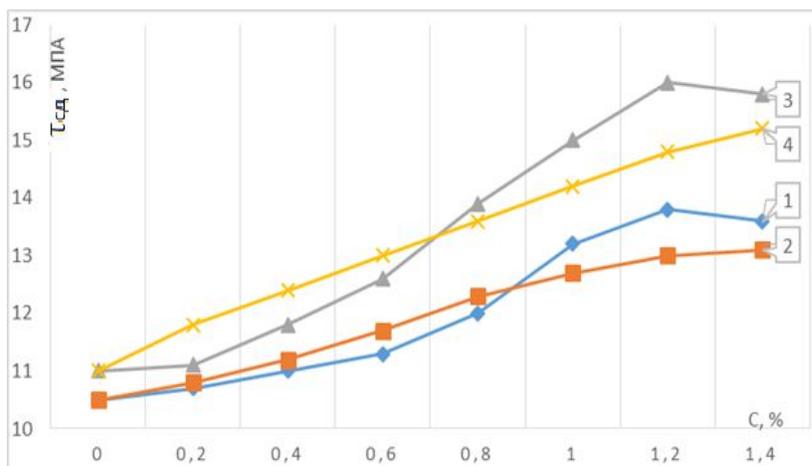


Рис. 4.2.1.2.1. Зависимость адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА от концентрации фуллеренов и температуры отверждения: 1 – $C_{60/74/84}$ при $20^{\circ}C$; 2 – C_{60} при $20^{\circ}C$; 3 – $C_{60/74/84}$ при $80^{\circ}C$; 4 – C_{60} – при $80^{\circ}C$

Из анализа рисунка следует, что наномодификация смесью фуллеренов более эффективна при отверждении образцов как при комнатной, так и повышенной температуре, при этом, как видно из рис.4.2.1.2.1,

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°C , в $\sim 1,45$ раза выше по сравнению с показателями образцов, отвержденных при комнатной температуре.

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, а именно: во – первых, сольватирующая способность ароматических аминов из – за более низкой основности атома азота ниже, чем для алифатических аминов; во – вторых, при использовании ароматических аминов из-за более медленного нарастания вязкости может протекать более интенсивная седиментация фуллеренов в ходе процесса отверждения; в – третьих, это может быть связано с более низкой реакционной способностью ароматического амина по сравнению с алифатическим амином.

Кроме того, исследование взаимодействия фуллерена с алифатическим амином в процессе отверждения ЭС методом ИК – спектроскопии убедительно показало (рис. 4.2.1.2.2) наличие химического взаимодействия между молекулами C_{60} и аминогруппами отвердителя, а, именно, уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для фуллерена C_{60} и появление полос поглощения в области $1380 - 1248^{-1}$ см, которые относятся к колебаниям связи C – N, образовавшейся между молекулами C_{60} и NH_2 –

группами ПЭПА.

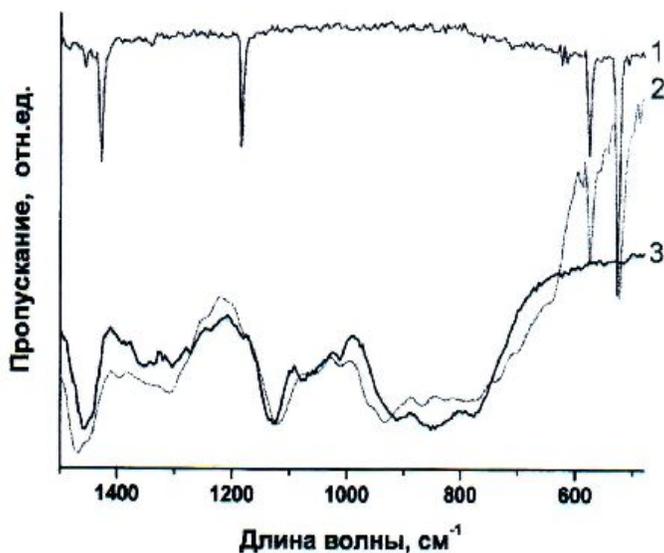


Рис. 4.2.1.2.2. ИК – спектры фуллерена C_{60} (1), отвердителя ПЭПА (3) и смеси фуллеренов C_{60} с отвердителем (2)

Последнее означает, что по существу отвердителем ЭС является не индивидуальный отвердитель ПЭПА, а комплексный отвердитель, состоящий из полиэтиленполиамина (ПЭПА), продукта его взаимодействия с фуллереном C_{60} или его смесями, а также самих фуллеренов, частично взаимодействующих непосредственно с эпоксидными группами смолы, что и является причиной повышения адгезионной прочности образцов ЭС к тканям из СВМПЭ - волокна.

На основании проведенных исследований для изготовления СВМПЭ - композитов холодного отверждения выбрано эпоксиретановое 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.

4.2.2. Исследования влияния модификаторов различной химической природы на свойства эпоксидных композиций, отверждаемых при умеренных (до 100°C) температурах.

Для отверждения при температуре $95 \pm 5^\circ\text{C}$ использовали базовую систему ЭД-20 с отвердителем на основе изофарондиамин - циклоалифатического диамина VESTAMIN IPD.

Для регулирования структуры и свойств этого связующего использовали те же модификаторы, включая наномодификаторы, что и для связующих холодного отверждения.

Модификаторы вводили в базовую систему поочередно: ДЭГ – 1, Лапролат – 301, Лапролат – 803, СКУ – ПФЛ – 100 и комплексный модификатор.

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.

На рисунке 4.2.2.1 представлены результаты исследований по влиянию вида модификаторов на прочностные характеристики связующего, причем модификаторы вводили в систему в оптимальных соотношениях, примеры определения которых представлены на рисунке 4.2.2.2.

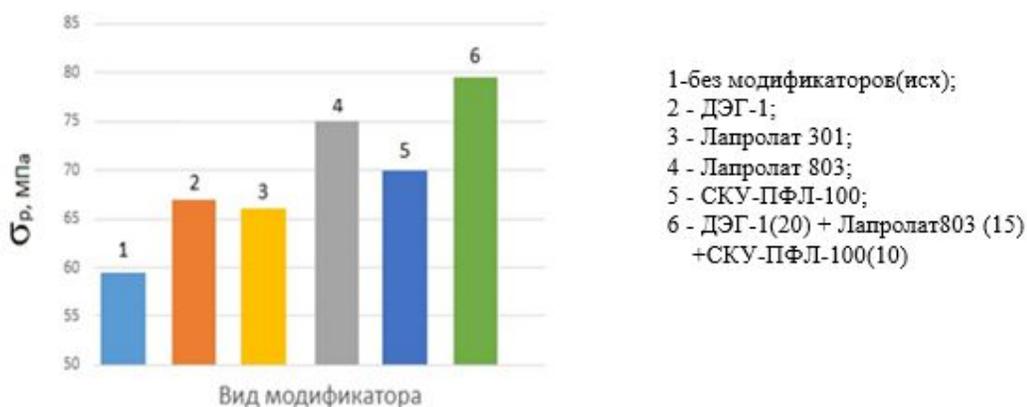


Рис. 4.2.2.1. Влияние вида модификатора на прочность при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при $95\pm 5^\circ$

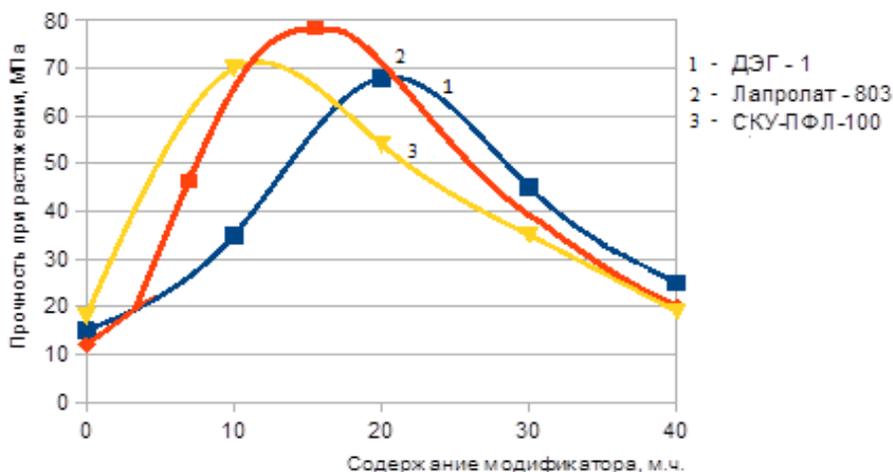


Рис. 4.2.2.2. Зависимость прочности при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при $95\pm 5^\circ\text{C}$, от концентрации модификаторов

Как видно из рисунков 4.2.2.1 и 4.2.2.2, введение модификаторов повышает прочностные свойства базового связующего. Наиболее эффективными модификаторами являются Лапролат – 803 и комплексная система (пп.4 и б), при этом их прочностные показатели находятся в пределах погрешности. В зависимости от технологических и экономических требований к соответствующему препрегу допускается использование обоих модификаторов.

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями процесса отверждения изготовленных модифицированных образцов (порошков) методом ДСК на приборе фирмы NETZSCH DSK 204 F – 1.

Метод дифференциально – сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет с высокой степенью точности получать значения температур всех фазовых переходов (превращений). Особенность процессов отверждения термореактивных полимерных связующих заключается в последовательном переходе из одного агрегатного состояния в другое, т.е. из жидкого в гелеобразное и твердое, и каждое изменение агрегатного состояния

характеризуется своим фазовым переходом. Знание температур фазовых переходов позволяет разработать оптимальные режимы отверждения, а знание кинетики изменения температур фазовых переходов позволяет определить степень полимеризации связующего, и, следовательно, степень завершенности процесса отверждения.

Если в образце происходит фазовое превращение, то оно сопровождается поглощением или выделением тепла ΔH и на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева или температуры появляется экзо- или эндотермический пик.

Исследованию были подвержены все 6 видов образцов, отвержденных по ступенчатому режиму, с конечной температурой отверждения 95°C в течение 6 часов.

В зависимости от вида, соотношений модификаторов и отвердителя меняется жизнеспособность связующего и соответствующего препрега и время отверждения композита при конечной температуре 95±5°C.

На практике нередко приходится жертвовать одним в пользу другого.

Из исследованных 5-ти модифицированных вариантов связующего ниже представлены ДСК – диаграммы образцов №4 (рис. 4.2.2.3 – 4.2.2.5) и № 6 (рис. 4.2.2.6. – 4.2.2.8.) в связи с нижеследующим.

На всех образцах можно выделить три пика, при температурах 85-95 °С, 120-130 °С, 214-240 °С. Это свидетельствует о наличии в рецептуре полимера сложных не менее трех разнородных веществ, имеющих разную температуру отверждения. Первый пик при температуре около 95 °С самый большой, и точка максимума говорит о том, что температура отверждения выбрана правильно (в этой точке процесс отверждения протекает с наибольшей скоростью).

Образцы № 4 и 6 имеют наименьшие площади экзотермических эффектов при температурах 130 и 225-240 °С, что говорит об их практически полном отверждении (на уровне 93-95 %). Площадь экзотермического эффекта прямо пропорциональна количеству недоотвержденного полимера.

Это соответствует предварительно полученным данным по степеням отверждения методом экстракции в ацетоне с помощью аппарата Сокслет (92 – 94%).

С целью повышения степени полимеризации образцы № 4 и 6 были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 95-97 °С в течение 3-х и 6-ти часов. Термограммы ДСК приведены на вышеуказанных рисунках.

Начиная с 3-х часов дополнительного отверждения, первый пик при температуре около 95 °С отсутствует. При увеличении времени термостатирования при температуре 95-97 °С второй пик практически не изменяется и проявляется стабильно при температурах 238-240 °С.

Это свидетельствует о том, что процесс отверждения в исходных образцах № 4 и 6 завершен, образовалась взаимопроникающая трехмерная сетчатая структура полимера, и дальнейшее увеличение времени отверждения при указанных температурах к повышению степени отверждения не приводит.

На представленных рисунках отчетливо прослеживаются эндотермические скачкообразные изменения теплового эффекта при температурах 106-111°С (температура стеклования отвержденного связующего), с началом эффекта около 93-95 °С.

Эндотермический пик совпадает с температурой пика реакции отверждения связующего и подтверждает, что процесс отверждения при 95-97 °С выбран правильно и составляет 9 часов при конечной температуре 95±5°С.

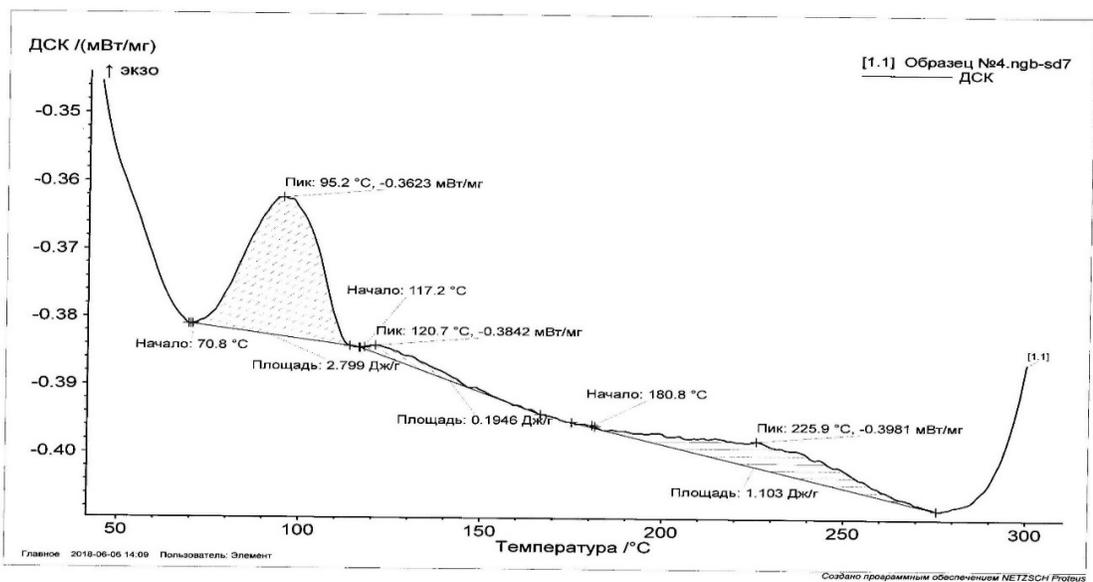


Рис. 4.2.2.3. ДСК – диаграмма образца № 4 (исходный)

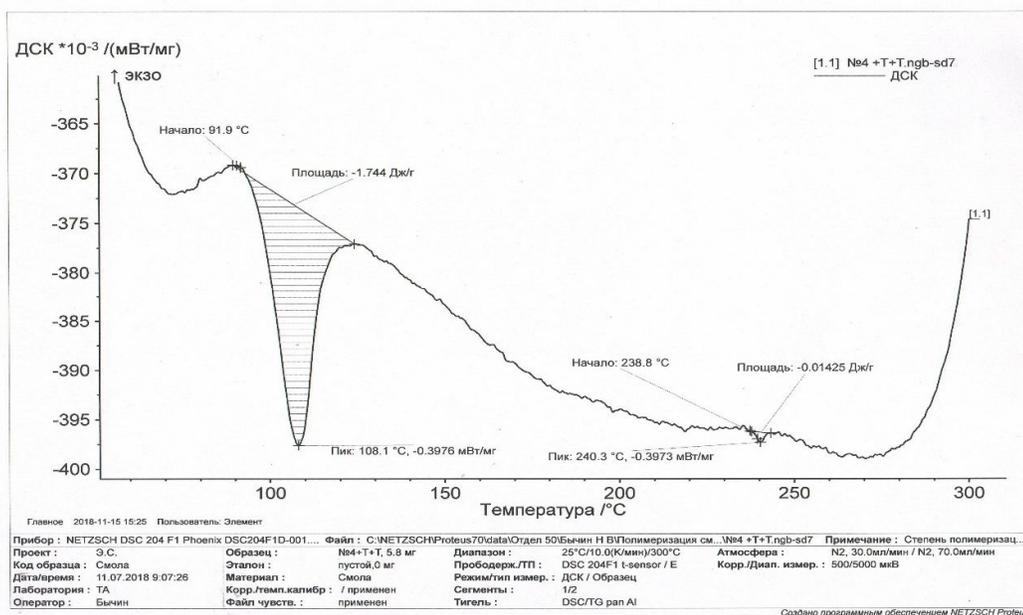


Рис. 4.2.2.4. ДСК – диаграмма образца № 4 после дополнительного термостатирования 3 часа при 95°

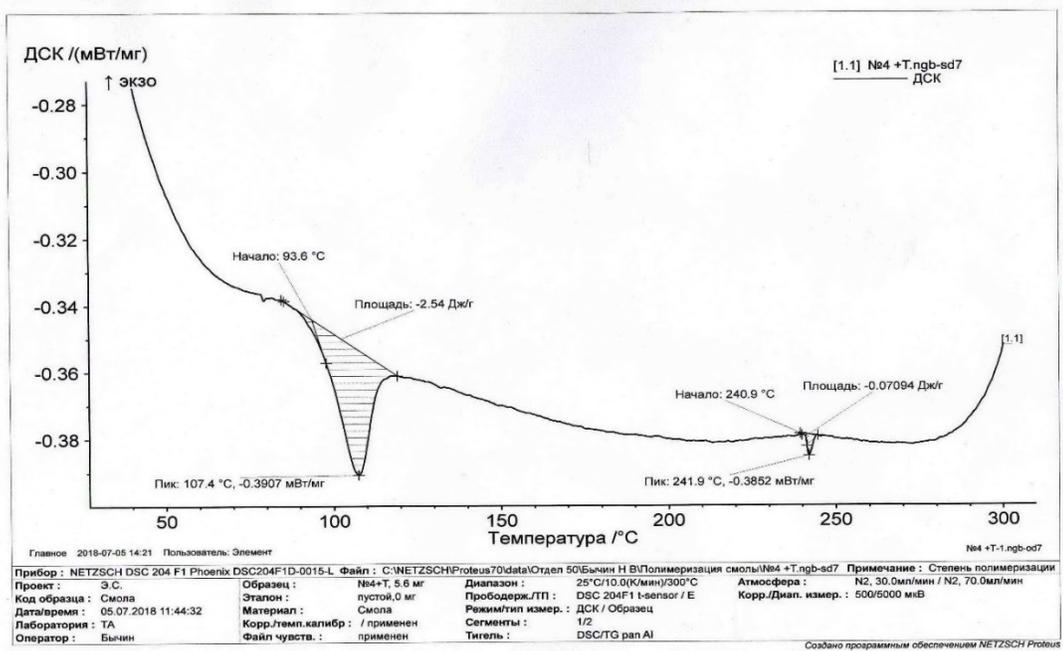


Рис. 4.2.2.5. ДСК – диаграмма образца № 4 после термостатирования 6 часов при 95° С

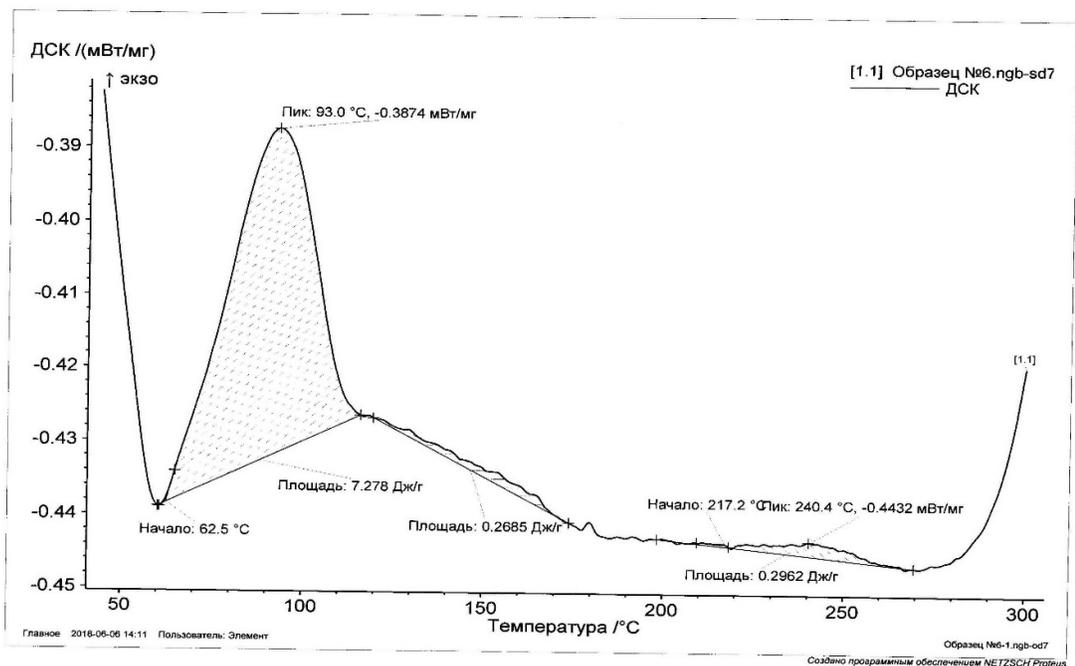


Рис. 4.2.2.6. ДСК – диаграмма образца № 6 (исходный)

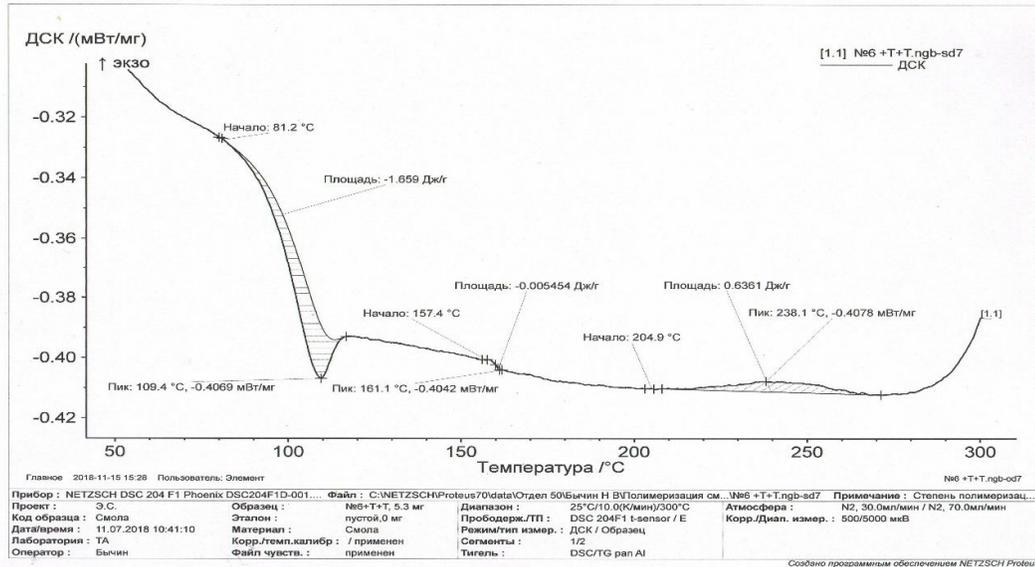


Рис. 4.2.2.7. ДСК – диаграмма образца № 6 после термостатирования 3 часа при 95° С

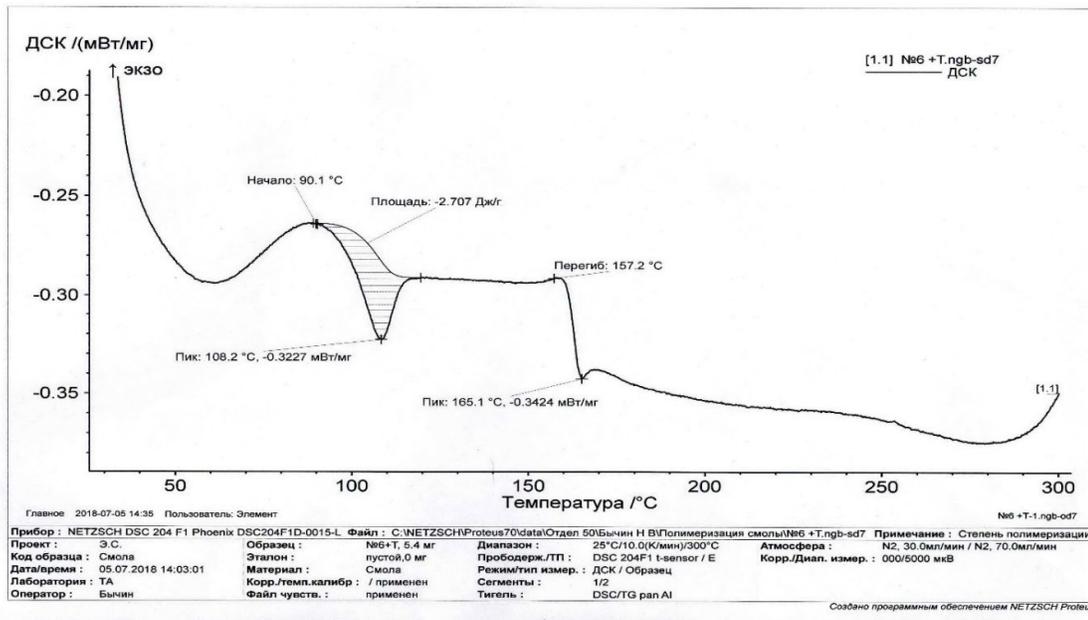


Рис. 4.2.2.8. ДСК – диаграмма образца № 6 после термостатирования 6 часов при 95° С

Что касается наномодификации ЭС умеренного отверждения ($95 \pm 5^\circ\text{C}$), то в работе наиболее широко представлены исследования по влиянию НМ углеродного типа – ультрадисперсного алмаза УДАГ – С на две базовые

системы ЭС:

- жесткая система (ЭД – 20 + отвердитель на основе изофарондиамина (IPD));
- эластифицированная система, модифицированная флексибилизатором олигоэфирциклокарбонатом.

В таблице 4.2.2 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 комнатной температуре ($20\pm 2^\circ\text{C}$).

Таблица 4.2.2. 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 IPD						
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 + модификатор олигоэфирциклокарбонат + отвердитель на основе IPD						
1а	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	79	81	84	84	79
2а	Относительное удлинение при	4,4	4,5	4,7	4,8	4,5

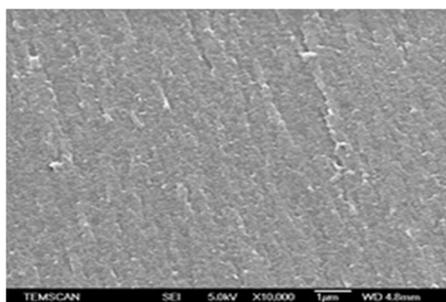
	растяжении, %					
3а	Ударная вязкость, кДж/м ²	17	19	22	22	20
4а	Работа разрушения, Дж	4,15	4,35	4,75	4,85	4,65
5а	Трещиностойкость:					
	К, МПа/м	0,93	1,04	1,07	1,08	1,06
	G, кДж/м ²	1,44	1,52	1,60	1,62	1,55
6а	Водопоглощение за 24 часа, %	0,3	0,26	0,22	0,2	0,25

Как следует из таблицы 4.2.2, 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 %.

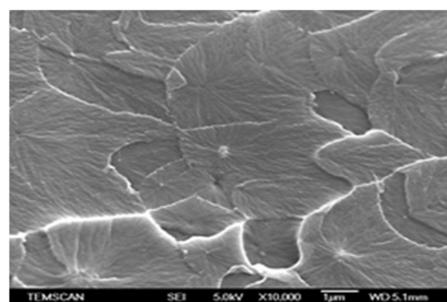
Это явление можно объяснить тем, что в отличие от жесткого связующего в эластичном присутствуют гибкие блоки, которые повышают релаксационную способность цепей, что обеспечивает формирование более совершенной структуры композита, способной к самостоятельному снижению остаточных внутренних напряжений.

Аналогичная картина получена при исследовании влияния добавок НМ силикатного типа – нанодисперсного оксида кремния Таркосила – 150 в том же интервале концентраций.

Результаты таблицы 4.2.2 хорошо согласуются с изучением по влиянию нанодобавок УДАГ - С на структуру эпоксидного связующего, которая хорошо видна на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа образцов связующего без наночастиц (рис. 4.2.2.9 а) и связующего, модифицированного 0,25 м.ч. УДАГ - С (рис.4.2.2.9 б).



а



б

Рис. 4.2.2.9. Микрофотографии поверхности разрушения отвержденных образцов эпоксидного связующего: *а* – связующее без наномодификатора; *б* – наномодифицированное (0,25 м.ч.) УДАГ - С

Как видно из рисунка 4.2.2.9, структура эпоксидного связующего с наночастицами в объеме материала отличается от структуры связующего без наночастиц. В зоне ультрадисперсной частицы (рис. 4.2.2.9 б) формируется радиально – ориентированная область, которая выступает в качестве энергетического барьера на пути продвижения фронта разрушения.

Для прохождения через препятствие фронту разрушения необходима дополнительная энергия, а это приводит к деформационному упрочнению полимера, что подтверждено возросшими показателями прочности, работы разрушения, трещиностойкости и др. (таблица 4.2.2).

Таким образом, на основании полученных результатов, разработан спектр наномодифицированных эпоксиуретановых связующих холодного и умеренного отверждения для их переработки по энергосберегающим технологиям в СВМПЭ - композиты на основе самого легкого высокопрочного, высокомодульного волокна отечественного производства.

4.3. Изучение процесса формирования СВМПЭ – композитов и КМ – гибридов на их основе по препреговой технологии и проведение расширенных исследований эксплуатационных свойств обоих композитов

4.3.1. Процесс формирования по препреговой технологии

Развитие промышленного производства композиционных материалов конструкционного назначения на основе волокнистых армирующих материалов (АМ) из сверхвысокомолекулярного полиэтилена предполагает широкое использование прогрессивной препреговой технологии изготовления изделий через полуфабрикаты - предварительно пропитанные тканые или другие волокнистые структуры АМ.

Препреговая технология обеспечивает дифференциацию производственного процесса на отдельные стадии, каждая из которых может быть осуществлена в условиях специализированного предприятия, что способствует повышению производительности труда, экологической безопасности, повышению технико – экономических показателей и культуры производства.

Для препреговой технологии наиболее распространен метод прямого (компрессионного) прессования, который осуществляется сухим способом: в формующую полость прессформы загружают расчетное количество предварительно пропитанного и подсушенного АМ – препрега.

Этот метод является одним из наиболее воспроизводимых технологических процессов, в котором можно строго и автоматически контролировать все технологические показатели (P , t° , $\tau_{\text{выдержки}}$).

Кроме этого, в процессе компрессионного прессования можно широко варьировать относительное содержание компонентов в КМ, а при необходимости поддерживать этот показатель на одном уровне.

Изготовление КМ по препреговой технологии предъявляет к полимерным связующим дополнительные требования технологического

характера, основным из которых является противоречивое условие сочетания длительной жизнеспособности при температуре хранения и достаточно высокой реакционной способности с учетом температур переработки.

В случае препрегов на основе АМ из СВМПЭ волокна выполнение указанного требования еще более затруднено в связи с тем, что их переработка производится при средних (80 - 100°C) температурах.

Под термином «жизнеспособность» эпоксидного связующего в требуемых температурных условиях понимается время сохранения физического состояния приготовленной полимерной композиции, в течение которого она технологична для переработки в композиционный материал.

В случае препрегов под термином Жз понимается длительность сохранения способности препрега к переработке в качественный КМ.

Методика изготовления экспериментальных образцов СВМПЭ – композитов по препреговой технологии включает следующие стадии:

1. Подготовка армирующего материала:
 - резка предварительно активированной СВМПЭ – ткани на заготовки размером 300×300;
2. Приготовление ацетоновых растворов разработанных эпоксидуретановых связующих определенных концентраций в соответствии с разработанной технической документацией.
3. Изготовление экспериментальных образцов СВМПЭ – композитов на основе активированных заготовок ткани и приготовленных растворов связующих;
 - для приготовления препрегов пропитку ткани растворами связующих производили в лабораторной пропиточной ванне, сушку препрегов проводили при комнатной температуре в течение $1,5 \pm 0,5$ часов. По внешнему виду препрег должен быть ровным и не пересушенный.
 - формование пакета из препрегов для прессования образцов композитов заданной толщины проводили с учетом наборного

коэффициента K , который составляет 4 – 5 для использованных СВМПЭ – тканей различного переплетения.

K – количество слоев пропитанной ткани (препрега), необходимое для получения композита толщиной 1 мм.

4. Прессование сформированного пакета осуществляли в лабораторном прессе усилием 5 т.

4.3.1.1. Изучение процесса получения препрегов

При отработке процесса получения препрегов были изготовлены большое количество образцов на основе тканей различного переплетения из СВМПЭ – волокна (сатин, саржа, полотно и др.). По физико – механическим показателям образцов КМ лучшие результаты получены на тканях сатинового и саржевого переплетений, что связано, видимо, с меньшей извитостью нитей в этих тканях, что, как известно, благотворно сказывается на пропитываемость тканей и несущую способность волокон, воспринимающих основную нагрузку, действующую на композит.

На основе разработанных эпоксиуретановых связующих и тканей сатинового и саржевого переплетений из СВМПЭ волокна марки П - 1 были изготовлены экспериментальные образцы КМ с различным содержанием связующих (в пределах 20 – 50 масс. %).

Подготовка связующих к пропитке заключалась в приготовлении эпоксиуретановых составов связующих в соответствии со схемой технологического процесса, представленной в Приложении №4, и в доведении их ацетоном до рабочей вязкости по вискозиметру ВЗ - 1.

Нарезанные образцы указанных тканей размером $(100 \times 300) \times (100 \times 300)$ мм пропитывали в лабораторной пропиточной ванне двумя составами эпоксиуретановых связующих с вязкостью:

11 – 12 сек, 14 – 16 сек, 18 – 20 сек, 22 – 24 сек

Составы связующих отличались модификаторами.

В составе 1 использовали модификатор Лапролат – 803;

в составе 2 – комплексный модификатор.

Из пропитанных заготовок тканей удаляли растворитель в естественных условиях, после чего в подсушенных препрегах определяли содержание связующих, которое составляло соответственно:

19 – 21%, 26 – 30%. 35 – 42%, 46 – 50%

Содержание связующих и растворимых в препрегах определяли по следующим методикам:

Определение содержания связующего в препреге проводили по формуле:

$$P_{\max} = 100 * P / (100 - M_{\max}),$$

$$P_{\min} = 100 * P / (100 - M_{\min}),$$

где P – масса непропитанного образца (сухой ленты), г; M_{\max} – максимальное массовое содержание связующего в пропитанной ткани, %; M_{\min} – минимальное содержание связующего в пропитанной ткани, %, при этом размеры образцов пропитанной и сухой ткани составляли $\sim 150 \times 100$ мм.

Определение содержания растворимой смолы в препреге:

Образцы пропитанной ткани, взвешенные с точностью до 0,01 г, помещали в мешочки из стеклоткани, которые затем помещали в стакан со спиртоацетоновой смесью (1:1) на 5 мин, после чего их просушивали на воздухе 0,5 часа и при температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ – 10 мин и снова взвешивали.

Содержание растворимой смолы рассчитывается по формуле:

$$C = 100 * (M_2 - M_3) / (M_2 - M_1),$$

где M_1 – масса непропитанного контрольного образца, г;

M_2 – масса пропитанного образца до экстракции, г;

M_3 – масса пропитанного образца после экстракции, г.

Из массы всех образцов вычитают массу стеклянного мешочка. За окончательный результат принимается среднее арифметическое значение не менее трех определений.

Формирование экспериментальных образцов КМ осуществлялось после 1,5 – 2,5 часовой сушки препрегов в естественных условиях, при этом препреги с низким содержанием связующего (19 – 30%) сушили не более 0,5 часа в связи с тем, что при более длительной сушке они становились сухими, заготовки не прилипали друг к другу и теряли способность к переработке прессованием.

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов КМ на основе препрегов с содержанием связующих в пределах 20 – 50 масс. % (разрушающее напряжение при сдвиге) представлены на рисунке 4.3.1.1.

Кроме того, на рис. 4.3.1.1 представлены результаты испытаний образцов КМ, изготовленных на основе этих же составов связующих и неактивированных (исходных) тканей (саржа исх., сатин исх.).

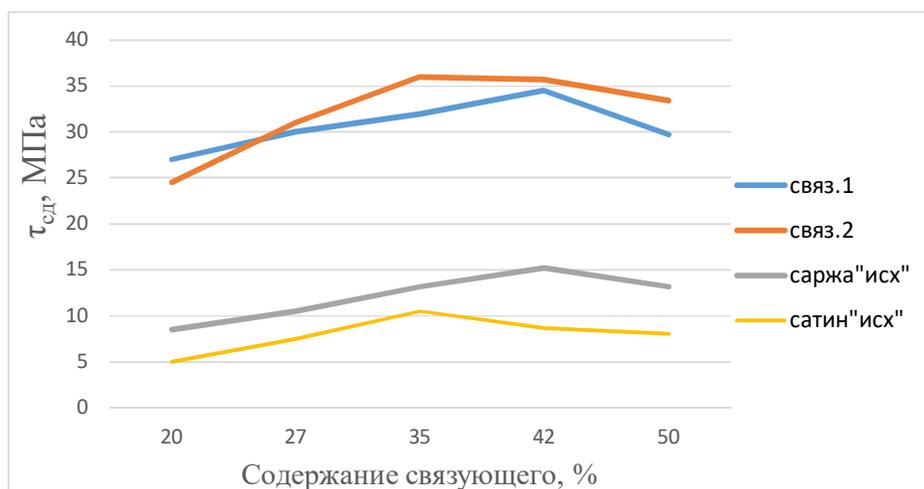


Рис. 4.3.1.1 Зависимость $\tau_{сд}$ от содержания эпоксиретанового связующего в экспериментальных образцах КМ

Как видно из рисунка 4.3.1.1, наиболее высокие показатели прочности при сдвиге (34,5 – 36,6 МПа) достигнуты для образцов КМ на основе обоих связующих при их содержании в препрегах в диапазоне 35 – 42%. Кроме того, из данных рис. 4.3.1.1 видно, что прочность при сдвиге образцов КМ на основе неактивированных (исходных) тканей ниже по сравнению с таковой для активированных тканей.

Для определения сроков хранения препрегов были изготовлены и

исследованы препреги на основе ткани саржевого переплетения с выбранным содержанием связующего 35-42 %, а также экспериментальные образцы КМ на основе этих препрегов со сроками хранения: 2; 7; 14; 21 и 28 суток.

Удаление растворителя является одной из ответственных операций технологического процесса изготовления КМ, поскольку помимо эколого-экономических проблем приходится решать проблемы оптимального содержания летучих в препрегах.

Определение содержания летучих в препреге

Образцы пропитанной ткани, взвешенные с точностью до 0,01 г., помещали в полиэтиленовый пакет и запаивали. Расчет проводили (C_1) по формуле: $C_1 = (m_0 - m_t) / m_0$, где m_0 - начальная масса образца, m_t - масса образца после выдержки в течение времени t .

В таблице 4.3.1.1 представлены результаты испытаний препрегов и экспериментальных образцов КМ.

Таблица 4.3.1.1. Зависимость свойств препрегов на основе разработанных связующих и свойств соответствующих КМ от срока хранения препрегов

Время, сутки		2	7	14	21	28
Связ. 1	Содер.летучих,%	3,0	2,0	1,0	0,45	0,3
	Содер.растворимых,%	92,5	85	80,5	73	55,5
	Степень отверждения препрегов, %	8	15	19,5	27	44,5
КМ	Саржа, $\tau_{сд}$, МПа	36,5	36,6	36,75	31	20,7
	Саржа, $\sigma_{и}$, МПа	430	445	460	415	258
	Сатин, $\tau_{сд}$, МПа	35,3	35	35,2	29,5	21,2
	Сатин, $\sigma_{и}$, МПа	425	450,5	455	410	250
Связ. 2	Содер.летучих,%	3,2	2,1	1,0	0,4	0,25
	Содер.растворимых,%	89	83	80	71	53

	Степень отверждения препрегов, %	11	17	20	29	47,5
КМ	Саржа, $\tau_{сд}$, МПа	34,3	34,5	34,2	27	18,5
	Саржа, $\sigma_{и}$, МПа	428	444	456	405	238

Анализ данных таблицы 4.3.1.1 свидетельствует о следующем:

срок хранения препрегов на основе активированных тканей, составляет 20 суток в связи с тем, что недопустимое снижение физико – механических показателей КМ начинается после 20 суток хранения соответствующих препрегов; снижение физико – механических показателей ($\tau_{сдв}$ и $\sigma_{и}$) образцов КМ на основе препрегов со сроком хранения 21 сутки составляет 8 – 10,5%, а – 28 суток – 40 – 44%; технологические свойства препрегов с предельным сроком хранения – 20 суток – составляют: оптимальное содержание летучих – 0,4 – 2,0 масс.%; оптимальное содержание растворимых – 79 – 85 %, при этом степень отверждения препрегов, обеспечивающих их достаточную жизнеспособность, составляет $18\pm 3\%$.

На большом количестве экспериментальных образцов установлено, что высокие и низкие содержания летучих (выше 2% и менее 0,3% соответственно) отрицательно сказываются на монолитности и внутренних напряжениях в композите и, как следствие, на его прочностных характеристиках. На практике для оценки состояния препрегов определяют их липкость, отсутствие которой затрудняет послойную укладку заготовок препрега при формовании изделия.

Из множества известных способов в работе принята оценка липкости по состоянию поверхности, соответствующей т.н. «степени 3». Это означает, что на препреге остаются следы от прикосновения пальца, а связующее на пальце отсутствует.

4.3.1.2. Отработка режимов прессования образцов КМ из полученных препрегов

Прессование образцов КМ на основе препрегов с липкостью не ниже степени 3 и степенью отверждения $18\pm 3\%$ проводили, варьируя всеми

параметрами ступенчатого режима отверждения, а именно: изменяли давление, температуру, время выдержки на разных ступенях отверждения.

Оптимальный режим прессования с максимальной температурой $95\pm 5^\circ\text{C}$ представлен на рисунке 4.3.1.2.

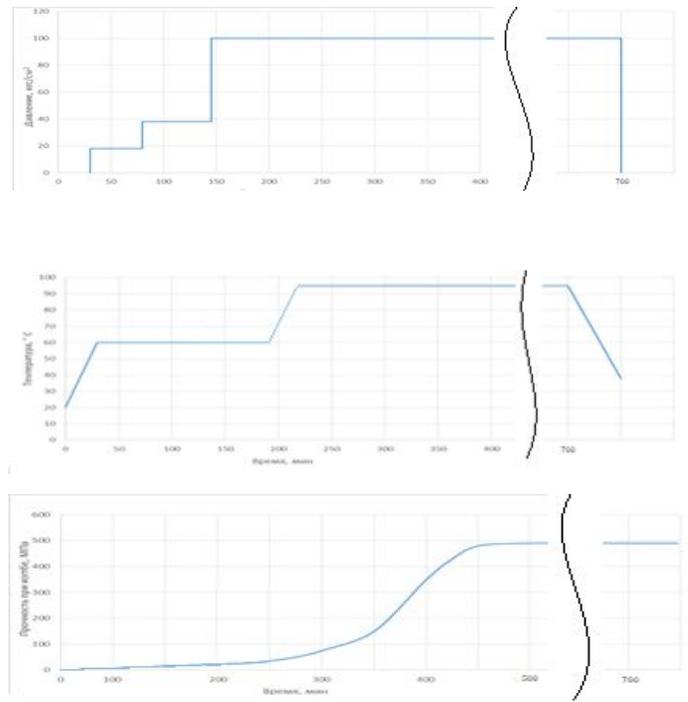


Рис. 4.3.1.2. Режим прессования СВМПЭ – композитов на основе эпоксидных препрегов умеренных температур отверждения: 1- температура; 2 – давление; 3 – прочность композитов при изгибе

Прессование препрегов со степенью отверждения не более 21% производили по указанному режиму (рис 4.3.1.2), а именно:

I ступень: набранный пакет укладывают между прокладочными листами и закладывают в холодный пресс.

Смыкают плиты пресса, в первые минуты производят несколько подпрессовок и нагревают до температуры $60\pm 3^\circ\text{C}$, при этом плавно (через каждые 30 минут) поднимают давление до 40 кгс/см^2 ($4,0\text{ МПа}$).

II ступень: прессование продолжают по следующему режиму:

Температура	Давление	Время
$60\pm 3^\circ\text{C}$	$4,0\pm 0,5\text{ МПа}$	$2\pm 0,5\text{ часа}$
$95\pm 5^\circ\text{C}$	$10\pm 1\text{ МПа}$	$7,5\pm 1,5\text{ часа}$

Прессование препрегов со степенью отверждения 30% и более проводили по ускоренному одноступенчатому режиму:

95±5°C

10±1 МПа

8±1 час

4.3.1.3. Изучение процесса изготовления образцов – гибридов

Изготовление образцов - гибридов осуществлялось аналогично образцам СВМПЭ – композитов, но при изготовлении гибридов со стеклянной тканью, слои соответствующих препрегов укладывались с различной архитектурой. 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 микросферами (ПСМ) изготавливали 2 методами:

- ✓ методом напыления на органическую ткань эпоксиуретанового связующего с предварительно введенными в него 25 массовых частей ПСМ;
- ✓ с использованием предварительно изготовленного полуфабриката.

Изготовление гибридов методом напыления связующего на органическую ткань проходило следующим образом:

в приготовленный состав связующего, доведенный ацетоном до вязкости 18 – 20 сек по вискозиметру ВЗ – 1, вводили при постоянном перемешивании ПСМ из расчета на 100 м.ч. связующего (по сухому остатку) - 25м.ч. ПСМ.

Приготовленный состав имел густовязкую консистенцию, которую доводили дополнительным количеством ацетона до технологической вязкости.

Полученную смесь заливали в воронку краскопульты марки Premium 429, соединенного с компрессором, и производили напыление связующего на

вертикально закрепленный в специальной раме образец СВМПЭ – ткани, причем напыление производили с двух сторон. Напыление связующего на вертикально закрепленные образцы СВМПЭ ткани размером 300×300 мм производили под давлением сжатого воздуха 3,5 атм.

Затем их подсушивали в естественных условиях и формовали образцы КМ – гибриды.

В зависимости от заданной толщины каждый образец КМ состоял из 10 ± 2 слоев напыленной с двух сторон СВМПЭ ткани указанных размеров.

Изготовление гибридов с микросферами с использованием предварительно изготовленного полуфабриката проходило по следующей схеме:

- предварительное изготовление полуфабриката на основе эпоксиуретанового связующего с введенными в него микросферами в количестве 25 масс. ч. в специальной металлической оснастке с последующей сушкой в течение 1 суток;
- укладка слоев производилась в следующей последовательности: 2 слоя препрега на основе СВМПЭ - ткани, полуфабрикат с микросферами и 2 слоя препрега на основе СВМПЭ- ткани.

Прессование образцов гибридов осуществлялось аналогично образцам СВМПЭ - композитов компрессионным методом с максимальным давлением, не превышающим 5 МПа.

На основании проведенных исследований разработаны технологические процессы изготовления СВМПЭ – композитов и гибридов (Приложение № 1), включающие стадию активации СВМПЭ – тканей, представляющую собой их комплексную обработку в плазме БР – разряда с дополнительной химобработкой (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.

Результаты исследований свойств КМ, изготовленных по разработанным технологическим процессам, представлены в таблице 4.3.1.3.

Таблица 4.3.1.3. Физико – механические и диэлектрические свойства СВМПЭ– композитов и гибридов в сравнении с известными композитами

Наименование физико-механических и технологических показателей	Величина показателей композитов:			Стекло композит *	Органо композит 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
Водо	0,1 –	0,4 – 0,45	0,45 – 0,50	0,8 – 0,95	0,9 – 1,1

поглощение, %	0,25				
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 4.3.1.3, разработанные СВМПЭ – композиты по удельным физико – механическим показателям, кроме прочности при сжатии, превосходят известные композиты (стеклопластики и органопластики) как в статических, так и динамических условиях нагружения. Кроме того, низкое водопоглощение (в 2 – 8 раз меньше по сравнению с известными КМ) способно обеспечить более высокую стойкость СВМПЭ – композитов в условиях повышенной влажности.

Данные таблицы свидетельствуют также 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 4.3.1.3 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.

К радиотехническим изделиям (РПУ и РПО) предъявляется комплекс противоречивых требований. В первую очередь, они должны обладать заданными диэлектрическими характеристиками, от которых зависит дальность действия, точность и надежность работы радиолокационного оборудования и средств связи. Одновременно они должны быть по возможности более легкими и надежно защищать находящееся под ними радиотехническое оборудование от внешних как климатических, так и

силовых статических и динамических воздействий на протяжении всего срока эксплуатации.

Известны легкие полимерные материалы с низким показателем ε (1,1 – 1,3), например, пенопласты отечественные и иностранные типа Rohacell HF.

Однако, из – за повышенных хрупкости и водопоглощения в радиопрозрачных изделиях их используют только совместно с материалами (стекло – или органопластиками), выполняющими защитную и силовую функции. Самостоятельного применения в этой сфере они не находят.

В этой связи представляло большой научный и практический интерес исследование электрофизических свойств разработанных СВМПЭ – композитов, прежде всего диэлектрической проницаемости (ε) в зависимости от всех составляющих композита.

4.3.2. Изучение электрофизических свойств разработанных СВМПЭ – композитов

4.3.2.1 Влияние вида связующего на диэлектрическую проницаемость (ε)

Проведены исследования по выбору оптимального варианта связующего для СВМПЭ – композитов с пониженным показателем диэлектрической проницаемости ε и с температурой отверждения в пределах 20 - 95°C.

В качестве связующих использовали ацетоновые растворы практически всей основной линейки разработанных нами связующих, представляющих собой наномодифицированные эпоксиуретановые системы (ЭПУРЫ), в которые уретановые фрагменты (-NH – C -),

||

O

вводили либо экологически чистым безизоцианатным способом, либо с помощью малотоксичных уретансодержащих каучуков.

Кроме того, использовали некоторые виды термопластов, имеющих химическое сродство к СВМПЭ – волокнистым материалам, в частности, толуольные растворы сополимера стирол – этилен – бутилен – стирол марки SEBS «УН – 503».

Экспериментальные образцы СВМПЭ – композитов на основе указанных связующих изготавливали по разработанной препреговой технологии, а именно, ткани из СВМПЭ – волокна П -1 и П -2 нарезают размером 300×300 мм, последовательно пропитывали в лабораторной пропиточной ванне предварительно приготовленными растворами ЭПУРов и термопласта SEBS оптимальных концентраций и соотношений составляющих компонентов, обеспечивающих содержание связующего в препреге 30 – 40 масс.ч.

Формирование пакетов для прессования экспериментальных образцов КМ и прессование образцов толщиной $\sim 5\pm 0,5$ мм осуществляли в соответствии с разработанной технологией, представленной в Приложении № 1.

Количество слоев препрега для изготовления экспериментальных образцов толщиной $5\pm 0,5$ мм составляло (с учетом ранее указанного наборного коэффициента) для СВМПЭ – тканей на основе волокна П - 1 – 22, для тканей на основе П - 2 – 26.

Критерием оценки электрофизических свойств изготовленных композитов являлись показатели их относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) и влияние антенных обтекателей, изготовленных из них, на характеристики излучения антенн (коэффициент усиления, степень искажения диаграмм направленности).

Как было сказано выше, к изделиям радиотехнического назначения предъявляется комплекс жестких механико – климатических требований. Поэтому изготовленные образцы СВМПЭ – композитов после испытания их ϵ были подвергнуты воздействию наиболее типичных для изделий радиотехнического назначения климатических факторов в соответствии с

требованиями ГОСТа РВ 20.39.304 – 98 (табл. 4.3.2.1.1) и снова испытаны на показатель ϵ .

Таблица 4.3.2.1.1. Краткая характеристика климатических факторов, которым были подвергнуты образцы изготовленных композитов в условиях АО «НИИ Вектор» и АО «ВНИИФТРИ»

№	Тип испытания	Время проведения	Воздействующие факторы
1	Термоциклирование	3 цикла по 4 часа	Каждый цикл – 2 часа при температуре - 50°C, 2 часа при температуре + 70°C
2	Повышенная температура среды	16 ч	Предельная повышенная температура +70°C
3	Пониженная температура среды (иней и роса)	28 ч	Предельная пониженная – температура 50°C
4	Повышенная влажность (98%)	-	Предельная повышенная температура + 35°C
5	Воздействие вибрации	-	Частота 25 Гц с ускорением 2 g
6	Воздействие однократных ударов	-	С ускорением до 35 g

Через 5 – 7 суток после проведения климатических испытаний на образцах был снова измерен показатель ϵ .

Таблица 4.3.2.1.2. Влияние состава связующих на показатель диэлектрической проницаемости СВМПЭ – композитов и КМ - гибридов до и после климатических воздействий

№№		Относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ^*	Содержание	Примечание

	Состав связующего	до климатических воздействий	после климатических воздействий	эпоксидной составляющей в ЭПУРе, %	
1	Эпоксирета новое (ЭПУР) с отвердителем на основе ароматического амина	3,14±0,12	2,96±0,12	80±5	а – показатели СВМПЭ – композита; б – показатели КМ – гибрида с использованием стеклянных микросфер;
2	Эпоксирета новое с отвердителем на основе IPD	3,04±0,10	2,9±0,10	80±5	
3	Эпоксирета новое с отвердителем ПЭПА	2,66±0,06	2,6±0,06	80±5	
4	Эпоксирета новое с отвердителем Арамин	2,43±0,05	2,33±0,05	35±5	
5	Эпоксирета новое с отвердителем Арамин	а – 1,97±0,03 б – 1,65±0,03	а – 1,96±0,03 б – 1,62±0,03	5±3	
6	Сополимеры на основе этилена и стирола	2,1±0,03	2,07±0,03	-	

Как видно из данных таблицы 4.3.2.1.2, относительная диэлектрическая проницаемость ϵ значительно снижается с понижением эпоксидной составляющей в эпоксиретановом связующем (ЭПУРе), а при одинаковом содержании (80±5%) меньшим значением ϵ (2,66 ± 0,06) обладает состав ЭПУРа с отвердителем ПЭПА, имеющий химическое сродство с СВМПЭ волокном. Что касается гибридов, то ϵ значительно снижается в КМ – гибридах с использованием стеклянных микросфер (строка 5).

Из данных таблицы также видно отсутствие заметного влияния климатических воздействий на электрические характеристики композитов.

4.3.2.2. Влияние структуры армирующей ткани и укладку волокон на показатель ϵ

Для выявления влияния структуры армирующего наполнителя (АН) на диэлектрическую проницаемость соответствующих композитов были изготовлены экспериментальные образцы также в виде пластин размером 300×300×5 мм, которые различались типом переплетения СВМПЭ – тканей, направлением укладки волокон в композите, типом полимерной матрицы (ПМ) и соотношением АН: ПМ.

В таблице 4.3.2.2 представлены результаты измерения ϵ экспериментальных образцов, отличающихся типом переплетения ткани и видом связующего.

Таблица 4.3.2.2. Влияние структуры ткани из СВМПЭ – волокна на показатели диэлектрической проницаемости экспериментальных образцов

№№	Тип переплетения СВМПЭ - ткани	Тип связующего	
		Эпоксиретановое с отвердителем ароматическим амином (80% содержание эпок.составляющей)	Эпоксиретановое связующее, отвердитель Арамин (5% содержание эпок. составляющей)
		ϵ	ϵ
1	саржевое	3,14	2,05
2	сатиновое	3,04	2,05
3	полотняное	3,13	-

Как видно из таблицы 4.3.2.2, влияние структуры СВМПЭ – тканей на показатель ϵ образцов, изготовленных с использованием двух разнотипных связующих, либо не существенно, либо отсутствует вовсе.

Направление укладки волокон в композите (основа – основа; основа – уток) не оказывает влияния на показатель ϵ .

Что касается содержания связующего в композите, т.е. соотношение АН: ПМ, то при испытании многочисленных образцов установлена тенденция к снижению ϵ на 8 – 10% для образцов с меньшим содержанием связующего (30 – 35%) по сравнению с образцами (40 – 45%).

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на показатель диэлектрической проницаемости СВМПЭ – композитов оказывает тип полимерной матрицы, причем более низкие значения ϵ имеют композиты, связующие которых содержат в своем составе компоненты, имеющие сродство с АН.

На основании проведенных исследований экспериментально установлена 100% реализация возможностей АН из СВМПЭ – волокна в композитах радиотехнического назначения, поскольку показатель диэлектрической проницаемости (ϵ) СВМПЭ – композитов практически сравнялся с показателем ϵ для СВМПЭ – волокна (2,1 – 2,2), а в композитах – гибридах – снижен до 1,65 и менее.

4.3.2.3. Влияние обтекателей, изготовленных из СВМПЭ-композитов с пониженным показателем ϵ на характеристики излучения антенн, работающих в различных диапазонах радиочастот

Из СВМПЭ - композитов с $\epsilon = 1,97 \pm 0,03$ были изготовлены плоские антенные обтекатели и проведены измерения их влияния на характеристики излучения антенн, работающих в широком диапазоне радиочастот, типичные примеры которых представлены на рисунках 4.3.2.3.1 и 4.3.2.3.2.

На рисунке 4.3.2.3.1 представлена частотная зависимость коэффициента передачи между двумя антеннами в присутствии обтекателя и без него.

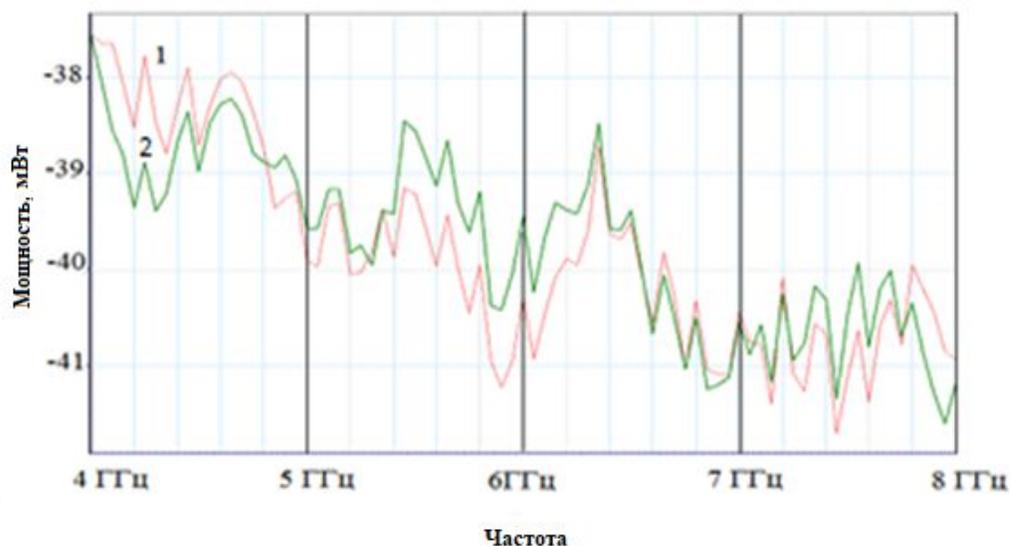


Рис. 4.3.2.3.1. Частотная зависимость коэффициента передачи между двумя антеннами в присутствии обтекателя (зеленый цвет – 2) и без него (красный цвет – 1)

Как видно, влияние обтекателя в диапазоне частот 4 – 8 ГГц не превосходит погрешности измерений.

На рисунке 4.3.2.3.2 показаны типичные диаграммы направленности антенны при размещении ее под обтекателем (зеленый цвет - 2) и без него (красный цвет – 1).



Рис. 4.3.2.3.2. Сечение диаграммы направленности антенн под обтекателем (зеленый цвет -2) и без него (красный цвет – 1) на частоте 7 ГГц

Из рисунков 4.3.2.3.1 и 4.3.2.3.2 наглядно видно, что изготовленные обтекатели практически не искажают характеристик излучения антенн, что обеспечивает возможность изготовления радиотехнических изделий из композитов на основе тканей из самого легкого высокопрочного СВМПЭ – волокна отечественного производства.

Полученные результаты исследований были использованы при изготовлении на опытно промышленном производстве АО «НПО Стеклопластик» партии СВМПЭ – композитов радиотехнического назначения в количестве 120 шт., которые прошли испытания в условиях АО «НИИ Вектор» и применены для изготовления защитных радиопрозрачных изделий специального назначения. Акты прилагаются.

5. Практическое использование полученных результатов работы

Разработаны технологии изготовления СВМПЭ - композитов и композитов – гибридов (Приложение 1), которые внедрены на опытно – промышленном производстве АО «НПО Стеклопластик». Акты прилагаются. (Приложения №2, № 3).

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, а также водостойкость 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. Акт прилагается. (Приложение №4).

6. Выводы по работе

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 – 3,4 раза выше по сравнению с показателями композитов на основе исходных тканей, а показатели диэлектрической проницаемости в 2,3 – 2,9 раза 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 на основе арамидных и стеклянных тканей.

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.

7. Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные КМ. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 332 с.
2. Канович М.З., Трофимов Н.Н. Сопротивление композиционных материалов. М: изд. Мир, 2004.504 с.
3. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.
4. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. М: МГУ, 2010. 70 с.
5. Смирнов Ю.Н. Структурно – кинетические аспекты формирования высокопрочных эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе: дис. ...докт. наук, Черноголовка, 2004. С.5,6;25 - 34; 52,53.
6. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дисс. ...канд.техн. наук, М., 2014. С.35
7. Трофимов Н.Н., Бадалов Э.И., Доброскокин Н.В. и др. Наука и производство стекловолокна и стеклопластиков. М: 2006. С.75-87;119-141
8. Влияние структурных особенностей арамидных волокон на ФМХ свойства органопластиков. Г. И. Шайдурова, А. Ю. Лузенин, Ю. Г. Лузенин // Материалы XII Всероссийской научно-технической конференции "Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации - 2009", г. Пермь, 9-10 апр. 2009 г. - Пермь: Изд-во ПГТУ, 2009. С. 43-44.
9. Галицын В.П. Физико – химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дисс. ...докт. наук, Тверь, 2012.С.56,85.
10. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Ли Г., Невилл К./М.: Энергия, 1973. 416 с.
11. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт – Медия», 2006. 200 с.
12. Суменкова О.Д. Разработка КМ на основе эпоксидного олигомера с регулируемыми эксплуатационными свойствами: дисс. ...канд. техн. наук, М.,

2004.С.53-56,154

13. Справочник. Промышленные эластомеры (каучуки, резины, термоэластопласты) /Макаров В.Г./ 2012, 295 с.

14. Патент US 3627704; заявл.23.10.1969; опубл. 14.12.1971

15. Кудинов В.В., Корнеева Н.В, Крылов И.К. Гибридные полимерные композиционные материалы // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 2. С. 32 – 37.

16. Корнеева Н.В. Разработка волокнистых полимерных композиционных материалов, армированных СВМПЭ – волокнами, тканями и неткаными материалами, обработанными неравновесной низкотемпературной плазмой: дисс. ...докт. наук, Казань, 2011.С.16 - 23,86-92

17. Горбаткина Ю.А. Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно – матрица // Механика композиционных материалов, 2000 . Т.36. № 3. С.291 – 304.

18. Поверхности раздела в полимерных композитах. пер. с англ. / Под ред. Э. Плюдемана. М: Мир, 1978. - (Композиционные материалы: [в 8 т.]: пер. с англ.; Т. 6).

19. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980г. 206с.

20. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания. СПб.: Профессия, 2007. 378 с.

21. Басин В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981. 208с.

22. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 392 с.

23. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. Пособие. М.: 2010. 68 с.

24. Gao Shang – Lin, Mader Edith, Zhandarov Serge F. Carbon fibres and composites with epoxy resins: topography, fractography and interphases. Carbon 2004. 42, № 3, p. 515 – 529.

25. Пономарева М.А., Шрагер Г.Р., Якутенок В.А. Использование уравнения

Дюпре-Юнга для решения задачи о растекании жидкости при ограниченном смачивании // Вестник томского государственного университета, № 1(2),2008. С.27-29.

26. Пригородов В.И., Кобец Л.П. Лысенкова Т.И. Определение угла смачивания тонких волокон жидкостями //Хим. волокна, 1976. № 5. С.71 – 72.

27. Натрусов В.И., Шацкая Т.Е., Канович М.З., и др. К вопросу о пропитываемости армирующих материалов при производстве стеклопластиков // Реф. сб. Стекловолокна, Москва, 1977. №1. С.27.

28. Котомин С.В. Оценка прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица методом петли //Инженерный журнал: наука и инновации. 2015. Вып. 12. С.34 – 36.

29. Демина Н.М. Химическая поверхностная обработка материалов из непрерывного стекловолокна //Сб. статей ВНИИСПВ – НПО Стеклопластик, 2006г. С. 44 – 48.

30. Шацкая Т.Е. Материаловедческие аспекты создания динамически прочных композитов на основе жизнеспособных эпоксидных препрегов: дисс. ...канд.техн.наук, М., 1994. С.29 – 32, 68 – 72.

31. Мельниченко М. А., Ершова О. В., Чупрова Л. В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. 2015. №16. С. 199-202.

32. Патент РФ 2092505; заявл. 20.03.1995; опубл. 10.10.1997, Бюл. №28.

33. Михайлова М.П., Ткачева Л.В. и др. Отечественные замасливатели для комплексной арамидной нити // Вопросы оборонной техники, 2008. №6. С. 52-56.

34. Старовойтова И.А., Дрогун А.В., Зыкова Е.С. Коллоидно – химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол // Строительные материалы. 2014. № 10. С.74 – 77.

35. Патент РФ 2154081; заявл. 12.01.1999; опубл. 10.08.2000, Бюл. № 22.

36. Патент РФ 2270208; заявл. 30.12.2003; опубл. 20.02.2006, Бюл. №5.

37. X. Jin, W. Wang, L. Bian, C. Xiao, G. Zheng, C. Zhou, *Synth. Met.*, 2011. p. 161, 284.
38. D. Firouzi, A. Youssef, M. Amer, R. Srouji, A. Amleh, D. A. Foucher, H. Bougherara, J. *Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2014. p. 32, 198.
39. S. Wannasri, S. V. Panin, L. R. Ivanova, L. A. Kornienko, S. Piriyaon, *Proc. Eng.* 2009. p. 1, 67.
40. Демина Н.М., Беляева Е.А., Шацкая Т.Е., Осипчик В.С. и др. Влияние модификации наноматериалами углеродного типа составов для поверхностной обработки базальтовых волокон на физико-механические свойства эпоксикомпозитов // Сб. докладов XI Всероссийской конференции. 2012. С. 124 – 128.
41. Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R. Effects of surface modification of reological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, *Carbon*. 2006. 44. №10. P.1898-1905.
42. Bekyarova E., Thostenson E. T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H. T., Chou T.-W., Itkis M. E., Haddon R. C. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites// *Langmuir*. 2007. 23. N 7. С. 3970-3974.
43. Патент РФ 2223988; заявл. 19.11.2001; опубл. 20.02.2004, Бюл. № 5.
44. J. Mhofste, J.A. Schut, A.J. Pennings. The effect of chromic acid treatment on the mechanical and tribological properties of aramid fiber reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composite // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998. V. 9. №10. P. 561-566.
45. Якушев Р.М., Якушева Д.Э., Гаврилов Н.В. Модификация волокон из СВМПЭ методом ионно-лучевой обработки. Сб. докладов Международной научно-практической конференции «Полимеры — 2004». 2004. Том 1. С.425.
46. Патент US 4911867; заявл. 30.11.1987; опубл. 27.03.1990.
47. Патент РФ 2419691; заявл. 21.04.2009; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 30
48. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под редакцией Фортова В.Е. Вводный том IV. М.: Наука, 2000. С. 393 – 404.

49. Санжаровский А.Г. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Химия, 1970. С.100-101.
50. Дучк В., Писанова Е., Жандаров С., Лауке Б. Адгезия и адгезионная прочность в полимерных волокнистых композитах //Механика композитных материалов. 1998. Т.34. №4. С.431–446.
51. Ширяева Г.В., Андреевская Г.Д. Метод определения адгезии смол к поверхности стеклянных волокон // Пластические массы. 1962. № 4. С. 42-43.
52. Андреевская Г.Д., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. Исследование адгезионной прочности эпоксидного полимера к углеродным, стеклянным и стальным волокнам //Механика полимеров. 1974. № 1. С.37-42.
53. А.с. 575548 (СССР), опубл. В Б.И. 1977, № 37.
54. Новикова О.А., Сергеев В.П., Литвинов В.Д. и др. Влияние свойств поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики карбопластиков // Пластические массы. 1980. № 11. С.37-40.
55. Калнин И.Л. Поверхность углеродных волокон, ее модифицирование и влияние на разрушение высокомодульных углепластиков // Механика композитов. 1981. № 2. С.209-212.
56. Щуль Г.С., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. Влияние природы связующего на адгезионную прочность системы полимер-углеродное волокно // Механика композитов. 1981. № 2.С. 207-209.
57. Геров М.В. Разработка и исследование композиционного материала, упрочненного полиэтиленовыми волокнами: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. М., 2010. С.3-4.
58. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол// Композитный мир,2006. №4. С.158–165.
59. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико – механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова Думка, 1986. 96с.
60. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. и др. Химические реакции полимеров. Некоторые принципы современной классификации // Пластические массы. 2014. № 1-2. С.10-18.

61. Камон Т., Сейтон К., Мива Я. и др. Исследования по отверждению эпоксидных смол (часть 5). Отверждение эпоксидных смол имидазолами, строение и свойства отвержденных смол // Секидзай кекайси. 1976. Т. 49. № 2. С. 82 – 89.
62. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксикаучуковых системах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1979. Т.21, № 9. С. 2111-2119.
63. Мариничева М.И., Воробьев О.А., Лапытко В.В. и др. Исследование взаимодействия эпоксидных соединений с дициандиамином // В кн.: Сб. трудов молодых ученых ЛТИ им. Ленсовета. Черкассы, 1978. С.218 – 233.
64. Использование новых отвердителей для регулирования свойств полимерных связующих на основе эпоксидных смол / Тез. докл. I Всесоюз. конф. по композиционным материалам. изд. политех. ин – та.Ташкент, 1980. С.105.
65. Лялюшко К.А., Сорокин М.Ф., Непомнящий А.И. и др. Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций дигидразидами алифатических кислот // Лакокрасочные материалы и их применение. 1973. № 5. С. 17 – 19.
66. Ковада С., Судзуки Г. Применение производных имидазола в однокомпонентных композициях для жидких электрических изоляторов // Пурасутикку матэриару. 1977. 18. № 7. С. 41 – 45.
67. Бахарева В.Е., Конторовская И.А., Петрова Л.В. Полимеры в судовом машиностроении. Л.: Судостроение, 1975. 237 с.
68. Мудров О.А., Савченко И.М., Шитов В.С. Справочник по эластомерным покрытиям в судостроении. Л: Судостроение, 1982. С.25
69. Беляев Ю.А., Тризно М.С., Николаев А.Ф. О полимеризации эпоксидных смол под действием циклотрифосфазенов // Высокомолекулярные соединения. 1975. 17Б. № 1. С.13 – 16.
70. Стеньшинская Е.А. Исследование и разработка эпоксидно-фосфазеновых композиций с длительной жизнеспособностью: Автореф. дисс. ...канд. хим.

наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. С.5 - 9

71. Зиновьев Е.Г., Ефимов В.А. Исследование свойств полимеров эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной фосфатными комплексами кислот Льюиса и ТЭТА // Пластмассы. 2011. № 7. С. 20 – 22.

72. Соколов В.А., Турецкий Л.В., Валгин В.Д. и др. Регулирование жизнеспособности эпоксидных смол, отверждаемых комплексами $\text{BF}_3 \cdot \text{амин}$ // Пластмассы. 1971. № 1. С. 47 – 49.

73. Зубкова В.А., Мошинский Л.Я. и др. Комплексы трехфтористого бора в качестве отвердителей эпоксидных смол // ПМ. 1989. № 3. С.38 – 40.

74. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г. и др. Исследование кинетики отверждения эпоксидных олигомеров кетимидами // Химия и химическая технология, 1980. Т. XXIII. № 7. С. 15 -18.

75. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Алексашин А.В. Отверждение эпоксидных олигомеров основаниями Шиффа. – В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзной конф. по химии и физико – химии олигомеров, Алма – Ата - Черноголовка: ИХФАН, 1979. С. 93.

76. Каргозов В.Г., Воробьев О.Л., Верхоглядова Т.Ю. и др. Клеи на основе эпоксидных олигомеров, отверждаемых дициандиамидом при умеренном нагревании. – В кн.: Хим. техн., свойства и применение пластмасс. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. С. 65 – 72.

77. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: МАТИ, 1993. 101с.

78. Калгин А.В., Кудрин А.М. Трещиностойкость новых безрастворных связующих на эпоксидной основе Т-68-17 и Т-15-ПСФ/ Вестник Воронежского государственного технического университета, 2011. Т 7. С. 76 – 78.

79. Березин А.В. Особенности диагностики повреждений и оценки прочности композитов // Механика композитных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 1. С. 99–119.

80. Назаров, В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008.

474 с.

81. Кириллов А.Н., Дебердеев Г.Я. Модификация эпоксиаминных композиций эпоксиуретановыми олигомерами// ЛКМ и их применение. 2003. №4. С.19-21.

82. Bair H.E. Curing behaviour of an epoxy resin above and below glass temperature // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1985. T.26. №1. С.321–325.

83. Dobas I., Eichler J., Klaban J. // Coll.Czech.Chem.Comm. , 1975. vol.8. №10. P.2989.

84. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Изд. ПИК «Дом печати», 2004.446 с.

85. Буй Дык Мань. Разработка композиционных материалов на основе эпоксиуретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2014.140 с.

86. Нгуен Ле Хоанг. Разработка эпоксикремнийорганических материалов с улучшенными теплостойкостью и прочностными характеристиками: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. М. 2017. С.3,10,11.

87. Петько И.П. Эпоксидные связующие для малоэнергоёмких технологий получения композиционных материалов // Пластические массы. 2004. №.8. С.32–34.

88. Солодилов, В.И., Горбаткина, Ю.А. Свойства однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиуретановым олигомером // Механика композитных материалов. 2012. №6. С.739 -758.

89. Rockiki G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers, Prog. Polym. Sci. 2000. N 25 – P.250-342.

90. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Розенберг Б. А. Механизм формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых систем. //Высокомолекуляр. соединения. 1983. Сер. А. № 9. С. 1979-1986.

91. Bucknall C. B., Yosii T. Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins. Brit. polym. J. 1978.10. № 3. P. 53-59.

92. Чалых А. Е., Волков В. П., Рогинская Г. Ф. Структура и свойства эпоксидно-каучуковых композиций // Пластмассы. 1981. № 4. С. 25-27.
93. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. М: НИИТЭХИМ, 1984. 78с.
94. Филипович А.Ю., Остапюк С.Н., Бусько Н.А. и др. Особенности модификации эпоксидных полимеров олигоциклокарбонатом // Полимерный журнал. 2009. Т.31. №3. С.251 – 255.
95. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Virukova O., Potashnikova R. Recent advances in the development of non – isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates [Электронный ресурс] //URL: www.pu – magazine.com
96. Исследование процессов структурирования вибропоглощающих эпоксиуретановых композиций / Скрипинец А.В., Барабош Е.С., Саенко Н.В., Быков Р.А. /VI Международная научно – техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии». Тезисы докладов, 2013, Т.2, с.102 – 103.
97. Родэ С.В. Теория и практика модификации материалов легкой промышленности в плазме тлеющего разряда: дисс. ...докт.техн. наук. М., 2006. С. 56 - 59.
98. Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Определение толщины модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена, обработанной в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 2013. Т.47. № 1. С.76-77.
99. Драчев А.И., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. и др. Образование зарядовых состояний на поверхности ламинированной полиимиднофторопластовой пленки под действием тлеющего разряда // Химия высоких энергий. 2000. Т.34. № 3. С.209.
100. Трофимов Н.Н., Натрусов В.Н., Шацкая Е.А., Смирнов Ю.Н., Баль М.Б., Кузнецов А.А., Гильман А.Б., Драчев А.И. Влияние обработки стекловолокнистых армирующих материалов в плазме на прочность и водостойкость стеклопластиков на их основе// Пластические массы. 2005. №

5. С. 13-16.

101. Joong-Hee Lee et al. Composites Science and Technology. Volume 65, Issue 13, October 2005, P.1996-2002.

102. Liu A., Xie T., Yang G. Synthesis of exfoliated monomer casting polyamide silicate nanocomposites by anionic ring opening polymerization // Macromol. Chem. Phys. 2006. № 207. P. 701-707.

103. Zhou Y., Pervin F., Lewis L. and Jeelani S. Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes. // Materials Science and Engineering: A, Volume 475, Issues 2, 25 February 2008. P.157–165.

104. J. Sandler, M.S. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schule, A.H. Windle. Polymer. 1999. 40. 5967.

105. Рогалев А.В. Влияние ультрадисперсных частиц на формирование структуры и уровень эксплуатационных свойств КМ. Автореф. дисс. ...канд.техн.наук. Барнаул, 2017.С. 12 – 14.

106. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. Chem. Mater. 2000. 12. P. 1049.

107. Brozdnicenko A.N. Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes and astralenes in strong electric fields / A.N. Brozdnicenko, A.N. Ponomarev, V.P. Pronin // Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. № 1. P. 110–112.

108. Ajayan, P.M. Carbon nanotubes, handbook of nanostructured materials and nanotechnology, H.S. Halwa, Academic Press, San Diego, 2000. 139 с.

109. Акатенков, Р.В., Алексагин, В.Н., Аношкин, И.В., Бабин, А.Н. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 11. С.36–41.

110. Патент РФ 2455 323; заявл. 16.03.2010; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.

111. Низина Т.А., Кисляков П.А. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных

наночастицами // Материалы Международной научно-практической конференции, 2008. С.35 - 39,44-46.

112. Пономарев А.Н., Елифановский Е.С., Донской А.А. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов: сб. тр. конф. ВИАМ. 2005.электрон. опт. диск (DVD-ROM).

113. Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W. Graphene //Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2010. № 43 (16). P. 6515-6530.

114. Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., Koratkar, N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content // *ACS Nano*. 2009. №3 (12). P. 3884–3890.

115. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Ермаков С.Н. Композиты на основе нанонаполненных полиолефинов с улучшенными свойствами // *Успехи в химии и химической технологии*. 2013. XXVII (№3). С.119 – 123.

116. Хвостов С. А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе: автореф. дисс. ...канд. техн. наук. Барнаул, 2007. 19 с.

117.Новиковский Е.А., Ананьева Е.С. Особенности реализации технологического процесса модификации эпоксидных компаундов углеродными нанотрубками и ультрадисперсными частицами // *Ползуновский вестник*. 2016. № 1. С.102.

118.Васильева А.А. Повышение прочностных характеристик однонаправленных базальтопластиков модификацией эпоксидного связующего силикатными наночастицами: дисс. ... канд.техн.наук. Барнаул, 2013. С.90 - 92,124.

119.Ахматова О.В. Композиционные материалы на основе модифицированного эпоксидного олигомера и нанонаполнителей: автореф. дисс. ...канд.техн.наук. М., 2011. 16 с.

120. Айлер, Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч.2. 712 с.

121. Alexandre M., Dubois P. Polymer–layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Mater. Sci. Eng., R*,

28 (2000). P.1–13.

122. Ferch H., Oelmuller R., Grinschgl B. Syntetic Silica asa Flow Aid and Carrier Substance // Degussa Tech. Bull. 2004. № 31. P. 16–19.

123. Тренисова, А.Л., Аношкин, И.В., Горбунова, И.Ю., Кербер, М.Л., Раков, Э.Г., Плотникова, Е.П. Изучение свойств нанокompозитов на основе эпоксидного олигомера и различных наполнителей. // Успехи химии и химической технологии, М. 2007. Т. XXI. № 6. С. 9–14.

124. Chowdhury, F.H., Hosur, M.V., Jeelani, S. Investigations on the thermal and flexural properties of plain weave carbon/epoxy-nanoclay composites by hand-layup technique // J Mater Sci. . 2007. №42. P. 2690-2700.

125. Shaobo Xie et al. Composites Science and Technology. Volume 67, Issues 11–12, September. 2007. P. 2234 – 2341.

126. Pluart L.L., Duchet J., Sautereau H. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties // Polymer. 2005. № 46. P. 122–126.

127. Ахматова О.В., Тренисова А.Л., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Изучение влияния нанонаполнителей на свойства материалов основе эпоксидного олигомера // Всероссийская научно-инновационная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Тамбов, 2009. С.219–220.

128. Старокадомский, Д.Л., Телегеев, И.Н, Головань, С.В. Влияние аэросила А-100 на прочность, набухание и структуру эпоксиполимера // Пластические массы. 2010. № 7. С.35–40.

129. Xu Yuan, Hoa Suong Van. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites // Compos. Sci. and Technol. 2008. 68. № 3-4. С. 854-861.

130. Khan Shafi Ullah, Munir Arshad, Hussain Rizwan, Kim Jang-Kyo. Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay // Compos. Sci. and Technol. 2010. 70. N 14. С. 2077-2085.

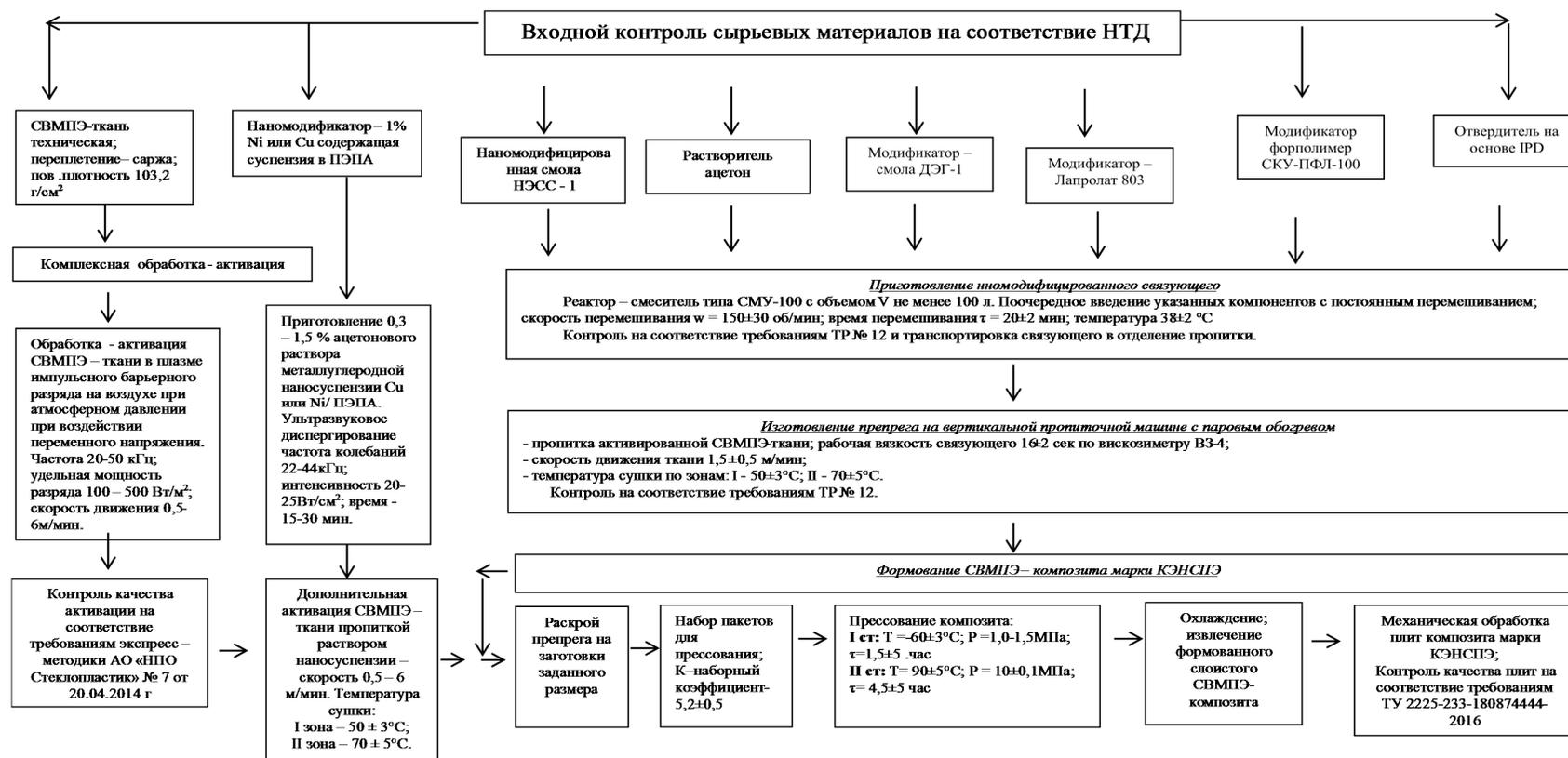
131. Khan Shafi Ullah, Iqbal Kosar, Munir Arshad, Kim Jang-Kyo. Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix//

- Composites. A. 2011. 42. № 3. С. 253-264.
132. Becker, O., Varley, R.J., Simon, G.P. Use of layered silicates to supplementary toughen high performance epoxy-carbon fiber composites // Journal of Material Science Letters. 2003. №22. P. 1411-1414.
133. Chowdhury, F.H., Hosur, M.V., Jeelani, S. Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon/nanoclay-epoxy laminates// Mater. Sci. and Eng. A. 2006. 421. № 1-2. С. 298-306.
134. Degussa-evonik-2009. Матирующие добавки Aerosil для лакокрасочной промышленности /Проспект фирмы. 2009.
135. Мышак, В.Д., Семиног, В.В., Гомза, Ю.П., Несин С.Д., Клепко В.В. Эпоксидные композиты. Структура и свойства // Полимерный журнал. 2008. №2. С.146–153.
- 136.Тринеева В.В. Технология получения металл/углеродных нанокompозитов и применение их для модификации полимерных материалов: автореф. дисс. ...докт. техн. наук. Ижевск, 2015. 43 с.
137. Основы измерения диэлектрической проницаемости. Заметки по применению /Agilent Technologies, Inc., 2006.

8. ПРИЛОЖЕНИЯ

Схема технологического процесса получения слоистого композита марки КЭНСПЭ* на основе ткани из СВМПЭ-волокна методом компрессионного формования.

* при изготовлении композита - гибрида марки КЭНСПЭС добавляется операция пропитки стеклоткани и при формовании пакета укладка слоев производится в соответствии с заданной архитектурой.



«Утверждаю»

Зам. генерального директора
по инновациям АО «ВНИИСВ»
С.И. Шкуренко
2018 г



«Утверждаю»

Генеральный директор
АО «НПО Стеклопластик»
А.Н. Трофимов
2018 г



АКТ

внедрения технологии производства СВМПЭ – композита

Настоящий акт составлен о том, что в НПК «Композит» АО «НПО Стеклопластик» в рамках выполнения х/договоров между АО «ВНИИСВ» и АО «НПО Стеклопластик» по программе Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 гг (шифр «Компomat») разработана технология изготовления СВМПЭ – композитов, которая передана на опытно – промышленное производство НПК «Композит» и предприятию АО «ВНИИСВ» в виде технической документации:

- Технические условия: ТУ 2225 – 231 – 18087444 – 2016 на эпоксиуретановые связующие для изготовления СВМПЭ – композитов; ТУ2225 – 233 – 18087444 – 2016 на композит марки КЭНСПЭ на основе ткани из СВМПЭ – волокна отечественного производства и эпоксиуретановой полимерной матрицы.
- Технологический регламент № 12 от 30.09.2016 г на производство композита марки КЭНСПЭ по препреговой технологии методом компрессионного формования.

В октябре 2016 г. на опытно – промышленном производстве НПК «Композит» АО «НПО Стеклопластик» было организовано производство СВМПЭ – композита марки КЭНСПЭ в объеме 9,1 тонн в год .

В период с декабря 2016 г. по май 2017 г была изготовлена партия изделий из СВМПЭ – композита в количестве 135 шт. различных размеров и формы для использования в специзделиях радиотехнического назначения.

Изготовление опытно – промышленной партии СВМПЭ – композита проходило под руководством и при активном личном участии научного сотрудника НПК «Композит» Беляевой Е.А., результаты научных исследований которой положены в основу разработки составов и способов изготовления СВМПЭ – композитов.

Проведенные исследования защищены 4 патентами РФ: № 2277549, № 2386655, № 2604621, № 2618882.

от АО «ВНИИСВ»:

Зав. лаб. гель - технологии
химических волокон


В.П. Галицын

от АО «НПО Стеклопластик»:

Нач. производства НПК «Композит»


С.А. Тихомиров

«Утверждаю»

Зам. генерального директора
по инновациям АО «ВНИИСВ»

С.И. Шкуренко
_____ 2018 г.



«Утверждаю»

Генеральный директор
АО «НПО Стеклопластик»

А.Н. Трофимов
_____ 2018 г.



АКТ

внедрения технологии производства композита - гибрида

Настоящий акт составлен о том, что в НПК «Композит» АО «НПО Стеклопластик» в рамках выполнения х/договоров между АО «ВНИИСВ» и АО «НПО Стеклопластик» по программе Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 гг (шифр «Компomat») разработана технология изготовления композитов - гибридов, которая передана на опытно – промышленное производство НПК «Композит» и предприятию АО «ВНИИСВ» в виде технической документации:

- Технические условия: ТУ 2225 – 231 – 18087444 – 2016 на эпоксиуретановые связующие для изготовления композитов - гибридов; ТУ2225 – 232 – 18087444 – 2016 на композит марки КЭНСПЭС на основе комплексного ткановолокнистого армирующего наполнителя, состоящего из уложенных с различной архитектурой слоев тканей из СВМПЭ – волокна и стеклянной нити, и эпоксиуретановой полимерной матрицы.
- Технологический регламент № 13 от 30.09.2016 г на производство композита марки КЭНСПЭС по препреговой технологии методом компрессионного формования.

В ноябре 2016 г. на опытно – промышленном производстве НПК «Композит» АО «НПО Стеклопластик» было организовано производство композитов – гибридов марки КЭНСПЭС в объеме 16,7 тонн в год.

В период с февраля 2017 г. по июнь 2017 г. были изготовлены две опытно – промышленные партии изделий из композитов марки КЭНСПЭС в количестве 20 шт. каждая партия. Изделия проходят испытания в качестве элементов защитного и радиотехнического назначения с целью оценки эффективности их использования.

Изготовление партий композитов - гибридов проходило под руководством и при активном личном участии научного сотрудника НПК «Композит» Беляевой Е.А., результаты научных исследований которой положены в основу разработки составов и способов изготовления композитов.

Проведенные исследования защищены 2 патентами РФ: № 2277549, № 2386655.

от АО «ВНИИСВ»:

Зав. лаб. гель - технологии
химических волокон


_____ В.П. Галицын

от АО «НПО Стеклопластик»:

Нач. производства НПК «Композит»


_____ С.А. Тихомиров



Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт «Вектор»
(АО «НИИ «Вектор»)



Ул. Академика Павлова, дом 14-а, г. Санкт-Петербург, 197376
тел. (812) 295-11-86, (812) 295-10-97, факс (812) 295-35-27,
e-mail: nii@nii-vektor.ru www.nii-vektor.ru

ОКПО 07525192
ОГРН 1117847020400;
ИНН 7813491943 · КПП 783450001

«__» _____ 20__ г.

АКТ

о применении композиционного материала на основе тканей из
сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

Настоящий акт составлен о том, что в составе антенных систем для радиотехнических комплексов наземного базирования, разработанных и выпущенных АО «НИИ «Вектор» в 2017 году, применены элементы, изготовленные с использованием композиционного материала, разработанного в АО «НПО Стеклопластик» на основе ткани из СВМПЭ – волокна и эпоксиуретановой полимерной матрицы.

Заместитель генерального директора
по внешним связям



А.В. Булатов