

Ю.А. Михайлин

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2-е издание,
исправленное и дополненное

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2010

УДК 66.06
ББК 35.719
М69

М69 Михайлин Ю.А. **Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд.** — СПб.: Научные основы и технологии, 2010. — 822 стр., ил.

ISBN 978-5-91703-003-6

В книге приведена информация о принципах создания, составах, структуре, свойствах, ассортименте конструкционных полимерных композиционных материалов, в основном использующих в качестве наполнителей непрерывные минеральные, полимерные, углеродные волокна и текстильные формы из них (нити, ленты, ткани). Рассмотрены армированные термореактивные и термопластичные стекло-, органо-, углепластики (ВПКМ), поливолоконистые (гибридные) ВПКМ, многослойные металл-полимерные (супергибридные) материалы. Особое внимание уделено применению конструкционных ВПКМ различных типов, экономическим вопросам разработки и применения ВПКМ.

Книга адресована специалистам, связанным с разработкой, совершенствованием и переработкой в изделия ВПКМ в различных областях техники, студентам, магистрам, аспирантам, и может быть использована преподавателями факультетов повышения квалификации инженерного состава отраслевых производств.

УДК 66.06
ББК 35.719

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-003-6

© Михайлин Ю.А., 2010

© Изд-во «Научные основы и технологии», 2010

Содержание

Введение	9
1. Принципы создания, составы, структура и свойства полимерных композиционных материалов	14
1.1. Структура и свойства полимерных композиционных материалов с непрерывными волокнами в качестве наполнителей (ВПКМ)	15
1.2. Трещиностойкость ВПКМ	34
1.3. Усталостная прочность ВПКМ	43
1.4. Эксплуатационные свойства ВПКМ и их оптимизация	52
1.5. Термоустойчивость ВПКМ	76
1.6. Термопластичные ПКМ (ТПКМ)	78
1.6.1. Особенности ТПКМ — гетерофазных полимерных композиций	82
1.6.2. ТПКМ с порошкообразными наполнителями	86
1.6.3. ТПКМ с дискретными волокнами	88
1.6.4. ТПКМ с непрерывными волокнами	95
1.6.4.1. ТПКМ, формируемые из пленочных препрегов	96
1.6.4.2. ТПКМ, формируемые из волоконных препрегов	100
Литература	104
2. Связующие для ВПКМ	107
2.1. Тенденции развития термореактивных связующих	118
2.2. Термопластичные связующие	183
Литература	195
3. Полимерные волокна и полимерные композиционные материалы на их основе	199
3.1. Полимерные волокна	208
3.1.1. Волокна из ароматических полиамидов	209
3.1.1.1. Технология получения полиaramидных волокон	210

3.1.1.2. Строение и структура полиарамидных волокон	217
3.1.1.3. Свойства полиарамидных волокон	222
3.1.1.4. Волокнистые полуфабрикаты из арамидных волокон	236
3.1.1.5. Применение волокон из полиарамидов	247
3.1.2. Волокна на основе жесткоцепных полимеров	251
3.1.3. Волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)	257
3.1.3.1. Теоретические предпосылки получения высокомолекулярных волокон из гибкоцепных полимеров	260
3.1.3.2. Технология получения волокон из СВМПЭ через гель-состояние	267
3.1.3.3. Ассортимент и свойства волокон из СВМПЭ	283
3.2. Материалы на основе полимерных волокон	286
3.2.1. Полимерные композиционные материалы с полимерными волокнами в качестве наполнителей (органопластики, кевларопластики)	288
3.2.1.1. Организация взаимодействия между компонентами в органопластиках	290
3.2.1.2. Термореактивные органопластики	293
3.2.2. Полимерные композиционные материалы с полимерными «матричными» волокнами	317
3.2.2.1. Тенденции развития термопластичных композиционных материалов (ТКМ)	317
3.2.2.2. Волоконная технология ТКМ	320
3.3. Применение материалов на основе полимерных волокон	327
Литература	334
4. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе	338
4.1. Аллотропные и переходные формы углерода	341
4.1.1. Алмаз (sp^3 -гибридизация)	341
4.1.2. Графит (sp^2 -гибридизация)	341
4.1.3. Карбин (sp -гибридизация)	342
4.1.4. Углеродные наноструктуры	342
4.1.4.1 Фуллерены	342
4.1.4.2. Углеродные нанотрубки	344
4.1.4.3. Углеродные нановолокна	348
4.1.4.4. Углеродные наноструктуры в нанотехнологии	348
4.1.5. Углеродные и графитизированные волокна	358
4.2. Углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы	367
4.2.1. Целлюлоза	367
4.2.2. Технология получения углеродных волокон из гидратцеллюлозных волокон	375
4.2.3. Ассортимент, свойства и применение промышленных углеродных волокнистых материалов (УВМ) на основе ГЦ-волокон	384
4.3. Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила	390
4.3.1. Полиакрилонитрил (ПАН) и ПАН-волокна	391
4.3.2. Технология получения углеродных волокон из ПАН-волокон	394
4.3.3. Структура и свойства углеродных и графитизированных волокон из ПАН-волокон	409

4.3.4. Ассортимент и свойства промышленных углеродных волокнистых материалов на основе ПАН-волокон	420
4.4. Углеродные волокна из пеков	440
4.5. Обработка поверхности углеродных волокон	454
4.6. Углепластики	471
4.6.1. Конструкционные свойства углепластиков	474
4.6.2. Термореактивные углеволокниты	491
4.6.2.1. Конструкционные свойства промышленных углеволокнитов на основе термореактивных связующих	491
4.6.2.2. Водопоглощение углеволокнитов	506
4.6.2.3. Электрофизические свойства углеволокнистых материалов и углеволокнитов	514
4.6.2.4. Теплофизические и другие эксплуатационные свойства термореактивных углеволокнитов	527
4.6.3. Термопластичные углеволокниты	534
4.6.4. Применение углепластиков	558
Литература	574
5. Минеральные наполнители и полимерные композиционные материалы на их основе	580
5.1. Тенденции развития ПКМ с минеральными наполнителями	580
5.1.1. Микродисперсные минеральные наполнители и ПКМ на их основе	581
5.1.2. Нанодисперсные минеральные наполнители и наноккомпозиты на их основе	585
5.1.2.1. Полимерные наноккомпозиты с природными модифицированными минеральными наноразмерными наполнителями	586
5.1.2.2. Полимерные наноккомпозиты с синтетическими минеральными наноразмерными наполнителями	595
5.1.2.3. Полимерные наноккомпозиты с металлическими наноразмерными фазами	598
5.1.3. Минеральные волокна и ПКМ на их основе	599
5.2. Минеральные волокна на основе SiO_2 . Стеклопластики	605
5.2.1. Стекланные волокна и текстильные формы из них	605
5.2.2. Организация взаимодействия между компонентами в стеклопластиках. Аппретирование. Аппреты	620
5.2.3. Свойства стеклопластиков	637
5.3. Базальтовые волокна и материалы на их основе	648
5.4. Карбидокремниевые волокна и материалы на их основе	662
5.5. Керамические поликристаллические волокна и материалы на их основе	681
Литература	687
6. Поливолокнистые (гибридные) полимерные композиционные материалы	692
6.1. Упругопрочностные свойства поливолокнистых ВПКМ при статическом и динамическом нагружении	695
6.1.1. Упругие характеристики поливолокнистых ВПКМ	695

6.1.2. Прочностные характеристики поливолоконистых ВПКМ	704
6.1.3. Синергические эффекты в поливолоконистых ВПКМ	714
6.1.4. Ползучесть поливолоконистых ВПКМ (ПВПКМ)	718
6.1.5. Ударная вязкость и трещиностойкость поливолоконистых ВПКМ	718
6.1.6. Динамическая усталость и демпфирующие свойства поливолоконистых ВПКМ	725
6.2. Конструкционные свойства промышленных поливолоконистых ВПКМ (ПВПКМ)	730
6.2.1. Углестеклопластики	735
6.2.2. Углеорганоластики	738
6.2.3. Органостеклопластики	744
6.2.4. Другие типы поливолоконистых ВПКМ	747
6.3. Применение поливолоконистых ВПКМ	749
Литература	753
7. Многослойные металлополимерные (супергибридные) материалы	755
7.1. Металлоорганопластиковые многослойные материалы (Алоры, <i>Arall</i>)	758
7.2. Металлостеклопластиковые многослойные материалы (Сиалы, <i>Glare</i>)	769
7.3. Другие типы металлополимерных многослойных материалов	772
7.4. Применение металлополимерных многослойных материалов	775
Литература	779
8. Экономические проблемы разработки и применения ПМ, ПКМ, ВПКМ	781
8.1. Производство и потребление полимерных материалов и их компонентов	781
8.2. Стоимость ПКМ, ВПКМ и их компонентов	791
8.3. Эффективность использования ВПКМ в конструкциях	795
Литература	807
Приложение. Критерии оценки технологических и эксплуатационных свойств полимерных и полимерных композиционных материалов	809
1. Критерии оценки технологических свойств	810
2. Критерии оценки эксплуатационных свойств	811

Введение

Композиционные материалы (КМ) разработаны на основе матриц различной химической природы: полимерных (ПКМ), углеродных (УКМ), металлических (МКМ), керамических (ККМ). Комплекс эксплуатационных свойств ПКМ, УКМ, МКМ, ККМ определяется свойствами матриц, наполнителей и взаимодействием компонентов в гетерофазной структуре КМ (табл. 1).

К материалам первого поколения относятся изотропные материалы, которые могут быть однофазными (конструкционные металлические сплавы, объемная керамика, полимеры, модифицированные низкомолекулярными добавками, смеси термодинамически совместимых полимеров и др.) или гетерофазными (композиционными), представителями которых являются материалы, наполненные дисперсными частицами (порошки, короткие волокна) и сохраняющие изотропность свойств на микроуровне. Наполнение полимеров дисперсными частицами позволяет получать ПКМ с более высоким уровнем свойств (особенно при использовании волокон длиной в 10–100 раз большей критической длины волокна, когда реализуется механизм перераспределения напряжений с матрицы на упрочняющие волокна), а также получать ПМ со специальными свойствами (токопроводящие, электроактивные, магнитодиэлектрические, радиопоглощающие и др.). Такое наполнение не дает возможности реализовать главное преимущество ПКМ, наполненных непрерывными волокнами (ВПКМ, армированные ПКМ, *Composite Materials, Faser-Kunststoff-Verbunde, FKV*), то есть конструировать структуры высокопрочных и высокомодульных материалов с планируемой анизотропией свойств, что особенно важно для высоконагруженных изделий авиакосмической техники.

Совершенствование ПКМ первого поколения связано с использованием наукоемких технологий. Примерами таких материалов являются *нанокомпози́ты*, использующие в качестве наполнителей дисперсные частицы наноразмеров ($\text{нм}=10^{-9}$ м) металлической, керамической (Al_2O_3 , SiO_2 , «наноглины») и углеродной (фуллерены, нанотрубки, основное применение которых связано с микро- и наноэлектроникой, молекулярной электроникой) природы. Благодаря высоким значениям активной поверхности наночастиц композиции приобретают ценный комплекс эксплуатационных свойств даже при малом объеме наполнения (главы 4, 5).

Другое направление — получение «молекулярных» композитов на основе жидкокристаллических полимеров, мезофазы которых формируют волокнистые структуры (принцип само-

армирования, самоусиления). Механические свойства анизотропных молекулярных композитов аналогичны свойствам полимеров с 20–30 %об. дисперсных наполнителей (например, стеклянных волокон).

ВПКМ — материалы второго поколения, анизотропные гетерофазные композиции на основе непрерывных армирующих высокопрочных и высокомодульных волокон в виде различных текстильных форм (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани). Стекло-, угле-, органические пластики (главы 3, 4, 5), поливолоконистые (гибридные) межслоевые и внутрислоевые ВПКМ (глава 6) широко используются в различных областях техники, особенно в аэрокосмических конструкциях, ракетостроении. Повышение эксплуатационных характеристик конструкций достигается и использованием специфических разновидностей ВПКМ (сотовые и интегральные конструкции, многослойные супергибридные металлополимерные конструкционные материалы Алары и Сиалы (глава 7).

Основными матрицами ПКМ являются составы на основе реактопластов (отвержденных эпоксидных, фенольных, эпоксифенольных, полиимидных связующих).

Их недостатки стимулировали переход к использованию составов на основе термопластов (термопластичные связующие на основе жесткоцепных полифениленсульфидов, полиэфиркетонов, полисульфонов, полиэфиримидов), свойства которых позволяют более полно реализовать высокие упругопрочностные свойства волокон в композиции. Пленочная и волоконная технологии переработки *термопластичных ПКМ* в изделия существенно упрощают и удешевляет производство изделий из ВПКМ (глава 2).

Структура ВПКМ при использовании современного расчетного аппарата, используемого для вязкоупругих тел, может быть оптимизирована по отношению к характеру внешних воздействий и сконструирована с требуемым уровнем анизотропии свойств (глава 1). ВПКМ оптимального состава и структуры позволяют эффективно решать экономические проблемы (глава 8) при их использовании в конструкциях. ВПКМ, как правило, являются материалами многофункционального назначения, которые в зависимости от свойств компонентов могут сочетать конструкционные свойства с тепло- и термостойкостью, химической стойкостью, способностью экранировать ионизирующие излучения, радиопрозрачностью, радиоэкранированием и радиопоглощением.

Токопроводящие и магнитодиэлектрические ПКМ, наполненные углеродными компонентами, ферритами, аморфными металлами являются узко- или широкодиапазонными **радиопоглощающими материалами**, используемыми для уменьшения радиолокационной заметности (УРЗ, технология *Stealth*).

При оптимизации структур ВПКМ им придается определенный уровень «интеллектуальности», в части хотя и пассивной, но эффективной реакции материала на внешние воздействия (диссипация энергии при разрыве волокон, вязкоупругое поведение и гашение колебаний при вибрациях, остановка роста трещин стопперами и т. д.).

Таблица 1. Сравнительные механические свойства конструкционных материалов

Материалы / Свойства		Плотность ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ^+/ρ , км	$E^+/\rho \cdot 10^3$, км
Ненаполненные пластики и ПКМ (однаправленные волокниты) ⁽¹⁾						
Ненаполненные пластики		0,9–1,8	0,02–0,1(0,33)	0,5–17,5	0,1–3,0	0,1–1,0
СТЕКЛОПЛАСТИКИ		1,6–2,2	0,34–1,7	13–70	30–100	1,1–3,35
Эпоксидные стекло- волокниты	Стекло Е	2,0	1,6	56	76	2,6
	Стекло ВМ–1	2,2	2,1	70	100	3,2
	Стекло Е/S	2,1	1/1,62	45/55	80	2,8
	СВАМ (15:1, БС6200+ЭДТ)	2,1	0,95	46		
	АГ–4С (1:0, МНС101200+Р–2М)	2,1	0,67	38		
УГЛЕПЛАСТИКИ		1,3–1,9	0,6–1,8	120–220	33–100	5–15
Однаправленные углеволокниты (1:0)	Россия	1,5–1,6	1–1,8	80–180	47–78	8–12
	Зарубеж- ные	1,6	0,76–2,24	145–220	66–100	9–13,75
КМУ-7Л (ВС-2526К+ЛУ24П)*		1,5	0,97–1,5 (с УКН-П- 5000)	180–200 (215)	65–100	12–13,3 (14,3)
КМУ-11Э(ЭДТ-69Н-ЭЛУР-0,1П)*		1,5	1,05	143	66	9,5
ОРГАНОПЛАСТИКИ		1,2–1,35	0,78–1,5	60–80	66–100	5–5,8
Однаправленные кевларопластики (Kevlar 49, σ^+ 2,8–4 ГПа; E^+ 125–140 ГПа)		1,4	1,24–2,0	76–95		
Органит 7Н (5–211-БН+нить СВМ № 34 σ^+ 3,8–4,5 ГПа; E 125–135 ГПа)		1,35	1,5	80	148	5,9
Органит 7ТО (полотно ТО-6 из СВМ σ^+ 2,5–3,5 ГПа)		1,25	1,2–1,3	65–75		
Углеродные материалы и УУКМ						
Стеклоуглерод		1,4	0,04–,0,05	32	9	2,28
Поликристаллический графит		1,9	0,042	12	2	0,64
УУКМ «C/C»	Структура 2D	1,45	1,35	175	93	12
	Структура 3D	1,85	0,25	90	14	4,85
	Sepcarb 40	1,3–1,7	0,08–0,11	15–30		
	КУП–ВМ–ПУ	1,24–1,4	0,23–0,42	16		
Керамические материалы и КМК						
Керамические материалы	Керамические материалы	1,9–4,9	0,14–0,37	90–420	2–100	4,7–13,5
	SiC	3,05–3,2	0,31–0,45	360–430 ⁽²⁾		
	BN	>1,9	0,3–1,1 ⁽²⁾	50–80		
	B ₄ C ₃	2,5	0,4	400		
	AlN	3,24	0,35	310		
	Si ₃ N ₄	1,5–2,3	0,3–0,9	До 630		
	Si/C	2,3–2,5	0,58			
	SiC/SiC	2,3–2,5	0,40			
	Si ₃ N ₄ /SiC	...	0,69–0,86			
	Стекло 7740/C	1,9	1,02	200		
Металлы и МКМ ⁽⁷⁾						
Металлы**		1,8–7,85 ⁽³⁾	0,1–2 ⁽⁸⁾	40–340	4–53 ⁽⁶⁾	2,2–3,6 ⁽⁴⁾

Окончание табл. 1

Материалы \ Свойства	Плотность ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ^+/ρ , км	$E^+/\rho \cdot 10^3$, км
<i>Сплавы алюминия**</i>	2,68–2,8	0,186–0,637 ⁽⁵⁾	62–73		
АМГ-6	2,64	0,34	72	12,9	2,7
МКМ В/Al; ВКА-1А (сплав 01420, Al-2,5 Mg-0,12Zr; 50%Б-1)	2,65	1,2–1,6	220–260		
МКМ С/Al; ВКУ-1 (сплав 01420, 45% Кулон Т-300)	2,3	1,1	145		
МКМ Al ₂ O ₃ /Al (Al+ α - Al ₂ O ₃ (FP))	3,3	0,56–0,7	220		
МКМ SiC/Al (Al+SiC (<i>Nicalon</i>))	2,6	0,8–1,2	115		
МКМ сталь/Al (Al+40 %об. стальная проволока)	4,8	1,57	118		
<i>Сплавы магния**</i>	1,74–1,8	0,186–0,3	39–42		
МА-2-1	1,8	0,32	43	17,8	2,4
МКМ В/Mg; ВКМ-1 (45-48% Б-1, сплав Mg-8Al-1Zn)	2,2	1,2	196		
МКМ С/Mg; МКУ-1 М (45% об. Кулон)	1,83	0,52	290		
<i>Сплавы титана**</i>	4,47–4,8	0,7–1,5	103–125		
ВТ-3-1	4,5	1,25	110–120	27–28	2,2–2,7
СТАЛЬ **	7,75–8,1	0,3–2,2	186–206		
ЭП-679	7,89	1,9	200	24,2	2,54

¹ Нужны ПКМ с σ^+ (250 °С) = 2,35 ГПа.

² Сохраняют >80% σ^+ при 1200 °С.

³ Li – 0,5.

⁴ Be – до 6, предел для большинства 2,3–2,6.

⁵ До 0,65–0,80.

⁶ Для большинства $\sigma^+/\rho \leq 20$ –30 км.

⁷ Нужны МКМ с σ^+ (450 °С) > 1,45 ГПа после 100 ч при 750 °С $\sigma^+ \geq 0,42$ ГПа.

⁸ $\sigma^+_{\text{практ}}$ в 100–1000 раз ниже $\sigma^+_{\text{теор}}$, σ^+ аморфных сплавов в 2 раза выше, чем у лучших легированных сталей (σ^+ сплава Fe₈₀B₂₀ 3,7 ГПа), σ^+ к 2010 г. по нанотехнологии материалов до 1010 Н/м² (10 ГПа).

* Связующие эпоксидные, остальные эпоксифенольные.

** В графах для ρ , σ^+ , E^+ , σ^+/ρ , E^+/ρ приведены интервалы возможных значений.

Направленная интеллектуализация материалов (переход к ПКМ 3-го поколения) обеспечивает стабильность свойств конструкционных и специальных ПКМ за счет модификации их специальными компонентами, разработанными на основе использования достижений микро- и нанотехнологий, переводящих ПКМ в самодиагностирующиеся и адаптирующиеся к внешним воздействиям – интеллектуальные полимерные композиционные материалы (ИПКМ). За счет введения в объем изделий из ПКМ, ВПКМ (конформно) датчиков (сенсоров, элементов микросенсорик), исполнительных компонентов и механизмов (актюаторов, элементов микромеханики), элементов систем связи, обработки информации и управления (оптические волокна, микропроцессоры, элементы микроэлектроники, микрооптоэлектроники) в ИПКМ реализуются возможности самодиагностики и адаптивирования. Для создания датчиков, исполнительных механизмов и систем управления в ИМ используют различные, в том числе токопроводящие, электроактивные, фоторефрактивные, люминисцирующие, пьезоэлектрические, фоторезисторные, механохимические, дендримерные, жидкокристаллические и другие полимеры и процессы.

Многочисленные энергоемкие физико-химические превращения компонентов ВПКМ при воздействии высокоскоростных высокотемпературных газовых потоков на ракетно-космические конструкции предопределили использование полимерных материалов в качестве теплозащитных (абляционных) материалов.

Контролируемые процессы деструкции ВПКМ (фенольных, фенолокремнийорганических углепластиков) лежат в основе технологии получения углеродных и углеродкерамических композиционных материалов (УКМ, УУКМ, УККМ), нашедших применение в качестве конструкционных, триботехнических, многоразовых переизлучающих теплозащитных материалов (ТЗ ВКС), материалов для горячих трактов авиадвигателей 5-го и 6-го поколений.

На основе полимеров разработаны разнообразные типы полимерных материалов – материалы для работы в области эластических деформаций (резины, эластотермопласты), лаковые и эмалевые покрытия (защитные, электроизоляционные и другие), пено-, поро-, сферопласты и эласты, клеи, герметики, компаунды, триботехнические, вибродемпфирующие, звукоизоляционные, теплоизоляционные, фотоотверждаемые, электретные, электропроводные, электроактивные, пьезоэлектрические, радиопрозрачные и другие материалы.

Из большого ассортимента конструкционных полимерных композиционных материалов в книге представлена информация в основном о конструкционных ПКМ, ВПКМ, использующих в качестве наполнителей непрерывные волокна (минеральные, углеродные, полимерные и другие) и текстильные формы из них (нити, ленты, ткани), мировое производство которых в 2008 году составило 5,5 млн т.

Критерии оценки технологических и эксплуатационных свойств ПКМ, ВПКМ и их обозначения в соответствии с международными и национальными стандартами (*ISO*, *ASTM*, *ГОСТ*) приведены в Приложениях.

1. Принципы создания, составы, структура и свойства полимерных композиционных материалов

Требования к конструкционным и специальным материалам, наиболее полно отвечающим современным тактико-техническим требованиям, стимулировали разработку и широкое использование композиционных материалов (КМ), прежде всего полимерных композиционных материалов (ПКМ), ПКМ с непрерывными волокнами (ВПКМ) [3–7, 11, 12, 56, 58–64].

ВПКМ — гетерофазные композиционные материалы многофункционального назначения, которые в зависимости от свойств компонентов могут сочетать конструкционные свойства с радиопрозрачностью, токопроводностью, химостойкостью, радиационной стойкостью и экранирующей ионизирующее воздействие способностью, радиоэкранированием и радиопоглощением.

Комплекс свойств ПКМ определяется свойствами компонентов (матрица, наполнитель), их микро- и макроструктурой, границей раздела фаз, реакцией этих структур на внешние воздействия. ПКМ — гетерофазные материалы, в которых непрерывная матрица, взаимодействующая с наполнителем (межфазный слой — сердце ПКМ, площадь контакта матрица–наполнитель в объеме ПКМ в 1 мм^3 , со степенью наполнения 50 % об. составляет $450\text{--}600 \text{ мм}^2$), воспринимает внешние нагрузки и перераспределяет их на наполнитель. Наиболее высокие конструкционные свойства у ПКМ, использующих непрерывные волокна (ВПКМ, однонаправленные, с планируемой анизотропией).

Сочетая в одном материале компоненты разной природы, формы, размеров, регулируя их содержание, можно получать неограниченное количество ПКМ и в очень широких пределах изменять их свойства. Границы изменения характеристик ПКМ в основном определяются верхними и нижними значениями свойств, характерных для основных классов материалов (металлы, керамики, полимеры), и агрегатным состоянием веществ (газообразное, жидкое, твердое). Основным преимуществом ПКМ является получение материалов, обладающих свойствами, заметно превышающими верхние и нижние границы свойств исходных компонентов (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Свойства полимеров, ПКМ и диапазон изменения свойств при переходе от ПМ к ПКМ [1]

Характеристики	Полимеры, ПМ	ПКМ	Диапазон изменений свойств ПКМ, число раз
Плотность, кг/м ³	760–1800	100–2200	10 ⁴
Прочность при растяжении, МПа	8–210	0,1–2200	10 ⁴
Модуль Юнга, ГПа.	0,1–10	0,01–400	10 ⁵
Относительное удлинение, %	0,5–1000	0,1–1000	10 ⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ⁸ –10 ²⁰	10 ⁵ –10 ²⁰	—
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,12–2,9	0,02–400	10 ⁴
КЛТР, 1/°С	(2–30)·10 ^{–5}	10 ⁴ –5·10 ^{–5}	10
Коэффициент Пуассона, μ	0,3–0,5	0,1–0,5	5

1.1. Структура и свойства полимерных композиционных материалов с непрерывными волокнами в качестве наполнителей (ВПКМ)

Использование легких элементов (углерод в органических полимерах, углеродных материалах) наиболее перспективно для производства материалов с высокими механическими свойствами. Теоретическая прочность материала зависит от радиуса атома R , образующего химическую связь, и $\sigma_{\text{теор}}$ может быть рассчитана по уравнению ЛУМР (Гриффитс) [2]:

$$\sigma_{\text{теор}} \approx (2\gamma_f \cdot E/\pi \cdot a_o)^{0.5} = y (G_{Ic} \cdot E/a_o)^{0.5},$$

где γ_f — удельная поверхностная энергия, удельная энергия роста трещин (для полимеров 10²–10³ Дж/м²); E — модуль Юнга, МПа; a_o — расстояние между элементами (межатомное расстояние), образующими структуру, постоянная кристаллической решетки (~10^{–8} м), длина химической связи, длина дефекта, трещины; $a_o \approx f(R_{\text{атома}})$; y — геометрические параметры образца; $G_{Ic} \approx 2\gamma_f$ — энергетический параметр трещинодвижущих сил, скорость (интенсивность) высвобождения упругой энергии при увеличении дефекта, Дж/м²; I_c — индекс для условий роста трещины с ее раскрытием при растяжении.

Так как $\sigma_{\text{теор}} \approx 1/a_o^{0.5}$, а $a_o \approx f(R_{\text{атома}})$, то при радиусе атома углерода $R_c = 0,071$ нм, теоретической прочности связи С–С, равной 16–25 ГПа, прочности π -связей С=С в карбо- и гетероциклах 210–250 кДж/моль (прочность первичных связей в кДж/моль: металлургические 110–350, ионные 590–1050, ковалентные 160–940, донорно-акцепторные — до 1000) $\sigma_{\text{теор}}^+$ для полимеров составляет 26,5–39,2 ГПа, $E_{\text{теор}}$ 40–350 ГПа.

Прочность объемных образцов, разрушающее напряжение при растяжении $\sigma_{\text{практик}}^+$ составляет 60–120 МПа (отвержденные эпоксидные реактопласты), 115–195 МПа (жидкокристаллические ароматические полиэфир *Xydar*, *Vectra*), 80–90 МПа (полисульфоны ПСН, *Udel* 1700, полиарилсульфон *Radel*, полиэфирсульфон *Victrex* 200Р), 100 МПа (ПЭЭК), 80–100 МПа (полифениленсульфиды *Ryton*, *Fortron* фирмы *Ticona*, *Primef* фирмы *Solvay*, обычно с 40% коротких волокон — 140–180 МПа), 70–80 МПа (полифениленоксиды Ари-

локс, *Noryl*), 105–185 МПа (термопластичные полиэфиримиды *Utem*, полиимид *LARC-TPI*, полиамидимид *Torlon*), то есть 2,5–3,8% от $\sigma_{\text{теор}}^+$ ($E_{\text{практ}}^+ \approx 5\% E_{\text{теор}}^+$), что связано с высокой дефектностью промышленных полимеров, определяемой структурными и технологическими причинами.

По ЛУМР $\sigma_{\text{теор}}^+ / \sigma_{\text{практ}}^+ \approx (a_0/l)^{0.5}$, где l — длина дефекта, трещины, то есть достаточно иметь трещину длиной 1 мкм, чтобы $\sigma_{\text{практ}}^+$ снизилось в 10 раз.

Механические свойства волокон, особенно полимерных и углеродных, при формировании которых наряду с масштабным фактором реализуется микрофибриллярная высокоориентированная структура существенно ближе к теоретическим (табл. 1.2).

$\sigma_{\text{практ}}^+$ высокопрочных углеродных волокон 5–7 ГПа, что составляет уже 20–25% от $\sigma_{\text{теор}}^+$, равной 70 ГПа. $E_{\text{практ}}^+$ высокомодульных углеродных волокон 200–980 ГПа (20–90% от $E_{\text{теор}}^+$). $\sigma_{\text{практ}}^+$ высокомодульных углеродных волокон из-за разориентирования микрокристаллов графита с низкой сдвиговой прочностью относительно оси волокна не превышает 3% $\sigma_{\text{теор}}^+$ (25 ГПа).

Значение $E_{\text{практ}}^+$ полимерных волокон из ароматических полимеров, СВМПЭ достигает 50% $E_{\text{теор}}^+$, $\sigma_{\text{практ}}^+ = 10\text{--}15\% \sigma_{\text{теор}}^+$.

Разработан большой ассортимент волокон (табл. 1.3) и текстильных форм из них (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани различной текстуры), которые используются в производстве ПКМ, металлических (МКМ), керамических (ККМ), углеродных (УКМ) материалов и изделий из них.

ПКМ в качестве матрицы используют различные полимеры (связующие), при этом упрочняющий компонент (наполнитель) может иметь любую природу. Свойства КМ образуются объемным сочетанием компонентов. Непрерывная матрица воспринимает внешние нагрузки, передает их компонентам второй фазы (в ВПКМ-волокнам), останавливает рост трещин, появляющихся при разрушении волокон за счет относительно высокой пластичности или местного отслоения волокна от матрицы. Оба эти процесса приводят к поглощению (диссипации) энергии, выделяемой при разрушении волокон, и характеризуется при растяжении параметром G_{ic} (коэффициент интенсивности высвобождения упругой энергии деформации). Достаточный уровень трещиностойкости при обычных условиях нагружения обеспечивается при значениях G_{ic} 250–350 Дж/м², для сильнонагруженных конструкций требуется $G_{\text{ic}} \geq 1000$ Дж/м² [3].

Эластификация полимерных матриц без снижения их прочности и модуля упругости достигается при использовании «жидких» каучуков (и термопластов с высокими значениями G_{ic}), приводит к формированию гетерофазных дисперсий, в которых эластичная фаза с определенными размерами частиц равномерно распределена в объеме стеклообразной фазы, физически и химически воздействуя с ней. При такой модификации G_{ic} термоактивных матриц может быть повышена до 400–600 (1000) Дж/м². Трещиностойкость ВПКМ симбатно коррелирует с трещиностойкостью матриц [2, 3].

Матрица защищает наполнитель от воздействия окружающей среды (при водопоглощении 5–8 %масс. прочность и модуль упругости снижаются на 15–20%, теплостойкость — на 50–100 °С), определяет многие функциональные свойства (радиопрозрачность, химстойкость и т. д.), формирует межфазный слой при контакте с наполнителем, благодаря смачивающей способности связующего, которая определяется соотношением поверхностных энергий компонентов (поверхностное натяжение жидкого связующего 23–50 · 10^{−3} Н/см,

критическое поверхностное натяжение смачивания $\gamma_c = 18-40$ дин/см, поверхностное натяжение растекания больше $45 \cdot 10^{-3}$ Н/см, поверхностная энергия, эрг/см²: металлов более 1300, аморфного кварца 260, алюмоборосиликатных стекол 425, углерода 50–70, полимеров 30–60).

Межфазный слой — часть объема матрицы (в органопластиках и часть объема наполнителя), в котором свойства под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя существенно изменились. Он показывает существенное влияние на когезионное и адгезионное разрушение ПКМ и объеме, на границе раздела фаз, на характер и величины напряжений, возникающих в матрице. Большой ассортимент полимерных матриц позволяет провести их целенаправленный выбор для ПКМ с заданными свойствами. По комплексу свойств наиболее полно отвечают современным требованиям матрицы на основе модифицированных эпоксидных связующих, малеинимидные матрицы, составы на основе смесей имидообразующих мономеров, жесткоцепные термопласты (табл. 1.4).

Когда определяющими требованиями являются теплостойкость, огнестойкость, трещиностойкость, низкое водопоглощение наряду с высоким уровнем упругопрочностных свойств, а модификация эпоксидных материалов не дает требуемых результатов, используют ВПКМ на основе малеинимидных ($T_{\text{длит. раб}} 220$ °С) и полиимидных (смеси имидообразующих мономеров *PMR-15*, *LARC-160*, АПИ, $T_{\text{раб}}$ при 300 °С ≥ 2000 ч, при 350 °С ≥ 500 ч) связующих (табл. 1.4).

При разработке матриц учитывают сложный комплекс требований к ним:

1) высокие упруго-прочностные свойства (повышение прочности термореактивных матриц до 250 МПа, в перспективе до 500 МПа за счет использования химически индивидуальных олигомеров, а не их смесей; использование полиариленов и погетероариленов вместо карбоцепных, у которых σ^+ в 200 раз ниже прочности связи С–С);

2) высокая термоустойчивость (тепло-, термо-, огнестойкость по показателям горючести, дымовыделения, токсичности продуктов горения, *FST*-свойства (*Flammability, Smoke, Toxicity*); замена эпоксидных матриц на малеинимидные, если требуемая теплостойкость превышает 150 °С с обеспечением *FST*-свойств);

3) низкое водопоглощение (повышение трещиностойкости, устранение на микроуровне дефектов, стимулирующих осмотический механизм насаживания воды, уменьшение концентрации третичных азотов в малеинимидных матрицах, отвержденных алильными отвердителями, снижение равновесного водопоглощения в 2–5 раз).

Реализация оптимальной структуры ВПКМ обеспечит повышение их прочности σ^+ до 2,35 ГПа при 250 °С (для МКМ $\sigma^+ \geq 1,45$ ГПа при 450 °С).

При прогнозировании прочности и модуля упругости ПКМ (и многих других свойств) используют правило аддитивности:

$$\sigma^+ = K_1 (K_2 \cdot \sigma_m \cdot V_m + K_2 \cdot \sigma_b \cdot V_b),$$

где K_1 — комплексный коэффициент, характеризующий особенности КМ; K_2 — коэффициент, характеризующий тип деформирования; σ_m , σ_b , V_m , V_b — соответственно разрушающие напряжения при растяжении и объемные % матрицы и волокон в КМ.

В зависимости от характера деформирования компонентов ПКМ ($\sigma_{\text{тм}}, \sigma_{\text{тв}}$ — пределы текучести матрицы и волокон; $\sigma_{\text{тм}}$ — напряжение в матрице при предельной деформации волокна; K_3 — коэффициент, учитывающий длину волокон, взаимодействие матрица-волокно):

$\sigma^+ = K_3 (\sigma_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}} + \sigma_{\text{тм}} \cdot V_{\text{м}})$ — волокна деформируются упруго, матрица — пластически (стеклопластики, углепластики и др.);

$\sigma^+ = K_3 (\sigma_{\text{тв}} \cdot V_{\text{в}} + \sigma_{\text{тм}} \cdot V_{\text{м}})$ — волокна и матрицы деформируются пластически (органопластики).

При таком подходе прочностные свойства ВПКМ во многом определяются свойствами наполнителя (доля $\sigma_{\text{м}} \cdot V_{\text{м}} \leq 5\%$).

Таблица 1.2. Теоретические и практические значения модуля упругости (E^+) и разрушающего напряжения при растяжении (σ^+) объемных материалов и волокон [3]

Материалы	$\sigma^+_{\text{теор}}, \text{ГПа}$	$E^+_{\text{теор}}, \text{ГПа}$	$\sigma^+_{\text{практ}}, \text{ГПа}$	$E^+_{\text{практ}}, \text{ГПа}$
1. Полиэтилены (ПЭ)	27–35	240–350		
ПЭВП (формованные изделия)			0,02–0,04	0,4–1,0
ПЭВП (волокно)			0,45–0,80	3,0–8,5
Сверхвысокомолекулярные ПЭ ($T_{\text{пл}} = 147^\circ\text{C}$, $T_{\text{раб}} = 100\text{--}120^\circ\text{C}$)				
Волокна: <i>Spectra</i> 900 (38 мкм)			2,65	120
<i>Spectra</i> 1000 (27 мкм)			3,10 (до 4)	175
По гель-технологии			4	250
<i>TEKMILON</i> (ф. <i>Mitsui</i> ; $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$, $\varepsilon = 4\text{--}6\%$)			1,5–3,5	60–100
<i>DYNEEMA</i> SK-60 (ф. <i>DSM</i> , Голл.; <i>DFVLR</i> , Герм.; $\rho = 0,97 \text{ г/см}^3$, $\varepsilon = 3\text{--}6\%$)			2,0–3,5	50–125
ПЭ монокристаллы			22	
2. Полипропилены (ПП)	16	40–50		
Формованные изделия			0,03–0,04	1,1–1,4
Волокно ($T_{\text{пл}} = 1700^\circ\text{C}$)			0,3–0,7	3,3–10
Волокно по гель-технологии			3,42	21–29 (до 36)
3. Полиамиды алифатические	27	230		
Формованные изделия (ПА-6, ПА-66, ПА-12, ПА-610)			0,07–0,08	1,0–2,6
Волокна (капрон, <i>Naylon</i>)			0,50–0,95	2–4,5
4. Полиамиды ароматические	30	350		
СВМ			3,8–4,2	100–110
РУСАР			3,6–3,8	120–135
РУСАР «О»			4,5–5,0	150
ВМН-88			3,7–4,5	157–167
<i>Kevlar</i> 49 (K-49, T969, T981)			2,8–4,0	125–140
<i>Kevlar</i> PRD-149 ($\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$, $\varepsilon = 4,4\%$, КИ 25)			2,4–4,2	160–180
<i>Technora</i> НМ-50 (ТФК, п-ФДА и 3,4-ДАДФЭ, 2:3 или 1:1)			3,1	71

Окончание табл. 1.2

Материалы	$\sigma^+_{\text{теор}}, \text{ГПа}$	$E^+_{\text{теор}}, \text{ГПа}$	$\sigma^+_{\text{практ}}, \text{ГПа}$	$E^+_{\text{практ}}, \text{ГПа}$
<i>Тварон, Arenka</i> 900, 930 (ф. <i>Enka</i> , Голл, $\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$)			2,5–3,0 (до 3,6)	70–130 (до 150)
5. Поли-п-фениленбензтиазол (волокно ПФБТ, $\rho = 1,58 \text{ г/см}^3, \epsilon = 0,9\%$)			2,7–3,2 (до 5,56)	300–330
6. Углеродные материалы				
Карбин (сверхкороткие кристаллы)	220–230			
Алмаз	200	1220		
Графитовые кристаллы (плотность идеальной структуры $\rho = 2,27 \text{ г/см}^3$)	140	1060		
Стеклоуглерод	300		0,1–0,24	32
Промышленные волокна:	25*–70**	1060		
Зарубежные из ПАН			до 5–7	до 450–500
УКН-5000П из ПАН (Россия)			3,5	220–250
КУЛОН (нить) из ПАН (Россия)			3,0–4,0	350–450
ВЭН-280 из ПАН (Россия)			2,5–2,8	600–700
ЭЛУР-П из ПАН (Россия)			2,0–2,5	180–200
Из ЖК-ПЕКОВ: <i>Thornel</i> P-100 UHM ($\lambda = 500 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, Ag-450)			2,5 (до 4)	780
P-120 ($\lambda = 600 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$)			2,2 (до 4)	840
P-140 ($\lambda = 700 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$)			2,5 (до 4)	980
7. Стекло	10–14	140		
Промышленные волокна			2,4–5,0	51–116 (до 140)
8. Кварц 100% SiO_2	25	160		
Волокна 99,9% SiO_2			2–3 (до 6)	74

* Для высококомодульных УВ ** Для высокопрочных УВ.

Однако свойства ВПКМ зависят от соотношения свойств матриц и наполнителей, определяющих взаимодействие компонентов, вязкость разрушения, трещиностойкость, монолитность, практически весь комплекс технологических и эксплуатационных свойств ВПКМ. Так как $\sigma_{\text{км}}^+ \sim K_3 \cdot \sigma_{\text{в}}^+ \cdot V_{\text{в}}$ и $E_{\text{км}}^+ \sim K_3 \cdot E_{\text{в}}^+ \cdot V_{\text{в}}$, то для получения высокопрочных и высококомодульных КМ необходимо использовать высокопрочные и высококомодульные волокна.

Один из способов оптимизации конструкционных свойств КМ — оптимальный объем фазы наполнителя, в ВКПМ — объем волокон, который изменяется в широких пределах в зависимости от типов упаковки волокон в матрице ($V_{\text{в}}$, %): тетрагональная (объемно-центрированная кубическая) — 78,5; гексагональная — 90,7; статистически плотная — 82,0; хаотически ориентированная — 52; с волокнами разного диаметра — 92,4. Повышение $V_{\text{в}}$ до 95 (и даже 99 %об., предельное армирование) может быть реализовано при использовании профильных волокон. Перепрофилирование стеклянных волокон сопровождается ростом концентраторов напряжений (углы гексагонального сечения), полимерных (фенилоновых) волокон — изменением ориентированной структуры и механизма перераспределения напряжений из-за малого объема матрицы.

Таблица 1.3. Сравнительные свойства волокон

Волокна	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	σ^+/ρ , км	$E^+/\rho \cdot 10^3$, км	Диаметр филамента, мкм	$T_{\text{лит. раб. на возд}}$, °C	$T_{\text{пл}}$, °C
Стекло E	2,5–2,6	1,7–3,5	64–73	3	118–138	27,6–30	5–25	350	1300
Стекло S	2,48–2,51	4–4,8	78–85	5,3	160–194	24,3–30	5–15	300	1650
Углеродные НМ/УНМ**	1,96/≥2,0	1,86–2,5/ 2,5–4,0	До 500/ до 900	95–120	164–200	5–12	600	3650	3650*
Углеродные НТ10К***	1,8	5 (до 7)	До 300	1,8–2,1	300–1100	160–200	5–7	500	3650*
Кварц	2,2–2,3	5,9	75	1,5–1,8	230–270	29–32	1–3	1300	1930
Базальт (SiO ₂ 49–55%)	1,7	1,97–2,5 (до 2,85)	71–90 (до 120)	–	–	–	8–14	700	1250
Асбест (хризотил)	2,4–2,6	1,38–2,1 (до 4,2)	160–172 (до 220)	–	55	69	16–30 нм	450	1520
Al ₂ O ₃	2,5–3,95	1,3–3,0	115–420	0,35–1,2	–	–	3–25	1000–1400	1800– 2500
SiC	2,55–3,4	2,5–4,8	180–400	0,9	100–150	130–200	10–143	1000–1350	3100
TiC (<i>Tyranno</i>)	2,4	2,5	120	2,2	104	50	1	1300–1600	–
ПЭТФ, лавсан	1,38	0,6	18	15	60	13	10–200	100	250
ПА-66	1,2	10	25	20	80	4	25	150	250
<i>Kevlar</i> 49/149 Нм	1,45/1,47	3/2,4	135/160	3,5/1,5	210	93	12	250	360
<i>Tehnora</i> НМ 50	1,39	3	75	4,3	210	54	12	250	350
<i>Spectra</i> 900, 1000 (СВМ ПЭ)	0,96	2,65–3,12	117 (до 170)	3,5	310	120	38	100–120	180
Борные	2,5–2,76	2,35–3,8	363–440	0,6–1,0	–	–	96–203	300	2000
Вольфрам (волочение)	19,2–19,3	3,3–4	402–410	–	20	20	10 (до 250)	800	3400
Жаростойкая сталь (волочение)	7,8–7,9	2,8	176–200	4,8	50	20	50–100	До 1000 Кратковре- менно	1620
Бериллий	1,85	1,1–1,3	290–310	–	71	163	130	–	1285
Тантал	11,66	0,62	193	–	37	11,6	–	–	3000
Титан	4,5–4,7	0,55–1,93	115–120	–	27–41	22–27	–	–	1670
Алюминий	2,68–2,7	0,29–0,62	70–73	–	23	27	–	300	660

* Температура сублимации. ** Высокомодульные НМ. *** Высокопрочные НТ.

Таблица 1.4. Свойства перспективных терморепактивных матриц для ПКМ [3]

№ п/п	Матрицы	Темпера- тура пере- работки, °С	Водопо- глоще- ние за 24 ч, %	Трещино- стойкость, G_{lc} , Дж/м ²	Темпера- тура сте- клования, °С	Температура длительной эксплуата- ции ³ , °С	Огне- стой- кость, КИ
Эпоксидные							
1	Диановые на основе диглицидиловых олигомеров (ЭД, ЭДТ-10)	20–180	9,5–12	60–200	$\frac{160^1}{80}$	$\frac{100^1}{80}$	17–21
2	На основе тетраглицидиловых олигомеров (ЭХД, ВС 2526, ВС 2561, 5208, МУ 720)	120–200	6,5–8,0	100–400	$\frac{200}{160}$	$\frac{120}{100}$	20–22
3	Экспериментальные, в том числе эластифицированные	120–200	1–2	>1000 (до 7500)	$\frac{200-300^1}{150-250}$	$\frac{150-160^1}{120}$	22–25
Малеинимидные (БМИ)							
4	БМИ, отверждаемые аминами (ПАИС, ТП, ИД)	180–250	4–6,5	60–200	$\frac{250-350}{160-180}$	$\frac{150}{120}$	30–35
5	БМИ, отверждаемые аллильными соединениями	160–220	1,5–3,0	200–600	$\frac{250-350}{200-250}$	$\frac{200-220}{180-200}$	35–40
6	Эластифицированные БМИ, отверждаемые аллильными соединениями	160–220	1,5–3,0	до 1000	$\frac{200-290}{200-250}$	$\frac{180-200}{180-200}$	35–40
Полиимидные (мономерного типа)							
7	На основе смесей мономеров (PMR, АМИ-2,3)	280–340	1–2	$\frac{80-200}{(400-600)^2}$	$\frac{340-360}{320-340}$	$\frac{250-270}{\text{до } 250}$	40–60
8	Фторсодержащие (Avimid, PMR-T, АПИ-Ф)	300–370	0,5–1,5	до 2500	$\frac{250-400}{240-370}$	$\frac{250-300}{250-300}$	70–90

¹ Числитель — в сухой среде, знаменатель — после равновесного водопоглощения.

² Эластифицированные АПИ-М, LARC-RP40.

³ Температура сохранения 50% начальных свойств после 2000 ч.

Составы 1 и 4 приведены для сравнения.

Допустимый объем волокон в матрице зависит от диаметра D_b и минимально возможного расстояния между волокнами, обеспечивающего непрерывность матрицы, $V_b \sim 0,846 (1 + \delta_{\min}/D_b)^2$, хотя критический объем волокон $V_{b, \text{крит}}$, обеспечивающий эффект упрочнения, значительно ниже:

$$V_{b, \text{крит}} = (\sigma_m - \sigma_{tm}) / (\sigma_b - \sigma_{tm}) \approx 20\%.$$

Благодаря прочности $\sigma_m - \sigma_{tm}$ (деформационное упрочнение матрицы), после разрушения волокна матрица перераспределяет напряжения (если сохраняет непрерывность и контакт с волокнами) на неповрежденные волокна.

В реальных ПКМ $V_{в.опт}$ определяется как составом и структурой композиции, так и условиями нагружения.

Содержание волокон в однонаправленных эпоксидных углеволокнитах, обеспечивающее оптимальные свойства при различных условиях нагружения составляет:

Вид нагружения		$V_{в.опт}$ %об.
Растяжения	$\sigma_{11(II)}^+$	64–68
	$\sigma_{22(I)}^+$	50–54
Сжатие	$\sigma_{11(II)}$	60–64
	$\sigma_{22(I)}$	54–58
Межслойный сдвиг	τ_{12}	58–62

Изготовление ПКМ начинается с процесса приготовления связующего и для композиции решающими являются вязкостные характеристики связующих.

Специфика ПКМ часто предопределяет разделение производства наполнителей (нитей, лент, тканей) и матриц (связующих) с последующими операциями изготовления изделий, в том числе через стадию препрегов (специализированное производство, рис. 1.1) [16, 63].

Реологические свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров процесса совмещения компонентов (пропитке), формирование полуфабрикатов и организацию технологического процесса формования изделий из ПКМ, ВПКМ.

Современное производство элементов конструкций из ВПКМ в значительной мере ориентируется на препреговую технологию изготовления изделий. Суть этой технологии состоит в использовании промежуточного полуфабриката — препрега (сохранение технологичности в зависимости от типа связующего 3–12 мес.). Препрег, полученный на специальных пропиточных установках (см. рис. 1.1), обладает высоким качеством пропитки наполнителя связующим, минимальными механическими повреждениями наполнителя, равномерным «наносом» связующего в наполнитель при оптимальном процентном содержании связующего.

Препреги с ориентированным расположением волокон изготавливают на специальных установках вертикального (шахтного) или горизонтального типа (более предпочтительны).

Готовый препрег обычно представляет собой рулоны или пакеты ленточного калиброванного материала с разделительной пленкой между слоями. Отсутствие сколько-нибудь заметной липкости при нормальной температуре ($20 \pm 10^\circ \text{C}$) позволяет автоматизировать процесс нанесения препрега методами намотки, выкладки, делать технологически «чистыми» процессы ручной выкладки сложных изделий, проводить автоматизированный раскрой препрега на станках с программным управлением, например, на лазерных или ультразвуковых установках раскройки материала [17, 18, 63].

Механическая обработка высокопрочных высокомодульных волокон, препрегов и ВПКМ на их основе имеет ряд особенностей и стимулировала разработку и использование модифицированных и новых методов. При нарезке отдельных частей от заготовки препрега, ВПКМ, отрезки кромок, сверлении, фрезеровании поднутрений и других операциях используют обработку высокоскоростной (~ 700 м/с) струей воды [19], станки с ножами возвратно-

поступательного действия (фирма *Gerber Scentifik Inc.*, США, карбидное лезвие позволяет резать 4–6 слоев углепластика за одну операцию, лазерный резательный станок — только один слой) [20], инструменты с режущими кромками из полукристаллического алмаза или с алмазным покрытием, нанесенным электроосаждением [21].

Твердость режущих кромок повышают цементацией (и другими методами). В зависимости от твердости материала подбираются значения углов резцов (при твердости 100–400 МПа, передние углы 20–0 градусов, задние — 15–20 градусов) [21].

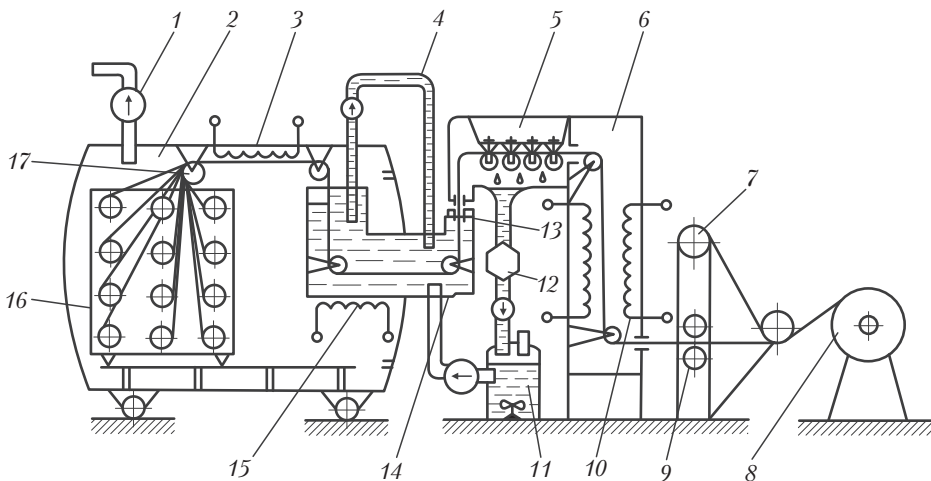


Рис. 1.1. Схема пропиточной установки для получения препрега [16]:

1 — вакуумный насос; 2 — вакуумная камера; 3 — нагреватель; 4 — компенсатор уровня связующего; 5 — отжимное устройство; 6 — сушильная печь; 7 — бобина с разделительной пленкой; 8 — рулон с готовым препрегом; 9 — калибрующее устройство; 10 — нагреватель; 11 — ресивер; 12 — фильтр; 13 — вакуумный затвор; 14 — ванна со связующим; 15 — нагреватель; 16 — шпулярник с нитяным наполнителем; 17 — распределительный барабан

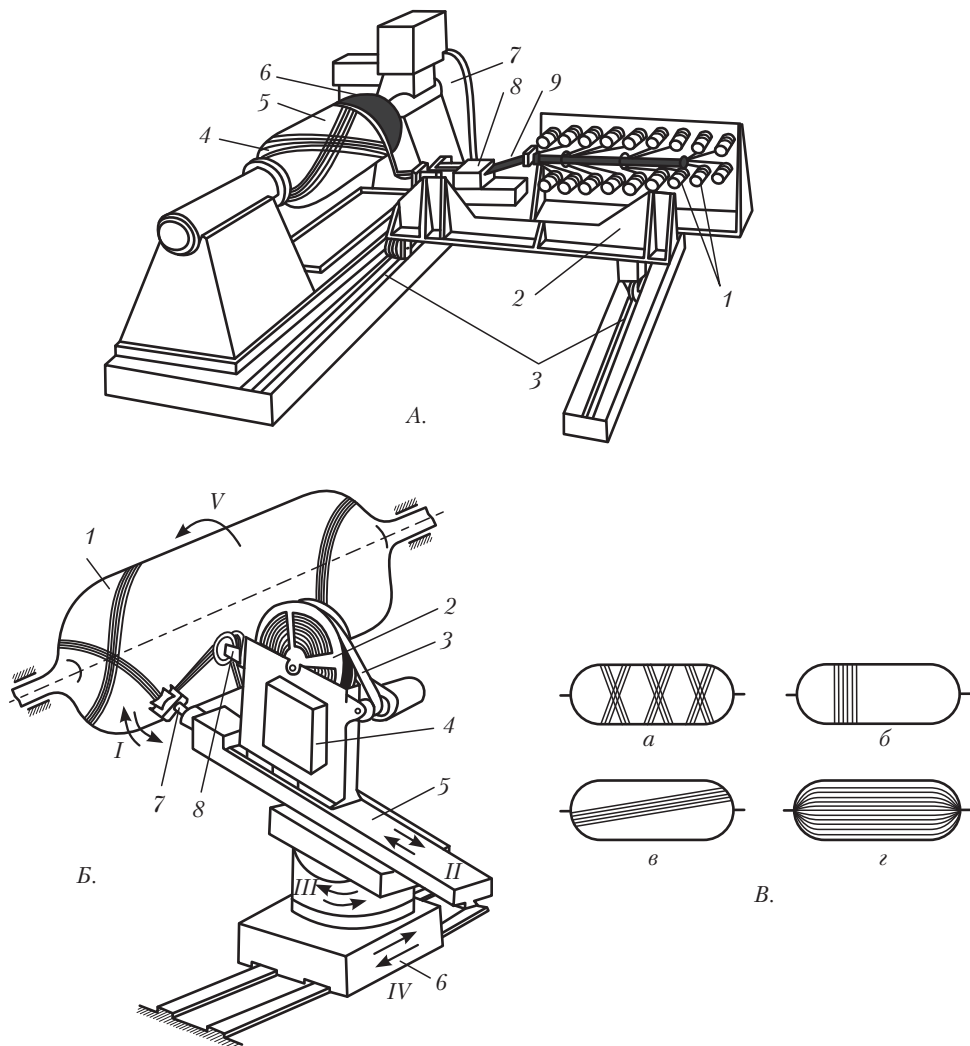


Рис. 1.2. Схемы изготовления изделий из ВПКМ намоткой [1]:

А. Схема жидкофазной намотки:

1 — шпули с нитями; 2 — шпулярник; 3 — направляющие перемещения намоточного-пропиточного тракта; 4 — спиральные слои; 5 — оправка; 6 — окружные слои; 7 — привод вращения; 8 — ванна со связующим; 9 — сформированная пряжа;

Б. Схема твердофазной намотки препрегом:

1 — оправка; 2 — бобина с препрегом; 3 — разделительная пленка; 4 — нагреватель; 5 — суппорт; 6 — каретка; 7 — головка; 8 — устройство натяжения; I–IV — степени подвижности станка;

В. Схемы намотки:

a — косоугольная (или геликоидная); б — кольцевая (или тангенциальная); в — спирально-продольная; г — полярная

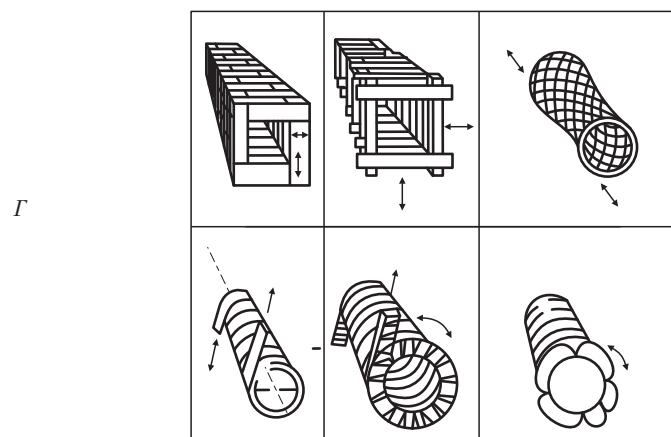
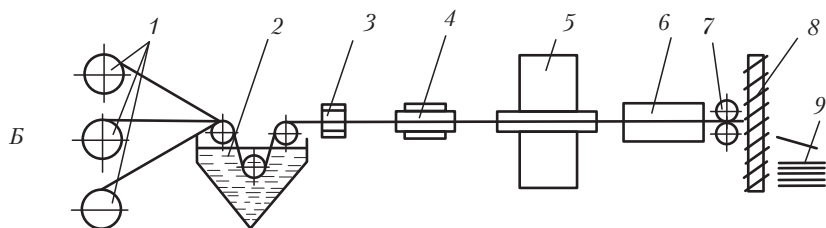
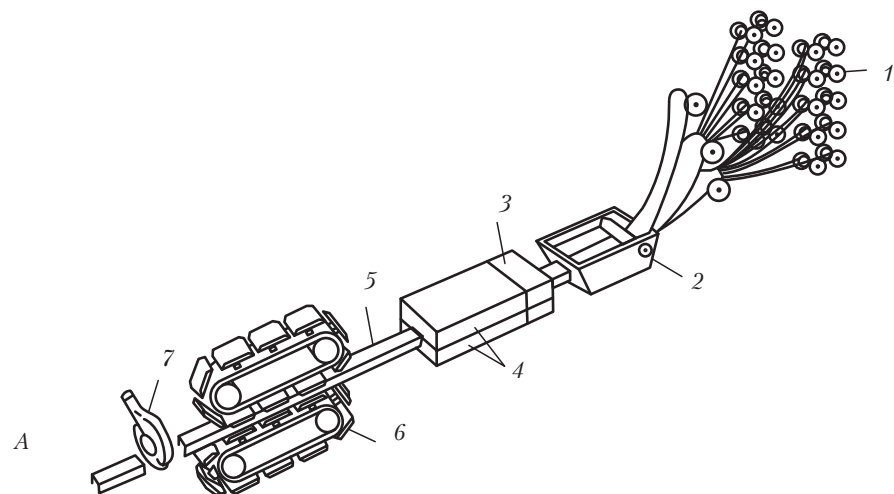


Рис. 1.3. Схемы установок, виды продукции, типы формирующих фильер при изготовлении изделий из ВПКМ пултрузией [1]:

А. Пултрузионная установка:

1 — шпулярник; 2 — ванна для пропитки; 3 — фильера для предварительного формования; 4 — формующая фильера; 5 — готовый профиль; 6 — транспортер; 7 — отрезное устройство;

Б. Схема процесса пултрузии:

1 — армирующий материал; 2 — ванна со связующим; 3 — направляющие ролики; 4 — матрица; 5 — обогреваемая форма; 6 — печь для термообработки; 7 — тянущее устройство; 8 — устройство для разрезки профиля; 9 — накопитель для заготовок;

В. Сечение изделий, получаемых пултрузией;

Г. Типы формующих фильер для получения профилей с переменным поперечным сечением

В процессе высокоскоростной резки (60–120 м/с) инструментом с алмазными кромками точность обработки составляет $\pm 0,1$ мм. Для охлаждения (температура в месте обработки достигает 380 °С) используют сжатый воздух [22]. Современные тенденции в области матриц ПКМ связаны с модифицированием полимеров традиционных классов для получения материалов, удовлетворяющих современным требованиям, предъявляемым к связующим для ПКМ (как технологическим, так и эксплуатационным), с необходимостью обеспечения состава и свойств связующих выбранному технологическому приему формования (жидкофазная и твердофазная намотка, пултрузия (рис. 1.2, 1.3), роллтрузия, вакуумное, автоклавное, термокомпрессионное формование, прессование, спекание), с разработкой и использованием новых типов неорганических, элементоорганических и органических (карбо- и гетероциклических) полимеров. Необходимость использования непрерывных нитей и волокон взамен лент и тканей для повышения прочности ПКМ до 2–2,5 ГПа (при $\sigma^+ = 1$ ГПа в самолете объем использования ВПКМ – 20%, при $\sigma^+ = 2$ ГПа $\geq 40\%$) привела к разработке пленочных связующих и клеев (для сборки сотовых конструкций). Низкая влагостойкость, огнестойкость и трещиностойкость эпоксидных матриц стимулировало их модифицирование (например, использование ЭДТ – 69Н взамен ЭДТ – 10) и переход к малеинимидным матрицам.

Природа дефектов в полимерных матрицах различна и во многом определяется составом и технологией изготовления связующих в случае термореактивных матриц, и условиями формирования матриц с пространственной структурой при отверждении. Полимерные сетки весьма дефектны, имеют микрогелевую структуру с высоким уровнем остаточных напряжений, низкими показателями прочности и модуля упругости. Из-за полидисперсности и дефектности структуры прочность промышленных термопластов со степенью кристалличности до 30% не превышает 150 МПа, что в 200 раз ниже прочности связи С–С.

Переход к полиариленам (ПЭЭК, полифениленсульфиды) и полигетероариленам (полиимиды) позволяет существенно повысить упругопрочностные свойства, хотя производство изделий из термопластичных ПКМ с вязкостью расплава матрицы 10^4 – 10^8 Па·с при температуре 300–380 °С затруднительно.

Для ВПКМ с высокопрочными и высокомодульными волокнами необходимо обеспечить деформационную совместимость и монолитность композиции. Деформационная совместимость компонентов обеспечивает монолитность ПКМ и наряду с физико-химической совместимостью компонентов (смачивание, адгезия, теплофизические свойства) имеет важнейшее значение для реализации свойств волокон в ПКМ, которые несут основную нагрузку (при упругом деформировании напряжение в волокне в 20–40 раз больше напряжений в матрице).

Механизм перераспределения напряжений в ВПКМ заключается в следующем:

- при растяжении волокон они удлиняются и поперечно сжимаются;
- в плоскости, перпендикулярной приложенной силе, растягивающие напряжения препятствуют поперечному сжатию волокон;
- при поперечном сжатии пленка связующего, прилегающая к волокну, растягивается (деформация волокон приводит к деформации матрицы) или отрывается, или растрескивается (зависит от $\tau_{\text{сц}}$ и $\sigma_{\text{м}}^+$ в пограничном слое);
- для разрушения ВПКМ под нагрузкой требуется преодолеть не только суммарную прочность волокон, но и силы, препятствующие поперечному сжатию;
- эти силы тем больше, чем больше адгезия связующего к поверхности наполнителя ($W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{пл}} (1 + \cos \theta)$, где $\sigma_{\text{пл}}$ — поверхностное натяжение жидкого связующего; θ — угол смачивания) и чем выше упругие свойства матрицы (необходимы матрицы с высокой прочностью и трещиностойкостью).

Даже при простейшем виде деформирования, растяжении однонаправленных ВПКМ вдоль волокон, в объеме ВПКМ возникает сложнапряженное состояние. Наличие связи между компонентами ВПКМ обуславливает появление в матрице и на границе раздела радиальных, тангенциальных и осевых напряжений. Вследствие различия в КЛТР волокон и матрицы ($\alpha_{\text{м}} > \alpha_{\text{в}}$) при охлаждении ниже температуры формования в ВПКМ возникают напряжения. Объемно-напряженное состояние создается в связи с различием коэффициентов Пуассона матрицы $\mu_{\text{м}}$ и волокон $\mu_{\text{в}}$. Величины окружных и касательных напряжений из-за суммирования остаточных термических внешних напряжений соизмеримы с прочностью матрицы и прочностью сцепления $\tau_{\text{сц}}$ на границе раздела.

Понятие монолитности ВПКМ предполагает сплошность компонентов, отсутствие нарушения связи на границе раздела при деформировании ВПКМ до тех пор, пока не разрушатся волокна. Для ВПКМ необходимы матрицы и наполнители с конкретно задаваемым соотношением упруго-прочностных свойств. Независимо от вида нагружения условия сплошности описываются системой числовых неравенств между механическими характеристиками волокон и матриц, прочностью их сцепления при сдвиге и отрыве, обеспечивающих их совместную работу в ВПКМ с учетом объемов наполнителя и матрицы. При этом обязательно выполнение всех условий монолитности:

$$E_{\text{м}}/E_{\text{в}} \geq 0,06 \div 0,064;$$

$$\epsilon_{\text{в}}/\epsilon_{\text{м}} \geq 1,5 \text{ при } \epsilon_{\text{м}} \geq 3 \div 5\%;$$

$$\tau_{\text{м}} \geq \tau_{\text{сц}} \text{ при } \tau_{\text{м}} = (0,60 \div 0,75)\sigma_{\text{в}};$$

$$\tau_{\text{сц}}/\sigma_{\text{в}} \geq 0,040 \div 0,060;$$

$$\sigma_{\text{м}}/\sigma_{\text{в}} \geq 0,06 \div 0,07,$$

где E — модуль упругости; ϵ — деформация; τ — напряжение сдвига; σ — напряжение растяжения; в — волокна; м — матрица; сц — прочность взаимодействия.

При одновременном нагружении и нагревании до температуры T учитывается и разница в коэффициентах теплового расширения $\alpha_{\text{м}}$ и $\alpha_{\text{в}}$. Тогда:

$$\sigma_{\text{м}}/\sigma_{\text{в}} \geq 0,06 - (\alpha_{\text{м}} - 2,33\alpha_{\text{в}})T\epsilon_{\text{м}}/\sigma_{\text{в}};$$

$$\varepsilon_M/\varepsilon_B \geq 1,5 + (0,3\alpha_M + \alpha_B)T\varepsilon_M;$$

$$\tau_{сц}/\sigma_B \geq 0,04 + 0,06(\alpha_M - 2,33\alpha_B)TE_M/\sigma_B;$$

$$E_M/E_B \geq 0,064/1 - 1,2T(\alpha_M - 2,33\alpha_B).$$

Указанные выше требования к свойствам матриц вытекают из условий сохранения монолитности материала. Они (табл. 1.5) в значительной степени превосходят уровень свойств промышленных отвержденных (густосетчатых) полимеров.

Для повышения свойств ПКМ необходимы матрицы с $\sigma \geq 250$ МПа, относительным удлинением выше 3%, деформационной теплостойкостью 200–300 °С и водопоглощением не выше 1%. Более перспективным является применение в качестве матриц линейных жесткоцепных полимеров, G_c которых колеблется в пределах 1700–3900 Дж/м².

Таблица 1.5. Рассчитанные показатели свойств матриц, обеспечивающие монолитность однопнаправленных ВПКМ [4]

Свойства волокон	σ^+ , МПа	2350	4200
	E^+ , ГПа	75	100
	ε^+ , %	3	3,5
Требуемые свойства матриц	σ^+ , МПа	140	250 ¹
	E^+ , ГПа	4,5	5,7
	ε^+ , %	4,5	5,25
Свойства межфазного слоя	$\tau_{сц}$, МПа	94	168 ¹

¹Труднодостижимые показатели.

У жесткоцепных матриц прочность при растяжении составляет 90–300 МПа, при изгибе 110–160 МПа, модуль упругости 3500–4500 МПа и относительное удлинение до 15% (все это при плотности 1,2–1,3 г/см³ и теплостойкости 250–300 °С). Свойства термопластичных матриц (например, ПЭЭК) ближе к рассчитанным показателям идеального матричного компонента ВПКМ, однако реализовать их сложно, поскольку по технологическим причинам не обеспечивается требуемое значение $\tau_{сц}$ (плохое смачивание, высокая вязкость расплава) и прочности на границе контакта термопластичная матрица–наполнитель.

Существенно возрастают механические свойства термопластичных матриц, синтезируемых в форме блок-сополимеров, в которых полужесткие блоки сочетаются с блоками жесткоцепными (жидкокристаллические термотропные жесткоцепные полиэферы *Vectra*, *LCP*, *Xydar*).

Механические свойства формованных ЖКП близки к механическим свойствам типичных термопластов с 30% об. дисперсного наполнителя. Жесткие блоки в ЖКП упрочняют полимер, а при оптимальном содержании мезофазы вязкость расплава составляет 10–100 Па·с. ЖКП является основой самоармирующихся молекулярных ПКМ. Молекулярные композиты при плотности 1,35 г/см³ характеризуются прочностью при растяжении 140–160 МПа, при изгибе 180 МПа, относительным удлинением 5% и теплостойкостью до 360 °С.

Практически все параметры деформирования ВПКМ зависят не только от свойств волокон, но и от свойств матрицы, прочности ее сцепления с наполнителем.

Под действием нагрузки в пограничном слое возникают напряжения, которые передаются по длине волокна неравномерно. Волокна состоят из отдельных звеньев, длина которых равна статистически определяемому расстоянию между локальными дефектами волокон. Минимальная длина волокон $l_{\text{крит}}$, при которой касательные напряжения на границе раздела с матрицей достаточны для реализации свойств волокон, должна быть меньше расстояния между дефектами (рис 1.4, 1.5).

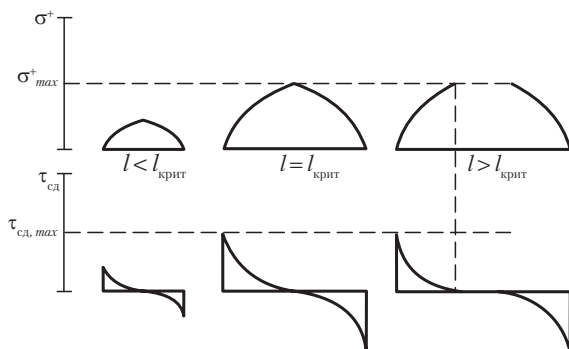


Рис. 1.4. Эпюры распределения напряжений σ^+ и $\tau_{\text{сд}}$ при изменении длины волокна с постоянным диаметром

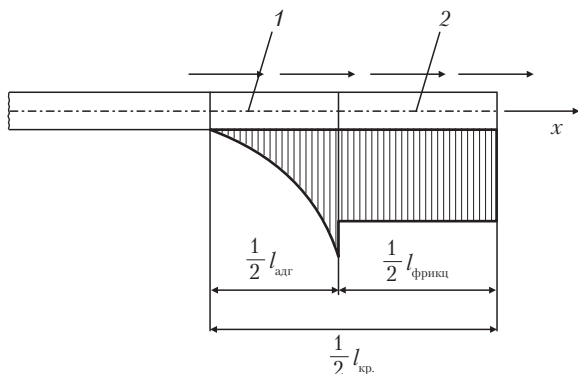


Рис. 1.5. Эпюра касательных напряжений, передаваемых полимерной матрицей волокну (в упругой постановке):

1 — участок адгезионного сцепления; 2 — участок фрикционного сцепления

$$l_{\text{крит}} = \frac{\sigma_{\text{в}}^+ \cdot d_{\text{в}}}{2\tau_{\text{сд}}} = \frac{E_{\text{в}}^+ \cdot d_{\text{в}}}{G_{\text{м}}^{0,5}},$$

где $d_{\text{в}}$ — диаметр волокна; $\sigma_{\text{в}}^+$, $E_{\text{в}}^+$ — прочность и модуль упругости при растяжении волокна; $G_{\text{м}}$ — модуль сдвига матрицы; $\tau_{\text{сд}}$ — касательные напряжения на границе волокно–матрица.

Так как $\tau_{\text{сд}} \cong \sigma_{\text{тм}} / \sqrt{3}$, $l_{\text{крит}} = 0,86 \cdot \sigma_{\text{в}} \cdot d_{\text{в}} / \sigma_{\text{тм}}$, где $\sigma_{\text{тм}}$ — предел текучести матрицы.

$\tau_{\text{сд}} = e \cdot \sigma_{\text{в}} \sqrt{G_{\text{м}} / E_{\text{в}}}$, где e — уровень адгезионного взаимодействия, $e = 0,1-1,0$.

Среди способов измерения межслоевой сдвиговой прочности самым популярным является испытание на продольный сдвиг (короткобалочный изгиб). Способ испытания характеризуется простотой изготовления образцов и проведения испытания. Интерпретация полученных этим методом данных с теоретической точки зрения сложна [63], но способ позволяет контролировать качество материала. Для оценки сдвиговой прочности предложен ряд методов ее определения (рис. 1.6, 1.7).

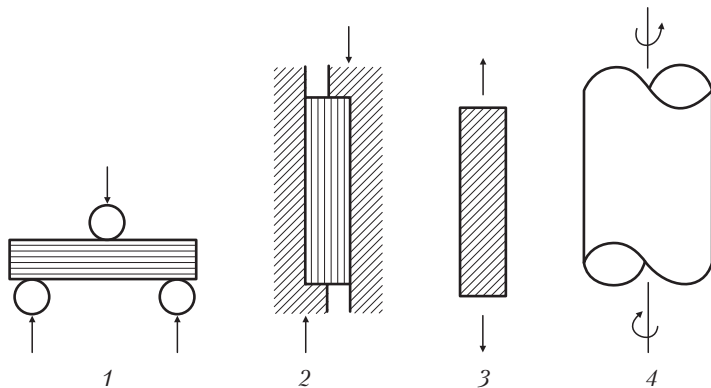


Рис. 1.6. Методы определения сдвиговой прочности ВПКМ [2]:

1 — короткобалочный изгиб; 2 — срез; 3 — растяжение; 4 — кручение

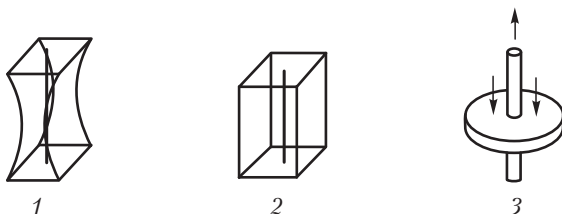


Рис. 1.7. Методы определения адгезионной прочности [2]:

1 — отслоение при растяжении; 2 — отслоение при сдвиге; 3 — выдергивание одиночных волокон

Оценка вклада химических взаимодействий матрица-волокно (А) и за счет сил трения (шероховатость поверхности, текстура лент, тканей, Б) показывает, что $\tau_{\text{сд}} = 375A + 8,78B - 10,319$, и решающим является вклад в величину $\tau_{\text{сд}}$ за счет организации химического контакта матрица-волокно (А в 40 раз больше Б).

Для ВПКМ, использующих в технологии нагрев (при отверждении термореактивных ПКМ из-за химических реакций сокращение расстояний с 30–40 нм до длины ковалентной связи ~0,15 нм, стекловании, кристаллизации уменьшается свободный объем, тепловые и химические усадки), наибольший вклад в значение $\tau_{\text{сд}}$ связан с фрикционной составляющей (для теплопроводных ВПКМ он меньше), возникающей за счет давления P на границе волокно-матрица из-за разницы $\alpha_{\text{в}}$ и $\alpha_{\text{м}}$:

$$P = \frac{(\alpha_{\text{м}} - \alpha_{\text{в}}) \cdot \Delta T \cdot E_{\text{м}}}{(1 + \mu_{\text{м}}) + (1 + \mu_{\text{в}}) \cdot E_{\text{м}} / E_{\text{в}}},$$

где $\Delta T = T_{\text{с}} - 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{с}}$ – температура стеклования, отверждения, кристаллизации; $\mu_{\text{м}}$, $\mu_{\text{в}}$ – коэффициенты Пуассона.

Величина $l_{\text{крит}}$ определяет как критический объем волокон $V_{\text{в.крит}}$ в ВПКМ

$$V_{\text{в.крит}} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{\text{в}}}{\sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{т.м}}} \left(1 - \frac{l_{\text{крит}}}{l}\right)},$$

так и прочность ВПКМ в зависимости от реальной длины волокон l , используемых в качестве наполнителя:

при $l < l_{\text{крит}}$

$$\sigma_{\text{км}} = \frac{\tau \cdot l}{d_{\text{в}}} V_{\text{в}} + \sigma_{\text{т.м}} (1 - V_{\text{в}}),$$

при $l > l_{\text{крит}}$

$$\sigma_{\text{км}} = \sigma_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}} \left[1 - (1 - \beta) \frac{l_{\text{крит}}}{l} \right] + \sigma_{\text{м}} (1 - V_{\text{в}}), \quad (1)$$

где $\beta = 1$ (матрица и волокна идеально упруги); $\beta = 0,5$ (матрица и волокна идеально пластичны); $\beta = 0,9$ (для высокомодульных ВПКМ, углеволокнитов, волокнитов с SiC-волокнами, ВПКМ с волокнами, у которых $E^+ > 250$ ГПа).

Введение коэффициента β обусловлено зависимостью сдвиговых напряжений и размеров зоны их концентрации на границе раздела фаз от жесткости полимерной матрицы. Из формулы следует, что при конструировании большинства реальных ВПКМ, у которых $0,5 < \beta < 1$, изменение $l_{\text{крит}}$ – один из путей создания композиций с заданной прочностью при растяжении. Примером практического применения этого способа может служить конструирование ПКМ, наполненных наноразмерными частицами, монокристаллическими волокнами (обычно длиной от 0,25 до 1,25 мм), у которых отношение l/d колеблется в диапазоне 800–2000 (например, у сапфировых «усов», углеродных нанотрубок).

Большое внимание должно уделяться созданию прочного сцепления армирующих волокон со связующим, чтобы таким путем добиться уменьшения $l_{\text{крит}}$. Этому способствует использование специальных методов обработки поверхности наполнителей.

Из формулы (1) следует также, что влияние $l_{\text{крит}}$ на механические свойства композиционных пластиков ослабевает при увеличении длины армирующих волокон с большим среднестатистическим расстоянием между локальными дефектами вдоль волокон. Это обстоятельство является одной из важнейших причин того, что при конструировании ВПКМ силового назначения предпочтение отдают непрерывным волокнам, совершенствуя технологию изготовления ВПКМ и переработки их в изделия [5, 6].

Разрушение адгезионного взаимодействия концов волокон с матрицей неизбежно, так как оно и $\tau_{\text{сд}}$ полимеров ниже σ^+ . Передача усилий от матрицы на волокно возможно, так как на концах волокон возникают дополнительные силы, предотвращающие смещение волокон относительно матрицы, — силы трения. Расчетная длина фрикционного участка и реальная длина волокна $l = (10 - 100) l_{\text{крит}}$. При $l/l_{\text{крит}} > 10$ ВПКМ с короткими ориентированными волокнами имеют 95% прочности ВПКМ с ориентированными непрерывными волокнами. Эффективность армирования достигается только при $l_{\text{крит}}/d_v > 100$ (до 350 и более), что связано со сложностью организации контакта волокно–матрица и сохранения его при эксплуатации изделий из ВПКМ. Критическая длина волокна определяется в основном организацией взаимодействия с использованием методов регулирования поверхностной энергии наполнителя и поверхностного натяжения жидкой полимерной матрицы перед стадией совмещения компонентов при изготовлении композиции и сохранением контакта фаз в материале.

Универсальных способов обработки поверхности наполнителей нет, хотя часто эти операции называют «аппретированием». Повышение $\tau_{\text{сд}}$, $\tau_{\text{сд}}$ достигают использованием поверхностно- и химически активных, чаще всего, кремнийорганических веществ (аппретирование, снижение поверхностной энергии высокоактивных минеральных поверхностей, аппретирование стеклянных, кварцевых, базальтовых, SiC-волокон), электрохимическим окислением (метод ЭХО, повышение поверхностной энергии углеродных волокон), обработкой поверхности полимерных волокон тлеющим, коронным разрядом, активация их поверхности. Целенаправленная обработка поверхности снижает $l_{\text{крит}}$ углеродных волокон с 0,35–0,6 мм до 0,1–0,2 мм (метод ЭХО), борных волокон — до 1,6–2,0 мм; стеклянных волокон — до 0,16–0,5 мм.

Так как для ВПКМ $\sigma^+ \approx l_{\text{крит}}/l$, использование непрерывных волокон позволяет повысить упруго-прочностные свойства ВПКМ и использовать высокопроизводительные технологические приемы формирования полуфабрикатов и формирования изделий из них (намотка, пултрузия и др.).

В ВПКМ осуществляется эффективное перераспределение напряжений деформирования от матрицы к волокну, которое деформируется в соответствии со своими упруго-деформационными характеристиками до разрыва, обеспечивая упрочнение гетерофазной системы. Истощение прочности волокон позволяет достичь теоретического предела прочности ВПКМ при выполнении двух условий: отсутствия продольного растрескивания и низкой концентрации напряжений вблизи дефектов.

Качество контакта компонентов в КМ оценивают конечными значениями $\tau_{\text{сд}}$, $\tau_{\text{сд}}$, которые характеризуют соотношение когезионных и адгезионных взаимодействий в гетерофазной системе. Удельный вклад адгезионной и когезионной прочности матрицы в прочность ВПКМ

при растяжении превышает удельный вклад деформативности матрицы в 15,8/1,42 и 15,8/5,3 раза соответственно. В зависимости от соотношения между прочностью матрицы, волокна и прочностью их сцепления на границе раздела при каждом виде деформирования возможны три случая разрушения ПКМ:

- когезионные по матрице ($\sigma_v > \sigma_{\text{сц}} > \sigma_m$);
- когезионные по волокну ($\sigma_m > \sigma_{\text{сц}} > \sigma_v$);
- адгезионно-когезионные по межфазной границе и по матрице ($\sigma_v > \sigma_m \geq \sigma_{\text{сц}}$).

Разрушение и рост исходной трещины (дефекта) начинается, если напряжение у вершины трещины достигает предела прочности материала. Распределение напряжений у вершины трещины существенно зависит от того, является ли матрица упругой или пластичной. В случае пластичных матриц и ПКМ в вершине трещины наблюдается зона пластической деформации. В зоне пластичности матрица передает сдвиговые напряжения, равные пределу ее текучести при сдвиге.

Оптимальные значения предела текучести матрицы уменьшаются при увеличении модуля упругости волокон. Использование матриц с повышенными прочностными и адгезионными характеристиками приводит к хрупкому разрушению.

При излишнем снижении этих характеристик проявляется опасность растрескивания ПКМ из-за наличия компоненты сдвиговых и трансверсальных растягивающих напряжений, либо из-за эффекта Пуассона, либо вследствие отклонения напряженного состояния от идеального одноосного. Как при растяжении, так и при хрупком разрушении свойства матрицы влияют на прочность ПКМ гораздо сильнее, чем при разрушении вследствие истощения прочности волокон.

Прочность при сжатии σ^- находится в прямой зависимости от прочности сцепления матрицы с волокном. Прочность при сжатии полимерных матриц в силу специфического строения полимеров выше σ^+ и $\sigma_{\text{ви}}$, но сжатие ПКМ описывается спектром механизмов разрушения, в каждом из которых роль матрицы различна. Для противостояния разрушению при сжатии нужны матрицы с высокими значениями $G_{\text{сд}}$, $\sigma > 200$ МПа.

Прочность ПКМ при межслойном сдвиге, растяжении и сжатии поперек волокон зависит от соотношения жесткости матрицы и волокон, от механизма разрушения, прочности сцепления ($\tau_{\text{сц}} > 2\tau_m/\lambda$).

Для повышения конструкционных свойств ПКМ необходимо учитывать соотношения E_v/E_m и G_v/G_m , особенно при их нагружении в трансверсальном направлении и при сдвиге.

Увеличение пористости с 1 до 9% снижает $\sigma_{\text{ви}}$ ПКМ в 1,5–2 раза. Ползучесть ПКМ уменьшается с увеличением модуля длительной упругости матрицы.

При повышении прочности матрицы до (0,05–0,07) σ_v (до 200 МПа) усталостная прочность ПКМ может составлять 800–1200 МПа.

С ростом модуля упругости армирующих наполнителей (волокон) необходимы матрицы с резко улучшенной деформативностью, ударной вязкостью и трещиностойкостью (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Трещиностойкость полимерных матриц [3]

Матрица	G_{ic} , Дж/м ²	Матрица	G_{ic} , Дж/м ²
Термопластичные		Бисмалеинимидные	
<i>Torlon</i> 4000T	3900	K 601	140
ПИ 2080	920	C 976/ТМ 123	580
Полисульфон Р1700	1700	<i>Matrimid</i> 5292	250
Полиэфирсульфон 3600С	1100	1М-АД94-306	330–370
ПЭИ <i>Uitem</i>	1000–1900	<i>Disbimid</i> RTM	500
<i>Avimid</i> N (NR-150)	2400	F-178	104
<i>Avimid</i> K-2	1400–1700	C 796/ТМ 123/ПГ*	1000
<i>Avimid</i> K-3	1900		
Полиэпоксидные		Полиимидные	
ЭД-20+ГМДА	200–575	<i>PMR</i> -15	230–285
ЭД-20+ДЭТА	130–250	<i>Skybond</i>	410
ЭД-20+этилендиамин	280–600	<i>Therimid</i> 600	210
ЭД-20+МФДА	120–240	<i>Therimid</i> 602	610–815
ЭД-20+МЭА	48	<i>LARC</i> -13 эласт.	390
ЭД-20+ТГФА	36–48	<i>PMR</i> -15+NR-150	400
ЭД-20+УП 606/2	200–250	АПИ-2	200
ЭД-20+УП 605/3	84	АПИ-2+СКН-30	250
ЭХД+ДАДФСН (BC 2526)	38	АПИ-3+СКН-30	350–400
SR-5208 (МУ 720)	82		
BC-2561	19,8		
ЭДТ-10	29,6		

* ПГ – полигидантоин (эластификатор с $G_{ic} > 500$ Дж/м²).

1.2. Трещиностойкость ВПКМ

Повышение трещиностойкости матриц и ПКМ является весьма актуальной задачей. Многие способы повышения пластичности жестких матриц (структурная модификация, пластификация и др.) приводят к снижению прочности и модуля упругости, теплостойкости, влагостойкости и др. Наиболее перспективна модификация матриц (резко повышающая трещиностойкость) за счет создания гетерофазных дисперсий эластификацией стеклообразных матриц термопластами и эластомерами, в которых эластичная фаза с оптимальными размерами частиц равномерно распределена по объему стеклообразной фазы, физически и химически взаимодействуют с ней.

Механизмы, определяющие вязкость разрушения материалов при ударном нагружении, определяются их составом и структурой.

Металлы поглощают энергию удара за счет упругих и пластических деформаций. ПКМ поглощают энергию удара за счет межслойного, в основном, разрушения со снижением упруго-прочностных характеристик (особенно σ , характер и размер поврежденной зоны зависит от очень большого числа факторов, оценка сложна) [24, 11]. Основным критическим

фактором, определяющим вязкость разрушения ВПКМ, является размер пластической зоны R_c у вершины трещины.

Для оценки вязкости разрушения, трещиностойкости ПКМ используют различные подходы и критерии: критерии ЛУМР — G_c , K_{Ic} , γ_F ; показатели удельной ударной вязкости a_K по Изоду и Шарпи; критерий хрупкости q ; параметр вязкости разрушения матрицы ПКМ; показатели трещиностойкости, характеризующие остаточную прочность ПКМ при сжатии ($\sigma_{ост}$, МПа) после воздействия ударной нагрузки с определенной энергией (CAI , *compression after impact*).

1. Характеристика вязкости разрушения ПКМ при ударном нагружении критериями линейной упругой механики разрушении (ЛУМР, Гриффитс)

По теории Гриффитса разрушение хрупкого материала, в котором всегда имеются дефекты (трещины), происходит в том случае, когда накопленная в материале энергия упругой деформации достаточна для образования при разрушении новой поверхности. Трещиностойкость — сопротивление росту трещин под действием трещиноподвижных сил, вызывающих рост трещин — фундаментальная характеристика материалов. Трещины — макродефекты, рост которых сопровождается образованием свободных поверхностей под действием напряжений, вызывающих расхождение краев трещины (σ^+) или смещение (под действием сдвиговых напряжений $\tau_{сд}$).

Если в материале имеются трещины с радиусом кривизны в вершине порядка межатомного расстояния и самая протяженная из них имеет длину « a », то минимальное напряжение σ , при котором трещина растет в материале с поверхностной энергией γ_F и модулем упругости E

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 E \gamma_F}{\pi a}}$$

Для материалов с глубиной трещины не более 140 нм $\sigma \sim E/20$.

Для характеристики трещиностойкости материалов в ЛУМР используют энергетические и силовые критерии. К энергетическим критериям относят:

γ_F — поверхностная энергия разрушения, минимальное количество энергии, затрачиваемой на образование единицы поверхности трещины, Дж/м²;

G — критерий, максимальная скорость или интенсивность высвобожденная упругой энергии деформации;

S — критерий, минимальная плотность энергии деформации в окрестности вершины трещины;

J — критерий, максимальный поток энергии через произвольный замкнутый контур, окружающий вершину трещины.

Критические значения G_c , S_c , J_c , которые соответствуют началу роста трещин определяются экспериментально. К силовому критерию относят коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} , МПа/м^{0,5}, МПа/мм^{0,5}, МН/м^{3/2}, кгс/м^{3/2} (более удобен для расчетов и проще определяется экспериментально).

Например, по значениям K_{Ic} по формуле

$$G_{Ic} = K_{Ic} \cdot \frac{1 - \mu}{E^2}$$

рассчитаны критерии трещиностойкости для полиэфиримида *Ultem 1000* (1900 Дж/м²), полисульфона *Victrex 3600 G* (1100 Дж/м²), полиамидимида *Torlon* (1940 Дж/м²), полиэфирэфиркстона *Victrex 450 G* (2300 Дж/м²) [23].

Поля напряжений в окрестности вершины трещины принято делить на 3 основных типа и обозначать цифрами I, II, III (см. Приложение).

Определение критериев трещиностойкости ЛУМР проводят по *ISO 13586* (*Determination of fracture toughness G_{Ic} , K_{Ic}*) и *ISO 15024* (для однонаправленных ПКМ определяют G_{Ic} и интеграл Райса, *mode I*).

Критерии ЛУМР γ_F , G_{Ic} , K_{Ic} (растяжение трещины за края), G_{IIc} , K_{IIc} (передний сдвиг краев трещины в плоскости), G_{IIIc} , K_{IIIc} (передний сдвиг краев трещины в антиплоскости) позволяют привести расчет максимальных нагрузок, которые выдерживают материалы с учетом дефектов и трещин.

По теории ЛУМР для материалов, имеющих структуру матричных дисперсий разрушающее напряжение σ_c линейно-упругой изотропной пластины с дефектом a :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2\gamma_F E}{\pi a}}$$

$$\text{Так как } 2\gamma_F = G_c, \text{ то } \sigma_c = \sqrt{\frac{G_c E}{\pi a}}.$$

$$\text{Так как } 2\gamma_F E = K_c^2, \text{ то } \sigma_c = K_c \sqrt{\frac{1}{\pi a}}.$$

$G_c = J_c = 2$, $\gamma_F = K_c^2/E^*$, причем для плосконапряженного состояния $E^* = E$, для плоскодеформированного $E^* = E/(1 - \mu^2)$, где μ — коэффициент Пуассона.

В зависимости от геометрии образца и дефекта $G_c = cY\sigma^2 a/E$, где c учитывает коэффициент Пуассона, a в зависимости от вида нагружения $G_{Ic} = Y\sigma^2 a/E$ (при растяжении), $G_{IIc} = (1 - \mu^2)Y\sigma^2 a/\mu$ (при поперечном сдвиге), $G_{IIIc} = (1 + \mu)Y\sigma^2 a/\mu$ (при продольном сдвиге), где a — размер дефекта, Y — геометрический фактор (используют эмпирические формулы для расчета G_c образцов различной конфигурации), σ — прилагаемое напряжение.

Использование критериев ЛУМР, характеризующих трещиностойкость, вязкость разрушения материалов позволяет рассчитывать конструкции, их надежность и долговечность исходя из ЛУМР и деформационной теории пластичности с привлечением специальных разделов высшей математики.

Сложность расчета конструкций из полимерных материалов, ПКМ заключается в том, что они являются гетерофазными, анизотропными, не линейноупругими, а псевдо- и макропластичными (упругопластичными, пластичными и упруговязкопластичными), то есть вязкопластичными и вязкоупругими материалами.

В обычных условиях в широком диапазоне скоростей приложения трещинодвижущих сил рост трещин в отвержденных стеклообразных матрицах (например, эпоксидных) носит псевдохрупкий скачкообразный характер, а параметры трещиностойкости не являются материальными константами и резко зависят от скоростей нагружения из-за вязкоупругого характера их локального пластического деформирования в окрестностях вершины трещины до наступления критических условий. Параметры трещиностойкости матриц коррелирует-

ся с их релаксационными свойствами, а трещиностойкость ПКМ коррелируется с трещиностойкостью матрицы (рис. 1.8).

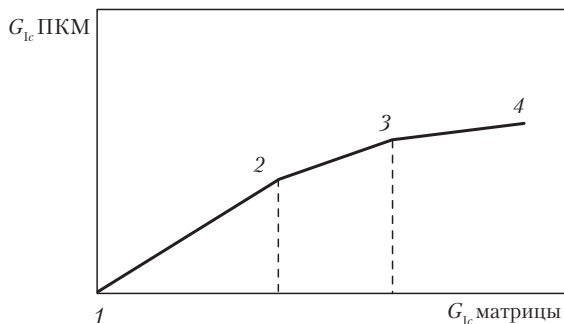


Рис. 1.8. Процессы, определяющие корреляцию трещиностойкости матрицы и ПКМ:

участок 1–2 – основной вклад (до 80%) трещиностойкости матрицы в трещиностойкость ПКМ; участок 2–3 – совместный вклад в трещиностойкость ПКМ матрицы и межфазного слоя; участок 3–4 – вклад в трещиностойкость ПКМ за счет податливости матрицы (даже при отсутствии контакта матрица–наполнитель)

Для ПКМ с непрерывными волокнами вместо критерия G_c ЛУМР использует также критерий Q_{xz} , характеризующий эффективность поглощения деформации в зоне устья трещины [24]:

$$Q_{xz} = V_M^2 V_B^{-1} \sigma_M \varepsilon_M d_B \text{ и } \sigma_c = \sqrt{\frac{EQ_{xz}}{\pi a}}.$$

При разрыве одного волокна $a = d_B$, но в ПКМ имеются пучки контактирующих волокон и трещина, образовавшаяся при разрушении одного волокна, может перерезать все волокна пучка и длина трещины становится равной $a = nd_B$.

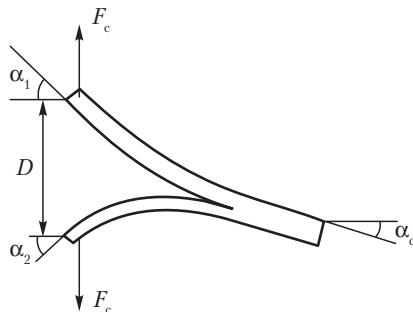
Если напряжение в ВПКМ $\sigma_{c, \text{крит}} < V_M (E_B \cdot \sigma_M \cdot \varepsilon_M / \pi n)^{0.5}$, то разрушение отдельных волокон не будет вызывать катастрофического разрушения ВПКМ.

Критерии и параметры трещиностойкости линейно-упругих и, частично, псевдоупругих материалов применительно к ПКМ потребовали существенной корректировки и учета специфики ПКМ, что привело к необходимости разработки модифицированных экспериментальных методов определения трещиностойкости и корректной интерпретации получаемых численных данных:

1. Для измерения межслоевой вязкости разрушения ПКМ при ударе применяют метод расслаивания двухконсольной балки со слабым изгибом консолей (толстые жесткие пластины с надрезами L , метод податливости корректен, когда угол раскрытия трещины $\theta < 10^\circ$): $G_{lc} = 3F^2C/2WL$.

При $C = D/F$, $W = 2$ см, $G_{lc} = 0,75FD/4L$, где G_{lc} – энергетический параметр трещиностойкости по ЛУМР; F – напряжение; D – расстояние между зажимами; L – длина трещины.

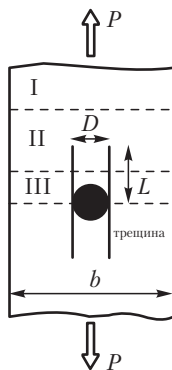
2. Параметр межслоевой вязкости разрушения G_{Ic} , характеризующий развитие трещины под действием нормальных напряжений, определяют при расщеплении двухконсольной балки двумя сосредоточенными силами, направленными перпендикулярно плоскости начальной трещины, создаваемой в середине образца на стадии его изготовления с помощью закладного элемента [25].



Образующиеся в результате растрескивания образцов (длина 150 мм, ширина $b = 14-15$ мм, первоначальная длина трещины 35–40 мм) консоли прикрепляют к верхнему и нижнему зажимам испытательной машины. В процессе испытаний (метод площадей) замеряются величины нагрузок в начале F_{c1} и в конце F_{c2} каждого цикла нагружения, соответствующие им длины L_1 и L_2 трещины (в начале роста трещины и после ее подрастания) и расстояния между зажимами D_1 и D_2 . Образцы периодически разгружают для снятия показаний, когда размер трещины достигает 10–20 мм. Для каждой из точек G_{Ic} рассчитывают по формуле

$$G_{Ic} = (F_{c1} \cdot D_2 - F_{c2} \cdot D_1) / 2b(L_2 - L_1).$$

3. Определение межслоевой вязкости разрушения, характеризующей развитие трещины под действием касательных напряжений G_{IIc} , проводят при продольном растяжении однонаправленных образцов (прямоугольные пластины длиной 180 мм, толщиной 0,5 мм, шириной $b = 12-13$ мм) с отверстием (диаметр $D = 4$ мм) в центре [25].

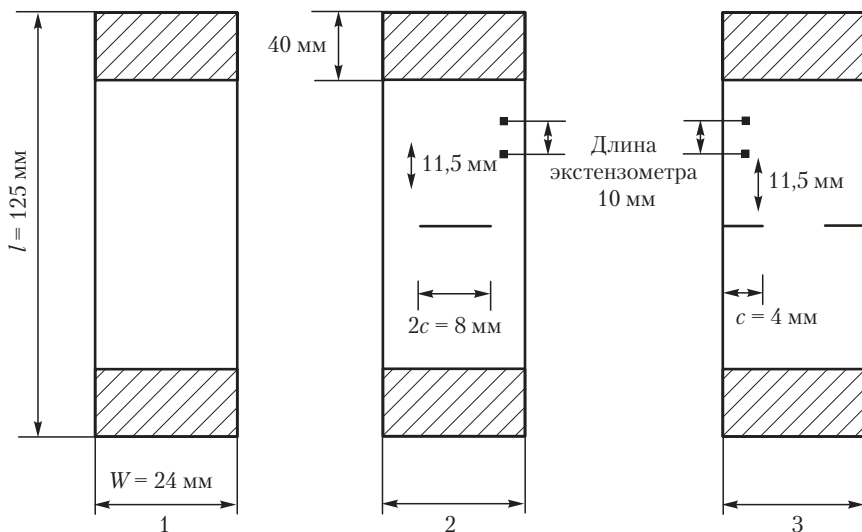


При достижении определенного значения растягивающей силы трещина распространяется в продольном от отверстия направлении, при этом фиксируются нагрузки P и соответствующие им длины трещины L . Нагружение периодически останавливают для определения длины трещины. При длине трещины $L = 50$ мм

$$G_{IIc} = \frac{\sigma^2 \cdot D \cdot b}{4 \cdot E \cdot (b - D)},$$

где D — диаметр отверстия; b — ширина образца; E — модуль упругости материала образца; $\sigma = P/bh$; h — толщина образца.

4. Определение коэффициента интенсивности напряжений вблизи устья трещины K_{Ic} (силовой параметр ЛУМР, $K_{Ic} = \sigma \cdot (\pi \cdot a)^{0.5}$, a — полудлина трещины, по ISO 13586: 2000; 15024: 2001) проводят на образцах 1, с надрезами 2, 3, учитывая для трещины «а» коэффициенты Y , зависящие от толщины образцов [12].



Для образцов 2 с центральным надрезом (c — длина надреза, W — энергия разрушения образца)

$$Y = [1,77 + 0,227 \cdot (2 \cdot c / W) - 0,51 \cdot (2 \cdot c / W)^2 + 2,7 \cdot (2 \cdot c / W)^3] \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}}.$$

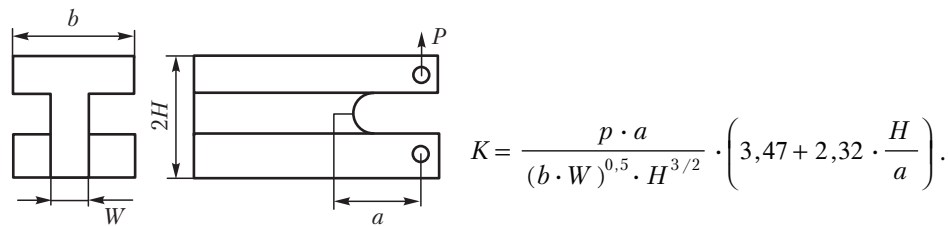
Для образцов 3 с двумя краевыми надрезами

$$Y = [1,98 + 0,36 \cdot (2 \cdot c / W) - 2,12 \cdot (2 \cdot c / W)^2 + 3,42 \cdot (2 \cdot c / W)^3] \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}};$$

$$K_{Ic}, \text{ кгс/мм}^{3/2} = \sigma \sqrt{W \cdot L \cdot b \cdot (\pi \cdot a / W)},$$

где σ — разрушающее напряжение для образца с надрезом; ω , L , b — ширина, длина, толщина образца; a — длина надреза.

Для образцов в виде двухконсольной балки



Для образцов шириной $b = 40$ мм, толщиной $h = 3$ мм с центральным надрезом длиной $c = 10$ мм (рабочая зона не менее 50 мм)

$$K_{Ic} = \frac{p}{b \cdot h^2} \sqrt{\frac{\pi \cdot c}{2}}.$$

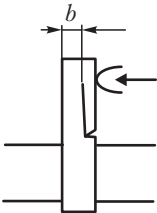
Коэффициент интенсивности напряжений $K_{Ic} = \sigma(\pi a)^{0.5}$ пропорционален прочности ВПКМ и волокон и для большинства КМ $K_{Ic}/\sigma_x = 0,08 \text{ мм}^{0.5}$ (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Характеристики вязкости разрушения однонаправленных прессованных эпоксидных ВПКМ [9,24]

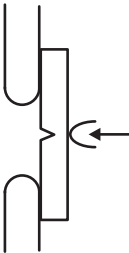
ПКМ	Свойства матрицы		Свойства ВПКМ		
	$\sigma^+_{м'}$, МПа	$K_{Ic'}$, МПа/мм ^{0.5}	$\sigma^+_{м'}$, МПа	$\tau_{xz'}$, МПа	$K_{Ic'}$, МПа/мм ^{0.5}
Углеволокниты	60	0,32	1000	35	68
	60	0,32	1000	55	73
	60	0,32	1100	35	84
	80	3,0	900	50	80
Бороволокниты	40	0,2	1200	60	86
Стекловолокниты	60	0,32	1800	50	92

2. Удельная ударная вязкость, a_k

a_k — качественный параметр, используемый для сравнительной оценки вязкости разрушения ПМ, ПКМ, ВПКМ(образцы с надрезом и без надреза) по Изоду, по Шарпи.



Определение a_k по Шарпи (Дж/м², деление на площадь)



Определение a_k по Изоду (Дж/м, деление на ширину b)

Оптимальные свойства и соотношения компонентов в ПКМ, определяющие уровень вязкости разрушения, существенно зависят от направления приложения ударной нагрузки. При продольном нагружении

$$a_{k11} = \frac{(1 - V_n) \cdot V_b \cdot \beta^2 \cdot \sigma_{\text{км}}^2}{2 \cdot E_{\text{км}}}$$

на два порядка выше, чем при трансверсальном и сдвиговом нагружении. Максимальную ударную вязкость в направлении армирования в ПКМ обеспечивают высокопрочные низко-модульные волокна, матрицы с высокими значениями a_k , G_c , минимальный диаметр пластической зоны при содержании волокон, обеспечивающих толщину прослойки матрицы между ними $h = 2R_c$ (максимальная поверхностная энергия разрушения γ_f).

Значения a_k по Шарпи для однонаправленных эпоксидных ПКМ (в кДж/м², ударная нагрузка перпендикулярна слоям волокон) определяются составом ПКМ (рис. 1.9).

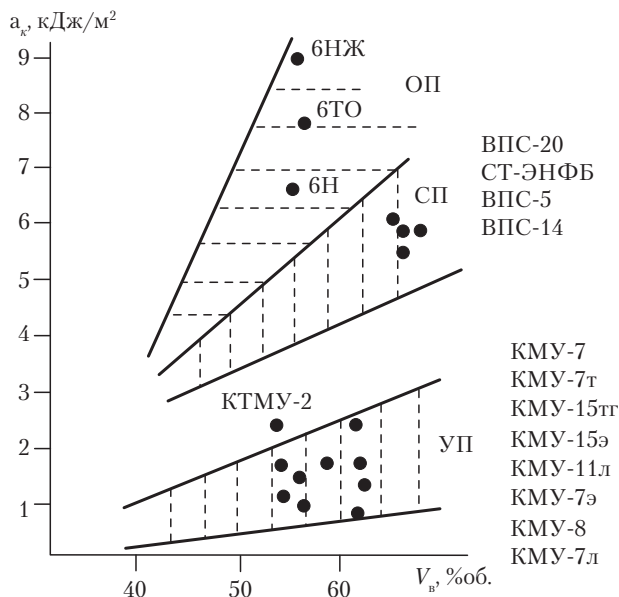


Рис. 1.9. Удельная ударная вязкость a_k по Шарпи без надреза эпоксидных угле- (УП), стекло- (СП) и органопластиков (ОП) в зависимости от содержания наполнителя [24].

Характеристики ударной вязкости a_k матриц и ПКМ качественными параметрами по Изоду (Дж/м) и по Шарпи (Дж/м²) с надрезом и без надреза образцов следует считать устаревшим (как и теплостойкость матриц и ПКМ по Мартенсу, T_m).

Значения удельной ударной вязкости a_k не только являются качественными характеристиками, но и существенно зависят от геометрии образца и метода определения. Так, a_k по Шарпи с надрезом по ISO 179-1/1C (образец *Victrix PEEK 450 GL30*, 30 %масс. дискретных стеклянных волокон) для образца толщиной 2 мм – 11,3 кДж/м²; толщиной 0,25 мм – 8,9 кДж/м²; a_k по Изоду с надрезом по ISO 180A (образец толщиной 0,25 мм) – 10,3 кДж/м², без надреза по ISO 180U – 51 кДж/м²; a_k по Изоду с надрезом по ASTM D256 (образец толщиной 0,25 мм) – 120 Дж/м², без надреза – 726 Дж/м² [26].

3. Критерий хрупкости q

Параметр q определяет коэффициент концентрации напряжений K_N в вершине трещины [58]:

$$K_N = 1 + q \cdot \ln(eN / \pi q);$$

$$q = \frac{2\tau_{12}}{\pi\sigma^+} \sqrt{E/G},$$

где τ_{12} — прочность при сдвиге, предел текучести матрицы; E — эффективный модуль упругости однонаправленного ПКМ при продольном растяжении; G — эффективный модуль сдвига.

Критерий q позволяет провести качественную оценку вязкости разрушения материалов. Значения q для ВПКМ: органоволокниты 0,06–0,10; стекловолокниты 0,10–0,15; углеволокниты 0,20–0,30. При $q > 0,15$ –0,20 материалы являются хрупкими.

4. Параметр вязкости разрушения матрицы для ПКМ [28, 29]

Для качественной оценки вязкости разрушения полимеров, используемых в качестве матриц ПКМ, используют значения σ_m^2/E_m . Рассчитанные величины (это значение для большинства эпоксидных матриц составляет 0,1–0,2; для высокопрочных — до 0,25, для оптимизированных ударопрочных — до 0,35) могут быть использованы при выборе компонентов, упругопрочностные свойства которых обеспечивают условия сохранения монолитности композиций.

5. Остаточная прочность ПКМ при сжатии после воздействия ударных нагрузок с определенной энергией (стандарты фирм США, CAI, Compression after impact, CAI_{3,3}, CAI_{4,5}, CAI_{6,7}, CAI_{9,0})

По мнению конструкторов авиакосмической техники, послеударная прочность материалов при сжатии является важнейшей характеристикой для оценки материалов для высоконагруженных конструкций. Для практических целей используют показатели трещиностойкости, характеризующие остаточную прочность материалов прежде всего ПКМ при сжатии (в МПа) после ударной нагрузки с энергией 3,3, 4,5, 6,7, 9,0 кДж/м (стандарт фирмы Boeing 7260), 265 Дж/м² (стандарт фирм Boeing и Northrop, США).

Эти, хотя и качественные, оценки вязкости разрушения материалов стимулировали разработку эпоксидных, полиимидных и термопластичных связующих и ВПКМ с повышенной вязкостью разрушения, позволяющих достичь разрушающих деформаций сжатия более 0,6% (условие надежности и долговечности конструкций типа панелей кессонов самолетных крыльев).

Условиями, способствующими распространению трещин, инициируемых разрушением отдельных волокон, являются: повышение прочности сцепления волокна–матрицы; увеличение объемного содержания волокон; неравномерность распределения волокон по объему материала; уменьшение ϵ_m^+ .

Чем больше вязкость разрушения ВПКМ (параметры $G_{Ic,IIc,IIIc}$, $K_{Ic,IIc,IIIc}$, γ_F), тем больше критический размер трещины или другого дефекта, приводящего к разрушению ВПКМ.

Вязкость разрушения повышается при использовании волокон большего диаметра; при использовании матриц с высокими значениями G_c , K_c и ϵ ; с повышением E_M («матричные» связующие с межволоконным наполнителем); с увеличением толщины образцов ВПКМ; при оптимальном армировании (например, $[O_4/\pm 45]$).

С увеличением τ_{cd} меняется характер распространения трещин. Углеволокниты с волокнами, прошедшими ЭХО, например Элур-П, разрушаются в плоскости, перпендикулярной направлению армирования, многократно меняется направление роста трещин, вязкость разрушения повышается на 5–15%. Углеволокниты с волокнами с неактивированной поверхностью разрушаются как в плоскости, перпендикулярной ориентации волокон, так и путем расслаивания.

С повышением температуры K_c , G_c ПКМ, как правило, понижается.

Максимальную ударную вязкость ВПКМ в направлении армирования обеспечивают высокопрочные низко модульные волокна, матрицы с высокими значениями K_c , G_c , минимальный диаметр пластической зоны, при содержании волокон, обеспечивающих толщину прослойки матрицы между ними $h = 2R_c$ и максимальное значение поверхностной энергии разрушения γ_F [2, 11].

1.3. Усталостная прочность ВПКМ

Динамическая усталость материалов (рис. 1.10, 1.11) является одной из основных причин, ограничивающих ресурс работы конструкций в машиностроении (оболочки, лопатки, конструкции механизации крыла, оперения в авиастроении).

Исследование усталостной прочности и образцы для испытаний имеют свою специфику: для одноосного напряженного состояния — стержни, подвешенные на струнах в узловых линиях, и в виде консольно закрепленных пластин; для плоского неоднородного напряженного состояния — пластины, шарнирно опертые по наружному контуру, в которых возбуждаются резонансные колебания (на вибростендах струями сжатого воздуха).

Образцы должны удовлетворять требованиям:

$$\sigma_x/\sigma_y = K + C^2 \cdot \mu_{12}/C^2 + \mu_{12},$$

где σ_x — напряжение в направлении максимальной прочности ортотропного ПКМ; σ_y — напряжение в ортогональном направлении; $K = E_1/E_2$; E_1 , E_2 — модули в продольном и ортогональном направлениях; $C = a/b$; a , b — длина и ширина образца; μ_{12} — коэффициент Пуассона для однонаправленных ПКМ.

Усталостное разрушение однонаправленных ПКМ начинается с матрицы при достижении в ней определенного уровня напряжений

$$\sigma_M^{-1} = \sigma_{ПКМ}^{-1} \cdot E_M/E_B \cdot 1/V_B,$$

где σ_M^{-1} , $\sigma_{ПКМ}^{-1}$ — пределы выносливости матрицы и ПКМ.

$$\text{Когда } \frac{\sigma_M^{-1}}{\sigma_{ПКМ}^{-1}} = K, \text{ то } \sigma_{ПКМ}^{-1} = \sigma_M \cdot V_B \cdot \frac{E_B}{E_M} \cdot K.$$

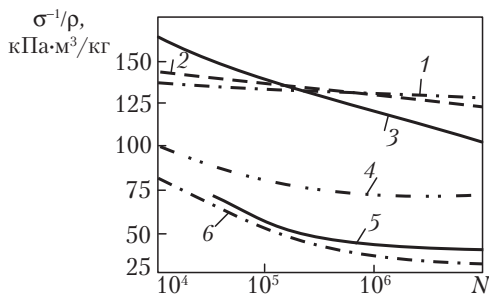


Рис. 1.10. Удельная усталостная прочность σ^{-1}/ρ различных материалов от числа циклов N до разрушения [60]:

1 — углепластик; 2 — боропластик; 3 — однонаправленный стеклопластик; (1–3 эпоксидные); 4 — титан 8-1-1; 5 — сталь 4130; 6 — алюминий 2024

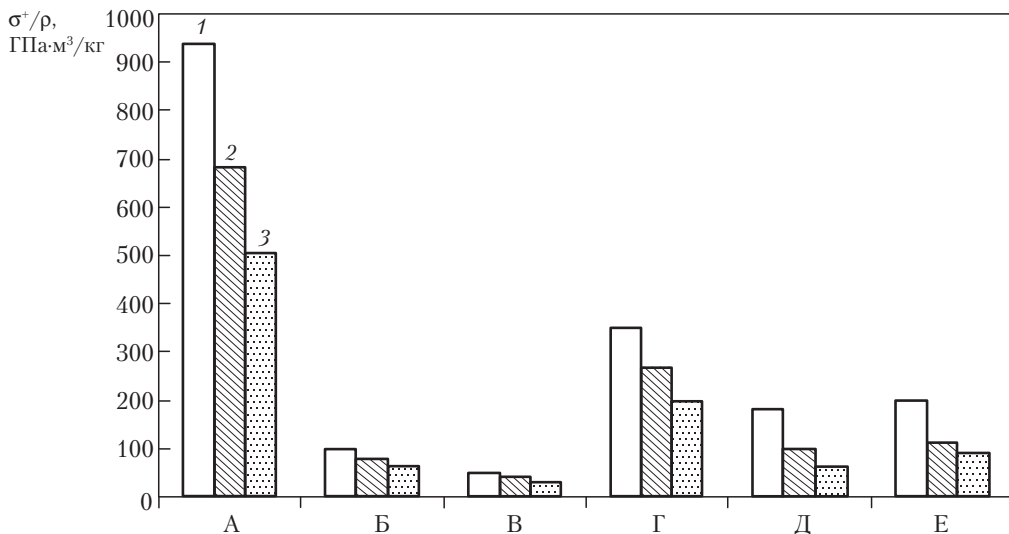


Рис. 1.11. Усталостные свойства — отношение удельного предела прочности при растяжении σ^+/ρ к плотности при статическом (1), и многоцикловом (N , 2 — циклическая долговечность после 10^5 циклов нагружения; 3 — циклическая долговечность после 10^7 циклов нагружения) нагружении конструкционных материалов [60]:

А — однонаправленный эпоксидный углеволокнит [0]; Б — эпоксидный углеволокнит [$\pm 45^\circ$]; В — эпоксидный углеволокнит [90°]; Г — алюминий 2024ТЗ; Д — сталь; Е — эпоксидный углеволокнит [$0/45/90/-45^\circ$] и [$-45/90/+45/0^\circ$]

Структура и состав ПКМ, ВПКМ определяет их поведение и в условиях динамического нагружения (циклического, ударного, термоциклического) и дает возможность эффективно регулировать такие параметры, как усталостная прочность, демпфирующая способность, вибропрочность, термонагруженность.

Состав и структура ПКМ, ВПКМ в полной мере соответствует основному способу направленного регулирования параметров динамических вязкоупругих свойств, заключающемуся в создании гетерофазных систем с резко различными временами релаксации сегментов в фазах, систем с несовместимыми компонентами.

Вязкоупругие свойства полимеров и полимерных материалов в динамических условиях характеризуются возникновением в них затухающих колебаний, определяемых значениями логарифмического декремента затуханий, мерой демпфирующей способности материала.

$$\theta = \ln A_i / A_{i+1}, \text{ где } A = A_0 \cdot e^{-\alpha t}, \alpha = \theta \cdot \omega = \pi \cdot \text{tg} \delta \cdot \omega$$

и вынужденных колебаний:

$$\sigma_{(\omega)} = \sigma_A \cdot e^{-i\omega t},$$

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_A \cdot e^{-i(\omega t - \delta)},$$

$$\sigma_{(\omega)} / \varepsilon_{(\omega)} = E^*;$$

$$E^* = E' - iE'';$$

$$E'' / E' = \text{tg} \delta,$$

где E' — упругая составляющая, отвечающая за накопление энергии и ее возвращение; E'' — вязкая составляющая, потери на внутреннее трение; $\text{tg} \delta$ — угол механических потерь.

Вязкоупругие динамические свойства ПМ, ПКМ, ВПКМ определяют методом резонансных колебаний консольно закрепленных образцов и рассчитывают по формулам [4, 55–57]:

При $\text{tg} \delta \leq 0,8$

$$E' = \frac{48 \pi^2}{\alpha_{\text{оп}}} \cdot \rho \cdot \frac{l^4}{d^2} V_{\text{рез}} \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\Delta V_{\text{рез}}}{V_{\text{рез}}} \right)^2 \right]$$

$$\text{tg} \sigma = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta V_{\text{рез}}}{V_{\text{рез}}} \left[1 - \frac{11 \cdot \Delta V_{\text{рез}}}{32 \cdot V_{\text{рез}}} \right].$$

При $\text{tg} \delta < 0,4$

$$E' = \frac{48 \pi^2}{\alpha_{\text{оп}}^4} \cdot \rho \cdot \frac{l^4}{d^2} V_{\text{рез}} ; \quad \text{tg} \delta = \frac{\Delta V_{\text{рез}}}{V_{\text{рез}}},$$

где: ρ — плотность ПМ, ПКМ, ВПКМ; α — толщина образца; l — длина незакрепленной части образца; $V_{\text{рез}}$ — резонансная частота; $\Delta V_{\text{рез}}$ — частотная ширина резонансной кривой на уровне $0,707 A_{\text{max}}$ ($A^2 = 0,5 A_{\text{max}}^2$); $\alpha_{\text{оп}}$ — коэффициент из уравнения $1 + \cos \alpha_{\text{оп}} \cdot \text{ch} \alpha_{\text{оп}} = 0$.

Тангенс угла механических потерь $\text{tg} \delta$ и температурный интервал эффективного вибропоглощения $\Delta T_{\text{эфф}}$ определяют уровень вибропоглощения. Высокая эффективность применения ПМ и ПКМ для снижения вибрации (и шума) обусловлена специфической способностью полимеров, заключающейся в повышенной способности к диссипации внешней энергии. Молекулярный механизм поглощения энергии колебаний в полимерах объясняется теорией релаксации, в основе которой лежат процессы перехода полимерной системы к состоянию термодинамического равновесия за счет реализации различных видов молекулярного движения, сопровождающихся диссипативными потерями энергии. Каждому виду молекуляр-

ного движения соответствует релаксационный процесс, характеризующийся определенным значением энергии активации и своим временем релаксации. Для любого релаксационного процесса характерно появление резонансного максимума на кривой температурной зависимости коэффициента механических потерь (наиболее интенсивный релаксационный переход и наибольшая диссипация энергии соответствует переходу полимера из стеклообразного в эластическое состояние). У гомополимеров область перехода (высота пика механических потерь может быть значительной) перекрывает незначительный частотный и температурный диапазон. В широких пределах ($\text{tg} \delta$ 0,1–0,3; частоты 5–10 000 Гц) изменяются параметры при сополимеризации, изменении природы и количественных соотношений звеньев как в основных цепях макромолекул, так и в боковых звеньях, что используется при целенаправленном конструировании вибропоглощающих композиций.

ПКМ, ВПКМ на основе полимеров с высокими значениями $\text{tg} \delta$ имеют высокий уровень вибропоглощения (рассеивание в виде тепла механической энергии, подводимой в условиях циклического нагружения). В результате снижается амплитуда колебаний конструкций и уменьшаются связанные с такими колебаниями нежелательные эффекты, что приводит к повышению надежности и улучшению технических параметров.

Для оценки динамической усталости металлов предел усталости оценивают по данным функции $\sigma = f(\ln N)$.

Для большинства ПКМ, ВПКМ зависимость $\sigma - \ln N$, где N – число циклов нагружения, имеет вид горизонтальной асимптоты и термин «предел усталости» неприменим. Используют условный предел усталости σ_{xN} , при котором ПКМ выдерживает определенное количество циклов ($N \cdot 10^7$, $2N \cdot 10^7$) нагружения

ϵ_{MN} – предельная деформация матрицы, при которой происходит усталостное разрушение ПКМ. Если $\epsilon_M = (0,05 - 0,07) \sigma_B$, то есть около 200 МПа, σ_{xN} ПКМ возрастает до 800–1200 МПа, σ_{xN} ПКМ возрастает и с ростом E_B .

$$\sigma_{xN} = \sigma_M \cdot V_B \cdot \frac{E_B}{E_M} \cdot x, \quad \text{где } x = \frac{\epsilon_{MN}}{\epsilon_M}$$

Усталостное разрушение однонаправленных ПКМ начинается с матрицы при достижении в ней определенного уровня напряжений (для углеволоконитов $\sigma_N = 520$ МПа, связующее ЭНФБ, $\sigma_N = 420$ МПа, связующее 5-211Б). Величина предела выносливости $\sigma_{ПКМ'N}$ углеволоконитов для знакопеременного цикла составляет $(0,3-0,5)\sigma^+$, для знакопостоянного – $(0,6-0,8)\sigma^+$. Пределы выносливости углеволоконитов в основном определяются усталостными характеристиками матрицы (углеродные волокна практически не подвержены усталостным напряжениям) и прочностью контакта волокно–матрица. Оптимальный объем волокон V_B устанавливается в зависимости от коэффициента асимметрии цикла нагружения (при знакопостоянном цикле нагружения V_B 60–64 %об.). Коэффициент усталостного сопротивления в зависимости от вида и степени асимметрии цикла равен $(0,5-0,7)\sigma^+$, то есть в 2–3 раза выше, чем у стеклопластиков, что связано с высоким модулем упругости углеродных волокон и, как следствие, более низким уровнем напряжений и меньшей повреждаемости матрицы. Усталостные характеристики ВПКМ приведены на рис. 1.12–1.15. и в табл. 1.9, 1.10.

Усталостная прочность существенно анизотропна. При изменении угла армирования от оси нагружения на $\pm 15^\circ$ усталостная прочность КМУ-1л снижается на 25% (рис. 1.18).

Демпфирующая способность — способность ПКМ рассеивать механическую энергию при циклическом нагружении в упругой области за счет внутреннего трения. В ПКМ имеет место упруговязкое рассеяние энергии, сопровождающееся переходом механической энергии в тепловую, химическую, электрическую. Демпфирование в ПКМ складывается из потерь энергии механических колебаний вследствие деформации волокон, возникновения τ в матрице, из-за трения на границе раздела. Из-за релаксационного характера высокоэластических деформаций происходит разогрев ПКМ.

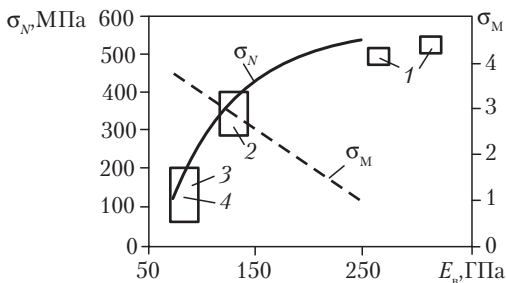


Рис. 1.12. Зависимость усталостной прочности σ_N ВПКМ, относительных напряжений в матрице σ_M от модуля упругости армирующих волокон E_v :

1 — УП (с высокоудульными волокнами); 2 — УП (с высокопрочными волокнами), 3 — стекло-волокнит, 4 — органит) [13]

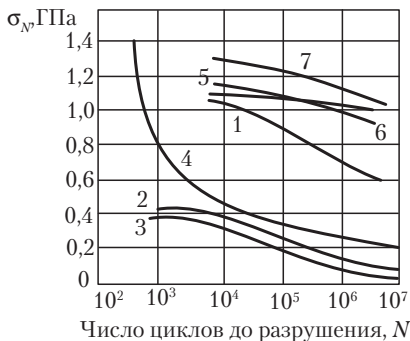


Рис.1.13. Зависимость прочности конструкционных материалов от числа циклов нагружения для [11]:

1 — МКМ В/Al; 2 — алюминиевый сплав 2024–Т3; 3 — стеклопластик (стекло E); 4 — стекло-пластик (стекло S); 5 — боропластик; 6 — кевларопластик; 7 — углепластик; 3–7 — однонаправленные эпоксидные прессованные волокниты

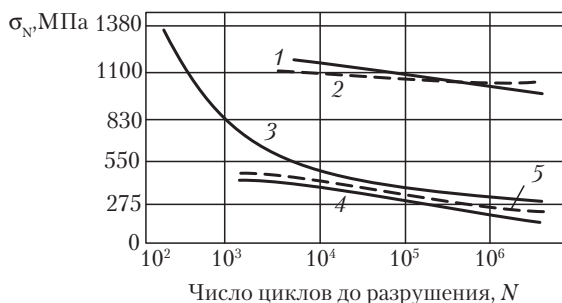


Рис. 1.14. Усталостная прочность при циклическом растяжении однонаправленных эпоксидных волокон [11]. Наполнители (1–4) в ВПКМ:

1 – Kevlar-49; 2 – борные B/W; 3 – S-стекло; 4 – E-стекло; 5 – сплав Al 2024-T3 (для сравнения)

В качестве характеристики внутреннего рассеивания энергии в материале принят логарифмический декремент затухания колебаний, определяемый по ширине резонансной кривой.

Логарифмический декремент затухания колебаний θ , мера демпфирующей способности материала конструкций, подверженных высокочастотным динамическим нагрузкам, определяет механизм усталостного разрушения ПКМ (механический или тепловой). θ возрастает с ростом V_m , со снижением E_v , с увеличением искривления волокон (объемные текстуры), углов армирования; зависит от типа напряженного состояния, амплитуды напряжения. Разогрев ПКМ при циклических нагрузках происходит из-за гистерезиса потерь и низкой теплопроводности стекло- и органопластиков. С повышением напряжения в 8–10 раз θ возрастает в 1,5–2 раза, что положительно сказывается на работе деталей при резонансных колебаниях. θ ПКМ в 5–10 раз выше, чем у металлов.

С увеличением модуля сдвига наблюдается монотонное снижение механических потерь, причем кривая представляет собой ветвь равносторонней гиперболы, а произведение коэффициента механических потерь на значение модуля сдвига — величина постоянная.

Большое влияние на логарифмический декремент затухания колебаний оказывает текстура армирующего наполнителя:

Наполнитель в ПКМ	Значения θ при	
	свободных колебаниях	вынужденных колебаниях
Кордная тканая лента	0,8	1,5
Жгут	0,5	1,1

Степень демпфирования понижается с уменьшением искривленности волокон в композиции. Демпфирующая способность ВПКМ существенно зависит от угла между направлениями армирования и приложения нагрузки (максимальная при углах 15–30°). Уровень демпфирования углепластиков повышается в зависимости от текстуры наполнителя в ряду: кордные ленты (ЛУ-П, ЭЛУР), нити УКН, жгуты ВМН.

Демпфирующая способность углепластиков определяется в основном рассеиванием энергии в матрице, сопровождающейся переходом механической энергии в тепловую, химическую и электрическую, и существенно зависит от уровня нагружения, структуры армиро-

вания материала и рабочей температуры. Если однонаправленные углепластики имеют уровень демпфирующей способности вдоль волокон 0,5–1,0%, то в диагонально-армированном углепластике она возрастает в 5–7 раз (рис. 1.15–1.18).

По сравнению с другими ВПКМ, углепластики обладают меньшей удельной ударной вязкостью, трещиностойкостью и остаточной прочностью при наличии дефектов, то есть они более чувствительны к концентрации напряжений. Значительное влияние на чувствительность углепластиков к концентрации напряжений оказывает структура армирования и направление приложения нагрузки по отношению к ориентации волокон.

При растяжении под углом $\pm 45^\circ \text{C}$ к направлению армирования прочность углепластика очень мало зависит от размера концентратора.

Источник демпфирования (амплитуда колебаний ограничивается величиной сил сопротивления) в ВПКМ — внутреннее упруговязкое рассеивание энергии. С ростом демпфирующей способности материала возможен и переход от механического усталостного разрушения к тепловому (критический разогрев определяет податливость потерь и зависит от податливости матриц и их T_c (T_c ЭДТ-10 60–80 $^\circ \text{C}$, ЭТФ 160–180 $^\circ \text{C}$, полиимидных матриц — более 280 $^\circ \text{C}$).

Повышение k (см. рис. 1.15), например, в результате аппретирования, обработки углеродных наполнителей электрохимическим окислением, ЭХО) существенно снижает θ (при использовании лент ЛУ–3П на 55%) [11].

Анизотропия демпфирующей способности имеет ярко выраженный характер, причем экстремальные значения находятся для углепластиков в диапазоне углов армирования 15–30 $^\circ$, для стеклопластиков — 30–45 $^\circ$.

Анизотропия демпфирования и усталостной прочности (рис. 1.17, 1.18) используется для конструирования ВПКМ с максимальной вибропрочностью.

Вибропрочность $\sigma_N \cdot \theta$ определяет собственную частоту колебаний материала (рис. 1.17, табл. 1.8), зависящей в значительной степени от демпфирующих свойств и ориентации волокон в ВПКМ ($\sigma_N \cdot \theta$ имеет максимальные значения в диапазоне углов армирования 15–30 $^\circ$, рис. 1.16).

При действии нагрузок под углом к направлению армирования σ_N уменьшается, θ — возрастает; $(\sigma_N \cdot \theta)_{\max}$ достигается в ПКМ углами укладки 15 $^\circ$ (углепластики, УП, боропластики, БП) — 30 $^\circ$ (стеклопластики, СП), определяется уровнем деформации при сдвиге. При изменении ориентации волокон относительно оси нагружения можно изменить собственные колебания пластин из СП в 1,6 раза, УП — в 2,5 раза, БП — в 3 раза. Во избежание резонансных колебаний достаточно на 15–20% изменить собственные частоты (эффективное средство повышения надежности изделий).

Значения θ и $\sigma_N \cdot \theta$ ВПКМ существенно превосходят эти показатели для металлов. Демпфирующая способность, вибро- и усталостная прочность ВПКМ зависят от угла ориентации волокон. Это позволяет регулировать в требуемом направлении резонансную частоту колебаний детали (например, лопадки) путем изменения схемы укладки волокон без изменения геометрических размеров детали, что совершенно исключается при применении металлов. Для получения требуемого уровня деформаций и повышения устойчивости элементов конструкций (например, лопаток ГТД к изгибно-крутильному флаттеру) необходимы ВПКМ с максимальной изгибной и крутильной жесткостью. Уменьшение модуля нормальной упругости E_1 на 10% приводит к снижению частот колебаний на 5–7%. Уменьшение μ_1

и μ_2 практически не влияет на собственные частоты при колебании по изгибным и крутильным формам. Частоты пластинчатых форм при уменьшении μ_1 увеличиваются на 3–5%, при уменьшении μ_2 — уменьшаются на 5–7%. Уменьшение плотности ВПКМ на 1% приводит к незначительному увеличению частот.

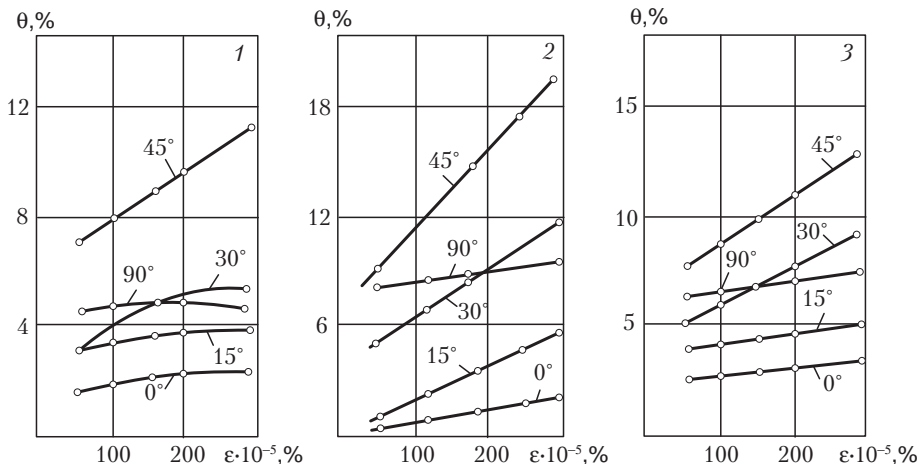


Рис. 1.15. Зависимость демпфирующей способности (логарифмического декременты колебаний θ) от уровня относительных деформаций ϵ при ориентации армирующих элементов под углом к оси образца (цифры на кривых) [11] :

1 — борволокнит; 2 — углеволокнит; 3 — стекловолокнит; $\theta = 0,3\theta_m V_m E_m / E_{\text{ВПКМ}} k$, где k — коэффициент, учитывающий пористость ВПКМ и качество контакта волокно–матрица (m)

Снижение модуля сдвига в 2,2 раза приводит к уменьшению частот крутильных форм на 2–10%. Наиболее существенное влияние на спектр собственных частот колебаний при изменении упругих характеристик ВПКМ оказывает изменение модуля E_1 [13].

Большой выбор волокон и схем армирования позволяет эффективно изменять спектр частот и отстраиваться от резонансных колебаний. Начало усталостного разрушения устойчиво определяется по резкому уменьшению жесткости E_1 и резонансной частоты колебаний, резкому увеличению демпфирующей способности.

Высокие значения прочности и модуля упругости в сочетании с превосходной вибропрочностью обусловили применение высокомодульных ВПКМ для изготовления рабочих и направляющих лопаток вентиляторной ступени компрессора низкого давления. Высокая степень демпфирования углеволокнитов при крутильных и изгибных колебаниях обеспечивает значительное увеличение стойкости к флаттеру по сравнению с металлическими лопатками. Применение высокомодульных ВПКМ в таких узлах авиационных двигателей, как корпуса компрессора и вентилятора, воздухопроводы, диски статора и ротора компрессора низкого давления, подшипники и т. д., снижает массу маршевых двигателей на 15% и двигателей вертикального взлета и посадки на 18%. Опыт применения углеволокнитов в авиационных двигателях может быть использован в машиностроении при создании мощных компрессоров и турбин. Широкие

возможности открывает использование этих конструкционных материалов для изготовления трансмиссионных валов. Если найдены оптимальные углы расположения слоев, обеспечивающие передачу максимального крутящего момента и восприятие касательных напряжений, вал из углеволокнита легче дюралюминиевого на 60%. Углеволокнитовая хвостовая балка монококовой конструкции (то есть без стрингеров и шпангоутов) на 25% легче металлической.

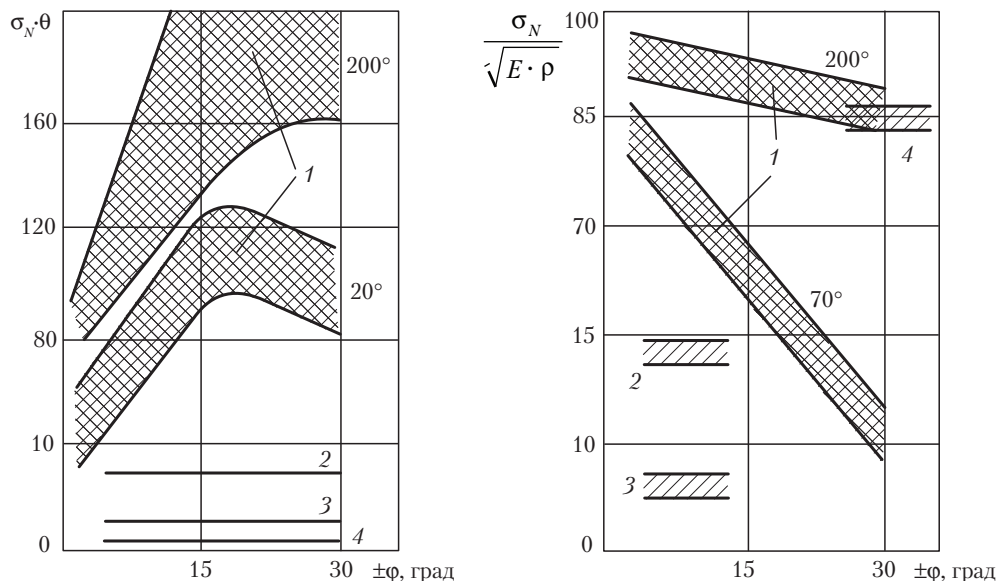


Рис. 1.16. Сравнительные характеристики вибропрочности $\sigma_N \cdot \theta$ и параметра $\frac{\sigma_N}{\sqrt{E \cdot \rho}}$ от угла ϕ между направлениями армирования и приложения нагрузки [11, 13]: 1 – ВПКМ (заштрихованы области значений ВПКМ различного состава); 2 – стали X18H9T; 3 – алюминия АК-4-1; 4 – титана ВТ-8

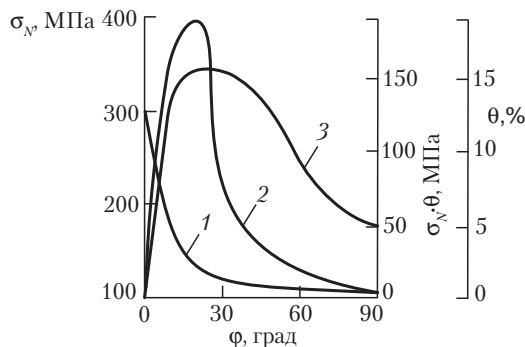


Рис. 1.17. Зависимость логарифмического декремента затухания колебаний θ (1), усталостной прочности σ_N (2) и вибропрочности $\sigma_N \cdot \theta$ (3) высокомодульного эпоксифеноуглеволокнита от угла ϕ между направлениями армирования и приложения нагрузки [11]

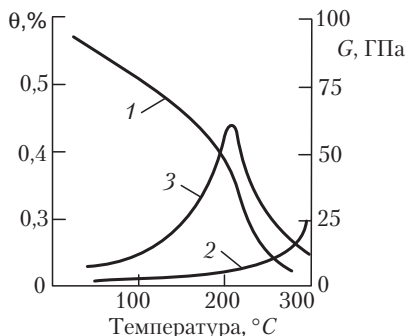


Рис. 1.18. Зависимость динамического модуля сдвига G (1) и логарифмического декремента затухания колебаний θ высокомодульного однонаправленного эпоксифеноуглеволокнита (2) и отвержденного связующего (3) от температуры [11]

Таблица 1.8. Сравнительные показатели усталостной прочности σ_N , логарифмического декремента затухания колебаний θ и вибропрочности $\sigma_N \cdot \theta$ для металлов и однонаправленных прессованных эпоксидных ВПКМ [11]

Материал	σ_N , МПа	θ , %	$\sigma_N \cdot \theta$, МПа
Титан ВТ-8	500	0,03	15
Сталь 18ХНВА	550	0,06	330
Стекловолокнит	200	1,5	300
Бороволокнит	350	0,5	175
Углеволокнит	350	1,2	420

1.4. Эксплуатационные свойства ВПКМ и их оптимизация

Среди разнообразных структур ВПКМ (однонаправленные, ортотропные, с планируемой анизотропией) однонаправленные ВПКМ используются для выбора, анализа возможностей, сравнения свойств ВПКМ различного состава.

Для расчета свойств ВПКМ с требуемой анизотропией используют показатели свойств однонаправленных волокнитов [7]: σ_{\parallel}^+ , σ_{\perp}^+ , σ_{\parallel}^- , σ_{\perp}^- , E_{\parallel}^+ , E_{\parallel}^- , μ_{\parallel}^+ , μ_{\perp}^+ , α_{\parallel}^+ , α_{\perp}^+ , $V_{\text{волокон}}$, $G_{\text{сд}}$. Расчетные данные затем используется при конструировании ВПКМ с требуемой анизотропией.

В табл. 1.9–1.27 и на рис. 1.19–1.28 приведены сравнительные конструкционные свойства материалов в условиях статического (σ^+ , σ^- , E^+ , $G_{\text{сд}}$, $\tau_{\text{сд}}$, $\varepsilon_{\text{отн}}$, σ/ρ , E/ρ) и динамического (θ , σ_N , $\sigma_m \cdot \theta$, $G_{\text{сд}}$, $K_{\text{сд}}$) нагружения, в основном, однонаправленных (1:0), частично ортотропных (1:1) прессованных ВПКМ на основе эпоксидных диановых и тетрафункциональных матриц, отвержденных аминами и ангидридами при 100–160 °С

Прочность некоторых типов ВПКМ (до 2,2 ГПа) приближается к прочности стали (табл. 1.9, 1.10; рис. 1.19–1.23). σ^+ эпоксидных углеволокнитов на основе пленочных связующих и углеродных нитей ЭЛУР-0,008 0,7–0,9 ГПа (предел 1,0–1,1 ГПа), с УКН-П-5000 1,4–1,5 ГПа (до 2,0–2,5 ГПа), $\sigma^+ = 1,65$ –2,2 ГПа (до 2,5–3,0 ГПа); σ_{\parallel}^- КМУ-9 1,3–1,5 ГПа; σ_{\parallel}^- однонаправленных органо(кевларо)волокнитов 0,8–1,25 ГПа; σ^+ сплавов алюминия

0,05–0,8 ГПа, стали до 2,2 ГПа, но при традиционных способах упрочнения металлов (легирование, дисперсии) предельные значения σ^+/ρ для них составляет 20–30 (до 50) км, а установившаяся прочность составляет не более 30% от предела прочности (для ВПКМ соответственно 70–180 км и 70%).

Первые конструкционные и диэлектрические ПКМ (использование в конструкциях антенных обтекателей) — стеклопластики, имеют наиболее высокие прочностные показатели среди других ПКМ. ВПКМ на основе стеклянных и кварцевых волокон являются основными материалами радиопрозрачных конструкций, используемых в различных отраслях техники. Из эпоксидных стекло- и кварцестеклопластиков изготовлены обтекатели сферической стационарной антенны диаметром 4,6 м гидроакустического комплекса *AN/BQQ*; обтекатели буксируемой антенны диаметром 82,5 мм (на кабеле длиной 700 м) шумопеленгаторной станции *H4 AN/bqr-15*; обтекатель РЛС *AN/BPS-15* для обнаружения надводных целей ПЛАРБ «Огайо» (США). Однако модуль упругости стеклопластиков только у однонаправленных стекловолоконитов АГ-4С, СВАМ, использование которых при сложных условиях нагружения ограничено, превышает модуль упругости сплавов алюминия, хотя удельные показатели σ^+/ρ и E^+/ρ существенно выше соответствующих свойств металлов (табл. 1.9, 1.10, 1.13, рис. 1.21–1.23).

Для повышения модуля упругости конструкционных ПКМ были разработаны высокомолекулярные углеродные и полимерные волокна, угле- и органопластики на их основе.

Конструктивный параметр $D = \sigma/k \cdot \rho \cdot \omega^2$ (табл. 1.10) связывает геометрические размеры конструкции с прочностью σ , плотностью ρ материала, скоростью вращения ротора ω . По значению D ВПКМ превосходят металлы в 2–2,5 раза.

Размеры вращающихся деталей, находящихся под действием центробежных сил (диаметр маховика — аккумулятора энергии, хорда пера или средний радиус лопатки компрессора, вентилятора ГТД, лопасть вертолета) могут быть при одинаковых скоростях вращения увеличены в 2 раза (из ПКМ) — необходимое условие для двигателей с большой тягой и маховиков с большой энергоемкостью.

Расчеты удельной энергоемкости $e_w = k_s(\sigma_A/\rho)$ маховиков показывают высокую эффективность ВПКМ (табл. 1.11).

Для дисков из ортотропных ВПКМ удельная массовая кинетическая энергия $e = E/m = \sigma/2\rho$ при максимальной окружной скорости $V = \sigma^{0.5}/\rho^{0.5}$ существенно превышает показатели для алюминия и стали (табл. 1.12).

Таблица 1.9. Сравнительные свойства промышленных конструкционных материалов

Свойства	Стекловолокниты		Органоволок- ниты (СВМ, Kevlar, Русар)	Углеволокониты с углерод- ными волокнами		Борово- локниты, волокна B/W	Al	Ti	Сталь
	Стекло E	Стекло		высоко- прочными	высокомо- дульными				
Плотность, г/см ³	2,1	2,0	1,25–1,44	1,6	1,6	2,0	2,68–2,8	4,47–4,8	7,75–8,1
E_{\parallel}^+ , ГПа	45/32	55	76/32	145/88	220	210/135	62–73	105–125	186–215
E_{\perp}^+ , ГПа	12	16	5,5	10	6,9	19	62–76	105–125	186–215
Модуль сдвига G_{\parallel} , ГПа	5,2–5,5	7,6	2,0–2,1	4,8–5	4,8–5	4,8–5			
Коэффициент Пуассона, μ	0,28	0,28	0,34	0,25	0,25	0,25			
σ_{\parallel}^+ , МПа	1020/600	1620	1240/670	1240	760/460	1240/620	400	1000	1260
σ_{\perp}^+ , МПа	40	40	30	41	28	70	400	1000	1260
σ_{\parallel}^- , МПа	620/300	690	280/104	1240	960/250	3300/600	400	1000	1260
σ_{\perp}^- , МПа	140	140	140	170	170	280	400	1000	1260
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	70 (до 100)	80 (до 100)	30–60	30–80 (до 100)	30–70	90		Высокая	
Относительные удлинения:									
$\epsilon_{\parallel}^+ / \epsilon_{\perp}^+$	2,3/0,4	2,9/0,4	1,6/0,5	0,9/0,4	0,3/0,4	0,36/0,4			
$\epsilon_{\parallel}^- / \epsilon_{\perp}^-$	1,4/1,1	1,3/1,1	2,0/2,5	0,9/1,6	0,3/2,8	1,6/1,5			
Логарифмический декремент затухания колебаний, θ , %	1,5/4,6		–/5		1,2/3,2	0,5/2,8	0,7	0,03 (BT–3)	0,06–0,07 (18XHBA)
Усталостная прочность, σ_N , МПа	200/140		–/180	350/250		350/200	130	500	550
Вибропрочность, $\sigma_N \cdot \theta$, МПа	300/650		–/900	420/800		175/560	До 90	15	330

Термонагруженность, $E^+ \cdot \alpha \cdot 10^{-2}$, ГПа/К	3,0	1,4	1,08	10,8	16,8	10	24
Трещиностойкость: a_k , кДж/м ²	10–580, 270 (СВАМ)	315	40–120 (КМУ–9)	85	До 400		450
G_{1c} , Дж/м ²	До 810	430–1130	До 210		(Д16т300)		(30ХССА)
Удельная прочность, σ^+/ρ , км	70–100/50–60	140–180/ 80–120	70–100/40–60	60	14–16	27	16–24
Удельный модуль упруго- сти, $E^+/\rho \cdot 10^3$, км	2,6–3,2/1,1–2	5,9–7,0/ 3,9–4,6	8–12/5,3–8,0	12,2	2,7–2,7	2,2–2,4	2,5–2,9

Примечание. В знаменателях данные для ортотропных (1:1) волокнитов, в числителях — для однонаправленных (1:0) прессованных (V_B 60%об).

Таблица 1.10. Сравнительные свойства конструкционных материалов

Свойства	Эпоксидные прессованные, V_v 60%об.				Алюминиевый сплав	Титановый сплав	Сталь
	борово-локниты	углеволо-книты	стеклово-локниты	органо-локниты			
σ^+ , МПа, 1:1 1:0	620 1400	460 1000–1500 (1800)	600 670–2100	670 780– 1200	340–400	1000–1250	1200–1900
σ^- , МПа, 1:1	600	250	300	140	400	1000–1250	1200–1900
σ_N , МПа, 1:1	200	250	140	180	130	500	550
Θ , %	2,8	3,2	4,6	5,0	0,7	0,03	0,7
$\sigma_N \cdot \Theta$, 1:1	560	800	650	900	90	15	380
σ^+/ρ , МПа · м ³ /кг	31	33	30	52	14	27	16
E^+ , ГПа, 1:1 1:0	135 180–220	90 80–180(220)	30–35 35–70 (90)	35 65–95 (115) 3,9(∥)÷7 2(⊥)	62–72	110–120	200–215
$\alpha \cdot 10^6$, K ⁻¹ , 1:1	4	0÷–0,5	3				
$E^+ \cdot \alpha \cdot 10^2$, ГПа/К, 1:0	10,8	1,08	3	1,4	16,8	10,0	24,0
ρ , г/см ³	2–2,2	1,5–1,6	2,1	1,35–1,4	2,64 (АМГ)	4,5 (ВТ–3–1)	7,89 (ЭП–679)
ρ_v , Ом · м	10 ⁸ –10 ¹⁰	0,4–70 0,003–0,6	10 ⁹ –10 ¹²	10 ⁹ –10 ¹²			
tgδ при 10 ¹⁰ , Гц	0,02–0,03	0,17–0,32 0,25–0,33	0,001–0,02	0,01–0,02			
K_{ic} , МПа/мм ^{0,5}	86	68–84	92				
a_k , кДж/м ²	84	10,5–42	578	260–740	460		
G_{ic} , Дж/м ² , 1:1		210	810	430–1130			
д	10–15		3,5–6	3–5			

Таблица 1.11. Сравнение энергии, запасаемой маховиками из различных материалов

Материал	σ^+ , МПа	Допустимое напряжение σ_A , МПа	Плот- ность ρ , г/см ³	Удельная прочность, σ_A/ρ МПа/(г/см ³)	Коэффициент, учи- тывающий форму маховика, k_s	Удельная энергоемкость e_w МПа/(г/см ³)
Чугун	490	392	7,7	51	0,8	40,8
Высокопрочная сталь	784	627	7,8	80	0,8	64,0
Мартенситная сталь	1960	1568	7,8	201	0,8	161
Эпоксидный стеклопластик (стекло E)	1372	686	2,1	327	0,5	164
Эпоксидный углепластик	2058	1078	1,6	674	0,5	337

Окончание табл. 1.11

Материал	σ^+ , МПа	Допустимое напряжение σ_A , МПа	Плотность ρ , г/см ³	Удельная прочность, σ_A/ρ МПа/(г/см ³)	Коэффициент, учитывающий форму маховика, k_s	Удельная энергоемкость e_w МПа/(г/см ³)
Эпоксидный органопластик	1715	882	1,4	630	0,5	315
Свинцовая электрическая батарея	—	—	—	—	—	72–109

Таблица 1.12. Удельная массовая кинетическая энергия свободно вращающегося кольца из различных материалов [7]

Материалы	V , м/с	e , кДж/кг
Стекловолокнит (1:1)	1000	500
Органоволокнит (1:1)	1360	735
Углеволокнит (1:1)	1100	535
Бороволокнит (1:1)	810	325
Алюминий	574	165
Сталь	480	115

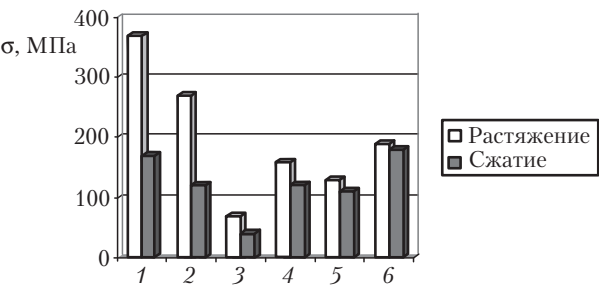


Рис. 1.19. Сравнительные прочностные характеристики различных конструкционных материалов при растяжении и сжатии :

1–3 – эпоксидные углеволокниты (волокна типа AS) однонаправленные (1), структуры [0°, 50%; ±45°50%] (2), [±45] (3); 4 – Литийалюминевый сплав Alloy A типа DTS XXA (Li 2,3–2,6%, Cu 1–1,4%, Mg 0,5–0,9%, Zn 0,1–0,14%, Fe ≤0,3%, Si ≤0,2%, Na ≤0,002%); 5 – Сплав 2014-T651 (системы Al-Cu); 6 – Титановый сплав Ti- 6Al-4V

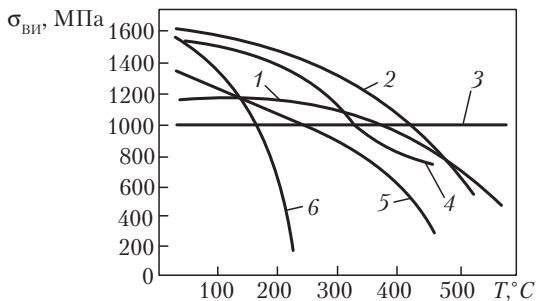


Рис. 1.20. Разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{\text{вн}}$ однонаправленных прессованных волоконитов различного состава:

1 — углеалюминий; 2 — бор-алюминий; 3 — УУКМ; 4 — полиимидный углеволокнит; 5 — фенолоальдегидный углеволокнит; 6 — эпоксидный углеволокнит

Таблица 1.13. Сравнительные упругопрочные свойства металлов и стеклопластиков [8]

Материалы	σ^+ , МПа	σ^- , МПа	σ^+/ρ , км	σ^-/ρ , км	E^+ , ГПа	$E^+, 10^4/\rho$, км	ρ , г/см ³
Сталь:							
30ХГСА	1600	1600	20,4	20,4	210	2680	7,85
Легированная	1280	1280	16,3	16,3	210	2680	7,85
Ст5	380–470	380–470	5,5	5,5	210	2680	7,85
Дюралюминий Д-16	440	440	15,7	15,7	7,2	2570	2,8
ЭФ32-301*	420	300	24,6	17,6	2,2	1300	1,7
КАСТ*	330	110	20,6	6,5	2,0	1160	1,7
АГ-4С*	700	500	38,8	27,7	3,2	1830	1,8
АГ-4НС*	900	—	50,0	—	—	—	1,8
СВАМ (1:1)*	640	630	33,7	32,6	3,6	1900	1,9
СВАМ (10:1)*	1300	620	68,4	—	5,8	3050	1,9

* Стеклопластики.

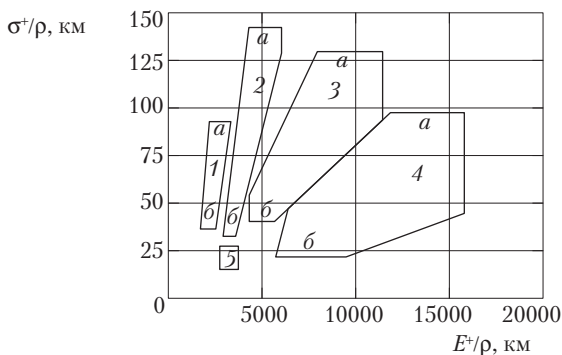


Рис. 1.21. Удельная прочность σ^+/ρ и удельный модуль упругости E^+/ρ прессованных однонаправленных (а, [0]) и ортотропных (б, [0, 90]) с содержанием 60 %об. волокон стекловолоконитов (1), органоволоконитов (волокно *Keclar*, 2), углеволоконитов с высокочпрочными волокнами НТ (3), углеволоконитов с высокомодульными волокнами НМ (4) и изотропных металлов (5) [54]

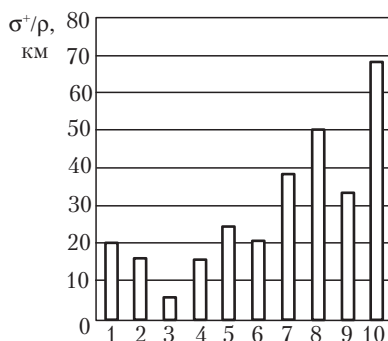


Рис. 1.22. Удельная прочность при растяжении металлов и стеклопластиков [8]:

1 — сталь 30ХГСА; 2 — легированная; 3 — Ст5; 4 — дюралюминий Д-16; 5 — стеклопластик ЭФ 32-301; 6 — КАСТ; 7 — стеклопластик АГ-4С; 8 — стеклопластик АГ-4НС; 9 — СВАМ (1:1); 10 — СВАМ (10:1)

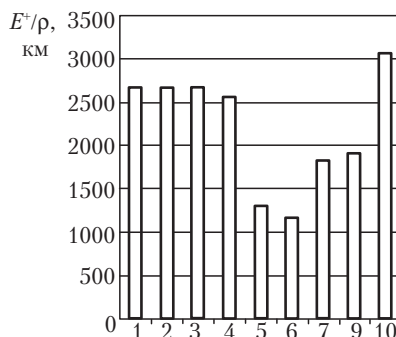


Рис. 1.23. Удельный модуль упругости (E^+/ρ , км) металлов и стеклопластиков [8]:

1 — сталь 30ХГСА; 2 — легированная; 3 — Ст5; 4 — дюралюминий Д-16; 5 — стеклопластик ЭФ 32-301; 6 — КАСТ; 7 — стеклопластик АГ-4С; 9 — СВАМ (1:1); 10 — СВАМ (10:1).

Удельная прочность однонаправленных прессованных стекловолоконитов в 2–4 раза, органоволоконитов — в 3,5–7,5 раз, углеволоконитов — в 1,4–4 раза выше σ^+/ρ стали. Удельная прочность органиа 7Н 148 км, 7Т — 45 км, 7ТКС-80 км (алюминий — 6 км) (табл. 1.9, 1.10, 1.13; рис. 1.21–1.25).

E_{\parallel}^+ углеволоконитов близок к E^+ стали, E_{\parallel}^+ стекло- и органоволоконитов больше, чем у сплавов алюминий и магния.

Предельные показатели E^+/ρ для металлов составляют 2300–3600 км, для углеволоконитов — 5000–12000 км (в 2–4 раза выше, чем у сплавов алюминия), для органоволоконитов — 3900–7000 км (в 1,5–2,6 раза выше, чем у сплавов алюминия — 2400 км, органиа 7Н-5900 км, органиа 7ТКС-4450 км) (табл.1.9, 1.10, 1.13; рис. 1.22–1.25); $\tau_{\text{сд}}$ углепластиков с ЭЛУР-0,08 — 45–65 МПа, с УКН-П-5000 — 57–70 МПа (после электроокисления методом ЭХО), для органиа 5Т-16Т, гибридных 6, 7, 8, 12ТКС; 6Н, 7Н, 6НА $\tau_{\text{сд}}$ не превышает

25–45 МПа; $\tau_{\text{сд}}$ углепластиков со связующим УП-2217 — 63–65 МПа. С ростом $\tau_{\text{сд}}$ повышается σ и E ВПКМ, для их упрочнения требуются меньшие значения $l_{\text{крит}}$.

При малой прочности границы раздела снижается $\tau_{\text{сд}}$ и σ^+ . Чтобы ВПКМ разрушалось не хрупко, необходима оптимальная, зависящая от прочности волокон, прочность их связи с матрицей. При $\tau_{\text{сд}}$ ВПКМ ≥ 35 МПа необходимо использовать волокна с $\epsilon_{\parallel} > 0,5\%$. Если $\epsilon_{\parallel} < 0,5\%$, то при низкой предельной деформации волокна низка и σ^+ , вследствие чего при $\tau_{\text{сд}} \sim 35$ МПа ПКМ становится хрупким.

В несущих конструкциях деформации достигают 0,2% (типичное для металлов удлинение с учетом концентраторов напряжений), локально $> 0,2\%$. Для ВПКМ необходимы матрицы с $\sigma^+ \sim 1,5\epsilon_{\text{ост}}$. Для кессона крыла самолета необходимы ВПКМ с $\epsilon > 2\%$ и $\tau_{\text{сд}} \geq 100$ МПа. Предельно допустимая деформация углепластиков $\epsilon_{\text{доп}}^+ = 0,4\%$ при разрушающей деформации углеродных волокон, равной 1,3%.

ВПКМ имеют высокую устойчивость к ползучести (табл. 1.14), а их теплопроводность существенно ниже (для углепластиков зависит от структуры армирования) теплопроводности металлов (табл. 1.15).

Термонагруженность $E\alpha$ (α — КЛТР) ВПКМ (табл. 1.9, 1.10, 1.16) в изделиях из ВПКМ, контактные термические напряжения при прочих равных условиях значительно ниже (в изделиях из углепластиков в 10–20 раз), чем в изделиях из других материалов.

Таблица 1.14. Устойчивость конструкционных материалов к ползучести (при 20 °С)

Материал	Ориентация волокон, град	σ^+ , ГПа	Нагрузка, % от $[\sigma]^+$	Долговечность, ч
Однонаправленный эпоксидный стекловолокнит (60 %об. стекло S)	0	1,83	85 60	0,01 60
Однонаправленный эпоксидный кевлароволокнит (60 %об. К-49)	0	1,41	80 70 60	2 150 10 ⁴
Углеволокнит эпоксидный (60 %об. УВ АS)	0	1,41	80	> 1000
Углеволокнит эпоксидный (60 %об. УВ НТ, 120 °С)	[0,90]	0,58	90	455
Алюминиевый сплав 7075-T6	—	0,49	96 63	100 350

Таблица 1.15. Теплопроводность конструкционных материалов

Материал	$\lambda \cdot 10^6$, Вт/м · К структура ПКМ	
Углепластики на основе волокон:	[0]°	[0±45,90]°
AS (‖/⊥)	11,4–19,0/0,52	3,8–5,7
НТ	22,8–38,0	5,7–11,4
НМ	53,5–66,5	11,4–22,8
Эпоксидные стеклопластики	3,8	0,38
Алюминиевый сплав	152–238	
Сталь	17,1–51,3	
Эпоксидный однонаправленный кевлароволокнит (54 %об. К-49), ‖/⊥	0,012/0,141	—
Отвержденная эпоксидная матрица	1,41–11,2	

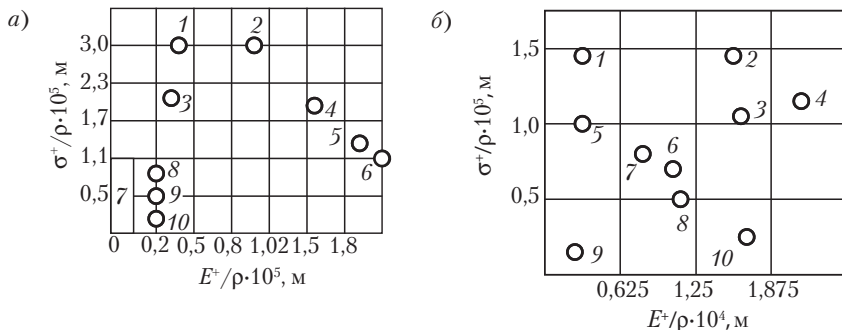


Рис. 1.24. Удельная прочность при растяжении (σ^+/ρ) и удельный модуль упругости при растяжении (E^+/ρ) различных волокон и материалов:

а) 1 – Kevlar-29; 2 – Kevlar-49; 3 – S-стекло; 4 – углеродные волокна высокопрочные HT; 5 – борные волокна (B/W); 6 – углеродные волокна высокомодульные HM; 7 – полимерные волокна низко модульные (ПА-6, лавсан); 8 – E-стекло; 9 – сталь; 10 – алюминий;

б) 1 – волокна из E-стекла; 2 – углеродные HT; 3 – борные волокна (B/W); 4 – углеродные HM; 5 – эпоксидный стекловолонит (E, 1:10); 6 – эпоксидный бороволонит (1:0); 7 – эпоксидный углеволонит (HT, 1:0); 8 – эпоксидный углеволонит (HM, 1:0); 9 – металлы; 10 – бериллий (E^+ до 300 ГПа, $\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$)

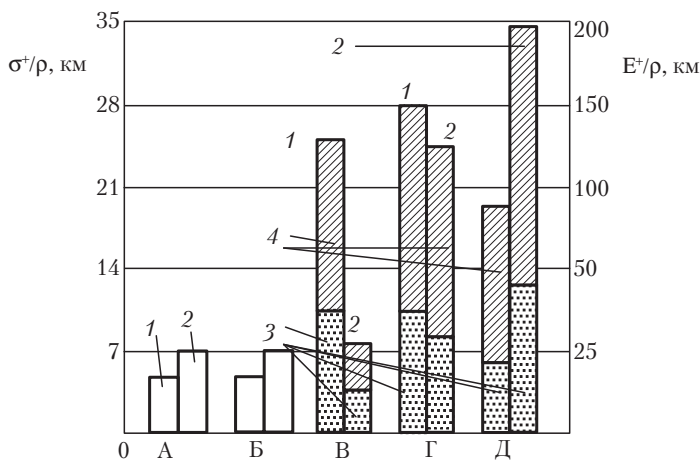


Рис. 1.25. Удельная прочность (σ^+/ρ , 1) и удельный модуль упругости (E^+/ρ , 2) конструкционных материалов [12]:

А – сталь SAE 980; Б – алюминий 7046-T4; В – эпоксидный прессованный однонаправленный стекловолонит (стекло S); Г – эпоксидный прессованный углеволонит (волокна AS); Д – эпоксидный прессованный углеволонит (волокна HMS) 3 – углеволониты структуры $[0,90, \pm 45]$; 4 – однонаправленные углеволониты

Таблица 1.16. Коэффициенты термического расширения (α^+) и сжатия (α^-) однопроволочных композиционных материалов

Волокно (% об)/матрица	$\alpha_{295-423K} \cdot 10^{-6} K^{-1}$	
	α_{\parallel}	α_{\perp}
GY1,2 70 (60) ² /7740 ¹	-0,29	7,6
HMS (60)/7740	-0,1	3,6
T-300 (60)/7740	0,38	4,3
GY 70 (62)/эпоксидная ²	-0,99	28,8
HMS (62)/эпоксидная	-0,54	27,0
T-300 (62)/эпоксидная	0,02	25,2
GY 70 (50)/магний	1,8	21,6
SiC (50)/титан	5,8	7,2
(W)B (50)/алюминий	5,8	19,1

¹ Боросиликатное стекло (пропитка тонкой суспензией, с последующим прессованием при $T = 1200^\circ C$ и 3,5–14 МПа. КМ со стеклянной матрицей имеют постоянную $\sigma^+ = 10$ ГПа в интервале 600–1100 $^\circ C$, $E^+ -$ до 200 ГПа, $\sigma^+ = 10$ ГПа, после 1000 циклов 430(540) $^\circ C$ 12 мин/50 $^\circ C$ 12 мин сохраняют до 80% $\sigma^+_{20^\circ C}$ (используются также литийалюмосиликатные стекла, кварц).

² Из эпоксидного углепластика (волокна GY 70 Celion, $\sigma^+ = 10$ ГПа, $E^+ = 515$ ГПа) изготовлен манипулятор ВКС Space Shuttle

Таблица 1.17. Свойства углеродных лент и однопроволочных эпоксидных углеволокон на их основе

Тип ленты	Ширина ленты, мм	Линейная плотность, м/г	Плотность нити в ленте, г/см ³	Количество нитей на 10 см, не менее	Свойства эпоксидного углеволокна					
					ρ , г/см ³	Содержание наполнителя, %об.	σ^+ , ГПа	σ^- , ГПа	$E_{ви}$, ГПа	Толщина монослоя, мм
ЛУ										
ЛУ-П	255±25	35±3	1,69	460	1,53	63±4	—	—	165±20	0,10±0,01 0,13±0,02
ЛУ-П-0,1-А	255±20	30±5	1,69	460±25	1,49	62±4	0,7	0,7	157±25	0,1–0,12
ЛУ-П-0,1-Б	255±20	30±5	1,69	460±25	1,49	62±4	0,6	0,7	157±25	0,1–0,12
ЛУ-П-0,2-А	255±20	30±5	1,69	485±25	1,49	62±4	0,7	0,7	157±25	0,11–0,15
ЛУ-П-0,2-Б	255±20	30±5	1,69	485±25	1,49	62±4	0,6	0,7	157±25	0,11–0,15
ЭЛУР-П-А	245±30	30±5	1,71	420±25	1,50	63±4	0,9	0,9	145±(20–25)	0,11–0,13
ЭЛУР-П-Б	245±30	30±5	1,71	420±25	1,50	63±4	0,8	0,8	145±(20–25)	0,11–0,13
ЭЛУР-0,08-П-А	220±30	15±5	1,71	570±25	1,50	63±4	0,9	0,9	145±(20–25)	0,07–0,109

Таблица 1.18. Свойства углеродных лент и тканей и эпоксидных углепластиков (связующее ЭНФБ, КМУ-4) на их основе

Показатели свойств	Ленты и ткани						УТ-900-2,5 ¹		
	УОЛ-300-1	УОЛ-300-2	УОЛ-300-1К	УОЛ-300-2К	ЛЖУ-0,25П	ЛЖУ-0,32П	Марка А	Марка Б	Марка В
Линейная плотность, г/м	80±5	62±5	73±3	58±3	68±10	100±30	240±30	240±30	240±30
Плотность на 10 см:									
по основе	62±1	100±1	60±1	100±1	107±2	85±1	60±2	60±2	60±2
по утку	10±1	10±1	10±1	10±1	—	—	60±2	60±2	60±2
Углепластики:									
σ ⁺ , МПа	1100–1400	1200–1500	1150–1300	1150–1400	1200–1300	1200–1300	400 ²	550	600
σ ⁻ , МПа	950–1100	1000–1200	800–1000	900–1100	800–1000	800–1000	400	550	600
Толщина монослоя, мм	0,235±0,015	0,175±0,015	0,235±0,015	0,175±0,015	0,22±0,03	0,32±0,04	0,22±0,02	0,22±0,02	0,22±0,02

Примечания. В названиях лент «300» — ширина ленты в мм, нити основы: 1 — УКН-П-5000; 2 — УКН-П-2500. В утке ленты имеют разрезанные стеклянные или полимерные нити 14–30 текс.

УОЛ-К — тканые комбинированные ленты с соотношением в основе углеродных и полимерных нитей 6:1 на основе УКН-П-5000 и УКН-П-2500 углеродорганические ленты УОЛ-55, 150, 300-1, 300-2, 300К (БПО «Химволокно»).

УОЛ-300-1: основа УКН-П-5000, 410 текс; уток СВМ-К 14,3 текс, лента толщиной 0,235±0,15 мм;

УОЛ-300-1К: основа УКН-П-5000, 410 текс и Армос 167 текс; уток СВМ-К 14,3 текс;

УОЛ-150,300-1: основа УКН-П-5000, 390 текс; уток СВМ-К 29,4 текс., аппрета до 1,5±0,5 %масс.

Тканые ленты ЛЖУ ткнутся из нитей УКН-П-5000 или 2500, имеют углеродную уточную нить; ЛЖУ-35 шириной в 35±5 мм.

¹Углеродная ткань из нитей основы и утка (равная плотность) УКН-П-2500, 200 текс (саржа, толщина 0,22±0,02 мм); кромка — нить УРАЛ Н, 205 текс, ст+0,55–0,60 ГПа. «Аппрет» 0,1%-ный раствор ПВС (при 70–80 °С 5–10 с в ванне, сушка 110–130 °С 15–30 мин).

² σ_{вн} > 300 МПа, E_{вн} > 130 ГПа, τ_{сд} > 60 МПа.

Для лент шириной до 300 мм используют рапирный станок ТЛБК-300, шириной 800–1100 мм — станок ТР-120-У.

Таблица 1.19. Механические свойства однонаправленных эпоксидных прессованных углеволоконитов на основе углеродных волокон различных фирм

Свойства	<i>Celion</i> 3000 (62%) ¹	<i>Celion</i> 6000 (62%)	<i>GY-50</i> (62%)	<i>GY-70</i> (62%)	<i>AS</i> (62%) ²	<i>HTS</i> (62%)	<i>HMS</i> (62%) ³	<i>Fortafil</i> <i>CG-3</i> (60%)	<i>Fortafil</i> <i>CG-5</i> (60%)	<i>Thornel</i> 300 (65%) ⁴	<i>Panex</i> (60%)
$\rho_{\text{в}}, \text{г/см}^3$	—	—	—	—	1,55	1,58	1,63	—	—	—	1,58
$\sigma_{\parallel}^+, \text{ГПа}$	1,9	1,647	0,88	0,63–0,78	1,58–1,86	1,2	0,74–1,14	1,05–1,3	0,98–1,1	1,56	1,55–1,58
$\sigma_{\perp}^+, \text{ГПа}$	—	0,544	—	0,24	0,65	—	0,31	—	—	—	0,89–0,9
$E_{\parallel}^+, \text{ГПа}$	155	151	211	289–324	141–145	162	204–207	—	—	138	124–127
$E_{\perp}^+, \text{ГПа}$	—	11,2	—	7,0	9,4	—	8,0	—	—	—	10,0
$\varepsilon_{\parallel}^+, \%$	1,2	1,1	0,4	0,2	1,2	—	0,55	—	—	—	1,2
$\varepsilon_{\perp}^+, \%$	—	0,49	—	—	0,7	—	0,44	—	—	—	—
$\sigma_{\parallel}^-, \text{ГПа}$	—	1,468	—	0,62–0,7	—	—	—	0,91	0,84	—	—
$E_{\parallel}^-, \text{ГПа}$	—	141	—	308	138	—	107	—	—	138	124
$\varepsilon_{\parallel}^-, \text{ГПа}$	—	1,7	—	—	—	—	0,42	—	—	—	—
$\sigma_{\text{вн}}, \text{ГПа}$	1,9	1,75	1,02	0,79–0,83	1,79–1,9	—	0,96–0,98	1,2–1,48	1,2–1,48	—	1,72–1,76
$E_{\text{вн}}, \text{ГПа}$	141	135	190	255–260	121–127	—	169–176	105–124	105–124	—	124–127
$\tau_{\text{сн}}, \text{МПа}$	98–127	125	49–70	59–60	124–127	—	55–98	77–83	77–83	124	114–120

¹ Объемное содержание волокон; $\rho_{\text{в}}$ — плотность волокон.

² σ_{\parallel}^+ углепластов, полученных пултрузией, составляет 1,2 (эпоксидное связующее 826, тип ЭД 22-24) — 1,05 (эпоксидное связующее 5208) ГПа, вакуумным формированием 0,855–0,925 ГПа (60% волокон *AS*).

³ $a_{\text{к}}$ по Изоду — 2 Дж/м · 10⁴.

⁴ $a_{\text{к}}$ по Изоду — 6 Дж/м · 10⁴ (60 %об. *Thornel* 300).

Таблица 1.20. Упругопрочностные свойства прессованных эпоксифенольных углеволокнитов структуры 1:0 и 1:1 (углеродные волокна с $\sigma^+ 1,6$ ГПа, $E^+ \approx 350$ ГПа) [5]

Упругопрочностные свойства, МПа	Структура ПКМ				
	1:0			1:1	
	Содержание волокна, об.%				
	29	42	59	26	28
Модуль упругости при растяжении вдоль волокон	7000–8300	11400–12100	16200–18400	4200–5200	5100–5400
Модуль упругости при сдвиге вдоль волокон	1900–2400	3500–4300	3500–4000	2100–2400	3700–3900
Модуль упругости при сдвиге под углом 45°	2900–3300	4600–5200	8000–9200	23800–26600	17000–20000
Разрушающее напряжение при растяжении вдоль волокон	—	310–350	720–780	130–131	220–240
Разрушающее напряжение при сжатии вдоль волокон	230–250	380–460	—	180–220	240–290
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно волокнам	400–460	—	700–940	250–310	320–370
Разрушающее напряжение при изгибе под углом 45° к волокнам	310–340	—	—	270–330	240–300
Разрушающее напряжение при межслоевом сдвиге	30–35	—	27–33	23–28	—

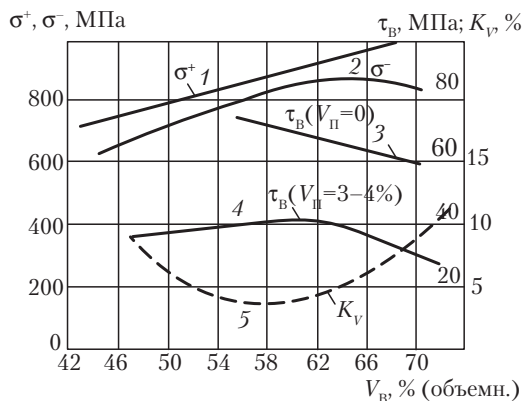


Рис. 1.26. Зависимость предела прочности при растяжении (σ^+ , 1), сжатии (σ^- , 2), межслойном сдвиге (τ_B , 3, 4) и коэффициента вариации предела прочности при растяжении (K_V , 5) углепластика КМУ-4э от объемного содержания углеродных волокон (V_B , V_{II} — соответственно объем волокон и пор) [9]

Таблица 1.21. Физико-механические свойства имидоуглеволоконитов с различной ориентацией волокон из углеродной ленты *Celion 3000* и связующего *LARC-160* [10]

Ориентация	Температура испытания, °С	$\sigma^+ \cdot 10^{-2}$, МПа	$\sigma^- \cdot 10^{-2}$, МПа	$E^+ \cdot 10^{-2}$, МПа	$E^- \cdot 10^{-2}$, МПа	ε^+ , %	ε^- , %	μ
(0) _t	-170	17,6	16,0	16,3	14,0	1,14	1,42	0,37
	20	17,2	12,2	15,4	12,8	1,15	1,05	0,275
	205	15,6	10,4	14,4	12,4	1,28	0,96	0,31
	315	14,6	7,85	14,7	12,6	0,97	0,64	0,31
(90) _t	-170	0,33	2,15	0,103	0,110	0,33	2,03	0,68
	20	0,22	1,63	0,103	0,110	0,33	2,17	0,68
	205	0,15	1,29	0,77	0,066	0,20	2,44	0,41
	315	0,17	0,85	0,487	0,054	0,37	2,80	0,31
(±45) _t	-170	1,82	2,35	0,262	0,210	0,74	1,50	0,75
	20	1,66	1,75	0,210	0,164	—	3,00	0,76
	205	1,54	1,26	0,190	0,102	—	4,17	0,84
	315	1,42	0,61	0,168	0,103	—	2,27	0,92
(0,±45,90) _s	-170	5,60	7,00	0,580	0,600	0,96	1,44	0,32
	20	6,00	6,05	0,510	0,590	1,10	1,21	0,296
	205	6,15	—	0,520	0,480	1,02	—	0,325
	315	5,85	4,70	0,530	0,590	0,89	1,07	0,30
(0 ₂ ,±45,0) _s	-170	9,50	11,00	0,980	0,930	1,04	1,52	—
	20	10,50	10,30	0,940	0,850	1,13	1,40	—
	205	9,00	7,40	0,890	0,790	1,04	1,15	—
	315	10,00	5,75	0,940	0,805	1,08	0,77	—
(02,±45,0) _s ⊥	-170	2,12	2,97	0,190	0,213	1,65	4,50	—
	20	2,18	2,89	0,180	0,190	1,70	1,67	—
	205	2,32	2,59	0,180	0,177	1,85	1,66	—
	315	2,00	2,27	0,160	0,163	1,60	1,60	—
(0,±45) _s	-170	7,00	7,40	0,663	0,740	1,10	1,30	—
	20	7,40	7,20	0,600	0,700	0,96	1,33	—
	205	7,00	4,90	0,580	0,550	1,25	1,26	—
	315	6,72	4,45	0,567	0,570	1,26	0,90	—
(0,±45) _s ⊥	-170	2,87	3,42	0,262	0,265	1,45	1,40	—
	20	2,65	3,58	0,250	0,225	1,35	1,70	—
	205	2,40	2,68	0,230	0,196	1,30	1,50	—
	315	2,04	2,45	0,220	0,189	1,15	1,60	—

σ^+ , E^+ , ε^+ — разрушающее напряжение, модуль упругости при растяжении и относительное удлинение;

σ^- , E^- , ε^- — при сжатии;

|| — испытания параллельно нулевому направлению;

⊥ — испытания перпендикулярно нулевому направлению;

μ — коэффициент Пуассона;

S — симметричная укладка слоев.

Таблица 1.22. Трещиностойкость (K_c) ВПКМ различной структуры и состава при статическом нагружении [13]

Материал	Структура ВПКМ	K_c , МПа · м ^{1/2}
Растяжение		
Углепластик КМУ-3л	0°/90°	27,1
Углепластик КМУ-3л	±45°	13,0
Углепластик КМУ-3л	0°/±15°/±45°	22,5
Углепластик КМУ-3л	0°/±45°/±90°	30,0
Углепластик КМУ-1	1:0	21,9
Углепластик КМУ-П	1:0	7,8
Стеклопластик СК-5-211	1:0	67,4
Стеклопластик Т-25 (ЭНФБ)	1:0	77,1
Стеклопластик СК-5-211	0°/±45°	43,9
Органит 7ТО	1:0	35,4
Органит 7ТО	45°	4,5
Органит 7ТО	90°	3,4
Органит 7ТО	0°/90°	25,1
Органит 7ТО	±45°	18,5
Органит 7ТО	ткань	22,9
Сдвиг		
Углепластик КМУ-3л	0°/±15°/±45°	9,0
Органит 7ТО	0°/90°	4,6
Органит 7ТО	±45°	6,0
Изгиб		
Углепластик КМУ-1	±45°	17,2

Таблица 1.23. Циклическая трещиностойкость (K_c) ВПКМ различного состава и структуры [13]

Материал	Структура ВПКМ	σ^+ , МПа	K_c , МПа · м ^{1/2}
Растяжение			
1. Рост трещины в направлении надреза			
Углепластик КМУ-3л	0°/±15°/±45°	306	22,5
Углепластик КМУ-3л	0°/±45°/±90°	485	30,0
Стеклопластик СК-5-211	0°/±45°	720	43,9
Органит 7ТО	0°/±90°	423	25,1
2. Рост трансверсальной трещины			
Углепластик КМУ-1	1:0	460	21,9
Стеклопластик СК-5-211	1:0	1000	67,4
Стеклопластик Т-25 (ЭНФБ)	1:0	960	77,1
Органит 7ТО	1:0	836	35,4
3. Отсутствие роста трещины			
Органит 7ТО	±45°	250	18,5
Органит 7ТО	Ткань	530	22,9
Сдвиг			
1. Рост трещины в направлении надреза			
Углепластик КМУ-3л	0°/±15°/±45°	115	9,0
Органит 7ТО	0°/±90°	165	4,6

Таблица 1.24. Зависимость упругопрочностных свойств эпоксидных углеволокнитов от способа формования образцов [12]

Метод формования		Протяжка (пултрузия)							Вакуумное формование				
Характеристика	Углепластик	AS-826				AS-5208			AS-826			AS-5208	
	Схема ориентации волокон, град	0	90	±45	0±45	0	90	0	90	±45	0, ±45	0	90
Содержание волокон, %об.		59	59	59	59	59	59	60	60	60	60	60	60
σ ⁺ , МПа		1205	37	105	640	1060	20	855	17	540	710	925	10
E ⁺ , ГПа		140	11	55	86	134	14	123	14	76	83	119	15
E ⁺ ·10 ⁻⁶ мм/мм		8500	3700	8470	7400	7500	1740	7800	2200	7900	9100	8300	850
Коэффициент Пуассона, μ ⁺		0,20	0,023	0,86	0,98	0,18	0,029	0,32	0,097	0,36	0,48	0,25	–
σ ⁻ , МПа		660	40	170	350	920	90	480	100	–	–	390	80
E ⁻ , ГПа		141	10	59	77	130	13	119	8	–	–	90	10
E ⁻ ·10 ⁻⁶ мм/мм		4700	7400	5700	4500	6800	4400	3900	13700	–	–	4700	8200
Коэффициент Пуассона, μ ⁻		0,15	0,023	0,58	0,36	0,17	0,46	0,48	0,011	–	–	0,46	0,0087

Примечания: углеродные волокна AS, 826 — эпоксидное связующее диановое, 5208 — эпоксидное связующее тетрафункциональное.

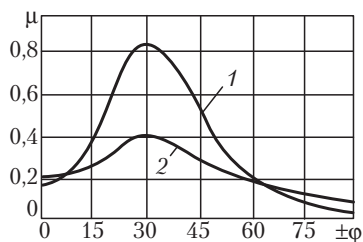


Рис. 1.27. Анизотропия коэффициента Пуассона углеволокнита КМУ-4л (1), и стекловолокнита СК-Э-ВМ (2) в зависимости от угла армирования φ [11]

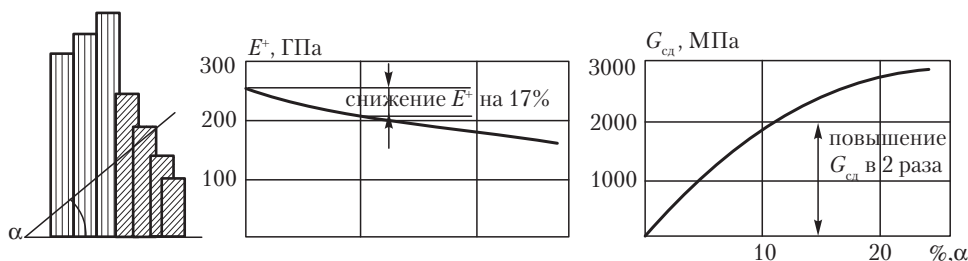


Рис. 1.28. Зависимость E^+ и $G_{сд}$ ПКМ от толщины слоев с различной ориентацией волокон (α , %) [9, 11]

На свойства ВПКМ влияют дефекты. Наиболее распространенный вид технологических и эксплуатационных дефектов в ВПКМ-расслоение. Влияние расслоений существенно зависит от вида напряженного состояния.

На σ и E расслоения в чистом виде практически не влияют, но σ^- углепластиков с дефектами в виде расслоений существенно зависит от размера и глубины залегания расслоения (рис. 1.29).

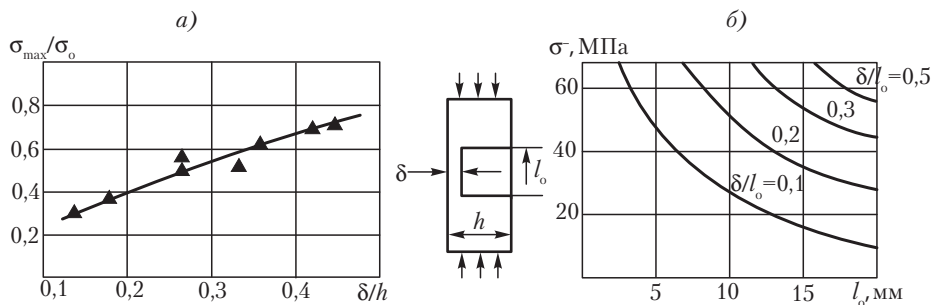


Рис. 1.29. Влияние относительной глубины залегания расслоения δ/h (а) и длины расслоения l_0 при различных значениях δ/l_0 (б) на прочность углепластика КМУ-4л при сжатии (σ_0 , σ_{max} — предел прочности при сжатии образца без расслоения и максимально полученное значение σ^- образца с расслоением соответственно) [27]

Существенное снижение σ^- происходит, когда отношение величины глубины залегания к длине расслоения δ/l_0 меньше некоторой величины (для КМУ-4л $\delta/l_0 < 0,1$). С уменьшением глубины залегания и увеличением продольного размера расслоения снижаются напряжения, при которых происходит отслоение отдельных слоев материала. Снижение σ^- при этом пропорционально уменьшению сечения из-за отслоения части материала. Наиболее опасны расслоения в условиях плосконапряженного, особенно объемно-напряженного состояния, при динамическом усталостном нагружении, воздействии внешних ударных и тепловых нагрузок [28, 29].

Расслоение от термических напряжений в поперечном направлении σ_{33} трансверсально-изотропной пластины ($E_1 = E_2 = E_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$) из ВПКМ в срединной поверхности $\sigma_{33} = (T_0 - T_1) \cdot E \cdot \alpha \cdot (1 - \mu)/3$, где $(T_0 - T_1)$ – перепад температур, E , α , μ – модуль упругости, температурный коэффициент расширения, коэффициент Пуассона, происходит при недостаточной σ^+ материала в поперечном направлении [30].

Для каждого ВПКМ в зависимости от уровня свойств структуры армирования существует свое значение критического напряжения сжатия, при котором начинается рост первоначального дефекта. Так, для КМУ-4э[о] рост первоначального расслоения длиной 10 мм (между вторым и третьим слоями) начинается после $\sigma^- = 350$ МПа со скоростью 0,05 мм/МПа, для КМУ-4э[0,90] – собственно, при $\sigma^- = 150$ МПа и 0,013 мм/МПа [27].

К возникновению расслоений, высокой концентрации напряжений, нарушению целостности ВПКМ приводят трещины. Степень влияния трещины оценивают по значениям критических коэффициентов интенсивности напряжений K_c в вершине трещины при различных видах деформирования по направлению распространения трещины в материале.

В процессе нагружения ВПКМ с трещиной (феноменологический подход) до критической нагрузки трещина удлиняется на некоторую величину C_0 , являющуюся постоянной материала и разрушающее напряжение (по Гриффитсу) $\sigma = K_{Ic}/\pi^{0.5} \cdot (1 + C_0)^{0.5}$.

При исследовании механизма торможения трещины, расположенной перпендикулярно армирующим волокнам в однонаправленном ВПКМ со слабым контактом матрица–волокна, обнаружено, что на продолжении трещины возникает растягивающее напряжение σ_x (x – направление трещины, y – направление армирования), причем $\sigma_x/\sigma_y = 1/5$. При прочном контакте матрица–наполнитель ($\sigma_x/\sigma_y > 1/5$), трещина, распространяясь, разрывает волокна.

Если прочность контакта $< 1/5$ от прочности ВПКМ в направлении армирования, из-за разрушения контакта матрица–наполнитель вновь образованная трещина, перпендикулярная основной трещине, явится тормозом для основной трещины. Стремление к максимальному усилению контакта матрица–наполнитель имеет ограничения и при оптимальном контакте возможно значительное повышение прочности ВПКМ за счет торможения трещин и снижения концентрации напряжений [31].

Для изотропных ПКМ [27] $\tau_{cd}/\sigma_y \sim 0,324 > \sigma_x/\sigma_y = 0,25 \sigma_x^{\max}/\sigma_y = 0,192$, где σ_x^{\max} – нормальное напряжение на продолжении трещины, а прочность при сдвиге τ_{cd} промышленных ВПКМ, прежде всего, угле- и органопластиков, ниже тех значений, при которых возникает их расслоение при критических нагрузках.

Коэффициенты интенсивности напряжений в условиях плоской деформации для трех мод разрушения (I – отрыв, II – поперечный сдвиг, III – продольный сдвиг) рассчитывают по формулам:

$$K_I = \sigma(\pi l)^{0.5}, K_{II} = K_{III} = \tau(\pi l)^{0.5}.$$

В результате повторных циклических нагружений трещины в ВПКМ подрастают до размеров, угрожающих полным разрушением материала. Приращение длины трещины за один цикл нагружения зависит от напряженного состояния в окрестности вершины трещины, измеряемого величиной K . Скорость роста трещины $d2l/dN$ зависит от значений ΔK :

$$d2l/dN = C(\Delta K)^m,$$

где C и m — эмпирические константы, что позволяет сделать выводы о том, является ли усталостный рост трещины опасным.

Анализ влияния концентраторов напряжений (трещин) на разрушение однонаправленного углепластика КМУ-3 показал, что разрушение образцов (рис. 1.30, а), имеющих надрез l (поле напряжения определяется значением K_I), начинается с образования вторичной продольной трещины, параллельной волокнам (критерии возникновения — критическое значение коэффициента интенсивности напряжений K_{I*} , зависящего от глубины надреза, рис. 1.31, б). K_{I*} начинает снижаться при $l/h = 0,25$ мм и достигает 50% от начального значения при $l/h = 0,5$, то есть в сечении максимальных касательных напряжений [27].

На упругопрочностные свойства ВПКМ оказывают существенное влияние дефекты, определяемые технологическими причинами (складки, раковины, подмятия, стыки, нахлесты, инородные включения), и возникающие в процессах сборки. Так, наличие нахлестов приводит при V_B 50–55 %об. в КМУ-3л,4л к снижению σ^+ на 10%. Образцы с нахлестом, приводящем к местному увеличению V_B с 51 до 64 %об. при циклическом нагружении с $\sigma = 0,95\sigma^+$ выдерживают не более 1400 циклов.

Подмятия и некоторые другие дефекты приводят к местному искривлению волокон и изменению состава и структуры ВПКМ в сечении дефекта. При подмятиях глубиной 0,2 и 0,5 мм σ^+ КМУ-3 снижается соответственно на 25 и 45%, при V_B 51–54 %об. $\sigma_{ви}$ снижается на 25–30%, $E_{ви}$ — на 15–20%. При повышении V_B подмятие оказывает влияние на большее число монослоев углепластика.

Отверстия и сколы являются концентраторами напряжений и ослабляют несущую способность ВПКМ. Для количественной оценки анализируют значения эффективных коэффициентов концентрации напряжений K_o ($K_o = \sigma^+/\sigma_n$, где σ^+ — прочность образца без дефекта, σ_n — напряжение разрушения в условиях неоднородного напряженного состояния) и теоретический коэффициент K_T ($K_T = \sigma_{max}/\sigma_n$, где σ_{max} — уровень местного повышения напряжений в зоне концентратора с учетом формы и размеров концентратора и образца по номограммам Нейбера при условии упругой деформации материала).

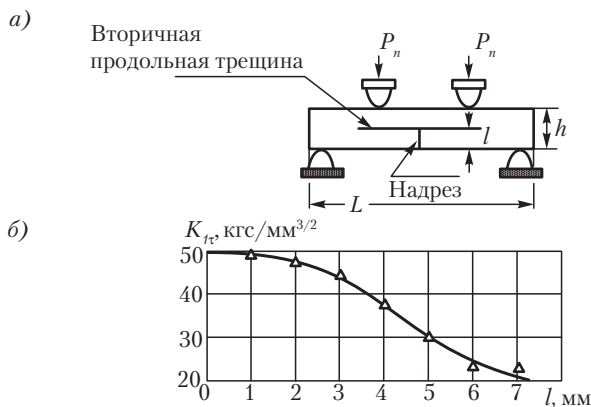


Рис. 1.30. Схема нагружения образца (а) и зависимость коэффициента интенсивности напряжений K_{It} от глубины надреза (б) [27]

Эффективный коэффициент концентрации напряжений зависит от продолжительности и характера действия нагрузки. В условиях длительных испытаний под постоянной нагрузкой наблюдается тенденция к снижению значения коэффициента K_σ с уменьшением уровня действующих в образце напряжений, что объясняется их релаксацией вследствие нагрева и выдержки. При нестационарном режиме напряжения с увеличением скорости деформирования эффективный коэффициент нагружений также имеет тенденцию к снижению. В условиях повышенных скоростей деформирования за счет сокращения продолжительности релаксации наблюдается (по аналогии с влиянием низких температур) общее увеличение прочности ВПКМ, которое и приводит к снижению эффективного коэффициента концентрации напряжений. С увеличением скорости деформирования образцов при растяжении с 1 до 80 мм/мин наблюдается уменьшение величины K_σ на 50–55% для углепластика со схемой укладки [0/90]. На эффективный коэффициент концентрации напряжений углепластиков влияют и скорость нагружения, и время пребывания образца под постоянной нагрузкой.

Влияние концентраторов напряжений в виде отверстий и надрезов на прочность ВПКМ уменьшается как при длительном статическом нагружении (по мере увеличения продолжительности испытания), так и при повышении скоростей одноразового статического и динамического деформирования. Повышение температуры приводит к снижению эффективного коэффициента концентрации напряжений ВПКМ со сложной схемой армирования [27].

Искривление волокон в плоскости слоя ВПКМ, отклонения угла армирования от заданного значения обычного затрагивают только часть слоев, и подобные дефекты имеют размеры, которые меньше размеров элементов конструкций из ВПКМ, но эти дефекты оказывают влияния на их конструкционные свойства.

При использовании для оценки влияния искривления волокон на прочностные свойства углепластиков параметра $f = A\pi K/l$ (где A — амплитуда искривления; K — количество полуволн; l — базовый размер), установлено [32], что искривленные волокна с $f = 0,03$ практиче-

ски не влияют на σ^+ углеволокнита КМУ-4л [0, 90], а при $f = 0,075$ σ^+ КМУ-4л [0, 90] снижается на 16% (рис. 1.31).

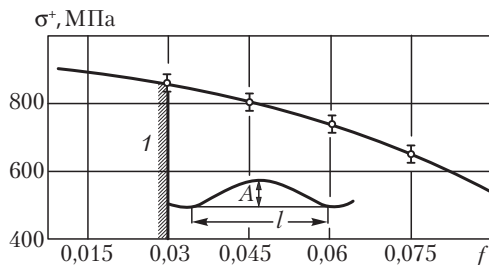


Рис. 1.31. Зависимость σ^+ углепластика КМУ-4л от параметра искривления волокна f (1 – граница опасного искривления углеродных волокон)[32]

Свойства ВПКМ с синусоидальным искривлением волокон наполнителя (например, в тканях-наполнителях текстолитов, характер деформации вдоль оси близок к деформации наполнителя с искривлением волокон в виде ломаной линии с определенным постоянным углом) зависят от угла разориентации:

$$\sigma_{\varphi}^{+} = \frac{\sigma_0^{+}}{1 + \frac{E_B^{+}}{G_M} \cdot V_B (1 - V_B) \cdot \varphi^2},$$

где σ_{φ}^{+} – σ^+ ВПКМ с разориентацией волокон на угол φ ; σ_0^{+} – σ^+ однонаправленного ВПКМ; E_B^{+} , V_B , G_M – модуль упругости и объем волокон, модуль сдвига матрицы.

Свойства ВПКМ определяются не только составом, природой матрицы и наполнителя, но и в значительной степени структурой ВПКМ. Регулирование (оптимизация) свойств ВПКМ достигается:

1. использованием волокон и матриц различной химической природы, определяющей их упругопрочностные (и другие) свойства (табл. 1.9, 1.10, 1.17–1.20), с различным объемным содержанием компонентов (табл. 1.20, рис. 1.26);
2. оптимальным армированием, когда по распределению напряжений в конструкции задаются свойства КМ, созданием анизотропной структуры путем соответствующей схемы армирования для достижения максимальных упругопрочностных характеристик ВПКМ в направлении действия напряжений, обеспечение согласования поля действующих напряжений с полем сопротивления материала (ВПКМ с планируемой анизотропией свойств) (табл. 1.21–1.24, рис. 1.11, 1.16–1.17, 1.27, 1.28).

При сложных схемах армирования ПКМ необходимо:

- а) увеличивать содержание матрицы в слоях, расположенных трансверсально по отношению к основной нагрузке;
- б) применять для трансверсальных слоев матрицы с деформативностью, превышающей деформативность матрицы в нулевых слоях;

в) ориентировать трансверсальные слои под углами $\pm 75 \div \pm 80^\circ$, чтобы увеличить деформативность трансверсальных слоев в направлении нагружения за счет деформации сдвига.

В диапазоне углов армирования $0-90^\circ$ коэффициент анизотропии E_0/E_{90} и коэффициент Пуассона изменяются более чем в 20 раз, G_{C9} в плоскости в 3–4 раза. Отклонение ориентации на углы $\pm 5^\circ$ снижает упругие характеристики на 5–10%.

Комбинированные схемы армирования дают значительный эффект. Так, углеволокнит $[0^\circ, 75\%, +45^\circ, 25\%]$ при снижении E_x на 16%, имеет E_y в 1,7 раза, G_{xy} и E_{45} в 2,7 раза более высокие по сравнению с однонаправленным.

3. Использование наполнителей различной текстуры с различной степенью искривленности волокон; регулированием толщины слоев с различной ориентацией (схемой армирования) волокон (рис. 1.28);

4. Использование различных технологических приемов формования изделий (табл. 1.24, 4.56, 4.77);

5. Использование комбинаций волокон различной химической природы (межслоевые и внутрислоевые поливолоконистые ВПКМ, гибридные ВПКМ, регулирование упруго-прочностных свойств при статическом и динамическом нагружении, повышение критических параметров гибридных стеклоорганопластиков, углеорганопластиков, стеклоуглепластиков по сравнению с σ , E , G_c индивидуальных стекло-, угле-, органопластиков) (см. главу 6, табл. 1.17);

6. Сочетанием материалов различной химической природы (многослойные супергибридные КМ, металлополимерные типа Алор, Сиал) — см. главу 7.

Каждый тип ВПКМ имеет недостатки (E_{\parallel} стекловолокнитов в 1,5–2 раза ниже E^+ сплавов алюминия, органо (кевларо) волокниты имеют низкие значения σ^- , органо- и углеволокниты — низкие значения τ_{cd} (табл. 1.25, 1.26).

В меньшей степени недостатки индивидуальных ВПКМ с волокнами одной химической природы проявляются в гетероволокнистых (межслоевых и внутрислоевых) ВПКМ (гибридных и супергибридных) (см. главу 6).

Таблица 1.25. Сравнительная качественная оценка конструкционных свойств ВПКМ и алюминиевых сплавов [11]

Материалы	Прочность при растяжении, σ^+	Прочность при сжатии, σ^-	Устойчивость к усталостным нагрузжениям, σ_N	Модуль упругости, E^+ , E^- , $E_{\text{ни}}$	Относительное удлинение, ϵ	Вибростойкость	Вязкость разрушения, a_{Ic} , K_{Ic} , G_c	Стоимость (алюминий-1)
Углеволокниты	++(+)	++(+)	+++	+++	++(+)	+++	++(+)	20–100 ²
Стекловолокниты	++	++	+	+	+	++	++	1,5–2,5
Органоволокниты	+++	–	+	+	+(+)	–	++(+)	15–150
Сплавы на основе алюминия	+	+	+	++	–	+++	–	1 ¹

¹ Лондонская биржа металлов: март 1999 г. — 1136 USD/т, сентябрь 2002 г. — 1350 USD/т, декабрь 2007 г. — 2580 USD/т; 20% мировой потребности в алюминии обеспечивает Россия; (в 2007 г. произведено 2,84 млн т);

² Стоимость волокон (>90% стоимости ВПКМ), USD/кг: стеклянные: *A, C, E, S-2*: 3,5–6,0 (в зависимости от σ^+ , углеродные 40–60, более 100 (из ЖК-пеков, типа P-100, -120, -140); в России 1 кг УВ стоит около 30–90 USD/кг, нити «Кулон» — 175 USD/кг (апрель 2004); полиарамидные типа СВМ, РУСАР, *Kevlar* 149 22–44; базальтовые 1,5–3,5. Эпоксидные связующие — до 80 руб. кг.

Таблица 1.26. Сравнительные упругопрочностные свойства однонаправленных прессованных эпоксидных ВПКМ* при 20 °С и статическом нагружении [3]

Свойства	Тип волокон (55 %об.) в ВПКМ					
	Стекло <i>E</i>	Стекло <i>S</i> , тип ВМ, ВМП	<i>Kevlar</i> 49 СВМ, Русар	Углеродные		Борное <i>B/W</i>
				Высоко- прочные	Высоко- модульные	
$E^+_{ }$, ГПа	45	55	76	145	220	210
E^+_{\perp} , ГПа	12	16	5,5	10	6,9	19
<i>G</i> , ГПа	5,5	7,6	2,1	4,8	4,8	4,8
μ	0,28	0,28	0,34	0,25	0,25	0,25
$\sigma^+_{ }$, МПа	1020	1620	1240	1240	760	1240
$\sigma^-_{ }$, МПа	620	690	280	1240	690	3310
σ^+_{\perp} , МПа	40	40	30	41	28	70
σ^-_{\perp} , МПа	140	140	140	170	170	280
$\tau_{сд}$, МПа	70	80	60*	80	70	90
$\varepsilon^+_{ }$, %	2,3	2,9	1,6	0,9	0,3	0,6
$\varepsilon^-_{ }$, %	1,4	1,3	2,0	0,9	0,3	1,6
ε^+_{\perp} , %	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
ε^-_{\perp} , %	1,1	1,1	2,5	1,6	2,8	1,5
ρ , г/см ³	2,1	2,0	1,4	1,6	1,6	2,0

Примечание: *E* — модуль упругости; *G* — модуль сдвига; σ — прочность; μ — коэффициент Пуассона; ε — относительное удлинение; // — вдоль оси; \perp — поперек оси волокна;

* На основе диановых связующих, отвержденных малеиновым ангедридом.

Совершенствование составов связующих (повышение упругопрочностных свойств, трещиностойкости), использование нитей и жгутов из волокон с более высокими упругопрочностными свойствами, оптимизация состава и свойств межфазовых слоев приводит к существенному повышению конструкционных свойств ВПКМ (табл. 1.27).

Таблица 1.27. Сравнительные свойства промышленных и перспективных однонаправленных прессованных эпоксидных ВПКМ при 20 °С и статическом нагружении [15]

Свойства ВПКМ	Стеклопластики		Углепластики		Органопластики	
	Наполнитель ВМП	Перспек- тивные	Наполнитель УКН-П-5000М	Перспек- тивные	Наполнитель СВМ, Русар	Перспек- тивные
Содержание волокон, V_v , %об.	65–70	70–75	60	70	65	70–75
ρ , кг/м ³	2000	2100	1550	1600	1350	1400
σ^+ , ГПа	2,5	2,7–2,8	1,8	3,5	1,5–2,0	3,5–4,0
σ^- , ГПа	2,0	2,5	1,2	1,8	0,35	0,40
$\tau_{сд}$, МПа	50–60	80–90	50–60	80–120	30–40	50–70
E^+ , ГПа	70	75	150	200–250	80	100–120

ВПКМ с однонаправленной структурой армирования из-за ярко выраженной анизотропии упруго-прочностных свойств применяются только в конструкциях, работающих на растяжение вдоль волокон. Данные о свойствах однонаправленных ВПКМ являются расчетными характеристиками монослоя, которые учитываются при проектировании конструкции с использованием теории анизотропных пластин и оболочек. Расчетным путем проводят оптимизацию структуры армирования материала той или иной конструкции (балки, стержневые элементы, панели, баллоны давления, сетчатые конструкции), согласовав поле сопротивления материала с полем действующих на конструкцию сил и моментов [7, 33–35, 59, 61].

1.5. Термоустойчивость ВПКМ

С интенсивным развитием техники и все более широким использованием полимерных материалов в различных отраслях (авиакосмические конструкции, ракетостроение, двигателестроение, автомобилестроение, электротехника и электроника, строительство) возросли требования к ПМ, ПКМ, ВПКМ, что потребовало сохранения их упругопрочностных, диэлектрических и др. свойств на приемлемом уровне в возможно более широком температурном интервале. Эти требования особенно трудно выполнимы в тех случаях, когда конструкция предназначена для длительной работы при повышенных температурах или резких сменах температур. Стало необходимым совершенствование материалов с точки зрения сохранения их свойств при нагреве, повышении их термоустойчивости (тепло-, термо- и огнестойкости). В ПКМ, ВПКМ термоустойчивость в значительной степени определяют полимерные матрицы, поэтому для решения поставленных задач используют полимерные связующие (матрицы), сочетающие высокие T_c , $T_{пл}$, высокую деформационную устойчивость при нагреве (теплостойкость), высокую огнестойкость, то есть матрицы на основе термоустойчивых полимеров [3, 36].

Определение T_c , $T_{пл}$ полимерных матриц для ПКМ, ВПКМ предполагает использование только тепловой энергии для фиксирования области температур релаксационных и фазовых переходов. Хотя при определении T_c методами ТМА, ДМА (торсионный маятник) на ряду

с тепловым воздействием на исследуемый образец (обычно микроволокнит) воздействует и механическое напряжение (например, сдвиг при кручении), полученные значения характеризуют, прежде всего, область релаксационного перехода.

На практике на изделие (образец при испытаниях) из полимера, ПМ, ПКМ, ВПКМ воздействуют температура и нагрузка.

Теплостойкость — деформационная устойчивость ПМ, ПКМ, ВПКМ при нагреве характеризуется температурами и нагрузками, при которых полимер в ПМ переходит в эластическое (вынужденно эластическое) состояние. ПК, ПКМ утрачивает деформационную устойчивость из-за снижения модуля упругости полимерной матрицы на несколько порядков (например, деформация образца при изгибе превышает предусмотренную стандартом предельно допускаемую величину).

Присутствие наполнителей существенно повышает деформационную устойчивость и модуль упругости наполненного полимера за пределами его T_c . Наполнение полимеров даже дисперсными наполнителями благодаря их взаимодействию (создание условий для «стесненной» деформации), приводит к повышению деформационной теплостойкости и упругопрочностных свойств.

Деформационную теплостойкость ПМ, ПКМ (*Heat deflection temperature, HDT*) при определенной нагрузке оценивают стандартизированными условными показателями HDT/A (нагрузка 1,8 МПа, в России — $T_{18,5}$), HDT/B (нагрузка 0,45 МПа, в России — $T_{4,6}$), HDT/C (нагрузка 8 МПа, в России при нагрузке 5 МПа — T_{50}) и температурами «размягчения» по Вика (*Vicat softening temperature, VST*) $VST/B/50$ (нагрузка 50 Н, в России — T_B).

При эксплуатации изделий из ПМ, ПКМ, ВПКМ имеют место обратимые и необратимые изменения свойств, определяемые тепло- и термостойкостью полимера в составе ПМ, ПКМ. Для определения длительной термоустойчивости ПМ, ПКМ, ВПКМ исследуют изменения технически важных свойств материала от продолжительности действия нагрева. Важнейшими критериями для оценки термоустойчивости становятся показатели эксплуатационной теплостойкости, температурного индекса.

Для оценки эксплуатационной теплостойкости используют значения коэффициента $K = X_T/X_{20}$, где X_T — свойство материала при T ; X_{20} — свойство при комнатной температуре.

Температурный индекс *UL-RTI* — температура сохранения 50% начальных свойств ($\sigma_{\text{вн}}$, a_k и других) при нагреве при выбранной температуре в течение 100 000 ч (около 11,5 лет).

Температурный индекс *PI* — температура сохранения 50% начальных свойств при нагреве при выбранной температуре в течение 20 000 ч.

Эксплуатационная теплостойкость и температурные индексы — критерии, характеризующие температуры длительной эксплуатации ПМ, ПКМ, ВПКМ при нагреве, учитывающие комплексное воздействие обратимых и необратимых (деструкция, старение) изменений в компонентах материалов.

Требования, предъявляемые к огнестойкости ПМ, ПКМ, зависят от условий их эксплуатации, от вида и назначения материала. Оценка огнестойкости (*FST*-свойства) ПМ, ПКМ предполагает определение их горючести, дымовыделения при их горении (тлении), определение токсичности продуктов горения.

Горючесть характеризуют температурными, тепловыми, кинетическими, концентрационными (кислородный индекс, КИ, табл. 1.4; *LOI, limiting oxygen index*) критериями, позво-

ляющими условно выделить группы легковоспламеняемых, горючих, самозатухающих, труднотгораемых, негорючих (при тепловом импульсе более $0,85 \text{ кДж/см}^2$ сгорает все) ПМ, ПКМ, ВПКМ.

Наиболее жесткие требования к *FST*-свойствами предъявляют к материалам авиакосмических конструкций, применение которых исключается, если они не отвечают требованиям по горючести, дымовыделению, токсичности продуктов горения или тления, даже при высоких (и исключительных) технологических, эксплуатационных и экономических показателях.

С 2004 г. в России введены авиационные правила (АП-25), обеспечивающие гармонизацию авиационных требований (в том числе нормы пожаробезопасности) с нормами, действующими в США (*FAR-25*), в Европейском Союзе (*JAR*), Великобритании и Японии. Материалы, используемые в интерьере самолета, должны быть (как минимум) самозатухающими, слабодымящими, с низким тепловыделением. Соблюдение этих требований обеспечивает возможность эвакуации людей из горящего транспортного средства (без учета токсичности продуктов горения) в течение 2-х мин. Требования к допустимым концентрациям продуктов горения через 1,5/4 мин (в ppm, *parts per million*, частей на миллион) после загорания: $\text{HCN} < 100/150$, $\text{CO} (< 3000/3500)$, $\text{NO}^+\text{NO}_2 (< 50/100)$, $\text{SO}_2 (50/100)$, HCl , $\text{HF} (< 50/50)$.

О критериях термоустойчивости ПК, ПКМ, ВПКМ см. Приложение.

Принципы повышения термоустойчивости полимеров реализованы в промышленных карбоциклических (полиарилены) и гетероциклических (полигетероарилены) полимерах (полифениленоксиды, полисульфоны, полифениленсульфиды, полиэфиркетоны, ароматические ЖК-полиэфиры и полиамиды, полиимиды), на основе которых разработан весь традиционный ассортимент полимерных материалов (в том числе наполненных дисперсными наполнителями, непрерывными волокнами, пленками, волокнами и т. д.). Термоустойчивые матрицы ПКМ, ВПКМ позволили существенно расширить температурные интервалы эксплуатации полимерных конструкций [36].

1.6. Термопластичные ПКМ (ТПКМ)

Термопластичные полимерные композиционные материалы (ТПКМ) — гетерофазные наполненные полимерные композиции, состоящие из взаимодействующих фаз — полимерной фазы на основе линейных (разветвленных) термопластичных гибко- и жесткоцепных полимеров с технологическими и эксплуатационными компонентами, выполняющей роль связующего на технологической стадии, роль матрицы при эксплуатации и фазы наполнителя. В качестве наполнителей в ТПКМ конструкционного и функционального назначения используют твердые наполнители (в газонаполненных ТПКМ наполнитель присутствует в газообразном состоянии, пено-, поро-, сферопласты — особая группа ТПКМ со специфическим комплексом технологических и эксплуатационных свойств) в виде порошков (в том числе с частицами, имеющими наноразмеры в термопластичных нанокompозитах), волокон различной длины (нити, жгуты в термопластичных волокнистых), тканых (ленты, ткани различной текстуры в термопластичных текстолитах) и нетканых (маты, войлоки, бумага) структур, сформированных из волокон на основе веществ различной химической природы

(органические, минеральные, углеродные, их смеси — в термопластичных органо-, стекло-, угле-, гибридных пластиках).

Наполнение термопластов позволяет создавать ТПКМ с регулируемыми в широких пределах упругопрочностными, электрофизическими, теплофизическими и др. свойствами [37, 38].

Объемы мирового производства термопластов (1990 г. — 86 млн т, 2000 г. — 150 млн т, из них — 55 млн т полиэтилены, 2010 г. — 258 млн т, прогноз, 87% — производство термопластов общего назначения) — полимерных материалов на основе высокомолекулярных линейных полимеров различного химического состава (различия в свойствах термопластичных полимеров связаны с различием в их молекулярном строении, непосредственно определяющем физическую структуру и физическое состояние полимеров) — существенно превосходят объемы мирового производства реактопластов (в Западной Европе в 2002 г. 32,2 млн т термопластов, 5,9 млн т реактопластов). Это стимулирует разработку на их основе материалов, сочетающих не только традиционно эксплуатируемый комплекс свойств (технологичность, экологичность, возможность вторичной переработки, диэлектрические, химические, триботехнические и другие свойства), но и материалов конструкционного назначения, в том числе термоустойчивых, сочетающих высокие упругопрочностные свойства, деформационную теплостойкость, термостойкость, огнестойкость.

Современный ассортимент термопластов в зависимости от уровня упругопрочностных свойств и деформационной теплостойкости включает 3 группы:

1. Крупнотоннажные термопласты с σ^+ до 60 ± 10 МПа, HDT/A или T_g до 150 ± 10 °C, сохраняющие σ^+ до $10\text{--}12$ МПа до 80 ± 20 °C (ПЭВП, ПЭНП, ПС, ПП, ПВХ).
2. Термопласты с σ^+ до 120 ± 10 МПа, HDT/A или T_g до 210 ± 10 °C, сохраняющие σ^+ до 25 МПа до 140 ± 20 °C (конструкционные термопласты для малонагруженных конструкций, «инженерные» термопласты, алифатические полиамиды, поликарбонаты, ПЭТФ, ПБТФ, сплавы ПК + ПБТФ, полифениленоксид + ПС, полиформальдегид, ПММА и другие).
3. Теплостойкие термопласты с σ^+ до 140 (180) МПа, HDT/A или T_g до 280 °C и выше, сохраняющие не менее 50 МПа до 200–250 °C (термопласты на основе полиариленов — полисульфонов, полиэфирсульфонов, полифениленсульфидов, ароматических полиамидов, жидкокристаллических термотропных ароматических полиэфиров, полиарилкетонов, ПЭЭК и полигетероариленов — термопластичных полиимидов, полиамидимидов, полиэфиримидов).

Плохая растворимость высокомолекулярных линейных полимеров, высокая (по сравнению с термореактивными связующими) вязкость низкоконцентрированных (3–10 %масс.) растворов позволяет использовать лаковую технологию в основном для изготовления покрытий различного назначения (химостойких, электроизоляционных, триботехнических и др.), а для изготовления формованных изделий используют расплавную технологию.

Вязкость расплавов термопластов существенно зависит от химической и физической структуры полимеров, входящих в их состав, модифицирующих компонентов, оптимизирующих технологические (реологические) и эксплуатационные свойства. Сложность переработки термопластов с высокой вязкостью расплавов можно преодолеть использованием олигомеров с концевыми активными группами (например, олигосульфонов, принцип удлинения цепи), но из-за необходимости проведения химических реакций (аналогично отверждению

реактопластов, но с получением высокомолекулярного термопластичного полимера) и снижения жизнеспособности состава принцип удлинения цепи не может конкурировать с традиционными технологиями переработки термопластов.

Для снижения вязкости расплавов термопластов используют смеси и сплавы линейных полимеров, полимер-полимерные композиции, блок- и статистические сополимеры, пластификаторы и др.

Для оптимизации эксплуатационных свойств в состав термопластов вводят эластификаторы, термо- и светостабилизаторы, антипирены, антирады, аппреты (при получении термопластичных стеклопластиков) и др.

Использование расплавов термопластов на основе гибкоцепных полимеров с вязкостью 10^2 – 10^3 Па·с при 170–270 °С, быстрое формование изделий без проведения химических реакций позволяет изготавливать большой ассортимент материалов с оптимизированными эксплуатационными свойствами. Термопласты на основе гибкоцепных полимеров широко используются в качестве связующих ТПКМ первого поколения, в основном использующих дисперсные наполнители [37, 38].

В производстве ТПКМ для высоконагруженных конструкций использование в качестве связующих термопластов на основе гибкоцепных полимеров не позволяет реализовать свойства волокнистых высокопрочных высокомодульных армирующих наполнителей из-за низких упругопрочностных свойств, высокой ползучести, низкой трещиностойкости таких матриц, свойства которых не отвечают требованиям обеспечения монолитности композиции, реализуемой при определенных соотношениях упругопрочностных свойств матриц и наполнителей [4].

До разработки и организации производства термопластов на основе жесткоцепных полимеров у термореактивных (эпоксидных, эпоксифенольных, полиимидных) ПКМ с точки зрения комплекса технологических и эксплуатационных свойств не было конкурентов в качестве альтернативных конструкционных материалов.

ТПКМ второго поколения используют связующие (матрицы) на основе термопластичных полиариленов [36].

Хотя расплавы термопластов на основе полиариленов и полигетероариленов имеют высокую вязкость и температуры перехода в вязкотекучее состояние, они позволили разработать большой ассортимент термоустойчивых материалов многофункционального назначения.

Благодаря низкой вязкости расплавов термотропных жидкокристаллических полиэфиров их используют не только для изготовления изделий, в том числе из наполненных композиций, но и в качестве модификаторов, снижающих вязкость расплавов жесткоцепных полиариленов.

Высокие упругопрочностные свойства, трещиностойкость, тепло-, термо-, огнестойкость, химостойкость (см. раздел 2.2) термопластов на основе жесткоцепных полимеров использованы при разработке как ненаполненных материалов многофункционального назначения, так и в качестве связующих ТПКМ, свойства которых превосходят свойства ПКМ на основе термореактивных связующих (табл. 1.28, 1.29).

Таблица 1.28. T_c , $T_{пл}$, температуры деформационной теплостойкости (HDT/A), температурные индексы (TI), термостойкость, огнестойкость, температуры переработки термопластичных ненаполненных полиариленов и полигетероариленов [36]

Тип термопласта	Температурный интервал переработки, °C (вязкость, Па·с) ⁶	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	HDT/A^1 , °C	TP , °C	$T_{дестр}^3$, °C	Коксовое число, %масс. ⁴	КИ, % O ₂ ⁵
Полисульфон <i>Udel P-1700</i>	290–370	190	–	175	150	380–400	25–30	30
Полиэфирсульфон <i>Victrex 200 P</i>	315–370 (300, 360 °C)	230	–	205	175	450–500	35	34
Полиарилсульфон <i>Radel</i>	330–370	285	–	205	185	500	40–45	–
Полифениленсульфид <i>Fortron</i>	315–340 (500–300)	90	290	110	130 ⁷⁾	430	40	44
ПЭЭК <i>Victrex 150 G</i>	360–400(500–400)	143	243	160	260	–	–	24
ЖКП <i>Vectra A 950</i>	350–400	–	280	180	–	–	–	до 50
ЖКП <i>Xydar SRT-300</i>	360–430	–	420	355	240	570	40	42
ПАИ <i>Torlon</i>	330–400	280	–	220	210	420–450	65	47
ПЭИ <i>Ultem 1000</i>	340–400 (750, 360 °C)	220	–	200	–	–	–	–
ПИ 2080	350–400	310	–	260	260	450	60	36
ПИ <i>Matrimid 5218</i>	350–400	260	–	230	–	480	–	–
ПИ <i>LARC-TPI</i>	320–360 (10 ⁵ –5·10 ⁴)	265	380	220	–	–	–	–
ПИ <i>LARC-CPI</i>	375–395 (10 ⁴)	222	350	210	260	520	–	–

¹ При нагрузке 18,2 МПа ($T_{18,2}$).

² TI по IEC 60216 (VDE 0304) — температура сохранения 50% эксплуатационных свойств ($\sigma_{ви}$ и других) в течение 20 000 ч.

³ T начала деструкции в азоте, T_0 .

⁴ Твердый остаток после выдержки при 900 °C в инертной среде в течение 10 мин.

⁵ Огнестойкость, концентрационный критерий — кислородный индекс КИ.

⁶ Вязкость эпоксидных связующих 400–800 мПа·с.

⁷ 240 °C — наполненный.

Таблица 1.29. Упругопрочностные свойства и водопоглощение термопластичных ненаполненных жесткоцепных полимеров [36]

Тип термопласта	Плотность, г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , МПа	ϵ^+ , %	$\sigma_{\text{вр}}^+$, МПа	$E_{\text{вр}}^+$, МПа	G_{ic}^+ , Дж/м ²	ВП, %масс. ²
Полисульфон <i>Udel P-1700</i> , ПСН	1,24	70	2500	50-100	110	2700	1700	0,02
Полиэфирсульфон <i>Victrex 200 P</i>	1,37	86	2500	40-80	130	2600	1700	0,43
Полиарилсульфон <i>Radel</i>	1,29	72	2440	60	86	2300	-	1,8
Полифениленсульфид <i>Fortron</i>	1,36	80	3700	3-5	130	3800	1850–2440 ¹	0,01
Полиэфирэфиркетон <i>Victrex 150 G</i>	1,3	150	3800	100	160–175	3800	2000	0,25
ЖКП <i>Vectra A 950</i>	1,4	126	800	4	—	740	—	0,02
ЖКП <i>Xydar SRT-300</i>	1,4	116	1700	5	130	1100	—	0,2
Полиамидимид <i>Torlon 4203</i>	1,42	195	3600	15	200	4500	—	0,12–0,33
Полиэфиримид <i>Ultem 1000</i>	1,27	105	3000	60	145	3300	—	0,25
Полиимид 2080	1,4	140	3000	—	200	3300	—	—
Полиимид <i>LARC-TPI</i>	1,38	94–140	4000	4,5	180	4600	660 ³	—

¹ Соответственно для однонаправленных кевларо- и углеволоконитов (волокна *IM6*).

² ВП — водопоглощение при 23 °С, 50% Н₂О.

³ G_{ic} *LARC-CPI 5000* Дж/м².

1.6.1. Особенности ТПКМ — гетерофазных полимерных композиций

Термопластичные композиционные материалы (ТПКМ), получаемые сочетанием термопластичных связующих с различными наполнителями — гетерофазные композиции, обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но сохраняющие их индивидуальность. Традиционно особое внимание уделяется влиянию наполнителей на упругопрочностные свойства гетерофазных материалов (что привело к делению наполнителей на инертные, *fillers*, и усиливающие, армирующие, *reinforcements*), но они оказывают влияние на ряд технологических и эксплуатационных свойств ТКМ — понижение текучести, объемных тепловых усадок, улучшение формоустойчивости, стабильности размеров изделий, понижение горючести, повышение фрикционных и антифрикционных, электрических, теплофизических свойств.

Иногда наполнители играют роль заполнителей объема материала в изделии, вводятся для снижения стоимости, уменьшения объема используемого термопласта.

Использование ненаполненных термопластов на основе гибкоцепных полимеров в качестве конструкционных материалов ограничено низкой прочностью, жесткостью, склонностью к ползучести.

В производстве ТПКМ термопласты на основе гибко- и жесткоцепных полимеров на стадии приготовления композиции выполняют роль связующего.

Наполнителями в ТПКМ служат различные материалы, в том числе сами полимеры, в виде порошков с различной формой частиц (сферы, чешуйки и др.) и дисперсностью, волокон, нитей, жгутов, лент, объемных и плоских тканей различной текстуры, бумаги, матов, войлока, распределенных различным образом и в различных соотношениях с термопластичной матрицей.

Для реализации свойств наполнителей необходимым условием (наряду с обеспечением непрерывности матрицы, монолитности ТПКМ) является взаимодействие между компонентами ТПКМ, формирование межфазного объема оптимального состава.

Наполнение полимеров дисперсными наполнителями, особенно волокнами длиной 2–6 мм при степени наполнения в 20–30 %масс. без существенного ухудшения технологических свойств позволяет получать ТПКМ с более высокой устойчивостью к длительному нагружению, с повышенной прочностью при циклических нагрузках, стойкостью к растрескиванию, большей жесткостью и стабильностью размеров изделий, деформационной теплоустойкостью (*HDT*).

Использование наполнителей различных типов (порошки, дискретные, непрерывные волокна, наполнители, сформированные в виде слоев) определяет большой ассортимент ТПКМ — литьевые и пресс-композиции, волокниты однонаправленные, ортотропные, с планируемой анизотропией свойств, текстолиты.

Для переработки в изделия используют полуфабрикаты ТПКМ, представляющие собой организованные определенным образом композиции из наполнителей, совмещенных с термопластом. В качестве матричных термопластичных компонентов используют порошки, пленки, волокна и, соответственно, технологии изготовления полуфабрикатов; ТПКМ получили названия твердофазной порошковой, пленочной, волоконной. При использовании дискретных наполнителей используют жидкофазное совмещение их с термопластичными связующими с использованием кабельной (в экструдерах) и пултрузионной технологий с последующим гранулированием или непосредственной переработкой в формованные изделия традиционными для термопластов способами (соответственно, одно- и двухстадийный процессы).

В проблеме создания ТПКМ важнейшее место занимают вопросы технологии получения этих материалов. От способа введения волокнистого наполнителя в термопласт зависит характер его распределения и ориентация в матрице, степень повреждаемости волокна, свойства ТПКМ. В отличие от отверждающихся смол растворы высокомолекулярных термопластичных полимеров (если они растворяются) становятся геле(студне)подобными при концентрации полимера в 3–6 %масс, поэтому основным способом совмещения наполнителей с термопластами являются расплавная технология, когда наполнители совмещают с термопластами, нагретыми выше температуры текучести полимера. Высокая вязкость расплавов, узкий температурный интервал вязкотекучего состояния, ограниченное время термоустойчивости расплава стимулируют предварительное смешение компонентов ТПКМ с использованием смесителей различных типов, вальцевание, вибрационное и ультразвуковое диспергирование, совмещение в «кипящем» слое, электростатическое напыление, диспергирование полимера и наполнителя в инертной жидкости с последующим фильтрованием.

При изготовлении полуфабрикатов ТПКМ с дискретными волокнами (и порошками) совмещение их с порошками термопластов проводят сухим смешением в барабанных смесителях (смешение проходит за счет циркуляции сыпучих компонентов под действием центробежных и гравитационных сил), в устройствах, обеспечивающих образование псевдосжиженного слоя, напылением (псевдосжижение, струйный метод, газопламенное, плазменное, электростатическое напыление, в том числе с вибрационным воздействием с частотами до 20 000 Гц).

Недостатками порошкового метода являются сложность распределения и удержания порошков связующих в объеме полуфабриката ТПКМ.

После смешения компонентов ТПКМ необходимо размягчить полимер, перевести его в вязко-текучее состояние, смочить расплавом поверхность наполнителя, покрыть ее непрерывной пленкой для обеспечения площади контакта, максимально приближенной по величине к суммарной поверхности наполнителя. В идеале необходимо выдержать композицию в течение времени, достаточного для образования равновесной структуры связующего в адсорбционном межфазном объеме, но в большинстве случаев композицию охлаждают до наступления адсорбционного равновесия, «замораживая» межфазный объем неоптимальной структуры, что оказывает влияние на уровень эксплуатационных свойств ТПКМ и их зависимость от параметров процесса совмещения компонентов.

Так как количество полимера, адсорбированного твердой поверхностью наполнителя, зависит от молекулярной массы полимера, то присутствие наполнителя в расплаве высокомолекулярного полимера приводит к интенсивному возрастанию вязкости композиции и для сохранения приемлемой текучести композиции при переработке ее в изделие литьем под давлением, экструзией требуется увеличение напряжений сдвига (при 25 %масс. наполнителя в полиэтилене — в 2 раза).

Процессы формирования полуфабрикатов ТПКМ, используемых для последующего формования изделий, в своем развитии прошли несколько этапов: лаковая и расплавная технология при использовании дисперсных наполнителей (полуфабрикаты в виде гранул), расплавная пленочная технология (полуфабрикаты, получаемые твердофазным совмещением термопластичных связующих в виде пленок со слоями наполнителя, препреги), волоконная технология (препреги, получаемые сочетанием матричных волокон из термопластов и усиливающих волокон различного состава).

Переработка полуфабрикатов ТПКМ в изделия связана с переводом термопластичного связующего в эластическое (штамповка и ее разновидности) или в вязкотекучее состояние с последующим формованием изделий высокопроизводительными, непрерывными, практически безотходными (с возможностью вторичной переработки) способами без проведения химических реакций (литье под давлением, экструзия, пултрузия, намотка, автоклавное, термокомпрессионное формование, прессование) с фиксированием формы изделий при стекловании (кристаллизации) матричного термопласта.

Наиболее распространенным методом формования изделий из ТПКМ с дискретными наполнителями является литье под давлением.

В процессе получения расплава, его гомогенизации и заполнения им формы полимер подвергается интенсивному воздействию высокой температуры и сдвиговых напряжений при контакте с кислородом воздуха и металлической поверхностью формующего оборудования.

В процессе формования связующее ТПКМ находится в вязкотекучем состоянии в материальном цилиндре литейной машины, композиция впрыскивается в форму, имеющую тем-

пературу ниже T_c связующего. В процессе течения по литниковым каналам и формирующей полости полимер и дисперсные волокна частично ориентируются. После заполнения формы композицию уплотняют и выдерживают до охлаждения ниже T_c связующего, в результате чего фиксируется приданная композиции форма.

В процессе экструзии наполненный расплав ТПКМ выдавливается из материального цилиндра экструдера через оформляющую головку, в которой изделие придает заданную форму, фиксируемая при охлаждении композиции ниже T_c связующего.

Высокий крутящий момент на шнеке экструдера в сочетании с малой скоростью его вращения позволяет обеспечить термостабильность расплава термопласта и перерабатывать композиции с высоким содержанием наполнителей.

Штамповкой формуют изделия из заготовок ТПКМ, имеющих в большинстве случаев форму пластины. Полуфабрикаты из ТПКМ нагревают до эластичного состояния связующего, подвергают плоскостной вытяжке с помощью избыточного давления газа или жесткого пуансона. Форма изделия фиксируется охлаждением композиции ниже T_c связующего.

Специфическим типом ТПКМ с дискретным волокнистым наполнителем являются молекулярные композиционные материалы.

Макромолекулы термотропных ЖКП имеют форму жестких сильно выпрямленных цепей. Их специфическая морфология фиксируется в твердом состоянии, обеспечивая образование гетерофазной системы (матричной композиции), состоящей из матрицы и протяженных ориентированных макромолекул волокнистой формы, распределенных в объеме матрицы. Подобные гетерофазные системы с фазами одного химического состава названы молекулярными композитами (МК), самоусиливающимися, самоармирующимися полимерами.

Термотропные ЖКП позволяют изготавливать традиционные для термопластов ненаполненных и с дисперсными наполнителями литьем под давлением, экструзией формованные изделия с высокими анизотропными регулируемые упругопрочностными свойствами, аналогичными свойствами термопластов с 30 %об. дисперсных наполнителей.

Молекулярные композиты имеют определенные преимущества перед ТПКМ, наполненными дисперсными волокнами:

1. Усиливающая компонента в МК — жесткоцепные волокнистые структуры с минимальными морфологическими дефектами, обычными для волокон, используемых в качестве наполнителей (для волокон ЖКП, получаемых фильерованием расплавов с последующей вытяжкой для ориентации мезофазы, σ^+ до 4 ГПа, E^+ до 140 ГПа).
2. Требования к адгезионным взаимодействиям компонентов не являются необходимыми, так как усиливающая волокнистая фаза и матрица имеют одинаковый химический состав и отсутствуют нарушения фазовой однородности системы.
3. Усиливающая фаза имеет высокое соотношение длины к диаметру и ее длина l больше $l_{\text{крит}}$.
4. Устраняется ряд технологических операций (подготовка поверхности наполнителя, процессы совмещения волокон со связующим).

Новым направлением в материаловедении, в том числе полимерном материаловедении, является разработка полимерных материалов с дисперсными (в перспективе — с непрерывными волокнами, например, с углеродными нановолокнами) наполнителями наноразмеров (полимерные наноматериалы, нанокомпозиты, см. разделы 4.1.4, 5.1.2).

Нанокмпозиционные полимерные материалы используют наполнители (и некоторые компоненты, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства, например, нанопорошки антипиренов, наносажи) углеродной, полимерной, керамической, «наноглины», металлической природы с размерами частиц менее 100 нм. Частицы таких размеров при равномерном их распределении в объеме модифицируемого материала (что представляет определенную сложность) придают объемным гетерофазным материалам, одна из фаз которых имеет наноразмеры, новые свойства и поведение. Изменяются физические и химические взаимодействия в структурах с наночастицами, обычно состоящими не более чем из 10^6 атомов. Размерные эффекты влияют на механические, ферромагнитные, сегнетоэлектрические свойства материалов в нанометровом диапазоне ($\text{нм} = 10^{-9} \text{ м}$; в нм «укладывается» 7 атомов углерода диаметром 0,142 нм), лежащем между атомным масштабом порядка 0,1 нм и ядерным.

При введении дисперсных частиц в полимер при одинаковом объемном содержании при переходе от микрочастиц к наночастицам число последних в 10^9 больше. В результате большая часть полимерной фазы в такой гетерофазной системе оказывается в сфере влияния поверхности нанонаполнителя. Наночастицы могут образовывать нанофазы «скелетной» структуры, а наполненные полимеры приобретают новые качества.

1.6.2. ТПКМ с порошкообразными наполнителями

Основными наполнителями ТПКМ, используемыми в виде порошков, являются гидроксид алюминия, карбонат кальция, мел, известь, стекло, диоксид кремния (перлит, песок, кварц, «белая сажа»), тальк, силикаты (чешуйки слюды, глина, нефелин, силикат кальция-коротковолокнистый волластонит, различные неорганические и органические (пробка, хлопок, древесная мука, крахмал) вещества [39].

Литьевые ТПКМ на основе гибкоцепных полимеров обычно содержат 20–40 %масс. таких порошков, экструзионный ПВХ для труб — до 40 %масс. карбоната кальция (табл. 1.30).

В качестве порошковых наполнителей ТПКМ используют также оксиды металлов, SiC, сульфат бария, дисульфид молибдена, титанат бария, металлические порошки (Fe, Cu, Al, Pb, Zn), ферриты, антипирены (в том числе частицы с наноразмерами, оксид сурьмы, тригидрат оксида алюминия, бораты, фосфаты).

Выбор дисперсных наполнителей проводят по характеристикам дисперсности, характеру распределения частиц по размерам (определяют реологические, абразивные, оптические свойства, характер упаковки частиц в композиции, химические, упругопрочностные свойства), удельной поверхности (определяют качества взаимодействия компонентов, структуру межфазного объема).

На реологические свойства ТПКМ влияют размеры частиц наполнителя и их поверхностная энергия и наименьшую вязкость имеют расплавы ТПКМ с их оптимальными значениями этих параметров.

Таблица 1.30. Свойства ТПКМ¹ на основе ПВХ [39]

Свойства	Содержание карбоната кальция, масс. Ч. на 100 частей ПВХ		
	0	36	100
Плотность, г/см ³	1,250	1,390	1,590
σ^+ , МПа	15,60	15,60	12,50
E^+ , %	305	295	260
Число циклов до разрушения (циклические испытания на изгиб)	17 000	150 000	150 000

¹ Для изготовления гибких шлангов экструзией.

Дисперсные наполнители повышают относительную вязкость расплавов термопластичных композиций и уменьшают ползучесть ТПКМ (определяется соотношением $E_m/E_{\text{ТПКМ}}$, которое используется для оценки ползучести ТПКМ и выбора наполнителя).

Большинство дисперсных наполнителей с высоким модулем упругости снижают ударную вязкость, трещиностойкость ТПКМ, но если они обеспечивают равномерное распределение ударных напряжений в плоскости, перпендикулярной действию нагрузки, ударная вязкость, трещиностойкость повышается.

Одним из основных эффектов при использовании дисперсных наполнителей является повышение жесткости, твердости, модуля упругости композиций, стабильности размеров изделий.

Модуль упругости наполненных композиций определяется модулями упругости, объемными долями, коэффициентами Пуассона, значениями КЛТР (одна из причин остаточных напряжений) компонентов.

Влияние дисперсного наполнителя на прочность ТПКМ при растяжении зависит от характера упаковки частиц, их размеров и взаимодействия на границе раздела. Если термопластичная матрица при нагружении сохраняет контакт с поверхностью наполнителя из-за эффекта «стеснения», имеет место упрочнение ТПКМ и снижение ее ϵ^+ . При статическом изгибе $\sigma_{\text{вн}}$ коррелируется с объемным содержанием дисперсного наполнителя. Твердые наполнители повышают σ ТПКМ при условии, что адгезия наполнителя к связующему равна или выше когезионной прочности матрицы.

Термопластичные композиции с наполнителями в виде полых микросфер (микробаллонов) на основе стекла, керамики, отвержденных фенольных смол (сферопластики) — материалы с регулируемыми в широких интервалах значениями плотности, диэлектрических, теплофизических свойств. Так, значения коэффициентов теплопроводности порошков и сфер неорганических наполнителей лежат в интервале $(4,2-33) \cdot 10^{-3}$, органических и углеродных — около $0,4 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К); КЛТР, соответственно, $(1-8) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $(5,4-34) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ для древесной сосновой муки вдоль и поперек целлюлозных фибрилл.

Для повышения электрической прочности, снижения tgφ, ρ_v , ρ_s термопластов используют в качестве наполнителей тальк, слюду, оксид алюминия.

1.6.3. ТПКМ с дискретными волокнами

Гранулированные полуфабрикаты ТПКМ для переработки в изделия литьем под давлением, экструзией, пултрузией получают, используя несколько разновидностей расплавного совмещения компонентов ТПКМ:

1. Раздельная дозированная подача компонентов в материальный цилиндр экструдера, совмещение процессов смешения с расплавлением термопласта (используется для получения композиций с волокнами длиной несколько мм, гранул с порошковыми наполнителями).
2. Предварительное смешение порошка (гранул) термопласта и наполнителя (порошки, короткие дискретные волокна) в смесителях с последующей подачей смеси для расплавления и экструдирования, пултрузии; совмещение волокон и термопластов непосредственно в литьевых машинах в процессе пластикации.
3. Введение пучка непрерывных волокон в расплав полимера с последующим экструдированием композиции (кабельная технология) и гранулированием. В гранулах пучки волокон покрыты оболочкой из термопласта (рис. 1.32, *а*), межволоконный объем должен заполняться расплавом связующего на стадии переработки полуфабриката, волокна неравномерно распределены в объеме связующего.



Рис. 1.32. Структура гранул (полуфабрикатов ТПКМ) при кабельном (*а*) и пултрузионном (*б*) производстве [40, 41]

4. Совмещение непрерывных волокон с расплавом полимера в пултрузере (пултрузионная технология). Соотношение наполнителя и термопласта регулируется числом нитей, проходящих через головку экструдера или пултрузера, скоростью их перемещения, скоростью движения шнека. Для нанесения равнотолщинных слоев расплава на поверхность волокон используют калиброванные устройства. Пултрузионная технология обеспечивает равномерное распределение наполнителя в объеме связующего в гранулах (рис. 1.32, *б*), лучшее смачивание поверхности волокон, формирует межфазный объем оптимального состава, повышает реализацию свойств волокон в ТПКМ.

Полуфабрикаты гранулируются или композиции сразу перерабатываются в изделия литьем под давлением, экструзией, пултрузией (одноступенчатая технология). Гранулированные полуфабрикаты (длина гранул 12–25 мм) используют для изготовления изделий из ТПКМ теми же способами (двухступенчатая технология).

При введении дискретных волокон в термопласты возрастает вязкость расплава композиции, изменяются характеристики текучести, определяющие процессы формования из-

делий. Вязкость композиций увеличивается с повышением содержания и длины волокон. Регулирование текучести ТПКМ осуществляют, варьируя содержание наполнителя. Так, текучесть по Рашигу (*Melt Flow*) по *ASTM D1238* (400 °C; 2,16 кг) расплава ненаполненного ПЭЭК 23–36 г/10 мин, расплава с 30 %масс. дискретных стеклянных волокон 8–17 г/10 мин, с 40 %масс. 2 г/10 мин.

Соответственно КЛТР составляет 43–50, 17–19 и 15 мкм/(м·°C)), α_k по Изоду с надрезом (по *ASTM D4812*) 40–90, 90–110, 54 Дж/м [42].

Степень наполнения термопластов лимитируется интенсивным нарастанием вязкости расплава композиции и даже при содержании дискретных волокон более 30 %масс. переработка ТПКМ требует использования больших температур и давлений. В высоковязком расплаве сложно распределить равномерно по объему частицы наполнителя и сохранить первоначальную длину волокон.

Плохое смачивание поверхности наполнителей расплавами высокомолекулярных полимеров, низкая скорость достижения равновесного состояния полимера в зоне действия адсорбционных сил поверхности наполнителя (в межфазном объеме) затрудняет реализацию механизма перераспределения напряжений в нагружаемых ТПКМ, увеличивает напряженность матрицы на границе контакта с поверхностью наполнителя.

Для переработки композиций используются литьевые машины и экструдеры с определенными конструктивными изменениями, обеспечивающими регулирование давления расплава в интервале 70–140 МПа, зонный нагрев, качественное заполнение литьевых форм с оптимальной конструкцией литниковых и разводящих каналов.

Переработка наполненных термопластов требует более высоких давлений впрыска и температур, чем при формовании изделий из ненаполненных термопластов (повышение давления в среднем на 75%, повышение температуры на 10–20 °C; например, для наполненных стеклянными дискретными волокнами полипропилена и полистирола температуры переработки составляют соответственно 240–260 °C и 240–280 °C, для ненаполненных 175–230 и 200–235 °C [38].

При пластикации термопластичных композиций при экструзии, литье под давлением возникают разрывы волокон в результате их трения между собой, с поверхностью материального цилиндра, шнека, что приводит к уменьшению длины волокон.

Действительная длина волокон, распределение их по длине в композиции определяется условиями переработки. При исходной длине 3–6 мм волокон в гранулах их длина на выходе из литьевой машины, экструдера снижается до 0,65–0,75 мм, до 0,5 мм — в изделии.

Минимальная длина $l_{\text{крит}}$ стеклянных волокон диаметром 12,5 мкм, обеспечивающая их нагружение до разрушения, из соотношения $l_{\text{крит}}/d_B = \sigma^+ / 2\tau_{\text{сд}}$ (если качество контакта волокна с термопластичным связующим обеспечивает $\tau_{\text{сд}} = 210\text{--}560$ МПа) составляет 0,325–0,125 мм. В реальных ТПКМ на основе стеклонеполненного ПП $l_{\text{крит}}$ около 1,3 мм, на основе стеклонеполненного ПА-6 около 0,8 мм, то есть больше, чем длина волокна в изделии, что приводит к низким коэффициентам реализации свойств волокон в ТПКМ.

Для минимальной повреждаемости волокон пластикацию композиции проводят при низких усилиях сдвига, что обеспечивается минимальной скоростью вращения шнека при большом соотношении его длины к диаметру, малым давлением при впрыске композиции в форму, оптимальной площадью поперечного сечения литниковых каналов, гравиметрическим дозированием.

В этом случае при длине волокон в полуфабрикате, полученном пултрузионной технологией, равной 2–8 мм, длина волокон в изделии составляет 1,5–2,0 мм, то есть $l > l_{\text{крит}}$, что обеспечивает более высокие упругопрочностные свойства, трещиностойкость, деформационную теплостойкость, меньшую ползучесть ТПКМ [40, 41].

Свойства ТПКМ определяются как природой компонентов, так и технологией введения волокон в полимер, способом обработки поверхности наполнителей, длительностью контакта наполнителя с расплавом термопласта.

Создание ТПКМ включает выбор наполнителя применительно к заданным требованиям, установление оптимального соотношения наполнителя и термопластичного связующего, длины волокон и их взаимного расположения в матрице, организацию взаимодействия компонентов ТПКМ.

Введение дисперсных наполнителей не только повышает упругопрочностные свойства, но и снижает усадки, коэффициент теплового расширения, изменяет соотношение фаз и морфологию кристаллической фазы в аморфно-кристаллических матрицах ТПКМ (табл. 1.31–1.33).

Термопластичные связующие на основе гибкоцепных полимеров (полиэтилены, полипропилены, полиамиды и др.) используют для изготовления композиций с дисперсными наполнителями для повышения деформационной теплостойкости, модуля упругости (обеспечение формоустойчивости, стабильности размеров изделий), придания специальных свойств (токопроводность, химостойкость и др.) с определенной коррекцией технологических параметров литья под давлением, экструзии по сравнению с параметрами переработки ненаполненных термопластов. При введении дискретных стеклянных волокон (длина 10–20 мм, 50 %масс.) в сравнительно низковязкие расплавы полиамидов прочность полиамидных ТПКМ увеличивается в 3 раза, модуль упругости почти в 8 раз (табл. 1.31–1.33).

Таблица 1.31. Свойства ТПКМ на основе термопластов, наполненных дискретными стеклянными волокнами (СВ, длина волокон до пластикации 6,35 мм) [38]

Типы термопластов и ТПКМ с СВ, %масс	Свойства материалов						
	ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	$\sigma_{\text{вр}}^+$, МПа	$E_{\text{вр}}^+$, ГПа	a_k по Изоду с надрезом, Дж/м	HDT/A, °C
1. ПА-6,							
15	1,22	103	2,0	162	5,2	48	200
30	1,38	165	2,1	220	9,3	140	215
40	1,46	180	2,5	250	10,3	160	220
2. ПА-66							
0	1,14	70	2,8	—	—	55 ¹	66
20	1,31	154	8,3	—	—	144 ¹	240
40	1,41	203	11,2	—	—	138 ¹	240
70 (длина 0,73)	1,5	210	21,7	—	—	83 ¹	240
3. Поликарбонат							
0	1,20	60	2,25	—	—	128 ¹	138
10	1,25	66	3,1	10,3	3,4	107	140
20	1,31	108	6,1	—	—	114 ¹	149
40	1,44	140	11,0	18,6	9,7	70	152
4. Полистирол							
0	1,05	46	2,8	—	—	17 ¹⁾	84
30	1,28	98	8,4	—	—	138 ¹⁾	105
5. Полипропилен							
10	0,98	43	2,5	54	2,4	105	127
40	1,22	103	12	152	6,9	107	154
6. Полибутилентерефталат 30	1,53	128	—	193	8,3	85	150
7. Полифенилсульфид, 40	1,64	152	14,1	255	13,1	80	240

¹ a_k по Изоду, Дж/м².

Таблица 1.32. Сравнительные свойства ТПКМ, наполненных (20 %об.) дискретными стеклянными (СВ), углеродными (УВ) и высокомодульными полиарамидными (Kevlar 49) волокнами [37]

Свойства	Типы ТПКМ							
	ПЭВП				Поликарбонат			
	Ненаполненный	СВ	Kevlar 49	УВ	Ненапол- ненный	СВ	Kevlar 49	УВ
σ^+ , МПа	22,4	42,1	100	58,6	61,5	61,4	150,0	69,0
E^+ , ГПа	1,07	3,4	7,2	6,7	1,93	3,9	7,5	8,6
ϵ^+ , %	13	1,9	2,3	1,0	6,2	2,0	2,5	0,8

Таблица 1.33. Зависимость свойств ТПКМ на основе ПА-66 от содержания дискретных стеклянных волокон (СВ) [37]

Свойства	Содержание СВ (%масс.) в ПА-66						
	0	10	20	30	40	50	60
ρ , г/см ³	1,14	1,21	1,28	1,37	1,46	1,57	1,70
σ^+ , МПа	83	90	131	172	214	221	228
E^+ , %	60	3,5	3,5	3,0	2,5	2,5	1,5
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	103	138	200	234	290	317	345
$E_{\text{вн}}$, ГПа	2,8	4,1	6,2	9,0	11,0	15,2	19,3
σ^- , МПа	34	90	159	186	193	200	260
HDT/A , °C	66	243	246	252	260	260	260
$\alpha \cdot 10^{-5}$, м/(м·°C)	8,1	2,9	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6
ВП за 24 ч	1,6	1,1	0,9	0,9	0,6	0,5	0,4
Усадка, м/м·10 ⁻³	15	6,5	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5

Введение в термопласты дискретных стеклянных волокон (до 30 %масс.) с высоким соотношением длины волокон к их диаметру увеличивает $\sigma_{\text{вн}}$ термопластичных композиционных стеклопластиков более чем в 2 раза, σ^+ — в 3 раза, E^+ — в 3,5 раза и позволяет снизить коэффициент КЛТР. В то же время относительное удлинение при растяжении E^+ при содержании дисперсных волокон на уровне 5 %масс. резко снижается, при содержании 30 %масс. почти в 10 раз. Неоптимальный состав ТПКМ, низкий уровень межфазного взаимодействия приводят к снижению ударной прочности, малому изменению деформационной теплостойкости, росту упругопрочностных свойств до определенной степени наполнения.

Для изделий из ТПКМ, формуемых компрессионным литьем (*injection-compression moulding*), характерна анизотропия свойств. Значения показателей упругопрочностных свойств для стеклонаполненного ПБТ в направлении, параллельном течению расплава, на 30–50% выше по сравнению со значениями этих же показателей в поперечном направлении.

Отношение значений упругопрочностных свойств в продольном направлении к их значениям в поперечном направлении может достигать для $E_{\text{вн}} = 1,1\text{--}1,4$, для $\sigma^+ = 1,15\text{--}1,4$, для $a_k = 0,65\text{--}1,0$. Для композиций из стеклонаполненного полипропилена $E_{\text{вн}} = 3200$ МПа (параллельно течению); 4300 МПа (перпендикулярно течению), a_k соответственно 45 и 60 кДж/м², для композиций из стеклонаполненного ПА-6 соответственно 2700 и 4000 МПа, 31 и 37 кДж/м² [37, 38]. Использование композиций с более длинными волокнами приводит к большей анизотропии свойств.

Термопластичные композиции с 30–50 %масс. волокон длиной 10–15 мм (например, композиции *Celstran* фирмы *Ticona* со стеклянными или углеродными волокнами) при создании условий, обеспечивающих оптимальное взаимодействие компонентов и равномерное распределение неповрежденных волокон в объеме термопластичной матрицы, имеют в 2–3 раза более высокую ударную прочность по сравнению с композициями с короткими (2–3 мм) волокнами.

Для таких ТПКМ характерны высокая стабильность размеров, сопротивление ползучести, более высокие упругопрочностные свойства, что дает возможность изготавливать тонкостенные детали с меньшей массой [43].

Таблица 134. Зависимость деформационной теплостойкости ТПКМ на основе полибутилентерефталата *Celenex* от содержания дискретных стеклянных волокон (*Ticona*) [43]

Критерии теплостойкости	Деформационная теплостойкость ТПКМ на основе ПБТ, °С, при содержании стеклянных волокон, % об.					
	0	10	15	20	30	50
$HDT/A(T_{18}), ^\circ\text{C}$	60	190	195	195	205	215
$HDT/B(T_{46}), ^\circ\text{C}$	160	210	215	220	225	228
$HDT/C(T_{80}), ^\circ\text{C}$	—	60	90	100	150	185
$VST/B/50(T_v), ^\circ\text{C}$	190	205	215	215	220	225

Существенное влияние наполнение термопластов дисперсными волокнами оказывает на деформационную теплостойкость термопластичных композиций из-за создания условий для «стесненной» деформации, определяемой взаимодействием компонентов в ТПКМ. Но ограничение пластической (эластической, вынужденно-эластической) деформации термопластичной матрицы, находящейся под влиянием поверхности наполнителя обычно приводит к снижению ударной вязкости, трещиностойкости ТПКМ. Специфика взаимодействия наполнителей со связующими на основе жесткоцепных полимеров в большей степени на 100–200 °С, чем ТПКМ с матрицами на основе гибкоцепных полимеров, повышает деформационную теплостойкость (HDT/A ПЭЭК с 30 %об. дискретных стеклянных волокон повышается со 160 до 320 °С, рис. 1.33). На основе таких ТПКМ разработаны высокоэффективные материалы специального назначения (табл. 1.37, 1.38).

Таблица 135. Зависимость прочности при изгибе ТПКМ на основе термопластичных матриц различного состава, наполненных дискретными стеклянными волокнами (СВ) [36]

Типы термопластичных матриц в ТПКМ, содер- жание СВ (%масс.)	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа при $T, ^\circ\text{C}$					
	20	90	150	180	200	230
ПА-66, 50	215	110	86	50	15	—
ПБТФ, 40	134	51	28	4	—	—
ПФС <i>Fortron</i> , 40	160	77	56	33	20	8
Полисulfон <i>Udel</i> , 40	120	103	20	10	—	—
Полиэфирсulfон <i>Victrex</i> , 40	160	135	90	40	25	10
Полиимид 2080, 30	100	50	40	30	20	15

НДТ/А, °С

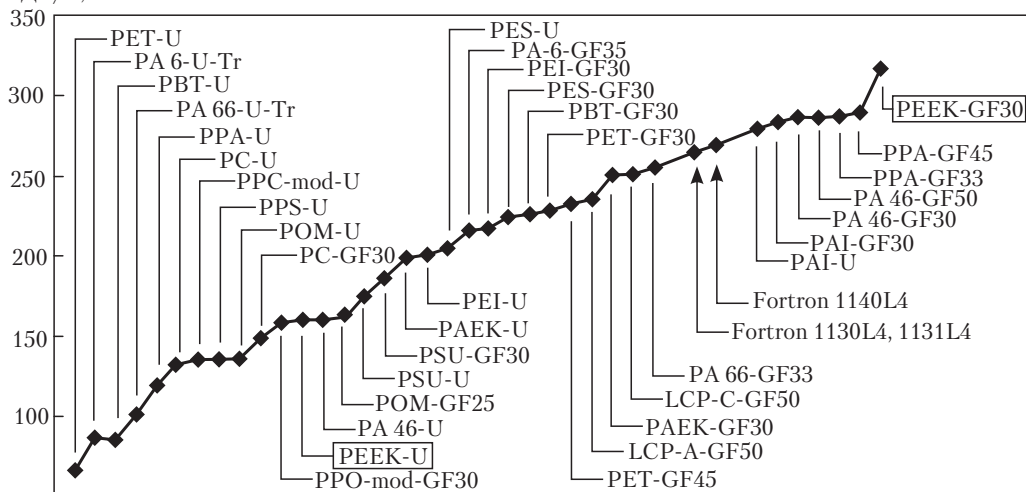


Рис.1.33. Сравнительные показатели деформационной теплостойкости при нагрузке 1,8 МПа (T_{18} , НДТ/А по ISO 75–1.2) стеклонанполненных (GF) и ненаполненных (U) промышленных литевых конструкционных термопластов (цифры в %об. наполнителя) [36]: PET – полиэтилентерефталат; PA – полиамид; PBT – полиэтилентерефталат; PC – поликарбонат; PPO – полифениленоксид; PPS – полифениленсульфид; POM – полиформальдегид; PEI – полиэфиримид; PSU – полисульфон; PEEK – полиэфирэфиркетон; PAI – полиамидомид; PPA – ароматический полиамид; LCP – жидкокристаллический полиэфир

Таблица 1.36. Прочность при изгибе ТПКМ на основе термопластичных матриц различного состава, наполненных дискретными стеклянными волокнами (СВ), в зависимости от продолжительности выдержки на воздухе при 260 °С [36]

Типы термопластичных матриц в ТПКМ, содержание СВ (% масс.)	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа после выдержки при 260 °С в течение, ч						
	0	100	250	500	750	1000	1500
ПА 66, 50	215	120	11	6,5	—	—	—
ПБТФ, 40	134	—	—	—	—	—	—
ПФС Fortron, 40	160	115	110	107	103	100	95
Полисульфон Udel, 40	120	50	—	—	—	—	—
Полиэфирсульфон Victrex, 40	160	110	100	98	95	85	72
Полиимид 2080, 30	100	100	98	92	88	82	77

Таблица 1.37. Электропроводящие композиции с антистатическими свойствами на основе жесткоцепных термопластов [44]

Композиции с 30 %масс. углеродных волокон на основе связующих	σ^+ , МПа	a_k по Изоду, Дж/м		ρ_s , Ом	ρ_v , Ом·см	HDT/A, °C
		с надрезом	без надреза			
Полиэфиримид	240	76	734	10^4	10^4	215
Полисульфон	160	65	350	10^2	10^2	185
Полиэфирсульфон	205	82	650	10^2	10^2	215
Полифениленсульфид	190	60	480	10^2	10^2	265
ПЭЭК	220	65	625	10^2	10^2	320

Таблица 1.38. Электропроводящие композиции для экранирования (поглощения) ВЧ и СВЧ-излучений, используемые в технологии *Stealth* [44]

Типы композиций	σ^+ , МПа	HDT/A, °C	ρ_s , Ом	ρ_v , Ом·см	Затухание ВЧ и СВЧ, дБ ¹
Ароматический полиэфир, 40 %масс. углеродных волокон (УВ)	120	150	10^2	10^2	40
Полифениленсульфид, 40% УВ 40%	120	265	10^2	10^2	40
УВ с покрытием Ni	150	260	1	10	50–60
ПЭЭК, 30% УВ с покрытием Ni	160	260	1	10	50–60
ПЭИ, 40% УВ с покрытием Ni	260	215	10^2	10^2	40

¹ Б, бел — логарифмическая единица отношения двух величин, десятичный логарифм отношения двух одноименных физических величин, в данном случае — характеристика поглощающей способности. Обычно используют 0,1 долю Б — децибел, дБ.

1.6.4. ТПКМ с непрерывными волокнами

Наполнение термопластов дискретными наполнителями (порошки, короткие волокна) хотя и позволяет получить ТПКМ с более высоким уровнем упругопрочностных свойств, со специальными свойствами, но не дает возможности реализовать главную особенность композиций с непрерывными волокнами — создание материалов с требуемой в реальных условиях нагружения анизотропией свойств при высокой степени реализации свойств непрерывных армирующих волокон.

Использование в качестве наполнителей непрерывных волокон и текстильных форм из них для получения ТПКМ со степенью наполнения до 60–70 %об. определило новые подходы как к процессам совмещения компонентов ТПКМ, так и к технологии формирования полуфабрикатов.

Жидкофазные совмещение термопластичных связующих с наполнителями из непрерывных волокон проводят, используя растворы, суспензии, расплавы (пултрузионная технология с последующим формованием изделий) термопластов.

Технологический процесс производства полуфабрикатов ТПКМ с непрерывными волокнами (препрегов) включает в себя операции приготовления связующего, подготовки волокнистого наполнителя (обработки поверхности), жидкофазного совмещения (расплавная

технология) компонентов (пропитка). Скорость пропитки волокнистых наполнителей расплавами термопластов даже с вязкостью ниже 1000 Па·с не превышает 2,5–5,0 см/мин и нередко стремится к нулю при отсутствии внешнего давления.

При производстве препрегов ТПКМ определенные преимущества имеет технология твердофазного совмещения компонентов. Сущность твердофазного совмещения компонентов ТПКМ заключается в приближении к поверхности наполнителя связующего в виде порошка, пленки или волокна, чтобы при последующем переводе матричного термопласта в вязкотекучее состояние при формовании изделий из ТПКМ протяженность течения расплава была минимальной. Наиболее перспективны технологии формирования препрегов с использованием матричных пленок (пленочная технология) и волокон (волоконная технология).

Пленочная и волоконная технологии формирования препрегов ТПКМ использует пленки и волокна из гибко- и жесткоцепных термопластов.

Использование высокопрочных и высокомодульных волокон для получения армированных пластиков с высокими упругопрочностными регулируемыми параметрами предполагает определенный комплекс требований к матрицам с параметрами упругопрочностных свойств, отвечающих условиям сплошности (монолитности) ПКМ. Для таких ПКМ необходимы матрицы и наполнители с определенным соотношением упругопрочностных свойств. Так, для ВПКМ с волокнами, имеющими $\sigma^+ \geq 4 \text{ ГПа}$, $E^+ \geq 100 \text{ ГПа}$, $\epsilon^+ \leq 3,5\%$ необходимы матрицы с $\sigma^+ \geq 250 \text{ МПа}$, E^+ около 6000 МПа, $\epsilon^+ \geq 5\%$. Свойства матриц из жесткоцепных термопластов (табл. 1.5), в частности ПЭЭК, наиболее близки к требуемым показателям упругопрочностных свойств матричного материала. Реологические свойства расплавов термопластов должны обеспечивать при пропитке контакт между связующим и волокнами, который необходимо сохранить после стеклования, кристаллизации матричного полимера, хотя при вязкости расплавов на уровне 10^2 – 10^3 Па·с (вязкость расплава ПЭЭК при 380 °С 500 Па·с) сложно осуществить межфиламентную пропитку. Пленочные и волоконные полуфабрикаты используют для формования изделий из термопластичных стекло-, угле-, организоволокнистых (гибридных) пластиков различными технологическими способами.

1.6.4.1. ТПКМ, формируемые из пленочных препрегов

Изделия из ТПКМ получают переработкой полуфабрикатов, сформированных чередованием пленочных слоев из термопластов и слоев из волокон в виде нетканых матов, войлоков, лент, тканей различной текстуры. Для заполнения расплавом термопластичного связующего межволоконных и межслоевых объемов полуфабриката используют расплавы из достаточно толстых пленок, но с таким расчетом, чтобы обеспечить требуемую степень наполнения. Из-за высокой вязкости расплава межфиламентная пропитка, обеспечивающая монолитность материала и перераспределение напряжений в нем при нагружении, возможна только при длительном воздействии давления уплотнения, при превышении уровня которого возможно разрушение армирующих волокон, что сказывается на уровне упругопрочностных свойств ТПКМ.

При использовании матричных пленок пути течения расплавов при последующей пропитке волокнистых наполнителей ограничены, расплав начинает свой путь с поверхности ленты, ткани. Увеличение толщины пленок уменьшает объем наполнителя в ТПКМ и повышает жесткость препрега, затрудняя его выкладку по поверхности сложной конфигурации.

Из препрегов вручную или механизированными способами (выкладкой, намоткой) собирают (формируют) заготовки (пакеты) с заданной схемой ориентации волокнистого наполнителя, имеющие форму, близкую к изделию, которые затем формируют в изделие различными технологическими способами.

Пленки из полиамидов ПА-6, -66, -12, полиолефинов, ПВХ, термопластов с вязкостью расплава около 150 Па·с используют в пленочной технологии изготовления препрегов для переработки их в изделия с максимальным сохранением свойств волокон при формовании (табл. 1.39) и их ориентации в объеме термопластичной матрицы (табл. 1.40).

Таблица 1.39. Упругопрочностные свойства однонаправленных термопластичных углеволокнитов (прессование: 250 °С, 1,2 МПа, 10 мин) препрегов из чередующихся слоев пленок из полиамида ПА-6 и углеродных лент) [37]

Свойства	Типы углеволокнитов			
	поликапрамидные с углеродородными лентами ЭЛУР - 0,1 П	ЛУ - 0,2 П	Кулон	Эпоксидный КМУ-Зл. (для сравнения)
Содержание наполнителя, %об.	60	61	59	55
σ_{\parallel}^+ , МПа	685	590	590	650
σ_{\parallel}^- , МПа	340	210		400
$\sigma_{\text{вн.}\parallel}$, МПа	1320	1070	860	1000
$\tau_{\text{сд.}}$, МПа	31	28		29
σ_{\perp}^+ , МПа	38	44	49	14
σ_{\perp}^- , МПа	130	133		
E_{\parallel}^+ , ГПа	129	135	151	120
$E_{\text{вн.}\parallel}$, ГПа	100	98	90	100

Таблица 1.40. Упругопрочностные свойства термопластичных углепластиков различной структуры (прессование препрегов из чередующихся слоев пленок ПК-4 и углеродных лент) [37]

Тип углеродной ленты, 60%об.	Структура волокнитов	E^+ , ГПа	σ^+ , МПа
ЛУ-0,2 П	[0]	135	588
	[90]	5,8	44
	[±45]	39,2	100
	[0,90,±45]	52	159
	[0,±60]	61	143
	[0]	151	587
Кулон	[90]	9,8	49
	[±45]	45	153
	[0,90,±45]	82	209
	[0,±60]	61	188

Разработка технологий получения пленок (табл.1.41) из жесткоцепных полиариленов позволила создать большой ассортимент термоустойчивых ТПКМ, свойства которых позволяют считать их серьезными конкурентами конструкционных термореактивных ПКМ.

Таблица 1.41. Свойства экструзионных пленок¹ из термоустойчивых жесткоцепных полиариленов [45]

Свойства	Типы полиариленов		
	Полифенилен сульфид	Жидкокристаллический	Полиэфирэфиркетон
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	60/50 ²	260 (до 310)/25 ²	80/75 ²⁾
E^+ , ГПа	3,5/3 ²	13–18/1,75 ²	3,5/3 ²
a_k по Изоду, Дж/м	16	530/53 ²	83
ϵ^+ , %	21	2/—	110
$T_{\text{пл}}$, °С	280	280	340
ВП (23 °С, 50% H ₂ O, 24 ч)	0,02	0,03	Менее 0,1

¹ Пленки толщиной 50 мкм, из жидкокристаллических полиэфиров типа *Vectra* – 150 мкм.

² Числитель — вдоль направления экструзии, знаменатель — поперек.

Свойства ТПКМ на основе пленочных препрегов (толщина пленок 50–800 мкм, ширина до 420 мм) приведены в табл. 1.42.

ТПКМ со связующими на основе жесткоцепных термопластов используют в ряде конструкций авиакосмической техники. Датская фирма *Foker Special Products* разработала технологию изготовления агрегатов несущей части крыла (между фюзеляжем и двигателем) для *Airbus A340-500* и *A600* на основе ПФС *Fortron*. Для конструкций *A380* (ПКМ в конструкции 40 %масс.) используют ТКМ на основе стеклянных (*GFC*) и углеродных (*CFC*) волокон и пленочного связующего из *Fortron 0214C1*. Изделия для *A380* из ТКМ *Cetex* (элероны, киль, элементы крыла длиной до 15 м, передняя кромка крыла) из пленочных препрегов на основе *Fortron* прессуют при 300 °С на заводах *Fokker Industries* и используют при сборе аэробусов на предприятиях *Aerospatical Airbus Industrie*.

Несмотря на сложности переработки ПЭЭК (прессование при 380–400 °С благодаря высоким упругопрочностным свойствам, теплостойкости (250 °С) и трещиностойкости (G_{ic} не менее 1000 Дж/м²) он нашел применение в ряде сложнагруженных конструкций. Из углепластиков на основе высокомодульных углеродных нитей *AS-4* (фирма *Hercules*, США, $\rho = 1,77\text{--}1,85$ г/см³, $\sigma^+ = 3,6$ ГПа, $E^+ = 240$ ГПа, $\epsilon^+ = 1,53\%$), *IM7X* (*Hercules*, США, $\rho = 1,77\text{--}1,85$ г/см³, $\sigma^+ = 5,6$ ГПа; $E^+ = 308$ ГПа, $\epsilon^+ = 1,6\%$) и пленок ПЭЭК прессованием изготавливают оболочки и силовой набор стабилизатора вертолета *AH-64 Apache* (аналог К-50 «Черная акула», К-52 «Аллигатор»).

Манипулятор грузового отсека *Canadien Arm* изготовлен из эпоксидного (связующее 5208 типа ЭХД) углеволокнита (волокна *GY70*, *Celion* из ПАН фирмы *Celanese Corp.*, США, $\rho = 1,96$ г/см³; $\sigma^+ = 1,76\text{--}1,9$ ГПа, $E^+ =$ до 540 ГПа, $\epsilon^+ = 0,38\%$, однонаправленная лента из 384 филаментов диаметром 8 мкм). Он не способен перемещаться на поверхности ВКС. В апреле 2001 г. на МКС смонтирован *Canadian Arm-2* длиной 17,6 м и массой 1640 кг. Семь управля-

емых сервомоторами сочленений обеспечивают гибкость манипулятору и придают способность перемещаться по поверхности МКС. Штанги манипулятора изготовлены из термопластичного ВПКМ (углеволокнит с матрицей ПЭЭК, G_{lc} более 1000 Дж/м² в 4 раза выше, чем G_{lc} эпоксидного углепластика, сохранение свойств после поглощенной дозы в 10000 Мрад, малое испарение веществ, загрязняющих оптические элементы МКС, высокая жесткость, необходимая конструкциям в космосе благодаря высокому $E^+ = 200$ ГПа).

Термопластичные органо- и стеклопластики эффективно заменяют полимерные слои в многослойных металлополимерных материалах типа Алор, Сиал (за рубежом *Arall*, *Grale*), благодаря большей деформативности при изготовлении изделий из них штамповкой.

Таблица 1.42. Упругопрочностные свойства ТПКМ, полученных прессованием пленочных препрегов [36]

Состав препрега		Упругопрочностные свойства				
Тип термопласта	Тип наполнителя, %об.	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	$\sigma_{\text{шт}}^+$, МПа	$E_{\text{шт}}^+$, ГПа	ρ , г/см ³
Поликарбонат ПК-4	Элур-0,1, 60	685	100	1320	100	1,4
	ЛУ-0,2П, 61	588	135	1670	98	1,42
	Кулон, 59	587	151	1070	100	1,51
Полисульфон Р-1700	Элур-0,08П	1000	130			1,33
	AS-4	1320	112			1,53
ПЭЭК ¹	AS-4;62 ³	2100	140	2000	125	1,5
	Ткань ² ; 62,5	600	65	530	60	1,6
	IM7X ⁴	2000	200			1,6
	APC-1 ;52	1840	122	1670	115	1,6
	APC-2 ;56	2130	134	1880	120	1,65
Полиэфиримид <i>SCT4610 Ultem</i>	CB7781	520	32	710	30	2,1
	5HS ⁵	720	83	990	70	1,55
	AS-4;55	900	85	1400	105	1,6
Полиимид <i>LARC-TPI</i>	Ткань ²	575	70	83	62	1,6
Полифениленсульфид <i>Fortron</i>	AS-4, IM7, <i>Celion</i>	700–1300 ⁶	75–130 ⁶			1,5–1,6
	S-2	750 ⁷	25 ⁷			2,1
Эпоксидное связующее 3501-06 (для сравнения)		AS-4; 60 ⁸		1800	123	1,6

¹ Пленки толщиной 100 мкм, $\sigma^+ = 150$ МПа, $\varepsilon^+ = 8\%$. ² Углеродная ткань 8H – *Torayca-6341*. ³ $\tau_{\text{сд}} = 105$ МПа. ⁴ Использованы в конструкциях вертолета *Apache*, манипулятора МКС *Canadian Arm-2*. ⁵ $\tau_{\text{сд}} = 94$ МПа. ⁶ Углеволокниты *Cetex CFC* ($\sigma^+/\rho = 0,5–1,0$ ГПа/(г/см³), $E^+/\rho = 50–100$ ГПа/(г/см³), соответственно титан, алюминий, сталь 0,21; 0,17; 0,15 и 24, 27, 27). ⁷ Стекловолокниты *Cetex GFC* использованы в конструкциях *Airbus 340-500/600,380*. ⁸ $\tau_{\text{сд}} = 120$ МПа.

1.6.4.2. ТПКМ, формируемые из волоконных препрегов

В производстве изделий из ТПКМ в качестве полуфабрикатов используют не только полуфабрикаты из чередующихся слоев пленок из термопластичных полимеров и слоев упрочняющих волокнистых наполнителей, но и препреги, сформированные из волокон, часть которых в материале выполняют роль усиливающих, армирующих наполнителей, и волокон, которые после расплавления выполняют роль связующего, после стеклования, кристаллизации волокнообразующего термопласта — роль матрицы. Технологический процесс производства волоконных препрегов (волоконная технология), совмещение армирующих и матричных волокон проводят ткачеством, плетением, совместной протяжкой через формующие устройства, намоткой, укладкой на оправку на специализированных химических и ткацких производствах. Использование препрегов из армирующих и плавких матричных волокон обеспечивает наибольшее сокращение пути течения расплава матрицы (до 80%) с вязкостью не более 10^3 Па·с (оптимально 300–350 Па·с) при пропитке волокнистой структуры с 30–70 %об. упрочняющих волокон [6, 46, 47].

В качестве упрочняющих волокон в волокнистых препрегах (нитях, жгутах, лентах, тканях) используют волокна, традиционно используемые в производстве термореактивных ПКМ и изделий из них (стеклянные, углеродные, полимерные).

В качестве матричных волокон в ТПКМ целесообразно использовать волокна на основе линейных полимеров, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к матрицам полимерных композиционных материалов. Они должны иметь:

- высокие упругопрочностные свойства, согласованные с упругопрочностными свойствами армирующих волокон;
- физико-химическую (смачивание наполнителя связующим связано с условием, при котором соблюдается соотношение поверхностных энергий наполнителя и матрицы, $\gamma_F > \sigma_{\text{пов}}$) и деформационную совместимость компонентов (обеспечение условий монолитности, трещиностойкости, использование матриц и наполнителей с конкретно задаваемыми соотношениями упругопрочностных свойств);
- в молекулах волокнообразующего полимера функциональные группы, определяющие взаимодействие на границе термопластичная матрица–наполнитель;
- вязкость расплавов не более 500 Па·с, что необходимо для пропитки армирующих волокнистых текстильных форм наполнителя, вплоть до межфиламентной;
- достаточно широкий интервал между температурой формования изделий и температурой начала термодеструкции волокнообразующего полимера;
- стабильную вязкость расплава на требуемом уровне в течение времени, необходимого для пропитки и формования изделий из волокнистого полуфабриката;
- высокую деформационную теплостойкость;
- специальные свойства (химостойкость, огнестойкость, радиационная стойкость, минимальное водопоглощение и т. д.)

Качество пропитки наполнителей определяется вязкостными характеристиками связующих на стадии совмещения (пропитки) компонентов ПКМ. Вязкостные (реологические) свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров формирования и на организацию технологического процесса изготовления изделий.

Повышенный уровень вязкости расплава связующего затрудняет процесс уплотнения, монолитизации ПКМ. Если с точки зрения процесса уплотнения для термопластичных связующих вязкости расплавов 10^2 – 10^4 Па·с близка к оптимальной, то для жесткоцепных полимеров – полиариленов и особенно полигетероариленов с вязкостью расплава при 300–350 °С 10^4 – 10^5 Па·с для пропитки, уплотнения и формования необходимо применять внешнее давление.

Среди термопластов конструкционного назначения наиболее полно удовлетворяют этим требованиям полиарилены – полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полифениленсульфиды, термотропные жидкокристаллические ароматические полиэфир, полиамидимиды, полиэфиримиды.

В препрегах в виде нитей, лент, тканей усиливающие и матричные (из полифениленсульфида, полиэфирэфиркетона, жидкокристаллических термотропных ароматических полиэфиров, полисульфонов) волокна максимально приближены друг к другу. При соблюдении определенных условий при использовании таких препрегов возможна качественная пропитка расплавами матричных волокон структур из армирующих волокон, близкая к межфиламентной.

Формование образцов прессованием волокнистых полуфабрикатов, использующих в качестве матричных волокна из гибкоцепных (поликапрамидных) термопластов, показало необходимость тщательного подбора их компонентов [46].

Волоконные полуфабрикаты использованы для получения термопластичных органо-пластиков (матричные волокна из ПЭ, ПП, ПВДФ, упрочняющие волокна – Фенилон, СВМ, Терлон, Армос), стеклопластиков (упрочняющие Al-B-Si и Mg-Al-Si-волокна, НПС-10/200, ВМС-6, ВМПС-6, БСП-1 и др., матричные волокна – ПКА, ПФА, ПЭТ), углепластиков (упрочняющие углеродные наполнители К-2, УКН, Кулон, матричные волокна из гибкоцепных полимеров – ПКА, ПФА, ПЭТ, ПБТ и из жесткоцепных полимеров – ПСН, ПФО, ПФС, ПЭЭК, ПЭИ, ЖКП). Жесткоцепные матрицы обеспечивают высокую степень реализации свойств высокопрочных и высококомодульных волокон.

Исследованы свойства (табл. 1.43) прессованных органоволоконитов ПАП, использующие в качестве полуфабрикатов ткани с матричными поликапрамидными ПКА волокнами: ТОПАФ (ткань ориентированная полиамидная с фенилоновыми волокнами, основа – ПКА, уток – фенилон, ПКА), ТОПАСВМ (основа – ПКА, уток – СВМ, ПКА), ТОПАС (основа ВМПС, БСП или БС и ПКА, уток – ПКА), ТОПАС-ВМ (основа – ВМ и ВМС, уток ПКА)

Таблица 1.43. Свойства термопластичных поликапрамидных органоволоконитов ПАП [46]

Тип тканного полуфабриката	Тип ПАП	Свойства ПАП	
		σ_{\parallel}^+ , МПа	E_{\parallel}^+ , МПа
ТОПАФ	ПАП-Ф	125–300	5400–8500
ТОПАСВМ	ПАП-СВМ	790–300	45 000
ТОПАСВМ	ПАП-С	305	12 250

Для изготовления изделий различного назначения разработана технология изготовления полуфабрикатов с матричными нитями из ПКА, фторин-2М, ПЭТ: петельные (игло-пробивные) ткани объемной текстуры из нитей ПКА, УКН, Фторин-2М, СВМ (в основе) и ПКА, Фторин-2М (в утке); нетканые холсты из матричных волокон ПКА, ПП и волокон СВМ; шнуры ШТКСК, ШТКТК с матричными волокнами ПКА и волокнами СВМ (для заклепок).

Наибольший эффект имеет место при использовании препрегов с матричными волокнами на основе жесткоцепных полимеров (см. далее разделы 2.2, 3.2.2, 4.6.3, 7.1).

Матричные волокна из ПЭЭК после расплавления и охлаждения расплава могут обеспечить матрицам σ^+ до 1,5 ГПа, $E^+ = 3,8$ ГПа, $\epsilon^+ = 23\%$, $G_{ic} = 1500$ Дж/м², волокна из ПЭИ *Utem* соответственно 1,05; 3–3,3; 60; 2000. Столь же высокие свойства матриц, сформированных из расплавов волокон ПЭС *Fortron* (для сравнения: σ^+ эпоксидных матриц 20 °С 75–150 МПа, $E^+ = 3,2$ ГПа, $\epsilon = 4,8\%$, при 180 °С соответственно 60–80; 2–2,3; 3,3).

Матричные волокна из ЖКП *Vectran* позволяют, используя расплавы с вязкостью 10–100 Па·с при 300–350 °С, обеспечить качественную пропитку волокнистых наполнителей и сформировать после кристаллизации ЖКП термопластичную матрицу с σ^+ до 1,25 ГПа, $E^+ = 8–15$ ГПа (показатели для объемных ЖК-термопластов *Vectra A 950, B 950*)

Вязкость расплавов ЖК ароматических полиэфиров аномально низка, что вызвано вторичными и третичными структурами полимеров в ЖК-состоянии (с увеличением до определенного предела содержания мезогенных блоков вязкость расплавов ЖК снижается более чем на два десятичных порядка).

За рубежом в качестве препрегов, сформированных из матричных и упрочняющих волокон (волоконная технология изготовления полуфабрикатов ТПКМ), в производстве изделий из ТПКМ используют [36, 48–53]:

- пряжу, жгуты из армирующих и матричных дискретных волокон, длина которых значительно превышает $l_{\text{крит}}$ для армирующих волокон (*Long Discontinuous Fiber, LDF System* технология);
- пряжу, ленты, ткани объемной текстуры, сформированные из длинных ($l \gg l_{\text{крит}}$) дискретных стеклянных, кварцевых, кевларовых, углеродных, SiC и ПЭЭК-волокон армирующих и матричных волокон из ЖКП, ПФС, ПЭИ, ПП, ПА (структуры *Filmix*, технология *Heltra*);
- однонаправленные гибридные ленты из углеродных армирующих и матричных ПЭЭК-волокон (препреги *SUPrem*).

Технологии изготовления текстильных форм (нитей, жгутов, лент) из нитей с различными значениями относительных удлинений достаточно сложна, а использование препрегов, в состав которых входят непрерывные волокна с ϵ^+ менее 1% затрудняет формование изделий сложной формы штамповкой. Использование в полуфабрикатах длинных, но непрерывных волокон, повышает их деформативность, не приводит к заметному снижению упругопрочностных свойств ТПКМ.

По технологии *LDF* изготавливают жгуты из длинных углеродных волокон *AS-4, Celion* и матричных ПЭЭК, ПФС-волокон. Фирма *Du Pont* по технологии *LDF* изготавливает ленты (8-ремизный сатин) из 275 филаментов волокон *Keclar* и матричных волокон из ПЭЭКК (полиэфирэфиркетонкетон, T_c 150 °С, $T_{пл}$ 365 °С) и ПЭКК (полиэфиркетонкетона, T_c 165 °С, $T_{пл}$ 390 °С) для штамповки изделий при 310–325 °С.

Фирма *Courtaulds Advanced Materials* разработала технологический процесс *Heltra* изготовления пряжи *Filmix*, состоящий из волокон ПЭЭК (из *Victrex PEEK 150G*) и углеродных волокон *Hysol Grafil XAS* (55 %об.). Технология *Heltra* включает получение из непрерывных нитей волокон длиной 10–20 см, каждое из которых вытягивают и совместно прядут. При этом обеспечивается относительное удлинение обоих типов, оптимальное для ткачества, вязания, плетения и последующего формования изделий штамповкой. Снижение σ^+ и E^+ углеродных волокон в пряже *Heltra 2/20 XAS* по сравнению с исходными *Standart XAS12K* составляет 16% (с 4,24 до 2,95 ГПа) и 3% (с 229 ГПа до 221 ГПа) соответственно.

Препреги *Filmix* из матричных ПЭЭК-волокон и углеродных волокон используют в виде пряжи *Grafitex* (80 текс, в 2 сложения), лент *U.D.Filmix Apollo 53–750* (52 %об. углеродных нитей из 12 000 филаментов), тканей (70–400 г/см²) с однонаправленным и перекрестным расположением углеродных волокон. Препреги в виде жгутов, лент, тканей на основе ПЭЭК 150G и углеродных волокон *AS-4-3K* фирма *Victrex* использует в производстве изделий из ТПКМ *APC-2*.

Препреги *SUPrem* — однонаправленные ленты из углеродных волокон *Celion G-30-500* (61 %об., ровница из 8000 филаментов диаметром 7 мкм) и матричных ПЭЭК- или ПФС-волокон.

Фирма *Ten Cate Glas BV* (Нидерланды) производит ткани *CFRPEI* структуры $[\pm 45]$ на основе углеродных волокон и волокон *Kevlar* и матричных волокон из полиэфиримида *Ultem 1000* (использованы в конструкциях горизонтального стабилизатора вертолета *Westland 30-300* (рис. 9.49).

Для конструкций из термопластичных ВПКМ морского назначения используют полуфабрикаты в виде «гибридной» ткани *Knytex*, изготовленной переплетением углеродных волокон и волокон полиэтилентерефталата (PET фирмы *Allied's Concepts*).

Комплексные непрерывные нити *Comfil-G* фирмы *Johns Manville* из армирующих и матричных полимерных (используются ПЭ и другие волоконообразующие полимеры) волокон используют в производстве изделий различного назначения (контейнеры, спортивные изделия, электроприборы, автомобилестроение).

Препреги, сформированные из армирующих и матричных волокон перерабатывают в изделия из ТПКМ прессованием, термоформованием, штамповкой, формованием с использованием диафрагмы, термокомпрессионным формованием эластичным пуансоном.

Сравнительные свойства ТПКМ, изготовленных прессованием препрегов, сформированных из различных типов армирующих и матричных волокон, приведены в табл. 1.44. Одним из направлений совершенствования технологии изготовления изделий из ТПКМ является разработка и использование препрегов на основе биволокон (лент и тканей из них), внешняя оболочка которых выполняет роль связующего (матрицы), расплав которой обеспечивает монолитизацию материала, а упрочняющая сердцевина — требуемый уровень эксплуатационных свойств.

Таблица 1.44. Сравнительные свойства ТПКМ на основе полиариленов в зависимости от типа использованных для прессования препрегов [36]

Тип и состав препрегов на основе полиариленов	Упругопрочностные свойства ТПКМ						
	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	σ , МПа	E^- , ГПа	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	$E_{\text{вн}}$, ГПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа
Препрег <i>LDF-System</i> однонаправленный (ПЭЭК-волокна, волокна <i>Celion</i> , 58 %об.) ¹	1610	124	1260	110	1655	124	146
Препрег <i>LDF-System</i> однонаправленный (волокна ПЭЭК 150G, ТПКМ <i>APC-2</i>) ¹	1675	30	1390	120	1930	128	142
Препрег <i>SUPrem</i> однонаправленный (ПЭЭК-волокна и волокна <i>Celion G30-500</i> , 61 %об.) ³	1840	145	1080	131	2200	131	90
	1520 ²				1550 ²	124 ²	69 ²
Препрег тканый из ПЭЭК-волокон и волокон <i>Celion G-30-500</i> , 61 %об.	780	63	580	60	930	65	89
		68 ²	—	—	780 ²	67 ²	—
Препрег <i>LDF System</i> (волокна из ПЭЭК, лента, сатин из волокон <i>Kevlar</i> , 60 %об.)	580	36,5	—	—	360–450 ⁶ 180–235 ⁶	31–32,5 ⁶ 24–25,5 ⁶	18,6–25 ⁶ 12,5–14,5 ⁶
Препрег <i>SUPrem</i> однонаправленный (волокна из ПФС и волокна <i>Celion G30-500</i> , 61 %об.) ⁷	1840	145	630	131	1770	131	62
	1820 ²	117 ²	—	—	1550 ²	130 ²	80 ²
Эпоксидный препрег однонаправленный (углеродные волокна <i>Celion G-30-500</i> , 62 %об., связующее тертрафункциональное 5208) ⁸ . Для сравнения	1590	131	1300	—	1750	120	75
Эпоксидный препрег (текстолит) (углеродная ткань, 61%об., связующее 5208) ⁸ . Для сравнения	630	68	550	60	780	67	59

¹ $\mu = 0,35$; $G_{\text{сд}}$ 5,5 ГПа, $G_{\text{лс}}$ 1,4 кДж/м²; прессование: 370 °С, 2 МПа, 60 мин.

² Пропитка водной суспензией порошков ПЭЭК, ПФС или пленочная технология.

³ Прессование: 400 °С, 20 МПа, 60 мин.

⁴ $G_{\text{лс}}$ 1 кДж/м²; прессование: 310–325 °С, 2 МПа, 60 мин.

⁵ Для ТПКМ структуры $[\pm 45/0/90]_{\text{ss}}$.

⁶ Числитель — при 20 °С, знаменатель — при 180 °С.

⁷ Прессование: 345 °С, 20 МПа, 60 мин.

⁸ Прессование: 180 °С, 2 МПа, 30 мин.

Литература

- Буланов Н.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из КМ. — М.: МГТУ, 1998. — 516 с.
- Бабаевский П.П., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. — М.: Химия, 1991. — 350 с.
- Михайлин Ю.А. и др. Требования к матрицам конструкционных ПКМ. — Уфа: УГАТУ, 1996. — 70 с.

4. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. — М.: Наука, 1999. — 540 с.
5. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — 304 с.
6. Армированные пластики. / Под ред. Г.С. Головкина и И.С. Семенова. — М.: МАИ, 1997. — 250 с.
7. Васильев В.В. Механика конструкций из КМ. — М.: Машиностроение, 1998. — 272 с.
8. Слюсаренко В.В. и др. // Пластические массы. — 2005. — № 2. — С. 53, 54.
9. Румянцев А.Ф. и др. Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ, Вып. 2002 г.; под ред. Е.Н. Каблова. — С. 42–53.
10. *Jons T.S. SAMPE Journal*, 1983. — V. 19, № 2. P. 10–25.
11. Гуляев Г.М. Конструирование высокомолекулярных полимерных композитов. — М.: Машиностроение, 1977. — 290 с.
12. Справочник по КМ. В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина; пер. с англ. под ред. В.Э. Геллера. — М.: Машиностроение, 1988. — Кн. 1. 448 с.; кн. 2 — 584 с.
13. Алексашин В.М. и др. Авиационная промышленность. — 1997. — № 6. — С. 25–30.
14. Заболотский А.А., Варшавский В.Я. Полиармированные (гибридные) КМ. Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ, 1984. — Т. 2. — 104 с.
15. Зеленский Э.С. и др. Армированные пластики — современные конструкционные материалы, 2001. — № 2. — 45 с.
16. Виноградов В.М. и др. Технология производства препрегов для ПКМ. — Уфа: УГАТУ, 1995. — 92 с.
17. Степанов А.А. Обработка резанием высокопрочных КМ. — Л.: Машиностроение, 1987. — 92 с.
18. Комаров Г.В. Соединение деталей из полимерных материалов. — СПб.: Профессия, 2006. — С. 73–112.
19. *Gorham D.A., J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1976. — V. 9. — № 10. — p.1529–1541.
20. *American Metal Market*, 1983. — V. 91. — № 60. — P. 10.
21. Штучный Б.П. Пластические массы. — 1978. — № 8. — с. 66–68.
22. *Dennis P., Ind. Diamond Rev.*, 1991. — V. 51. — № 547. — p. 288–291.
23. Boys A.A. и др., 34 Int. SAMPE Symposium, 1989. — V.34. — p. 1805–1808.
24. НТС ВИАМ «Авиационные материалы и технологии». Под ред. Е.Н. Каблова. — 2002. — 125 с.
25. Бологов Д.В. и др. // Механика КМ и конструкций. — 1999. — № 4. — С. 125–130.
26. Проспект фирмы *Victrex* на выставке «Интерпластика 2005».
27. Румянцев А.Ф. и др. Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ. Вып. 2002 г. — С. 41–53.
28. Полилов А.М. и др. В сб.: Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы, 1986. Вып. 1. — с. 5–13.
29. Шебунин Н.В. Механика композитных материалов. — 1988. — № 5. — С. 827–833.
30. Нефедов С.В. Механика композитных материалов. — 1988. — № 5. — С. 827–833.
31. Милейко С.Т. Работнов Ю.Н., Успехи механики. — 1980, т. 3, № 1. — С. 3–55.
32. Румянцев А.Ф. и др. / Авиационная промышленность, 1987. — № 7. — С. 5–15.
33. Образцов И.Ф. и др. Оптимальное армирование оболочек вращения из КМ. — М.: Машиностроение, 1977. — 144 с.

34. Образцов И.Ф. и др. Строительная механика летательных аппаратов. — М.: Машиностроение, 1986. — 536 с.
35. Васильев В.В. В кн.: Теоретические основы авиа- и ракетостроения. — М.: Дрофа, 2005. — С. 625–669.
36. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
37. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1975. — 240 с.
38. *Thermoplastic composite materials*. Ed. L.A.Carisson, Elsevier Scientific Publ.Co, 1990, 360 p.
39. Наполнители для ПКМ. Справочное пособие / Пер с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1981 — 736 с.
40. Neitzel M., Mitschang P., *Handbuch Verbundwerkstoffe*, C. Haser Verlag, Munchen, 2004, 440 S.
41. Ehrenstein G.W. *Faserverbund-Kunststoffe*, C.Hanser Verlag, Munchen, 2006, 328 S.
42. Михайлин Ю.А. Специализированный журнал «Полимерные материалы». — 2007. — № 5, 6–15.
43. Проспекты фирмы Ticona Celstran «Compel.Langfaserverkstrarke Thermoplaste», август, 2000, 54 S.
44. Bledzki A., Stankovska D. *Kunststoffe*, 1984. — V. 74. — № 2. — S. 89–96.
45. Seide C., *Kunststoffe*, 2005. — N 10. — S. 197–201.
46. Головкин Г.С. и др. Волоконная технология переработки термопластичных КМ. — М.: МАИ, 1993. — 232 с.
47. Головкин Г.С., Дмитриенко В.П. Научные основы производства изделий из термопластичных КМ. — М.: РУСАКИ, 2005. — 472 с.
48. Ives P.I. at al., 33 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 33, p. 858–869.
49. Coldicott R.I. at al., 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 34, p. 2206–2216.
50. Karger J.L., Vodermayr A.M., *Kunststoffe*, 1999, v. 89, № 11, p. 132–136.
51. Bruce J.A. at al., 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1989, v. 34, p. 1952–1963.
52. Spamer G.T. at al., 33 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 33, p. 284–295.
53. Khan S. at al., 35 *Int. SAMPE Symposium*, 1990, v. 35, p. 1579–1592.
54. Ziegmann., *Kunststoffe*, 2007, № 4, s. 106–115.
55. Перепечко И.Н. Акустические методы исследования полимеров. — М.: Химия, 1973. — 296 с.
56. Физика композиционных материалов. В 2 томах. — М.: Мир, 2005. — Т. 2. — 334 с.
57. Рогинский С.Л. Высокопрочные стеклопластики. — М.: Химия, 1979. — 280 с.
58. Biron M. *Termosets and Composites*, Les Ales, France, 2003, 272 p.
59. Campbell F.E., *Manufacturing Process for Advance Composites*, The Boeing Company, USA, 2004, 482 p.
60. Brinkmann S. at al., *International Plastics Handbook*, Hanser, 2006, 920 s.
61. Основы проектирования и изготовления конструкций ЛА из КМ. — М.: МАИ, 1985. — 218 с.
62. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. — М.: Техносфера, 2004. — 407 с.
63. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
64. Бухаров С.В., Михайлин Ю.А. В кн. Основы авиа- и ракетостроения. — М.: Инфра-М, 2008. — С. 123–162.

2. Связующие для ВПКМ

В производстве ПКМ, ВПКМ используют связующие на основе смесей олигомеров (смола) из низкомолекулярных (молекулярная масса 400–2000 г/моль) линейных (в том числе, разветвленных) полимеров с внутримолекулярными или в концевых звеньях химически активными группами (неотвержденные реактопласты) и на основе высокомолекулярных (молекулярная масса 5000–30000 г/моль) линейных и разветвленных аморфных и частично кристаллических полимеров (термопласты) с компонентами, оптимизирующими технологические (растворимость, вязкость, для реактопластов — компоненты, регулирующие параметры процесса отверждения: отвердители, катализаторы, ускорители, замедлители и другие, обеспечивающие требуемую продолжительность сохранения способности полуфабрикатов к переработке в изделия, их «жизнеспособность») и эксплуатационные свойства (антипирены, термо- и светостабилизаторы, антирады и др.).

Строение полимера, используемого в качестве связующего при изготовлении композиции, формировании полуфабриката (прессовочной или литьевой композиции, премикса, препрега), в качестве матрицы в сформированном в результате отверждения реактопласта или стеклования (кристаллизации) термопласта, предопределяет особенности производства ПКМ, ВПКМ и изделий из них [38, 39].

При использовании в качестве связующего смеси олигомеров (смола) с необходимыми технологическими и эксплуатационными компонентами процесс изготовления материалов и изделий является многостадийным, что связано с необходимостью *согласования химических процессов*, обеспечивающих формирование из смеси олигомеров (с участием или без участия отвердителей) полимера пространственного строения с требуемой плотностью объемной сетки первичных (химических ковалентных, ионнокоординационных) и вторичных (водородных и др.) связей, с *технологическими операциями* изготовления полуфабрикатов и формирования изделий из них.

К любому связующему, применяемому в производстве высоконаполненных ПКМ, особенно если наполнителем служат длинномерные волокна в ВПКМ, на каждой стадии производства материала, а затем формирования изделий предъявляются свои требования, часто противоречивые.

На стадии изготовления термореактивного связующего желательно, чтобы модификаторы растворялись в основном полимере (смоле) и чтобы жизнеспособность, то есть вязкость, растворимость, химическая активность этого состава сохранялись неизменными в течение запланированного времени хранения при нормальных условиях.

На стадии производства полуфабриката, то есть распределения связующего по поверхности наполнителя (подготовленного в виде порошка, волокон, жгутов из длинномерных волокон, ткани, ленты) необходимо, чтобы расплав или высококонцентрированный раствор связующего растекался по поверхности наполнителей, смачивал бы все дефекты и поры поверхности, проникая в межволоконное пространство жгутов и нитей без разделения на составляющие связующее компоненты. После смачивания всей поверхности наполнителя вязкость связующего должна быть повышена настолько, чтобы сохранить запланированное соотношение связующее–наполнитель. На этой стадии необходимо обеспечить требуемую жизнеспособность полуфабриката для последующего изготовления изделий различными технологическими приемами.

На стадии формования изделий расплав связующего должен приобрести вязкость, достаточную для заполнения формы и монолитизации композиции, а затем, за счет превращения связующего в полимер сетчатой структуры в результате реакции отверждения, фиксировать приобретенную форму и заданное распределение наполнителя в объеме изделия.

Поскольку процесс отверждения в большинстве случаев проходит в закрытых формах, желательно, чтобы реакция сопровождалась минимальной усадкой материала и проходила без выделения низкомолекулярных веществ (летучих), а ее скорость возрастала бы лишь после нагревания композиции выше температуры, необходимой для заполнения формы и монолитизации гетерогенного материала.

При использовании в качестве связующего ПКМ, ВПКМ высокомолекулярных термопластичных полимеров (термопластичные ПКМ, ВПКМ) технологические операции формирования полуфабрикатов и формования изделий из них проходят (за счет введения термостабилизаторов, широкого температурного интервала нахождения термопласта в вязкотекучем состоянии, высокой температуры деструкции) без химических реакций (полимеры в расплаве не оптимального состава могут подвергаться частичной термо- и термоокислительной деструкции). Термопластичные матрицы на основе жесткоцепных полимеров (полиариленов, полигетероариленов) имеют упругопрочностные свойства, наиболее близкие к расчетным параметрам композиций, в которых можно реализовать в значительной степени упругопрочностные свойства высокопрочных, высокомодульных волокон и обеспечить деформационную совместимость компонентов в термопластичных ВПКМ (табл. 1.5).

Низкая концентрация высоковязких растворов, высокая вязкость расплавов высокомолекулярных термопластов предопределяет сложность выбора параметров процесса совмещения компонентов, обеспечивающих их физико-химическую совместимость (смачивание, адсорбция, формирование межфазного объема), формирование полуфабрикатов (препрегов), формование изделий из термопластичных ПКМ (ТПКМ, ТВПКМ) и деформационную совместимость компонентов, монолитность ТПКМ, ТВПКМ (пористость, снижение коэффициентов реализации свойств волокон в композициях).

Релогические свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров формования и на организацию технологических процессов получения изделий (табл. 2.1). Гарантацией хорошего смачивания наполнителя связующем является такое соотношение поверхностных энергий наполнителя и связующего, когда $\gamma_F \gg \sigma_{\text{пов.нат}}$. Качество пропитки наполнителей определяется состоянием их поверхности, текстурой и величиной вязкости связующих (табл. 2.2, 2.3).

Регулирование вязкости термореактивных связующих достигается применением загустителей (для олигоэфирных, эпоксидных), разбавителей (для эпоксидных), неполным удалением растворителей, применением пластификаторов, эластификаторов, смесей олигомеров с различной молекулярной массой, предотвращением.

Слишком низкая вязкость на стадии формования приводит к вытеканию связующего и нарушению заданного соотношения полимер-наполнитель.

Повышенный уровень вязкости расплава затрудняет процесс уплотнения.

Регулирование вязкости термопластичных связующих проводят за счет изменения температуры в зоне вязкотекучего состояния термопласта, применением пластификаторов, сополимеров, смесей полимеров (в том числе смесей с жидкокристаллическими термопластами, вязкость некоторых в зависимости от состава составляет 10–100 Па·с в температурной зоне вязко-текучего состояния [37]).

Таблица 2.1. Оптимальные вязкости термореактивных связующих и уровень оптимальных давлений, прикладываемых в области их гелеобразования для различных технологических приемов [38, 39]

Технологический прием	Вязкость связующего, Па·с	Давление, МПа
Пропитка под давлением	До 0,5	До 0,1
Центробежное формование, литьевое прессование (RTM)*	0,1–0,3	Низкое
Пултрузия	0,4–0,8	0,2–5,0
Роллтрузия	0,5–1,0	До 30
Намотка жидкофазная (использование растворов связующих)	0,1–1,0	0,05–1,0
Намотка твердофазная (использование расплавов связующих)	0,8–2,0	1,0–3,0
Вакуумное формование	2,0–5,0	1,0
Термокомпрессионное формование	0,5–1,0	1–1000
Автоклавное формование	3,0–5,0	1,0–5,0
Прессование	8,0–9,0 (до 100)	0,5–100
Спекание	10 ⁷ –10 ⁹	1000 и выше

* RTM — Resin Tranfer Moulding.

Таблица 2.2. Вязкость термореактивных связующих на стадиях пропитки и формования [38, 39]

Типы связующих	Вязкость ¹ при пропитке при 20 °С, Па·с	Вязкость при формовании, Па·с
Олигоэфирные стиролсодержащие	1 (25% стирола) 0,5–2,5 (28–45 % стирола)	1–2
Эпоксидные	0,1–1,0	1–5
Эпоксифенольные	До 0,1·10 ³	3–10
Феноальдегидные (40–60%-ные растворы)	0,04–10	10 ³ –10 ⁵
Малеинимидные (растворы)	0,5–2,5	1,5–10 ⁴ (при 150–100 °С)
Расплавы имидных олигомеров из смесей мономеров: (АПИ–2, 3; PMR–15)	1,0–2,5	10 ³ –10 ⁵ (270–220 °С) ² 10 ⁵ –10 ⁶ (320–300 °С) ³

¹Оптимальная вязкость связующих на стадии пропитки 0,1–1,0 Па·с (15–85 с по ВЗ–4).

² Вязкость расплавов олигоимидов.

³ В области гелеобразования.

Таблица 2.3. Вязкость расплавов термопластичных связующих на стадии формирования (в скобках — скорость сдвига, с⁻¹ [38,39])

Типы связующих	T, °C	Вязкость расплавов, Па · с
ПЭВП 21008-075	220	10 ³ (10 ¹)
	250	9·10 ² (10 ¹); (3–4) · 10 ² (10 ²)
ПП 0,5П	200	10 ³ (10 ²)
	250	6·10 ² (10 ²)
ПСМД	220	8·10 ² (10 ²)
ПММА	190	5·10 ³ (10 ²)
	200	4·10 ² (10 ²)
Фторлон Ф-4	350	10 ¹⁰
ПВХ	200	6·10 ³ (10 ²)
ПФА СФД-А	170	10 ⁵ (10 ²)
	200	8·10 ² (10 ²)
ПК Дифлон	220	10 ³ –10 ⁵ (10 ²)
ПЭТФ	270	10 ² (1–10)
ПБТФ	230	10 ³ (10 ²)
	270	10 ² (10 ²)
ПФО Арилокс	315	10 ³ (10 ²)
	330	10 ² (10 ²)
ПА-6	250	10 ² (10 ²)
	270	6·10(10 ²)
ПА-12	260	4·10 ² (10 ²)
ПА-66	250	10 ² (10 ²)
Фенилон С	320	10 ⁶ (1)
	430	10 ³ (1)
Полисульфоны ПСН, Udel	300	9·10 ² (10 ²)
	350	3·10 ² (10 ²)
Полиимид ПМ-67	400–450	10 ⁸ –10 ⁹ (10 ⁻² –10 ⁻³)
Полифениленсульфид Fortron	315	10 ³ (10)
	345	10 ² (1)
Полиэфирэфиркетон Victrex	390	10 ² (1–10)

Регулирование вязкости расплава термореактивных связующих осуществляется с учетом химизма и кинетики реакции отверждения.

Уплотнение полуфабрикатов на основе олигоэфирных связующих, отверждающихся по механизму радикальноцепной полимеризации, проводят при температуре разложения инициаторов (перекисей и др.), что обычно соответствует температуре отверждения, вязкость регулируется использованием загустителей. При переработке олигоэпоксидных связующих (ступенчатый процесс полиприсоединения) — процесс ведут ступенчато при $T < T_{\text{отв}}$, так как при низких температурах вязкость высока, текучесть мала, что требует повышенных уровней давления. Температура уплотнения (~20–200 °C) определяется вязкостью связующего, которая сильно зависит от состава, типа олигомеров, их молекулярной массы, отвердителя, разбавителя, загустителя.

Для ПКМ на основе фенолоальдегидных (ФФС) связующих (поликонденсация с выделением большого количества летучих) процесс уплотнения обычно проводят при $T = T_{\text{отв}}$. Вязкость расплава связующего регулируется степенью предотверждения. Без предотверждения, которое начинается уже при температуре удаления растворителей, вязкость настолько мала, что происходит вытекание связующего (нарушение соотношения матрица–наполнитель и схемы армирования).

Величина давления определяется необходимостью создания противодействия летучим, выделяющимся при окончательном отверждении (прессование, автоклавное и компрессионное с использованием высоких КЛТР эластичных пуансонов формование).

Для ПКМ на основе бисмалеимидных, БМИ и связующих на основе смесей мономеров АПИ *PMR*-процесс организуется в зависимости от типа связующего. Для БМИ-связующих аналогично ФФС уплотнение и отверждение проводят при $T = T_{\text{отв}}$, так как БМИ-связующие содержат отвердители, которые выступают и как удлинители цепи между узлами сетки. Такие составы имеют высокие значения вязкости, их точка гелеобразования находится близко к температуре перехода в вязкотекучее состояние, процесс идет без выделения летучих (кроме некоторых). Для осуществления течения расплава олигоимида жесткоцепной структуры без нарушения его сплошности необходимы скорости сдвига порядка 10^{-1} – 10^{-2} с $^{-1}$ и напряжения сдвига 10^2 – 10^4 Па.

Для связующих АПИ, *PMR*-15 процесс уплотнения и отверждения разделяют. Вязкость имидизированных олигоимидов АПИ, *PMR*-15 (ММ 1500) выше 10^6 Па·с. Течение расплава наблюдается при скоростях сдвига, меньших 10^{-3} с $^{-1}$, и высоких напряжениях сдвига (выше 10^5 Па). Уплотнение проводят при $T \ll T_{\text{отв}}$ (реология расплавов близка к показателям для ФФС и БМИ) и 0,5–0,7 Па.

Продолжительность процесса отверждения связующих при одностороннем поверхностном нагреве в оформляющей изделие оснастке по теории нестационарной теплопроводности $\tau_{\text{отв}} = \sigma^2 \cdot \rho_m \cdot W_m / 8 \cdot \beta_f \cdot \lambda (T_{\text{вн}} - T_{\text{нар}})$, где σ – толщина изделия; ρ_m – плотность материала; W_m – теплота реакции отверждения материала; β_f – коэффициент формы ($\beta_f = 1$ для пластины, 2 – для цилиндра, 3 – для шара); $T_{\text{вн}}$ температура в объеме изделия; $T_{\text{нар}}$ – температура поверхности изделия, λ – теплопроводность материала.

При традиционных способах нагрева материалов, необходимых для формирования сетчатой матрицы, процессы определяются теплопроводностью композиции, что приводит к формированию матрицы с высоким уровнем напряжений. Использование технологии «внутреннего» нагрева с помощью тепловыделяющих закладных элементов обеспечивает быстрый и равномерный нагрев объема материала с существенным повышением его упругопрочных свойств. Метод особенно эффективен при формовании крупногабаритных и протяженных изделий на основе связующих с высокими температурами отверждения (например, полиимидов; см. раздел 4.6.2.3.3).

Специфические условия проведения процессов формования изделий (табл. 2.1), заканчивающихся отверждением термореактивного материала, требует целенаправленной разработки составов связующих применительно к конкретному технологическому процессу.

Сформированные (после отверждения термореактивных связующих, после стеклования, кристаллизации термопластичных) связующие на основе стеклообразных полимеров пространственного строения (густосетчатых полимеров, отвержденных реактопластов) и на основе стеклообразных (аморфных) или частично кристаллических линейных полиме-

ров выполняют в ПКМ, ВПКМ роль матриц, в объеме которых зафиксированы компоненты, выполняющие роль наполнителя.

Отвержденная термореактивная матрица — полимер пространственного строения, химически индивидуальная макромолекула с узлами, образованными первичными (химическими — ковалентными, координационными) связями. Расстояние между узлами M_c характеризуют плотность пространственной сетки, определяющей упруго-прочностные, диффузионные, химические свойства, T_c (табл. 2.4), деформационную теплостойкость HDT , $T_{18,6}$, T_b , температуру деструкции. В большинстве случаев сетка первичных связей дополняется сеткой вторичных (водородных и др.) связей, прочность связей в которой существенно ниже прочности первичных связей, что проявляется в достаточно резком изменении свойств отвержденных реактопластов при температурах, при которых вторичные связи не функционируют (для фенолоальдегидных отвержденных реактопластов — 120–170 °С).

При традиционном использовании смесей олигомеров (смола), основных компонентов термореактивных связующих, в сочетании с компонентами, оптимизирующими технологические и эксплуатационные свойства, образующиеся полимерные сетки весьма дефектны, имеют микрогелевую структуру (особенно кремнийорганические, при отверждении которых конкурируют реакции образования сеток и циклов) с высоким уровнем остаточных напряжений, низкой трещиностойкостью, упругопрочностными свойствами. При теоретической прочности полимеров при растяжении в 2650–4000 МПа, практическая прочность отвержденных реактопластов редко превышает 100 МПа (табл. 2.5).

Таблица 2.4. Температура стеклования T_c полимерных матриц [37]

Тип матрицы	T_c , °C	Тип матрицы	T_c , °C
Термопластичные		Бисмалеинимидные	
Полисульфон Р1700	190	<i>K</i> 601	290–315
Полиэфирсульфон	230–245	<i>C</i> 896	285
Полиэфирсульфон 360	285	<i>F</i> 178	350
ПИ 2080	310	<i>Matrimid</i> 5292	290–350
<i>Torlon</i> 4000Т	260	<i>C</i> 183	260–295
<i>Avimid</i> N	340–370	<i>K</i> 353	285
<i>Avimid K-2</i>	280	<i>H</i> 795	290
<i>Avimid K-3</i>	250	5242 <i>C</i>	230
<i>Matrimid</i> 5218	320	V378A	370
ПЭИ <i>Ultem</i> 1000	200–220	<i>K</i> 711	280
Термореактивные		Полиимидные	
Эпоксидные		<i>PMR-15</i>	До 330, 390 (с термо- обработкой)
ЭДТ–69Н	125		
ЭДТ–10	100	<i>Skybond</i> 700, 703; СП-6,97	300–320
УП 2217	150		
ЭХД–МК	160	АПИ–1,2,3	300–360
ЭХД–МД	150	<i>LARC</i> 160	315
УП–352	160		
УП 318	70		
ЭНФБ	160		
ВС–2526, 2561	200–210		

Примечание: метод определения T_c – ТМА, торсионный анализ.

Таблица 2.5. Типичные свойства отвержденных олигоэфирных и эпоксидных матриц [16]

Тип матрицы	Плот- ность, г/см ³	Упрочностные свойства при					HDT/A , $T_{18,6^*}$ °C
		растяжении E^+ , ГПа	σ^+ , МПа,	ϵ^+ , %	изгибе $E_{изг}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	
Полиимиды	1,25–1,30	2,8–3,5	40–75	1,3–3,3	3,4–3,8	80–130	80–120
Полиакрилаты	Около 1,1	2,9–3,1	80	3,5–5,5	3,0–3,7	120–140	100–150
Полиэпоксиды	Более 1,16	2,8–3,4	45–85	1,3–5,0	2,6–3,6 (до 5,0)	100–150 (до 230)	50–175

Таблица 2.6. Типичные свойств термопластичных матриц [16]

Тип матрицы	Плотность, г/см ³	Упрочностные свойства при					HDT/A , $T_{18,6}$, °C
		Растяжении			Изгибе		
		E^+ , ГПа	σ^+ , МПа	ϵ^+ , %	$E_{из}$, ГПа	$\sigma_{из}$, МПа	
Изотактический полипропилен	0,90–0,91	1,3–1,8	30–40	>50	1,1–1,6	Около 30	55–70
Полиамид 66	1,13–1,20	3,0–3,5	70–110	>20	2,8	Около 110	75–100
Полиэтилентерефталат <i>PET</i>	1,38–1,40	2,8–3,5	55–80	>20	2,3	Около 90	65–75
Полифениленсульфид	1,30–1,35	3,3–3,5	70–100	1,5	3,5–3,8	100–140	135
Полиэфирэфиркетон	1,32	3,5–3,8	90–105	>50	3,6	150	140–155

Использование химически индивидуальных олигомеров (в тетрафункциональных связующих типа *МУ-720*, *ВС-2526*, ЭХД более 80 %масс. олигомеров с эпоксидными группами в концевых звеньях, в ЭД 20–21%) повышает упругопрочностные свойства соответствующих отвержденных эпоксидных матриц, но выделение индивидуальных олигомеров из смеси трудно согласуется с технологическими и экономическими требованиями.

Из-за полидисперсности и дефектности структуры прочность промышленных термопластов (табл. 2.6), в том числе со степенью кристалличности до 30%, редко превышает 150 МПа, что в 200 раз ниже прочности связи С–С. Кристаллизация, переход к полиариленам и полигетероариленам позволяет повысить упругопрочностные свойства термопластичных связующих. Технологические проблемы, связанные с изготовлением термопластичных композиций со связующими, вязкость расплава которых при 300–400 °С составляет 10⁶–10⁴ Па·с, после освоения технологий совмещения дисперсных наполнителей с высоковязкими расплавами и растворами термопластов, упрощаются при формировании полуфабрикатов ТВПКМ из чередующихся слоев наполнителей и пленок из термопластичных полимеров (в том числе термоустойчивых полисульфонов, ПЭЭК, полифениленсульфидов, пленочная технология, см. главы 3, 4) или при использовании полуфабрикатов, сформированных в виде нитей, лент, тканей из высокопрочных и высокомодульных стеклянных, углеродных, полимерных волокон и полимерных (полифениленсульфидных, из ПЭЭК) матричных волокон (волоконная технология, см. раздел 3.2.2).

Рассмотрение свойств матриц изолированно (без учета специфики гетерофазных систем, в которых матрице отводится важнейшая роль) не позволяет объективно оценить роль матрицы и выбрать конкретный состав для практического использования. Деформационно-прочностные свойства матриц, сформированных без воздействия наполнителя (ненаполненные матрицы в виде литых или отпрессованных образцов), отличаются от свойств матриц в наполненном материале. В полной мере это относится к межфазному объему, который формируется в части объема матрицы (в органопластиках — в объеме и в поверхностных слоях наполнителя за счет диффузии компонентов связующего), находящимся под физическим и химическим влиянием поверхности наполнителя, и который в той же степени (часто в большей степени) подвержен изменениям при эксплуатации наполненного материала.

Необходима и оценка водопоглощения матриц, ПКМ, ВПКМ, которые при уровне водопоглощения в 5–8 %масс. (что характерно для эпоксидных матриц, особенно отвержденных аминами) снижает упругопрочностные свойства на 15–20 %, T_g и HDT на 50–100 °С, диэлектрические свойства. Использование матриц, удовлетворяющих сложному комплексу требований (прочность до 250 МПа, в перспективе до 250 МПа, деформационная теплостойкость 200–300, до 400–450 °С, вязкость расплава не более 10^2 – 10^4 Па·с, равновесное водопоглощение не более 1 %масс., особенно при использовании в ВПКМ волокнистых наполнителей с σ^+ до 7 ГПа, E^+ 200–700 ГПа), оптимизация межфазных взаимодействий позволяет изготавливать материалы, наиболее полно отвечающих требованиям, предъявляемым к полимерным конструкционным материалам, успешно конкурирующим с другими типами конструкционных материалов.

В конструкционных ВПКМ непрерывная матрица, обеспечивающая монолитность композиций при физико-химической и деформационной совместимости компонентов 1) воспринимает внешние нагрузки и через сформированный межфазный объем перераспределяет их на наполнитель; 2) при достаточном уровне трещиностойкости останавливает рост трещин; 3) защищает наполнитель от воздействия окружающей среды, во многом определяя уровень водопоглощения и химическую стойкость ПКМ; 4) определяет с учетом «стесненной» деформативности в присутствии наполнителей деформационную формоустойчивость (теплостойкость, HDT), термостойкость, огнестойкость по параметрам горючести, дымовыделения токсичности продуктов горения (FST -свойства, табл. 2.7, 2.8); 5) определяет при соответствующем составе наполнителей функциональные (специальные) свойства — диэлектрические (табл. 2.9), радиопрозрачность, радиопоглощение и радиоэкранирование (полимерная матрица–компонент магнитодиэлектриков), радиационную стойкость, экранирование от электромагнитных волновых и корпускулярных высокоэнергетических воздействий, триботехнические свойства и т. д.

Многообразие требований, предъявляемых к матрицам наполненных полимерных композиций, приводит к необходимости использования различных классов термореактивных (фенолоальдегидных, эпоксидных, эпоксифенольных, олигоэфирных, кремнийорганических, полиимидных, в меньшей степени полиуретановых, аминоальдегидных, фурановых) и термопластичных связующих, стимулирует модификацию термореактивных (традиционных) и термопластичных (смеси термопластов, использование жидкокристаллических, термотропных термопластов, термопластичных полиариленов и полигетероариленов) связующих, определяют тенденции, направленные на расширение их ассортимента.

Таблица 2.7. Огнестойкость полимерных матриц [37–39]

Тип матриц	Кислородный индекс, КИ, %об. O ₂	Коэффициент дымообразования при горении, м ³ /кг	Содержание водорода в полимере, %масс.
Термопластичные матрицы			
Полиэтилены	17–17,5	1280	14,4
Полипропилены	17	1960	14,4
Полиамиды алифатические (ПА-6, 66)	15–20	320–800	9,5–12
Полиамиды ароматические (Фенилон, <i>Nomex</i> , СВМ, <i>Kevlar</i>)	90–48	100–200	5–7
Полисульфоны, ПСН, <i>Udel</i>	21	100–200	5–7
Полиэфирсульфоны	40	100–150	5–7
ПММА	17	350	8
ПЭЭК	40	50–60	4
Полистиролы	18	1000	7,7
ПВХ	до 49	950	4,8
ПФО, Арилокс, <i>Noryl</i>	29–35	680	4,4
ПАИ <i>Torlon</i> , ПЭИ, <i>Utem</i>	До 95	190	0,9–2,0
Термореактивные отвержденные матрицы			
Эпоксидные	18–25	1200	7,1–8,5
Фенолоальдегидные	40–45	60	6,6
Кремнийорганические	30–40	270–370	5,7–7,8
Полиимидные (АПИ, <i>PMR</i>)	34–55	50–100	2–3

Таблица 2.8. Огнестойкость полимерных матриц с учетом критериев огнестойкости

Матрица	Критерии оценки огнестойкости					
	Легкость поджигания	Скорость распространения пламени	Выделение тепла	Токсичность продуктов горения	Дымо- образование	Легкость затухания
Политетрафторэтилен, <i>Teflon</i> -4, фторлон-4	1	1	1	4	1	1
Поливинилиденфторид	2	2	4	3	2	2
Полиэтилены	3	3	3	2	2	3
Полиамиды (фенилон, <i>Nomex</i>)	2	2	2	4	2	4
Полисульфоны	2	2	4	4	4	4
Полифениленоксиды (<i>Noryl</i> , Арилокс)	2	2	4	4	4	4
Полифосфазены	1	1	1	4	4	1
Полнуретаны	3	3	3	3	3	3
Полисилоксаны	2	2	4	2	2	4

Окончание табл. 2.8

Матрица	Критерии оценки огнестойкости					
	Легкость поджига-ния	Скорость распростра-нения пламени	Выделение тепла	Токсичность продуктов горения	Дымо-образование	Легкость затуха-ния
Отвержденные олигоэф-иры	3	3	3	4	3	3
Отвержденные феноло-альдегидные	1	1	2	2	2	1
Эпоксидные	3	3	3	4	2	2
Фенолоальдегидные	2	2	2	4	2	2
Полиимидные (типа РМР, АПИ)	1	1	1	2	2	1
Маленимидные	1	1	1	2	2	1

Примечания: 1 — материал полностью удовлетворяет требованиям; 2 — удовлетворяет частично; 3 — не удовлетворяет, 4 — необходимы модификации.

Таблица 2.9. Электрические свойства матриц на основе отвержденных реактопластов [14–16]

Тип матриц	Удельное объемное электрическое сопротивление, ρ_v , Ом·см	Тангенс угла диэлектриче- ских потерь, tg ϕ	Диэлектрическая проницаемость, ϵ_r	Электрическая прочность, кВ/мм	Дугостой- кость, с
Полималеинатные ¹	$1 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{15}$	0,022–0,024	4,1–4,5	12–19	50–100
Полиакрилаты ¹	$10^{14} - 10^{15}$	0,024–0,035	4,0–4,8	18–20	70–110
Полидиаллилфталаты	$2 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17}$	0,009–0,011	3,2–3,4	20–25	118–125
Полиэпоксиды	$1 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{16}$ ($10^{13} - 10^{14}$)	0,010–0,030 (0,001–0,02)	3,2–4,5 (3,7–3,9)	15–25	60–100
Фенолоформальде- гидные	$10^{11} - 10^{12}$	0,015–0,035	3,0–5,0 (4,5–6,5)	12–16	65–100
Меламиноформальде- гидные	$10^{12} - 10^{13}$	0,009–0,012	4,4–4,8 (3,5–9,5)	18–25 (12–16)	100–145
Кремнийорганические	$10^{14} - 10^{15}$ ($10^{14} - 10^{16}$)	0,001–0,025 (0,001–0,05)	2,6–4,2 (3–5)	20–30 (18)	115–130
Полиимидные	$10^{16} - 10^{17}$	0,001–0,005	3,4–3,8	20–30	60–110

¹ Типичные показатели для класса ненасыщенных отвержденных олигоэфиров соответствен-но: $10^{13} - 10^{14}$; 0,02–0,03; 3–4; 15–18. В скобках — показатели в зависимости от частоты.

2.1. Тенденции развития термореактивных связующих

Фенолоальдегидные связующие

Фенолоальдегидные связующие (ФАС, ФФС) при относительной дешевизне исходных мономеров (фенолов, альдегидов), не обладая определенными преимуществами по сравнению со свойствами других классов термореактивных связующих благодаря ценному комплексу эксплуатационных свойств наполненных прежде всего дисперсными наполнителями композиций (теплостойкость 180–250 °С, диэлектрические свойства в области средних частот, химическая стойкость, огнестойкость, малое дымовыделение при горении, средние показатели упругопрочностных свойств), с начала XX века используются в качестве компонентов материалов различного назначения в строительстве, электротехнике, авто- и авиаракетостроении [1–20]. Уже в 1982 году объем производства ФФС различного состава составлял 2,1 млн т (42% — в США, 22% — в Европе, 14% — в Японии, рост годового производства 3–4%).

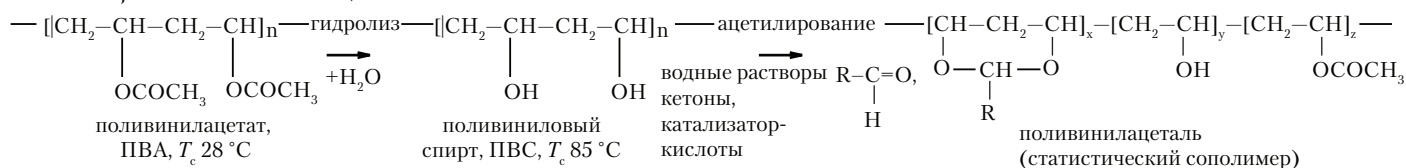
Новолачные и резольные (с активными НОСН_2 -группами) ФФС представляют собой продукты поликонденсации фенолов, крезолов, ксиленолов с формальдегидом, фурфуролом и др. Их используют в виде спиртовых растворов, водных дисперсий и порошков в производстве материалов из наполненных ФФС-композиций.

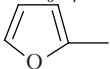
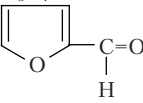
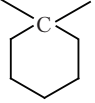
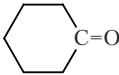
Дефектность пространственных сеток, высокий уровень напряжений в отвержденных ФФС не позволяет получать из них литые образцы и пленки (пленки легче получать при отверждении по специальным режимам индивидуальных олигомеров-триметилфенолов). Для снижения напряженности дефектных сеток (σ^+ 40–70 МПа, σ^- 100–125 МПа) ФФС модифицируют поливинилацетатами (табл. 2.10), анилином (заменой части фенола при синтезе фенолоанилиноальдегидных олигомеров с образованием теплостойкого полиаминофенилена и сетки с аминифениленовыми, связующие типа СФ-342, Р-2М, а не только гидрооксифениленовыми звеньями (связующие типа СФ-010)), эпоксидными смолами. Для получения устойчивых к действию кислых и щелочных сред пресс-материалов используют смеси резольных, новолачных и эпоксидных смол. Для придания специальных свойств используют смеси ФФС с олигоэфирными и кремнийорганическими смолами, термопластами (с полиамидами — ФА, с ПВХ — ФХ), эластомерами (ФК).

В наполненных композициях с достаточно высоким объемным содержанием впитывающих (органических, древесная мука, хлопок) и минеральных наполнителей с высокой поверхностной энергией удастся в значительной мере преодолеть недостатки отвержденных сетчатых фенолоальдегидных полимеров (несоответствие адгезионных и когезионных взаимодействий, усадки, низкая прочность). В производстве ВПКМ конструкционного назначения для высоконагруженных конструкций предпочтение отдается модифицированным эпоксидным связующим, в которых фенольная составляющая повышает длительную работоспособность эпоксифенольных ВПКМ до 150 °С, что позволяет эффективно конкурировать им с алюминиевыми сплавами по показателям упругопрочностных свойств.

Широкому использованию материалов на основе ФФС способствует наличие комплекса промышленного оборудования (пресса, автоклавы) и оснастки для их переработки в изделия при температурах 180–200 °С, которые используются и при формовании изделий из материалов на основе малеинимидов (температуры переработки 180–250 °С) и кремнийорганических

Таблица 2.10. Поливинилацетали



Поливинилацеталь	R	Содержание звеньев, %			Ацетилирующее вещество	ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	ε^+ , %	a_k , кДж/м ²	Теплостойкость, T_B , °C
		x	y	z						
1. Поливинилформаль, формвар	H	68–85	8–29	3–10	Формальдегид CH ₂ O (37%-ный формалин)	1,24	60–70	5–11	15–30	115–120 (T_c 85–95)
2. Поливинилэтиаль, альвар	CH ₃	72–93	14–18	3	Паральдегид (CH ₃ COH) ₂	1,35	60–70	5–10	10–30	120
3. Поливинилформаль (винифлекс)	HCH ₃	41–44 37–44	16–17 15	До 3 До 3	CH ₂ O CH ₃ COH	1,20	60–70	3–11	15–30	122
4. Поливинилбутираль, бутвар	C ₃ H ₇	65–78	19–32	До 3	Масляный альдегид C ₃ H ₇ COH	1,10	28–59,5	15–25	60–100	60–75(T_c 57)
5. Поливинилбутираль-фурфураль, ПВБФ	C ₃ H ₇ 	30 7–11	– –	До 3	C ₃ H ₇ COH и 	1,05	45–50	5–15	100–130	80–85
6. Поливинилкеталь, мовиталь		44–70	54–27	2–3	Циклогексан 	1,18	70–80	8–18	20–35	115

Примечания:

Используются для эластификации реактопластов; формвар — эластичная электроизоляция; альвар — пленки, лаки, формованные изделия (литье; экструзия); винифлекс+ФФС — лаки ВЛ 931, ВЛ-1; бутвар — ПП — пленочный, ПШ-1 — для экструзии клеящих пленок (для триплексов); лаки ЛА, ЛБ, клеи КА, КБ, БФ-2,4,6 (соотношение ФФС и бутвара в БФ-2-1:1, в БФ-4-1:3, в БФ — 6 — 1:5); ПВБФ — эластификация ТЗМ.

связующих (с уменьшением производительности в 2–3 раза из-за более низкой их теплопроводности и необходимости снижения температуры отверждения с 300 до 200 °С). Но этот комплекс мало пригоден для формования изделий из материалов на основе термоустойчивых связующих (температуры переработки полиариленов-полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полифениленсульфидов и полиимидов 300–350 до 400 °С).

Модификации ФФС направлены не только на устранение недостатков, присущих отвержденным фенопластам, но и на оптимизацию технологических свойств, на разработку композиций со специальными свойствами.

Эпоксिनволачные связующие значительно уступают традиционным ФФС по скорости отверждения, теплостойкости, хотя и обеспечивают более высокие упругопрочностные свойства. При отверждении ФФС бисмаленимидами (полиприсоединение фенольных НО-групп по концевым двойным связям БМИ) реакция протекает с высокой скоростью при 150–180 °С, ускоряется катализаторами с образованием сополимера, сохраняющего 63% $\sigma_{\text{вн}}^+$ при 220 °С [17].

Металлокомплексные ФФС из комплексов щелочных, редкоземельных, переходных элементов ферромагнитной группы (Ba, Pb, Ni, Fe, Zr, Ti, Al, W, Mo, Sm, Er) с олигометиленфенолятами после отверждения образуют ионно-кластерные (плоские циклы до 1 нм) и ионно-доменные (ионные домены размером не менее 1 мкм) структуры.

Введение в структуру ФФС атомов и ионов металлов позволяет: 1) повысить качество материалов, получаемых пиролизической технологией (УУКМ, УККМ), 2) получать радиопоглощающие материалы с требуемыми магнитоэлектрическими свойствами, 3) получать материалы, экранирующие корпускулярные и волновые составляющие ионизирующих излучений, 4) получать конструкционные пиролизические материалы, ТЗМ с повышенной термоокислительной устойчивостью [18–20].

К уникальным особенностям отвержденных ФФС следует отнести образование при их пиролизе до 60 %масс. от массы начального состава прочных (σ^+ до 30 МПа при 600 °С) твердых коксов (табл. 2.11), что используется в производстве УУКМ и при эксплуатации фенольных кварце-, угле-, органопластиков в качестве абляционных теплозащитных материалов. Прочный кокс сохраняется на поверхности абляции вплоть до температуры сублимации углерода и продолжает связывать компоненты ТЗМ, реализация физико-химических превращений которых при воздействии высокоскоростного высокотемпературного набегающего потока повышает эффективную теплоту абляции, снижая массу и толщину теплозащитных слоев.

Связующие на основе ненасыщенных сложных олигоэфиров

(олигомалеинаты, олигоакрилаты, олигоаллилалаты, винилэфирные смолы) [1–7, 14–16, 21–36] — смеси олигомеров (в том числе с мономерами, стиролом и другими), образующие полимеры пространственного строения по радикало-цепному механизму, инициируемому нагреванием, облучением, свободными радикалами с образованием углерод–углеродных связей без выделения низкомолекулярных веществ.

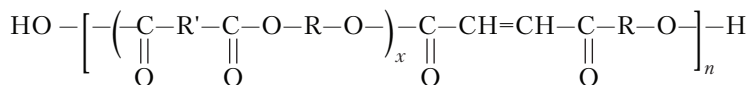
Таблица 2.11. Коксовые числа отвержденных по оптимальным режимам ФФ и эпоксидных связующих

Тип отвержденного связующего	Количество твердого остатка, %масс. ¹
Бакелит А	55
ФН	55–58
Р-2М с БФ-2	18,7
ВФР(с поливинилформальэтилатем) ²	18,5–25
ФПР(с поливинилбутиральфурфуралем) ²	46,3
Э-40	8,1
ЭДТ-10	17,5
ЭМР-1 (с кремнийорганическим КМР-1)	16,7
ЭФ 32-301	19,9

¹ Коксовые числа, остаток, %масс. после выдержки образца отвержденного связующего в инертной среде при 800–850 °С в течении 6 мин.

² Для повышения трещиностойкости, понижения механического уноса при абляции.

Олигомалеинаты представляют собой сравнительно низкомолекулярные олигоэфиры (степень полимеризации 5–20), получаемые поликонденсацией гликолей и ненасыщенных двухосновных кислот (чаще всего малеиновой или фумаровой) в смеси с двухосновными ненасыщенными кислотами:



где R' — радикал двухосновной кислоты; R — радикал гликоля или двухатомного фенола.

Двойные связи в олигомалеинатах обладают низкой реакционной способностью, поэтому для превращения их в сетчатые полимеры проводят сополимеризацию с низкомолекулярными ненасыщенными мономерами, растворяющими олигомалеинаты, например, со стиролом. Повышенная летучесть стирола в сочетании с токсичностью его паров заставляет в ряде случаев применять другие мономеры или олигомеры: диаллилфталат, диаллилизифталат, триаллилцианурат, диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), олигоакрилаты и др. Перечисленные мономеры и олигомеры не только вступают в реакцию сополимеризации с олигомалеинатами, но и образуют значительное количество гомополимера, что приводит к уменьшению степени отверждения полималеинатов. Перед совмещением с наполнителем в связующее вводят инициаторы радикало-цепной полимеризации — перекиси или гидроперекиси (гидроперекиси ненасыщенных алканов, например, *трет*-бутила; диалкил перекиси ди-*трет*-бутила; гидроперекиси надкислот, перэфиры, третбутилпербензоат; диацилперекиси, перекись бензоила; циклические перекиси; монооксигидроперекиси; эндоперекиси; озониды; перекись лаурила; альфа-изопропил-бета-изобутилакриловая кислота (кордюр) [26, 31]) или их смеси, вызывающие взаимоусиливающий (синергический) эффект, например, смеси перекиси бензоила или перекиси циклогексана с гиперизом.

Температура отверждения полималеинатных связующих обычно соответствует температуре разложения инициатора. Для отверждения связующих при комнатной температуре

вводят ускорители распада инициатора. Распад перекиси бензола наиболее эффективно ускоряют третичные амины (диметил-, диэтил- и диэтаноланилин, диметил-*p*-толуидин), распад перекиси метилэтилкетона, перекиси циклогексанона и гидроперекисей — кобальтовые соли нафтяных кислот (нафтенат кобальта или ускоритель НК), гипериза — пятиокись ванадия (ускоритель В). Для отверждения малеинатстирольных связующих при температурах от комнатной до 60–80 °С обычно вводят гипериз и нафтенат кобальта, для отверждения при 80–160 °С в качестве инициаторов рекомендуется перекись бензоила, гипериз и перекись дикумила. В ряде случаев, когда вязкость малеинатстирольного связующего слишком низка, в его состав вводят дисперсные порошки (аэросил).

Отверждение малеинатных связующих в присутствии перекисей и гидроперекисей ингибируется кислородом воздуха, поэтому, если изделие имеет высокоразвитую поверхность и отверждение его проводят в открытых формах, в состав связующего вводят воскообразные вещества. Обладая низкой температурой плавления и являясь поверхностно-активными веществами, они покрывают поверхность связующего и защищают его от доступа кислорода в процессе отверждения.

В некоторых случаях для повышения огнестойкости в малеинатные связующие вводят антиплены — трехокись сурьмы, хлор- и фосфоросодержащие органические соединения.

Олигоакрилаты (винилэфирные смолы) получают из олигомерных сложных эфиров, содержащих по концам молекул звенья акриловой или метакриловой кислот. Такие олигомеры могут превращаться в сетчатый полимер и без сомономера. Поскольку ненасыщенные группы находятся только в концевых звеньях, можно заранее предопределить длину цепей между химическими узлами сетки.

Для отверждения олигоакрилатов используют те же иницирующие системы, что и для малеинатных связующих. Хотя олигоакрилаты способны отверждаться и без добавления сомономера, для облегчения процесса отверждения, более равномерного распределения инициатора и снижения вязкости в олигоакрилат часто добавляют 5–10% мономера (стирола, метилметакрилата и др.) или олигоакрилата с меньшей вязкостью.

Форполимеры эфиров аллилового спирта получают обычно полимеризацией сложных эфиров аллилового спирта и фталевой или изофталевой кислот. Реже используют диаллилмалеинат, диэтиленгликоль-*бис*-аллилкарбонат или триаллилцианурат. Полимеризацию проводят в среде мономера, высаживая форполимер соответствующим осадителем (метанолом), или в тонком слое мономера с отгонкой его избытка на заданной стадии реакции в вакууме. Реакцию прекращают до начала гелеобразования, то есть до конверсии 25% всех двойных связей в мономере. Средняя молекулярная масса форполимеров достигает 6000, температура размягчения –60 °С. Форполимеры обладают длительной жизнеспособностью при нормальных условиях и высокой скоростью отверждения при 135–160 °С в присутствии высокотемпературных инициаторов — обычно перекиси дикумила или *трет*-бутилпербензоата. Форполимеры чаще всего используют при производстве препрегов и премиксов, обладающих пониженной вязкостью и поэтому заполняющих формы при низком давлении.

Свойства отвержденных диаллилнафталатов ДАН ($T_{пл}$ 85–100 °С, мол. масса 3000–6000 г/моль) аналогичны свойствам отвержденных малеинимидных связующих типа *Gemon* [33].

При отверждении связующих по механизму цепной полимеризации на начальной стадии наблюдается достаточно длительный период активации процесса (иницирование),

после чего реакция развивается с самоускорением и ее чрезвычайно трудно приостановить на какой-либо стадии. В период инициирования вязкость связующего существенно не изменяется, а на стадии роста макрорадикалов или макроионов связующее практически мгновенно достигает вязкости эластичного или твердого тела вследствие достижения точки гелеобразования – момента возникновения пространственной сетки. Процесс носит ярко выраженный экзотермический характер, и величина теплового эффекта оказывает решающее влияние на кинетику отверждения.

Время гелеобразования и экзотермический эффект зависят от типа и числа ненасыщенных звеньев в олигомере и активности мономера. С повышением температуры время гелеобразования уменьшается по экспоненциальному закону. Подбирая ускорители распада инициаторов и используя ингибиторы, можно в широких пределах изменять время гелеобразования и величину экзотермического эффекта отверждения связующих по механизму радикалоцепной полимеризации.

Для отвержденных олигоэфирных связующих характерны значительные усадки и низкая трещиностойкость. Так, усадки при отверждении ТГМ-3 достигают 17%, в наполненных композициях они снижаются до 3–5 %. Для отвержденных олигоэфиров характерна микрогелевая структура, в наполненных композициях размеры и концентрация микрогелей увеличиваются в межфазном объеме, приводя к дефектам, ухудшающим перераспределение напряжений при нагружении. Трещиностойкость отвержденных олигоmaleинов повышают: 1) растворением в связующих термопластов (10–12 %масс. линейного полимера выполняют роль эмульгатора микрогелей до глубоких стадий отверждения, что приводит к снижению усадок до 9%, которые в наполненных композициях практически не проявляются, так как микрогели уплотняются, линейный полимер заполняет свободный объем); 2) синтезом олигоэфира с одновременным диспергированием в нем эластичного сетчатого модификатора; 3) созданием коллоидных дисперсий (объемные усадки снижаются в 1,5–2 раза, снижаются и экзотермические эффекты, при отверждении дисперсии бутилакрилатного каучука с привитым полистиролом в олигоэфирном связующем).

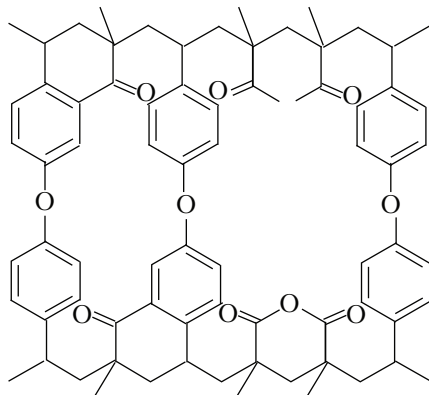
В промышленных отвержденных олигоэфирных материалах из-за усадок, дефектного межфазного объема с высокой концентрацией микрогелей, уровень упругопрочностных свойств на 15–25% ниже свойств эпоксидных и даже эпоксифенольных.

Олигоэфирные связующие практически не используются в производстве углепластиков.

Полиэфирные стеклопластики (в том числе оптически прозрачные) используются в строительстве в качестве материалов диэлектрического назначения. Стеклопластики, кварцелластики в средненагруженных радиопрозрачных конструкциях (антенные обтекатели) благодаря хорошим диэлектрическим свойствам (табл. 2.9) до 60–100 °С конкурируют с кремнийорганическими стекло- и кварцелластиковыми (рабочие температуры до 350–400 °С). В России стеклотекстолиты на основе огнестойкого олигоэфирного связующего (вязкость по ВЗ-1 20–50 с, время гелеобразования при 25 °С 20–60 мин, ускоритель УНК-2, катализатор — пероксид этилметилкетона, антипирен $\text{Al}(\text{OH})_3$) используют в производстве деталей интерьеров электропоездов ЭМ2Н, ЭМ2К, ЭМ4 МКМ, ЭМ4 «Спутник».

Роливсаны. Роливсан МВ-1 (реакционноспособный олигомер лаборатории ИВС АН) [34–36], вязкость 5–50 Па·с, по ВЗ-4 15с) — смеси мономеров и олигомеров со стирольными, винильными, акрилатными, метакрилатными активными группами и дифенилоксид-

ными, индановыми циклами (смесь продуктов пиролитической деструкции диметилакрилата вторичного гликоля — 4,4'-диметил (α, α'-диметил) дифенилоксида).



При отверждении сетка, сформированная при 100–170 °С, преобразуется при 180–220 °С (с выделением около 4% масс. летучих, перестройка метакрилатных групп, образование кетоариленовых групп) в сетку сложного строения [36]

Отвержденное связующее имеет $\sigma_{\text{вн}}$ 100–150 МПа (20 °С), 45–55 МПа (300 °С),

E^+ 2,5–3,5 ГПа, G_{ic} 80–360 Дж/м², стеклопластики (60 %об. T -10-80) имеют

$\sigma_{\text{вн}}$ 650 МПа (20 °С), 400 МПа (250 °С).

Жидкие связующие Роливсаны используют для совмещения с наполнителями пропиткой под давлением с последующим отверждением при длительном ступенчатом нагреве до 260 °С.

Эпоксидные связующие

В производстве конструкционных ВПКМ ведущие позиции занимают *эпоксидные связующие*.

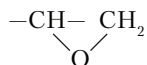
Эпоксидные связующие и материалы на их основе благодаря ценному комплексу технологических и эксплуатационных свойств, широко используются в современной технике в производстве эпоксидных стекло-, угле-, органопластиков, поливолоконистых (гибридных) ВПКМ, супергибридных многослойных ПКМ и изделий многофункционального назначения, прежде всего в авиаракетостроении. Эпоксидные смолы на основе смесей диановых (70% мирового производства), циклоалифатических многофункциональных олигомеров с высокоактивными эпоксидными циклами в реакциях с разнообразными химическими соединениями (известно около 60 типов химических реакций эпоксидцикла) — основа большого ассортимента эпоксидных связующих [1–7, 14–16, 40–58]. В промышленности используют более 50 типов эпоксидных смол и более 100 видов отвердителей [26, 55–58]. Составы эпоксидных связующих постоянно совершенствуются в целях повышения тепло-, огне-, трещиностойкости, уменьшения водопоглощения; для возможностей использования их при изготовлении изделий различными технологическими приемами (автоклавное формование, намотка, пултрузия); для производства долгоживущих препрегов; для получения пленочных связующих, позволяющих использовать в ВПКМ наполнители в виде нитей

и жгутов, что приводит к резкому повышению упругопрочностных свойств ВПКМ по сравнению с ВПКМ наполненных лентами и тканями.

Мировое производство эпоксидных смол в 2000 г. превысило 1 млн т (в 2003 г. в России — 12 000 т) [57]. Около 50% выпуска эпоксидных смол используют в качестве компонентов лакокрасочных и порошковых покрытий, 25% — в производстве ПКМ электротехнического назначения и в электронной промышленности.

Основным компонентом эпоксидных связующих является олигомер или чаще смола, молекулы которых содержат не менее двух эпоксидных групп.

Названием — эпоксиолигомеры — объединены все типы малозвенных полимергомологов, в молекулах которых содержится две или более эпоксидных групп



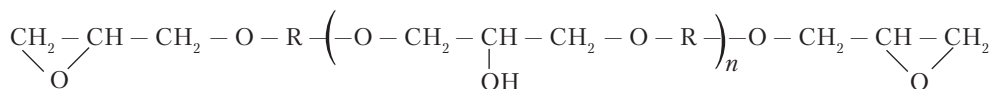
Если в процессе синтеза эпоксиолигомеры не были извлечены из реакционной смеси, то в ней содержатся и олигомеры с одной эпоксидной группой в составе молекул, не вошедшие в реакцию начальные вещества, различные побочные продукты. Такую смесь называют эпоксидной смолой.

Эпоксидные группы в структуре олигомеров устойчивы при обычных условиях хранения веществ, но легко вступают в реакцию присоединения с любыми веществами, функциональные группы которых содержат реакционноспособные атомы водорода — протоно-донорные группы. Такие вещества выполняют функцию отвердителей. В результате реакции эпоксиолигомеров (или смол) с отвердителем образуется сетчатый полимер, в котором плотность сетки, структура его узлов и цепей, заключенных между ними, определяется составом эпоксиолигомеров и типом отвердителя.

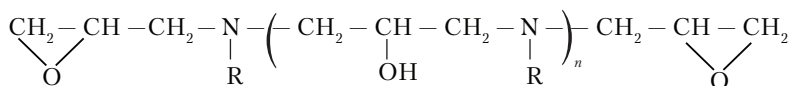
В составе эпоксидных связующих могут присутствовать катализаторы (ускорители) процесса отверждения, разбавители (в том числе активные) для снижения вязкости смеси или наоборот, загустители (в том числе активные) для повышения ее вязкости; эластификаторы для снижения хрупкости сетчатого полимера.

Активными компонентами (разбавители, загустители, пластификаторы) называют вещества, которые, выполнив свое значение в составе связующего на стадии подготовки материала или формования изделия, вступают в реакцию превращения олигомера в сетчатый полимер, становясь частью его структуры, или превращаются в гомополимер, диспергированный среди основного сетчатого полимера.

Основным компонентом эпоксидных связующих является смесь олигомерных продуктов с эпоксидными группами в концевых звеньях — эпоксидные смолы. Их получают двумя способами. Первый — это взаимодействие эпихлоргидрида с двухатомными и полиатомными спиртами или фенолами с образованием диглицидных оксиэфиров



(R — радикал двухатомного фенола или спирта; $n = 0\text{--}10$) или с ароматическими аминами с образованием диглицидных оксиаминов



(R — радикал двухатомного амина; $n = 0-3$). Второй способ — эпексидирование соединений, содержащих двойные связи (циклоалифатические эпексидные смолы).

Наибольшее распространение нашли эпексидные смолы, получаемые из эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А), часто называемые диановыми (смолы типа ЭД), или из эпихлоргидрида и продуктов поликонденсации метилолфенола, получившие название полиэпексидные или эпексифенольные смолы (смолы ЭФ, ЭН и др.). Применяют смолы из эпихлоргидрида и анилина (смола ЭА), диаминодифенилметана (смола ЭМДА), *n*-аминофенола (смола УП-610), производных циануровой кислоты (смола ЭЦ), а также циклоалифатические эпексидные смолы, получаемые эпексидированием дициклопентадиена (смола ДДЦПД).

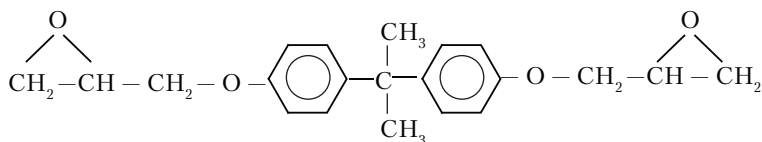
В ЭД-24 содержание диглицидилового эфира дифенилолпропана приближается к 100%, в ЭД-22 — к 90%. Смола ЭД-22 содержит 22,1–22,3% эпексидных групп, около 1% гидроксильных, не вошедшего в реакцию эпихлоргидрина 0,4–0,6%. Вязкость смолы колеблется в пределах 7,0–12 Па·с. Смола ЭД-24 содержит 23,5% эпексидных групп, около 1% гидроксильных, 0,45% не вошедшего в реакцию эпихлоргидрина, вязкость смолы около 3,0 Па·с.

Повышенное содержание мономера, следовательно и низкая вязкость, характерна для смол, полученных взаимодействием эпихлоргидрина с резорцином (РЭС-3) и с *n*-аминофенолом (УП-610).

Вязкость смолы можно повысить или понизить, добавляя в нее некоторое количество компонентов, соответственно, с более высокой или более низкой вязкостью. Так, в высоковязкий тетраэпексид ЭХД (олиготетраэпексид дианилинметана) вводят триэпексид *n*-аминофенола. Низковязкие смолы (содержащие преимущественно мономер), отверждаясь, образуют сетчатый полимер с повышенной плотностью сетки, что придает полимеру более высокую жесткость и теплостойкость, но и большую хрупкость, по сравнению с продуктами отверждения эпексидных смол, содержащих смесь олигомеров различного состава.

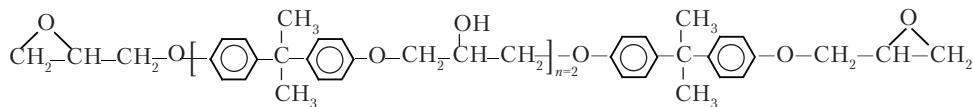
Эпексидные смолы растворяются в ацетоне, толуоле, ксилоле, метилэтилкетоне. Расплавы и растворы смол хорошо смачивают поверхности металлов, стекла, керамики, древесины и прочно удерживаются на этих поверхностях, создавая полярные и водородные связи своими эпексидными и гидроксильными группами с окисными и НО-группами твердых поверхностей.

В качестве компонентов эпексидных связующих используют смеси олигомеров различного состава:

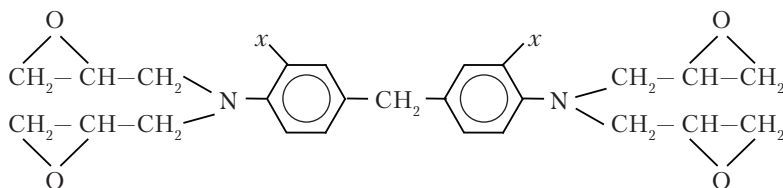


Диглицидиловый эфир бисфенола А: ЭД-20,22,24 (Россия); УП-614, DER-332, 300, 331 (Dow Chemical); EPON 826 (Shell), Eperis 510 (Celanese), ERL 2774 (Union Carbide); 171–200 г/экв эпексидных групп, вязкость при 25 °С 3,5–19 Па·с.

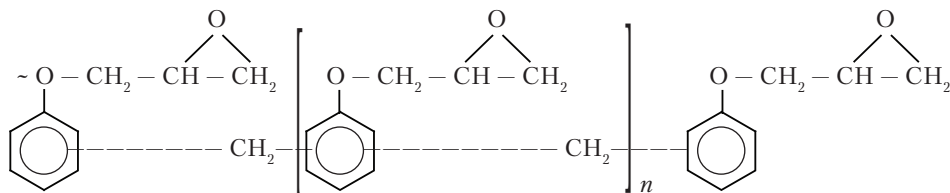
Аналогом смолы ЭД-20 являются смолы 128 (*Dow Chemical*), *Epoxy 520* (*Spolchemie*, Чехия); аналогом смолы ЭД-22 являются смолы *DER 330* (*Dow Chemical*), 127 (*Nan Ya Plastics*, Тайвань). Их производит в России группа компаний *Epoksid.ru* [103].



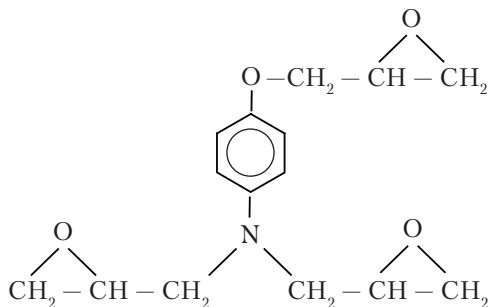
Смесь диглицидиловых эфиров бисфенола А: ЭД-8,10,14,11,16, Э-40 (Россия), *Epon 1001* (*Shell*), *DER 661* (*Dow Chemical*); 450–550 г/экв. эпоксидных групп, $T_{\text{пл}} = 65-75^\circ$



N, N, N', N'-тетраглицидилметилендианилин: X-Cl в BC-2526, 2526K; СТЭН-1,2,3; ХЭФ-8,5,10,17; ЭХД (Россия); X-H в MY 720 (*Ciba-Geigy*); 117–133 г/экв. эпоксидных групп, вязкость при 50° С 10,5–15,0 Па·с



Олигоглицидиловые эфиры новолачных фенолальдегидных олигомеров: ЭТФ, ЭН-6,5, УП-642,643 (Россия); *DEN-431,438,439* (*Dow Chemical*), *ERL-0100* ($n = 5$, *Union Carbide*); $T_{\text{пл}} 85-100^\circ\text{C}$; 172–220 г/экв эпоксидных групп, вязкость 1,1–77 Па·с при 50°С



Триглицидил-*n*-аминофенол: УП-610 (Россия), *ERL-0510* (*Ciba-Geigy*); 95–107 г/экв. эпоксидных групп, вязкость 0,55–0,85 Па·с.

Благодаря низкой вязкости, длительной стабильности растворов (расплавов), теплоустойчивости (до 250 °С), оптической прозрачности, атмосферо- и светостойкости, высоким диэлектрическим свойствам, дуго- и трекингостойкости в электронике, оптоэлектронике, реже в других областях, используют циклоалифатические смолы.

Исходными продуктами для синтеза циклоалифатических эпоксидов служат различные ненасыщенные соединения, содержащие две или более олефиновые связи. Эпоксидная группа вводится методами окисления, для чего используются преимущественно органические надкислоты и прежде всего надуксусная кислота. Наиболее распространенным способом получения исходных циклоолефинов является синтез аддуктов по реакции Дильса–Альдера. В качестве диена чаще всего используется бутадиен, а диенофилами служат различные ненасыщенные соединения, способные к дальнейшим преобразованиям, приводящим к ди- и полиолефинам.

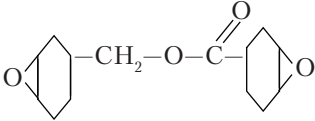
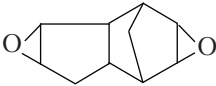
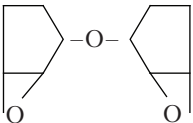
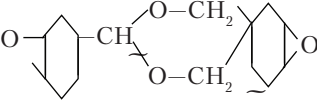
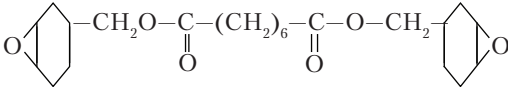
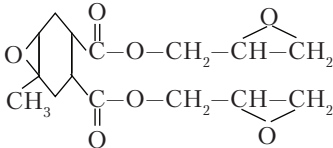
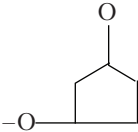
Особый интерес представляют диэпоксиды со сложноэфирными группами, потому что с их помощью можно преодолеть один из недостатков циклоалифатических эпоксидных смол — повышенную жесткость. Однако внутренняя пластификация, достигаемая введением алифатических цепей различной длины между циклами, приводит к резкому снижению теплоустойчивости.

Уменьшение жесткости пространственной структуры полимеров на основе циклоалифатических эпоксидов можно достигнуть использованием их полиангидридов с длинной алифатической цепью. Это приводит к получению эластичных, ударопрочных эпоксиполимеров с высокими диэлектрическими характеристиками в интервале температур 20–200°С.

Наиболее широкое распространение получили циклоалифатические диэпоксиды на основе тетрагидробензальдегидов. Для получения циклоалифатического диэпоксида марки УП-632 (аналоги *ERL-4221*, *CY-179*) эпоксидированию надкислотой подвергают непосредственно комплексное соединение неопределенного циклического альдегида с изопропилалюминия.

В табл. 2.12 приведены составы некоторых циклоалифатических смол.

Таблица 2.12. Циклоалифатические эпоксидные смолы

Типы смол		Эпоксидный эквивалент,	Вязкость при 20 °С,
		г/экв.	сПз
	<i>Epicote 171 (Shell Chem)</i> <i>ERL-4221 (Union Carbide)</i> <i>CY-179 (Ciba-Geigy)</i> <i>Chissonox 221 (Chisso, Япония)</i> УП-632 (Украина)	135	350–450
	EP-207(<i>Union Carbide</i>), Диоксид дициклопентадиена (ДОДЦПД, Украина)	82	182
	ERL-4205 (<i>Union Carbide</i>)	90–95	Смесь двух изомеров: твердого и жидкого
	<i>CY-175 (Ciba-Geigy)</i> <i>ERL-4234 (Union Carbide)</i> УП-612 (Украина)	150–160	60–10 ⁴
СУ-175 (УП-612), модифицированные полипропиленгликолем	УП-644 (Украина) <i>CY-185 (Ciba-Geigy)</i>	220–245	1500–4000
	УП-648 (Украина) <i>CY-181 (Ciba-Geigy)</i>	256	200–400
	УП-640Т (Украина) <i>EXRN-3203 (Union Carbide)</i>	–	6300
Модифицированный циклоалифатический эпоксид, содержащий группы	ERLA-5411 (<i>Union Carbide</i>)	130–140	3500–7500
			

При изготовлении объемных микроконструкций, мастер-моделей формообразующих элементов оснастки методом послойного синтеза с формированием изделий при сканировании объема полимера сфокусированным лазерным лучом (стереолитография) используют фотоотверждаемые эпоксидные композиции (5170, 5180 фирмы *Ciba-Geigy Cibatool SL*, катионноцепная фотополимеризация, последовательное отверждение тонких жидких покрытий под воздействием лазерного излучения (УФ-лазеры, длина волны 325 нм, аргоновый ионный лазер, длина волны 351 нм) на *SLA*-установках с энергией излучения 2,5–27 мДж/см² с программным обеспечением *CAD/CAM*-система для объемного системного проектирования (изделия из 5170, 5180 имеют высокую точность размеров микроуровня, оптическую прозрачность, σ^+ до 70 МПа, a_k до 156 кДж/м²) [50–54].

Отвердители эпоксидных смол

Эпоксидные смолы свои ценные свойства приобретают только после перевода их в неплавкое и нерастворимое состояние с помощью разных отверждающих агентов, взаимодействующих с эпоксидными группами олигомеров.

Отвердители, то есть вещества, вступающие в химические реакции с функциональными группами эпоксидных смол, соединяют молекулы мономера и олигомеров между собой, удлинняя цепи и создавая поперечные связи между ними («узлы» сетчатого полимера). В зависимости от типа функциональных групп в составе молекул отвердители вступают в реакцию только с гидроксильными группами или взаимодействуют с эпоксидными и гидроксильными группами смолы.

Количество отвердителя (в масс. ч. на 100 масс. ч. смолы), добавляемого к эпоксидной смоле, может быть рассчитано по уравнению

$$X = K \cdot \Xi \cdot M / 43n,$$

где Ξ — содержание эпоксидных групп в смоле, %; 43 — молекулярный вес эпокси-группы; M — молекулярная масса отвердителя; n — число реакционноспособных групп в молекуле отвердителя (число атомов водорода в аминогруппах аминного отвердителя или число ангидридных групп в молекуле ангидрида); K — экспериментально устанавливаемый коэффициент, обычно равный 1,2–1,4 для аминных отвердителей и 0,8–1,2 — для ангидридных отвердителей.

Для отверждения эпоксидных смол используются также различные смолы, например, фенолформальдегидные резольные смолы (связующие ЭДФ, ЭР-1-130), аминокформальдегидные смолы, продукты конденсации фенола и алифатических аминов с формальдегидом и др. Отверждение эпоксидных смол резольными ФФС происходит в результате взаимодействия метилольных групп фенолоформальдегидной смолы с гидроксильными группами эпоксидной смолы и фенольных гидроксидов с эпоксидными группами. Резольная смола вводится в количестве 20–30% от массы эпоксидной. При отверждении эпоксидных смол аминосмолами, добавляемыми также в количестве 20–30%, наиболее вероятны реакции между эпоксидными и аминными группами, гидроксильными группами эпоксидных смол и метилольными или аминными группами аминосмол. Основные трудности при использовании фенолоформальдегидных или аминокформальдегидных смол в качестве отвердителей эпоксидных смол связаны со сложностью их совмещения и высокой скоростью реакции метилольных групп между собой или с активными атомами водорода, обуславливающей быстрое отверждение.

Отвердители смешивают с эпоксидной смолой в расплаве. Если вязкость расплава велика или слишком высока температура плавления одного из компонентов, то смешение производят с использованием инертного растворителя, например ацетона, который затем необходимо тщательно удалить, или активного разбавителя — низковязкой эпоксидной смолы (ДЭГ, ТЭГ и т. п.).

Высокая реакционная способность эпоксидных групп, а также наличие в эпоксидных олигомерах гидроксильных групп обуславливают разнообразные направления процессов отверждения эпоксидных смол. Как правило, отверждение протекает с малыми объемными усадками и без выделения низкомолекулярных веществ.

Отвердители эпоксидных смол подразделяются на следующие типы.

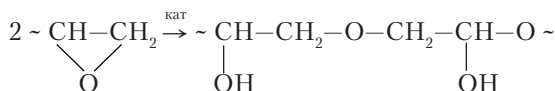
1. Отвердители (катализаторы отверждения), инициирующие реакции цепной или ступенчатой (в зависимости от типа катализатора и условий) ионной полимеризации эпоксидных групп или полиприсоединения с гидроксильными группами. Катализаторы непосредственно не входят в структуру образующейся сетки. Катализаторами отверждения служат комплексы BF_3 с аминами, третичные амины или их соли.

2. Полифункциональные отвердители — вещества, непосредственно участвующие в реакциях с функциональными группами эпоксидных олигомеров и в формировании сетки. Важнейшими типами таких отвердителей являются первичные и вторичные (алифатические или ароматические) ди- и полиамины, их производные, такие как алифатические полиаминоолигоамиды, а также ангидриды двух- или четырехосновных органических кислот.

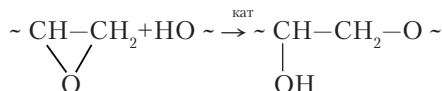
3. Комбинированные отвердители, содержащие катализирующие и реакционноспособные группы. Типичным примером такого отвердителя является триэтаноламинотитанат.

В присутствии катализаторов отверждения эпоксидных олигомеров реакции ионной полимеризации эпоксидных групп протекают с образованием простых эфирных связей.

Реакции полиприсоединения эпоксидных и гидроксильных групп приводят при этом к образованию простых оксиэфирных связей:

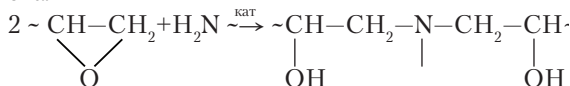


В первом случае эпоксидная группа является бифункциональной, во втором — монофункциональной, сохраняющей вторую функциональность в виде OH -группы

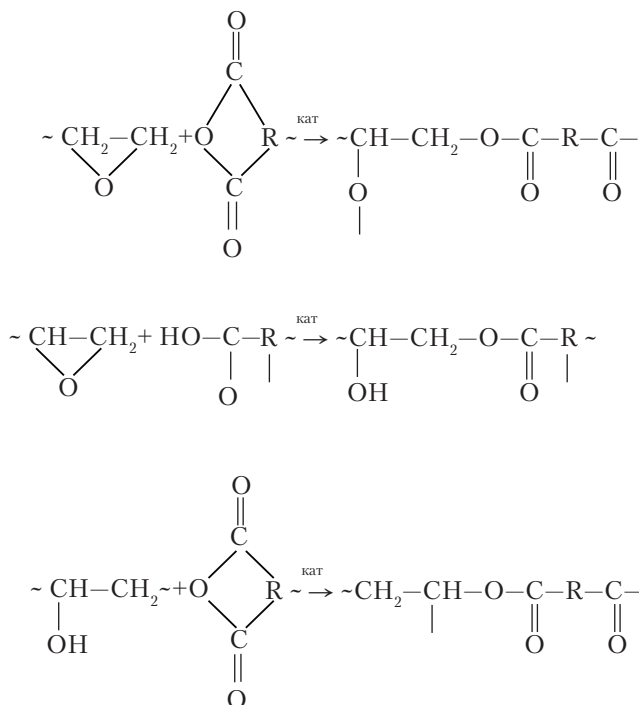


Отверждение эпоксидных смол первичными или вторичными ди- или полиаминами происходит по механизму полиприсоединения эпоксидных и аминогрупп с образованием аминоксиэфирных связей.

Эпоксидные группы при этом являются монофункциональными, а первичные аминогруппы — бифункциональными



При отверждении эпоксидных олигомеров ангидридами кислот, обычно в присутствии катализатора, преимущественно протекает ионная сополимеризация эпоксидных и ангидридных групп или полиприсоединение за счет взаимодействия ангидридных групп с гидроксильными и карбоксильными группами с эпоксидными с образованием во всех случаях сложноэфирных связей



При этом и эпоксидные и ангидридные группы являются бифункциональными. Катализатор может вызывать также ионную полимеризацию эпоксидных групп и полиприсоединение их к гидроксильным группам с образованием простых эфирных связей. В зависимости от соотношения скоростей всех этих реакций могут образовываться сетчатые полимеры различного химического строения с различной структурой полимерной сетки.

При отверждении эпоксидных олигомеров комбинированными отвердителями также протекают реакции катализируемой полимеризации и полиприсоединения реакционноспособных групп олигомеров и их реакции с функциональными группами отвердителя с образованием сетчатого полимера сложного химического строения.

Процессы отверждения эпоксидных олигомеров являются обычно экзотермическими и сопровождаются сравнительно малыми объемными усадками (2–5%).

Количество катализаторов отверждения подбирают эмпирически (1–5%), а эквивальное количество полифункционального отвердителя рассчитывают по соотношению реакционноспособных групп в молекулах олигомера и отвердителя. Так, эквивальное количество ди- или полиаминов рассчитывают из условия эквивалентности эпоксидной группы и активного водорода аминогрупп (первичных или вторичных) по формуле:

$$x_{\text{экв}} = \frac{c_э M_0}{n M_э} = \frac{320 c_э}{A_ч},$$

где $x_{\text{экв}}$ — эквимольное количество аминного отвердителя, г на 100 г эпоксидной смолы; $c_э$ — содержание эпоксидных групп в смоле, %; M_0 — молекулярная масса отвердителя; n — число активных атомов водорода аминогрупп в молекуле отвердителя; $M_э$ — молекулярная масса эпоксидной группы; $A_ч$ — аминное число отвердителя 57 для группы $-\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2$

Эквимольное количество ангидрида рассчитывают из условия бифункциональности эпоксидной группы смолы и бифункциональности ангидридной группы отвердителя по формуле

$$y_{\text{экв}} = 1968 c_э / K_ч$$

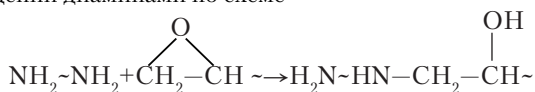
где $y_{\text{экв}}$ — эквимольное количество ангидридного отвердителя, г на 100 г смолы; $c_э$ — содержание эпоксидных групп в эпоксидной смоле, %; $K_ч$ — кислотное число ангидрида, мг/г (значения $A_ч$, $c_э$, $K_ч$ берут из ТУ и справочников для различных типов смол).

В качестве отвердителей эпоксидных смол чаще всего применяют полифункциональные амины и ангидриды кислот. Алифатические полиамины применяют для отверждения эпоксидных смол низкой вязкости (типа ЭД-5, ЭД-20), поскольку их трудно совместить с высоковязкой смолой. Для снижения токсичности алифатических аминов применяют их аддукты, обладающие малой летучестью, например, продукты взаимодействия с жирными кислотами (низкомолекулярные полиамиды Л-18, Л-19 и др. с концевыми аминными группами) или с эпоксидной смолой.

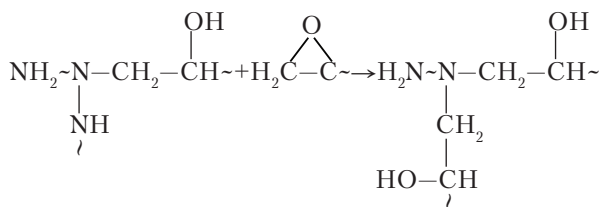
Ароматические амины, обычно диамины, значительно менее активны в реакциях с эпоксидными группами, чем алифатические. При комнатной температуре ароматические диамины находятся в кристаллическом состоянии и их температура плавления довольно высока, что затрудняет их растворение в смоле. Для снижения температуры плавления и улучшения растворимости в эпоксидной смоле используют эвтектические смеси различных ароматических диаминов или их модифицируют для подавления способности к кристаллизации.

Ангидриды кислот, используемые в качестве отвердителей эпоксидных смол, нетоксичны, но чрезвычайно гигроскопичны, обычно имеют высокую температуру плавления.

При отверждении диаминами по схеме

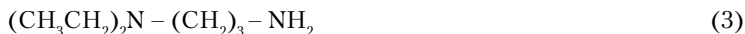


образовавшаяся вторичная аминогруппа взаимодействует с эпоксидной группой, принадлежащей молекуле другого олигомера и образуется межмолекулярная связь.



лиамида приводит к более удобному регулированию соотношения компонентов смеси при отверждении (без ухудшения свойств), чем в случае применения других отверждающих агентов. Он обеспечивает высокую эластичность и ударную вязкость отвержденных продуктов. К недостаткам аминополиамида следует отнести меньшую стойкость отвержденного связующего к химическим агентам и растворителям, чем при использовании других отвердителей.

В качестве алифатических аминных отвердителей используют ПЭПА (65–75% примесей), олигоамиды, диэтилентриамин (1), триэтилтетрамин (2, 96% ТЭТА, прозрачен), диэтиламинопропиламин (3), тетраэтиленпентамин (4):

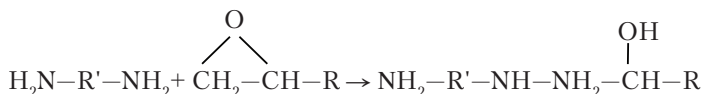


В качестве ароматических аминов используют МФДА, 4,4'-диаминодифенилметан, смеси диаминов (например: МФДА 40%, ДАДФМ 60%, *Тонох* 60–80%, вязкость при 25 °С 1,50 Па·с), 4,4'-диаминодифенилсульфон, аддукты ароматических диаминов (ангидроформальдегиданилин, А-40, 40 АФБ из А-40 и МФДА, ОАО «НИИППМ», бис-(N,N'-диметилкарбамид)-дифенил метан, $[(\text{CH}_3)_2\text{NCONHC}_6\text{H}_4]_2 - \text{CH}_2$, отвердитель № 9, «НИИХимполимер». Условия отверждения смолы ЭД-20 ароматическими аминами приведены в табл. 2.13.

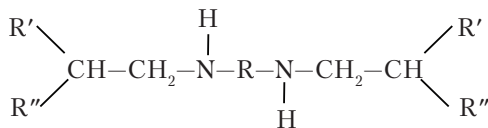
Таблица 2.13. Параметры отверждения смолы ЭД-20 ароматическими диаминами

Тип динамика	Температура начала гелеобразования, °С	Скорость гелеобразования, мин		Температура максимальной скорости отверждения, °С	Температура стеклования при полной конверсии эпоксидных групп, °С
		при 130 °С	при 175 °С		
М-фенилендиамин	70	2,75	1,25	130	155
4,4'-диаминодифенилметан	110	2,35	1,9	200	185
4,4'-диаминодифениловый эфир	130	9,43	1,95	200	190
4,4'-диаминодифенилсульфон	100	8,7	5,8	220	208

Для улучшения совместимости аминных отвердителей с эпоксидными смолами кроме физических модификаций (эвтектические смеси) широко используют жидкие или низкотемпературные химически модифицированные аминные отвердители — аддукты аминов с диглицидиловыми эфирами; оксиалкилированные полиамины, получаемые взаимодействием диаминов с моноэпоксидами, например

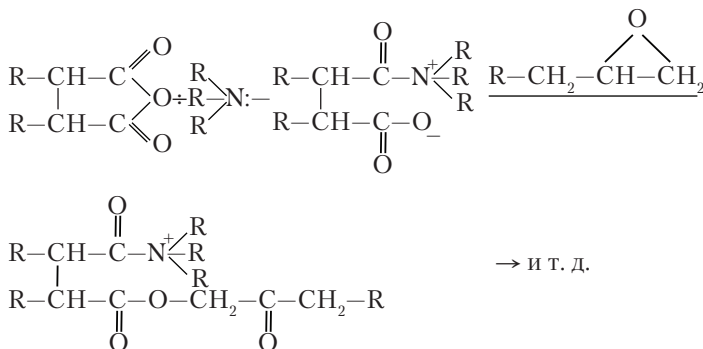


N,N'-бис(оксипропил)-диэтилентриамин, N-(оксипропил)-диэтилентриамин, N-(оксипропил)-метафенилендиамин; цианотиллированные полиамины (из-за низкой вязкости часто используют их смеси с аминокаддуктами);



продукты УП-0619, 0622, 0616, 0617, 0620, 0633М, 0633 с вязкостью 115–1500 сП при 25 °С.

Ангидриды кислот взаимодействуют с эпоксидными смолами с образованием сложных эфиров. Чтобы эта реакция прошла, требуется раскрытие ангидридного цикла. Небольшое количество протонсодержащих веществ (например, кислоты, спирты, фенолы и вода) или оснований Льюиса способствуют размыканию цикла. Образующиеся карбоксильные группы реагируют с эпоксидными группами по схеме:



Теоретически одна ангидридная группа вступает в реакцию с одной эпоксидной группой. Массовые количества смолы и отвердителя, содержащие равное число функциональных групп (то есть стехиометрическое, 1:1), можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{\text{эквивалентная масса ангидрида}}{\text{эквивалентная масса эпоксидных групп}} \cdot \frac{\text{количество ангидридных групп в молекуле}}{\text{количество м. ч. ангидрида, которые следует вводить в 100 м. ч. смолы}} = 100$$

Различия в свойствах ангидридов в большей степени проявляются при взаимодействии с эпоксидными группами, чем в случае катализа процесса гомополимеризации смолы с образованием простых эфирных связей. Для получения отвержденной смолы с оптимальными свойствами (что достигается увеличением степени завершенности реакции между ангидридными и эпоксидными группами) следует тщательно контролировать содержание гидроксильных групп в исходной смоле, а также проводить отверждение при повышенной температуре.

Образующаяся в результате отверждения сложноэфирная группировка устойчива к действию органических и некоторых неорганических кислот, но разрушается щелочами, а отвержденные ангидридами эпоксидные связующие обладают большей теплостойкостью и лучшими электроизоляционными свойствами по сравнению со связующими отвержденными аминами.

Технологически удобнее ангидриды в виде смесей изомеров, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре.

Жидкими являются эвтектические смеси фталевого (15 %масс.) и гексагидрофталевого (85 %масс.) ангидридов, малеинового (40 %масс.) и гексахлорэндикового (60 %масс.) ангидридов и некоторые другие.

Чтобы вовлечь в реакцию все эпоксидные группы смолы и все имеющиеся в ней и вновь образующиеся гидроксильные группы, вводят на каждый моль эпоксигрупп один моль ангидрида дикислоты и на каждые два моля, имеющихся в смоле гидроксильных групп, еще один моль ангидрида. Снижение количества ангидридного отвердителя приводит к снижению плотности полимерной сетки, что сопровождается снижением температуры стеклования. В застеклованном состоянии параметры механических свойств остаются без изменения, так как снижение концентрации «жестких узлов» в сетчатом полимере способствует более плотной упаковке цепей, заключенных между соседними «узлами», но с повышением температуры проявляются все дефекты, вызванные меньшей плотностью сетки.

Реакция с ангидридами кислот проходит медленнее, чем при отверждении аминами, и при более высокой температуре. Отверждение при 180–200 °С наступает спустя 18–20 ч, что заставляет вводить в состав связующего ускорители процесса отверждения. Более жесткая структура «узлов» сетчатого полимера, по сравнению с полимерами, полученными отверждением тех же эпоксидных смол аминами, вызвано присутствием рядом расположенных групп (C=O) и бензольного цикла, что приводит к получению полимера с более высокой температурой стеклования (в зависимости от типа ангидрида и молекулярной массы «диановой» смолы $T_g = 130\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

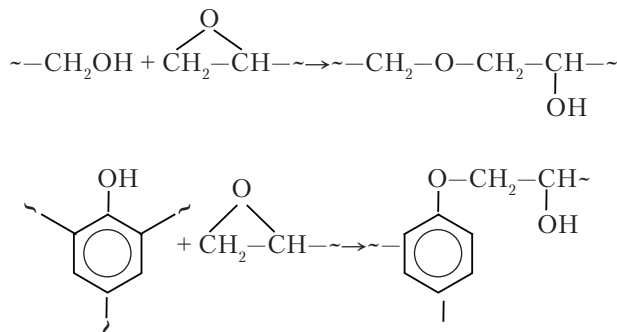
Жизнеспособность смеси смолы с ангидридами кислоты длительнее, чем с аминами. Смесь может сохраняться при 20 °С в течение 30–45 сут.

Жидкие смеси изомеров изо-метилтетрагидрофталевой и метилэндиковой кислот хорошо совмещаются с «диановыми», три- и тетрафункциональными эпоксидными смолами. Присутствие влаги изменяет течение реакции, так как ангидрид частично превращается в кислоту и реагирует лишь с эпоксидными группами, поскольку энергия активации реакции миграции водорода карбоксильных групп к эпоксидным группам значительно ниже энергии активации реакции этерификации.

В качестве отвердителей эпоксидных смол используют фталевый, гексагидрофталевый, метилэндиковый, додеценилantarный (вязкость при 25 °С 0,2 Па·с), хлорэндиковый, три-меллитовый, малеиновый, изо-метилтетрагидрофталевый (вязкость при 25 °С 0,06–0,1 Па·с) ангидриды.

Отверждение эпоксидных смол соединениями, содержащими гидроксильные группы, требует более высокой энергии активации, связующие имеют длительную жизнеспособность. Для повышения скорости отверждения реакцию проводят при 180–200 °С или применяют катализаторы. В качестве отвердителей диановых смол используют фенолоформальдегидные смолы (резольные и новолачные), трехатомные фенолы, смесь продуктов переэтерификации тетрабутокситаната триэтаноламино-этилендиэтиламин-титанаты (ТЭАТ, например, в связующих ЭДТ-10 и ЭДТ-10П).

При взаимодействии резольной смолы с диановой смолой в реакции принимают участие атомы водорода в метилольных и фенольных группах.



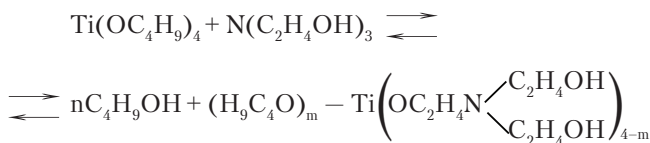
Одновременно проходит и отверждение резольной смолы. Скорость реакции метилольных групп между собой и с водородом бензольных циклов резко возрастает при 140–170 °С.

В реакции с новолачной смолой эпоксидные группы реагируют только с фенольными гидроксидными группами. Реакция проходит еще более медленно и требует многочасового нагревания при 180–200 °С.

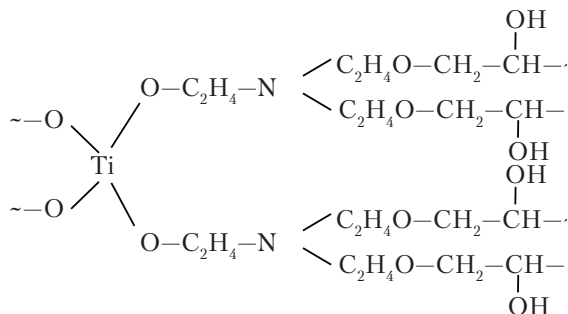
Энергия активации этой реакции (55 кал/моль) близка к энергии активации реакции с ароматическими аминами (50 кал/моль), температура максимальной скорости процесса 155 °С.

В результате реакции эпоксигрупп с гидроксильными или фенольными группами отвердителя образуется простая эфирная связь, устойчивая к окислению и гидролизу.

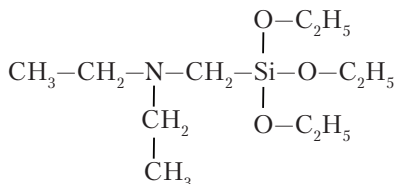
Смесь продуктов реакции тетрабутоксититаната с триэтаноламином представляет собой низковязкую жидкость, совместимую с диановыми смолами.



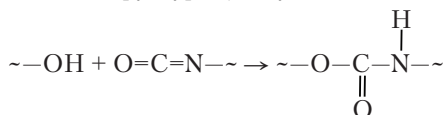
В реакции с эпоксидными группами участвуют гидроксильные группы титаната. Процесс ускоряется присутствием третичного амина, который является активным катализатором протонодонорных реакций. Поэтому уже при комнатной температуре константа скорости реакции эпоксидных групп с отвердителем составляет $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$ и спустя 10–13 сут хранения при 20 °С смесь приобретает гелеобразное состояние. При 75 °С гелеобразование наступает спустя 3 ч. После 11 ч нагревания смеси при 75 °С в смоле остается 7,5% эпоксидных групп, реакция прекращается из-за слишком высокой вязкости состава и для ее продолжения требуется повысить температуру до 130–150 °С. Время гелеобразования связующего ЭДТ-10П при 20 °С — 6 сут, 40 °С — 3 сут, при 80 °С — 2 ч, при 120 °С — 15 мин, при 140 °С — 8 мин. В структуре сетчатого полимера в идеале образуются многофункциональные «узлы» со связями Ti–O,



легко подвергающегося гидролитическим процессам в водных растворах электролитов, приводящих к разрушению сетчатой структуры полимера и выделению гидрата окиси титана. Связующее ЭДТ-10 применяют в производстве препрегов, формируемых намоткой и пропиткой под давлением. Вязкость состава снижает присутствие в нем диглицидилового эфира даэтиленгликоля «ДЭГ-1» (смола КДА-1 или 2), если упрочняющим компонентом препрега выбраны стекловолокна, то в состав связующего добавляют диэтиламинометилтриэтоксисилан (аппрет АДЭ-3)



Жизнеспособность препрегов составляет 5–7 ч при температуре 40 °С. Если применить отвердитель в «скрытой» форме, то есть в виде комплекса, замещенного амина (отвердитель № 9) то жизнеспособность состава при 40 °С возрастает до 10–12 ч (связующее ЭДТ-69Н). К числу отвердителей, вступающих в реакцию с гидроксильными группами эпоксидных смол, относятся изоцианаты. Гидроксильные группы присутствуют в концевых звеньях моноэпоксидных олигомеров и в каждом промежуточном звене моно- и диэпоксидных олигомеров. Чем выше средняя молекулярная масса смолы, тем больше в ней содержится гидроксильных групп. Гидроксильные группы легко вступают в реакцию с изоцианатными группами, с образованием узлов уретановой структуры (связующее ЭП-2МК):



Если ввести в эпоксидную смолу ароматический диизоцианат, например, толуилendiизоцианат, то при комнатной температуре жизнеспособность смеси сохраняется в течение двух-трех дней, при 100–120 °С гель образуется за 40–60 мин. Чтобы повысить жизнеспособность смеси при хранении, изоцианатные группы блокируют малоактивными аминами, например, диаминодифенисульфоном. В этом случае жизнеспособность связующего увеличивается до 10–12 сут. Комплекс разрушается при нагревании. При температуре около 100 °С с заметной скоростью развивается реакция гидроксильных групп с диизоцианатом, а при 120–160 °С

со скоростью в 3–6 раз большей, чем в отсутствии изоцианата, проходит реакция диамина с эпоксидными группами. Значительно более высокая плотность полимерной сетки проявляется в повышении температуры стеклования на 20–40 °С, в более высоком модуле упругости и в снижении коэффициента термического расширения, по сравнению с полимерами, отвержденными только по эпоксигруппам.

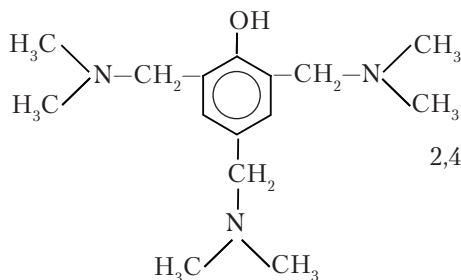
Стабильность изоцианатного комплекса возрастает, если изоцианатные группы блокированы фенолами, спиртами, оксидами, лактамами или алифатическими аминами. Комплекс толуилендиизоцианата с диэтиламином устойчив вплоть до 150 °С. Если этот комплекс растворить в пиперидине, активность которого в реакции с эпоксигруппами особенно низка, то связующее сохраняет жизнеспособность до 18 сут и за 3 ч при 90 °С и 5 ч при 150 °С отверждается. Температура деблокирования снижается с повышением кислотности соединения, содержащего активный водород. Комплекс изоцианатов с фенолами разрушается при 150 °С, с алифатическими спиртами — при 200 °С, с лактамами — при 130 °С. Предпочтение отдают аддуктам изоцианатов со спиртами или фенолами, поскольку они наименее токсичны.

Катализаторы отверждения эпоксидных связующих

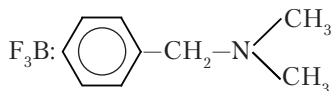
Для сокращения длительности, снижения температуры гелеобразования, оптимизации режимов отверждения эпоксидных связующих используют катализаторы (ускорители). В качестве катализаторов используют *третичные амины* (основания Манниха и их соли; 2, 4, 6-трис (диметиламинометил) фенол, УП-606/2, 620, 0623, 0618, Алкофен МА, НИИ-ХИМполимер, Тамбов, вязкость при 20 °С 0,3 Па·с; ДМР-30. фирма *Rom and Haas*; диметиламинометилметилфенол, УП-606/3), *кислоты Льюиса* (BF_3 , SnCl_4 , AlBr_3 , их комплексы с эфирами, спиртами, чаще всего с аминами; комплексы BF_3 с анилином, УП-605/1; α -нафтиламином, УП-605/2р; с бензиламином, УП-605/3; с бензилдиметиламином, вязкость 0,1 Па·с, УП-605/3р, с другими аминами, УП-601/1р, 605/5р; с *n*-толуидином, УП-605/5), *имидазолы* И-5М, 6М, вязкость 10–150 с по ВЗ-4; фосфины [26, 44, 45, 48].

Катализаторы отверждения, дициандиамид используются в качестве латентных отвердителей эпоксидных связующих в производстве препрегов с длительной жизнеспособностью.

Наибольшее применение получили третичные амины и комплексы кислот Льюиса с аминами.



2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, УП-606/2



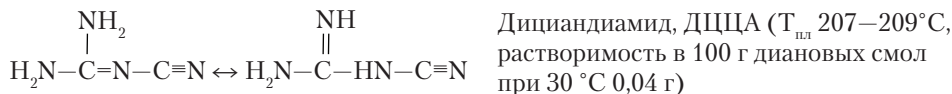
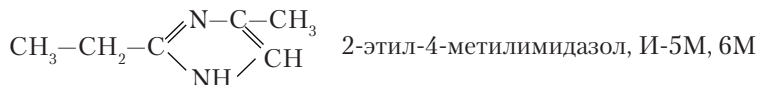
Комплекс BF_3 с бензилдиметиламином, УП-605/3р

$F_3B: NH_2CH_2CH_3$ Комплекс BF_3 с моноэтиленамином, УП-606

$F_3B: NH_2C_6H_4CH_3$ Комплекс BF_3 с *n*-толуидином, УП-605/5

$F_3B: NH_2CH_2C_6H_5$ Комплекс BF_3 с бензиламином, УП-605/3

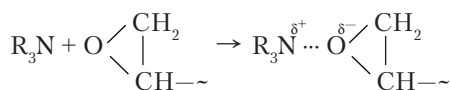
$F_3B: NH_2C_6H_5$ Комплекс BF_3 с анилином, УП-605/1



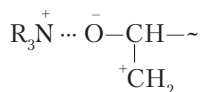
Присутствие протодонорных веществ (спиртов, фенолов, карбоновых кислот) резко увеличивает активность третичных аминов как катализаторов отверждения, а присутствие протонакцепторных веществ (амидов кислот, сложных эфиров, альдегидов, кетонов и др.), наоборот, снижает их активность. Для снижения летучести и токсичности третичных аминов часто используют их соли с карбоновыми кислотами. Кислоты Льюиса, главным образом BF_3 , чаще всего используют в виде комплексов с кислород- и азотсодержащими соединениями. Присутствие полярных веществ (воды, спирта, диметилформамида и т. п.) уменьшает каталитическое действие кислот Льюиса и их комплексов.

Количество катализатора, вводимого в эпоксидные связующие, обычно не связано с функциональностью смолы и составляет примерно 2–5 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы, однако при необходимости это количество может быть увеличено до 10–15 масс. ч. Катализатор может участвовать в реакции отверждения.

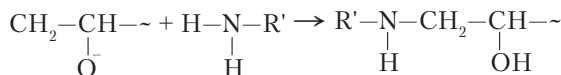
Для ускорения реакции отверждения необходимо снизить прочность связи атома кислорода с углеродом в эпоксидном цикле. Это достигается с помощью высокополярных растворителей или, что еще более эффективно, применением третичных аминов, фосфинов и других соединений:



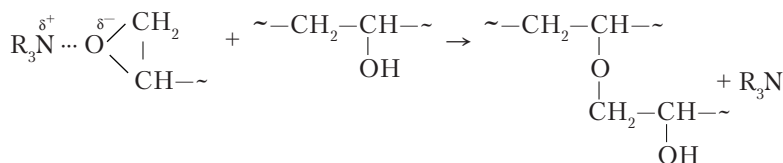
С повышением полярности амина или фосфина подбором радикалов, присоединенных к атому азота или фосфора, усиливается смещение электронной плотности на атом кислорода в эпоксицикле, вплоть до разрыва его и образования биона:



после чего с высокой скоростью осуществляется присоединение биона к отвердителю:



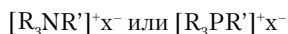
По мере повышения концентрации гидроксильных групп в реакционной смеси возрастает вероятность их участия в реакции с эпоксидными группами:



В результате этой реакции в полимерной сетке появляется эфирное $=CH-O-CH_2$ звено.

Повышение концентрации функциональных групп, реагирующих между собой, вносит свой вклад в ускорение гелеобразования. За пределами гелеобразования скорость реакции резко снижается, так как резко возрастает вязкость полимера и снижается подвижность функциональных групп.

Для сохранения жизнеспособности реакционной смеси, содержащей ускоритель, в период ее хранения экранируют (блокируют) полярность атома азота в амине или фосфора в фосфине. Это достигается переводом третичного амина или фосфина в четвертичные:



С повышением температуры солевые комплексы разрушаются и восстанавливается структура ускорителя. В качестве «скрытых» отвердителей применяют 2,4,6-тридиметиламинометилфенол, триэтилбензиламмонийхлорид, триметилбензиламмонийхлорид, бензилдиметиланилин, блокированный трехфтористым бором, комплексы лактамов с галогенидами металлов, бензилтрифенилфосфонийхлорид.

Четвертичные фосфониевые основания особенно эффективны в сочетании с ангидридными отвердителями. Вязкость связующих, содержащих 0,2 % масс. ускорителя, не меняется при 20 °С в течение 30–40 сут. С повышением температуры вплоть до 200 °С отверждение проходит со скоростью, в 8–10 раз превышающей скорость отверждения того же состава, но в отсутствие ускорителя. Энергия активации процесса снижается с 70–90 кДж/моль до 15–20 кДж/моль. Возрастает глубина отверждения связующего, что проявляется в повышении температуры стеклования сетчатого полимера.

Гелеобразование диановой смолы с метилтетрагидрофтаlevым ангидридом при 150 °С наступает спустя 120 мин, а полное отверждение проходит при 200 °С в течение 18 ч. В присутствии ускорителя при тех же условиях гелеобразование достигается за 3 мин, полное отверждение — за 3 ч, температура стеклования полимера повышается на 30 °С. Жизнеспособность связующего при 20 °С не снижается.

При введении в эпоксидную смолу $BF_3 \cdot OH$ действует как катализатор катионной гомополимеризации эпоксидных олигомеров, вызывая быструю экзотермическую реакцию. Комплексы BF_3 в зависимости от состава активируются при 100–220 °С и аминные компоненты комплекса участвуют в образовании сетчатого эпоксидного полимера. Активность комплексов, определяемая тепловыми воздействиями на связующие, позволяет сохранять при низких температурах эпоксидное связующее в реакционноспособном состоянии, которое реализуется при повышении температуры, что эффективно для получения препрегов на специализированных производствах, с последующей переработкой их в изделия после длительного хранения с предохранением от гидролиза комплексов BF_3 .

Катализаторы (ускорители) вводят в связующие в небольших нестехиометрических количествах, которые подбирают эмпирически, руководствуясь свойствами получаемого материала. Механизм реакции отверждения ДЦДА — сложный комплекс сопряженных реакций гомополимеризации молекул олигомеров и рекомбинационной полимеризации. Он является латентным отвердителем, то есть практически не реагирует со смолой при комнатной температуре, но быстро обеспечивает отверждение при повышенной температуре. Обычно он применяется для отверждения твердых эпоксидных смол в препрегах. При 145–154 °С ДЦДА рекомбинирует с образованием структуры с активными водородами (частично разлагается при T выше 200 °С с выделением аммиака и азотсодержащих соединений), быстро реагирующих с эпоксидными циклами (при 20 °С хранимость препрегов более 6 месяцев). Тип эпоксидной смолы, тип отвердителей и катализаторов определяют такие технологические параметры эпоксидных связующих, как время гелеобразования и температуры отверждения (табл. 2.14).

Таблица 2.14. Время гелеобразования и температуры отверждения диановых смол (ЭД-20, Epox 828) при использовании отвердителей и катализаторов [5–7, 26]

Тип отвердителя (О), катализатора (К)	Температура совмещения со смолой, °С	Количество О и К на 100 масс. ч смолы, масс. ч.	Время гелеобразования, мин, (при T , °С)	Температурный интервал отверждения, °С
2, 4, 6-диметиламинометилфенол, УП 606/2, ДМР-30	20–40	10,5–13,5	60–120 (25)	65–150
Диэтилентриамин	20–40	10–12	30 (25)	15–150
Триэтилентетрамин	20–40	11–13	30 (25)	15–150
Олигоамиды Л-18, ПО	20–40	33–133	45–60 (25)	15–150
Комплекс BF_3 -моноэтиламин	90–100	2–4	6–9 мес. (25)	115–200
Триэтаноламинтитанат	20–40	10–12	6 сут (20), 15 (120), 8 (140)	120–160
Дициандиамид	210	–	6 мес. (25)	170–220
М-фенилендиамин	60–90	13–14	8 ч (25)	120–200
4,4'-ДАДФМ	90–100	28–30	8 ч (25)	120–200
4,4'-диаминодифенилсульфон	180–200	20–30	45–60 (120)	120–220
Малеиновый ангидрид	60–65	–	–	120–150
Фталевый ангидрид	140–145	70–80	5 ч (120)	100–150
Метилэндиковый ангидрид	20–40	85–95	5–6 сут (25)	80–260
Метилтетрагидрофталевый ангидрид	105–110	75–80	60–120 (100)	100–150
Хлорэндиковый ангидрид	240–250	100–120	10–15 (120)	100–200
Триметилловый ангидрид		30–40	30–60 (120)	120

Одной из проблем, возникающей при использовании эпоксидных олигомеров в качестве связующих ВКПМ, является необходимость снижения их вязкости. Для этого используют инертные летучие растворители типа спирто-ацетоновой смеси, удаляемые из композиции перед отверждением. Из-за трудностей полного удаления таких растворителей используют

инертные разбавители — пластификаторы термопластичных полимеров (например, дибутилфталат) или активные разбавители. Разбавители влияют не только на свойства эпоксидных композиций в исходном состоянии, но и на количество отвердителя, кинетику отверждения, химическую и фазовую структуру, физическое состояние и свойства связующих в отвержденном состоянии. Обычно используемые разбавители оказывают пластифицирующий эффект. В качестве активных (реакционноспособных) разбавителей эпоксидных смол используют моно- и диглицидиловые эфиры спиртов (глицидиловые эфиры *n*-бутанола, *n*-гептанола, октанола, алилового спирта, 1,4-бутандиола (вязкость при 25 °С 0,001–0,025 Па·с); пропиленгликоля, 0,03–0,1 Па·с; неопентилгликоля, 0,012–0,03 Па·с; этиленгликоля, МЭГ-0,026 Па·с диэтиленгликоля, ДЭГ-1, 0,07 Па·с; триэтиленгликоля, ТЭГ-1, 0,09 Па·с, ТЭГ-17, 0,175 Па·с) и фенолов (*n*-трет-бутилфенола, 0,015–0,03 Па·с; фенола, ФЭГ, 0,006 Па·с; *n*-крезола, 0,005–0,05 Па·с; резорцина, РЭС-3, УП-657, 0,3–0,5 Па·с).

Эластификаторы эпоксидных связующих

Отвержденные эпоксидные связующие имеют сравнительно низкую трещиностойкость (табл. 1.6), что ограничивает использование эпоксидных ВКПМ в нагруженных конструкциях, уровень энергетического параметра трещиностойкости которых должен превышать 500 (до 1000) Дж/м² [38, 47, 48].

Для повышения стойкости отвержденных эпоксидных связующих к растрескиванию в условиях эксплуатации в их состав вводят специальные компоненты — эластификаторы, в качестве которых используют гибкоцепные олигомеры и полимеры, способные в процессе отверждения связующего образовывать сетчатый блок-сополимер с эпоксидным олигомером и присутствующие в отвержденном связующем в виде самостоятельной, тонкодиспергированной эластичной или пластичной фазы. Эластифицированные эпоксидные связующие представляют собой в отвержденном состоянии гетерогенные композиции матричной структуры с эластичными или пластичными полимерными включениями коллоидных размеров, диспергированные в густосетчатой стеклообразной матрице. В таких связующих стеклообразная матрица отвержденного эпоксидного полимера обеспечивает жесткость и теплостойкость композиции, а эластичная или пластичная дисперсная фаза, изменяя характер разрушения стеклообразной матрицы, способствует резкому возрастанию показателей трещиностойкости и вязкости разрушения отвержденного связующего.

Широкое распространение на практике получили связующие-смеси на основе диановых эпоксидных смол и различных эластификаторов — гибкоцепных простых и сложных олигоэфируретанов, олигоэфирсульфонов, жидких (низкомолекулярных) карбоцепных каучуков и других олигомеров и полимеров, содержащих концевые реакционноспособные группы — карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и т.п., способные участвовать в процессе отверждения связующего. Образующаяся при отверждении эпоксидно-олигомерных и эпоксидно-полимерных связующих-смесей фазовая структура зависит от природы и соотношения исходных компонентов, механизма, кинетики и глубины прохождения химических реакций, релаксационного состояния связующего в процессе отверждения.

Величина эластифицирующего эффекта зависит от фазовой структуры отвержденного связующего, формы и размеров частиц эластичной (пластичной) фазы, ее объемной доли и характера распределения в отвержденном связующем, деформационно-прочностных свойств эластичной фазы и прочности ее сцепления со стеклообразной матрицей.

Для эластификации эпоксидных связующих используют олигомерные («жидкие») каучуки, обеспечивающие разницу параметров растворимости эпоксидных олигомеров и эластификатора в $(30-35 \text{ кДж/м}^3)^{0.5}$, определяющую фазовую структуру и эластифицирующий эффект: олигобутадиеновый СКД-КТР (мол. масса 2800 г/моль, концентрация НООС-групп 2,9%), олигобутадиеннитрильные СКН-26-1А, СКН-28-1А, СКН-10,30 (мол. масса 2900–3200 г/моль, концентрация НООС-групп 2,84–2,97%), СКР-30, КТР-А с концевыми НООС–, NH_2 –, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группами (зарубежные аналоги *Hycar CTBN 1300x8*; *CTBN 1300x16* (с НООС-группами, мол. масса 3500, 17% групп CN); *Hycar ATBN 1300x13*; *ATBN-18*; *ATBN 1300x16* (с NH_2 -группами, мол.масса 3500 г/моль, 16,5% групп CN); *VTBN* с концевыми НООС–, NH_2 –, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группами, фирмы *Vbe Industries Ltd.*, *BF Goodrich Chem. Co.*).

Необходимая гетерофазная структура отвержденного связующего с эластичными включениями в стеклообразной матрице, а следовательно, и оптимальный эластифицирующий эффект достигается лишь при определенной разности параметров растворимости эпоксидных олигомеров и модификаторов и при определенной молекулярной массе последних. При использовании в качестве модификаторов эпоксидных связующих простых олигоэфиров с концевыми реакционноспособными группами, имеющих малую разность параметров растворимости с эпоксидными олигомерами, при отверждении связующих-смесей формируется обычно однофазная (микрогетерогенная) структура, присущая и немодифицированным отвержденным связующим, что приводит к появлению типичного пластифицирующего эффекта (снижение температуры стеклования T_g , резкое падение модуля упругости, и незначительное повышение показателей вязкости разрушения).

При использовании в качестве модификаторов эпоксидных связующих низкомолекулярных («жидких») карбоцепных каучуков с концевыми функциональными группами, в частности соолигомеров бутадиена и акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами, $\text{НООС} - [(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2)_m - (\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CN}))_n] - \text{COOH}$, имеющих большую разность параметров растворимости с эпоксидными олигомерами и достаточно высокую молекулярную массу, в подавляющем большинстве случаев при отверждении связующие приобретают гетерогенную структуру, тип которой зависит от содержания модификатора. При оптимальном варианте (содержание модификатора 10 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы, молекулярная масса около 4000, параметр растворимости порядка $560 \text{ (кДж/м}^3)^{0.5}$) отвержденные эпоксидно-каучуковые связующие-смеси имеют структуру матричной дисперсии с дисперсными частицами, обогащенными каучуком, и распределенными в объеме сетчатого эпоксидного полимера. При этом проявляется типичный эластифицирующий эффект. Матричная структура с эластичными включениями в стеклообразной матрице при отверждении эпоксидно-каучуковых связующих-смесей образуется при введении не более 20 %масс. (25 %об.) эластификатора. При введении в состав эпоксидного связующего низкомолекулярного бутадиен-акрилонитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами в количестве более 20 %масс., как правило, наблюдается переход от связующего со структурой матричной дисперсии к связующему со структурой взаимопроникающих фаз, сопровождающиеся потерей эластифицирующего эффекта.

Если в процессе отверждения эпоксидно-олигомерного или эпоксидно-полимерного связующего-смеси формируется однофазная (пусть даже микрогетерогенная) структура, то гибкоцепной модификатор выполняет функции не эластификатора, а пластификатора — повышает гибкость участков цепей между узлами полимерной сетки, способствуя тем самым

резкому снижению теплостойкости, жесткости и статической прочности связующего при одновременном возрастании предельных деформаций при разрыве и незначительным увеличении вязкости разрушения. Если же в процессе отверждения связующего-смеси модификатор выделяется в самостоятельную фазу, образуя эластичные дисперсные включения в стеклообразной эпоксидной матрице, то при этом проявляется типичный эластифицирующий эффект — резкое возрастание показателей трещиностойкости и вязкости разрушения без катастрофического снижения жесткости и теплостойкости связующего.

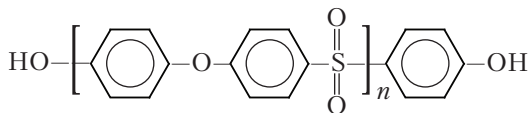
В случае эластификатора типа бутадиен-акрилонитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами максимальный эластифицирующий эффект проявляется при соотношении эластификатора к смоле 10–15 масс. ч. на 100 масс. ч. Эластифицированные эпоксидные связующие, содержащие эластичные включения с размерами менее 1 мкм, характеризуются умеренными значениями показателей трещиностойкости.

Величина эластифицирующего эффекта возрастает с увеличением размеров частиц эластичной дисперсной фазы до 1–5 мкм. Оптимальный эластифицирующий эффект достигается при формировании в процессе отверждения эпоксидно-каучуковых связующих-смесей фазовой структуры матричной дисперсии с бимодальным распределением частиц дисперсной эластичной фазы, при котором в отвержденном связующем присутствуют как мелкие части с размерами менее 0,5 мкм, так и более крупные частицы с размерами порядка 5 мкм.

Наиболее высокий эффект эластификации удастся достигнуть при использовании в качестве отвердителей эпоксидно-каучуковых связующих-смесей пиперидина, дициандиамида, трис-(диметил-амино-метил)-фенола и других соединений, содержащих третичную аминогруппу, ускоряющих взаимодействие карбоксильных групп каучука с эпоксидными группами смолы, то есть стимулирующую образование эпоксидно-каучуковых блок-сетчатых сополимеров в процессе отверждения.

Важную роль с точки зрения достижения оптимального эластифицирующего эффекта играет и выбор режима отверждения. Изменение условий отверждения резко сказывается на соотношении скоростей процессов отверждения и разделения фаз, а следовательно, на фазовой структуре и свойствах отвержденных связующих-смесей. При невысоких скоростях отверждения эпоксидно-каучуковых смесей отвержденные связующие обычно содержат крупные частицы дисперсной фазы с размерами 5–10 мкм, а при отверждении с высокой скоростью — преимущественно мелкие частицы с размерами менее 1 мкм. При неправильном выборе условий отверждения или при отклонениях от заданного режима связующее-смесь может сохранить однофазную структуру в отвержденном состоянии и утратить способность эффективно сопротивляться распространению трещин.

С разработкой и внедрением в промышленность эпоксидных связующих на основе три- и тетраэпоксидных смол, характеризующихся значительно более высокой хрупкостью в отвержденном состоянии по сравнению с традиционными эпоксидными связующими, особенно резко встала проблема их эластификации. Трудность решения этой проблемы заключается в том, что рабочие температуры ПКМ на основе три- и тетрафункциональных эпоксидных связующих составляет 200–220 °С, что ограничивает возможности использования карбоцепных каучуков для их эластификации. Для повышения трещиностойкости теплостойких эпоксидных связующих предложено использовать олигоэфирсульфоны (ОЭС) с концевыми гидроксильными группами :



Для повышения стабильности и величины эффекта эластификации было предложено диспергировать в исходных эпоксидных олигомерах (смолах) предварительно сформованные частицы эластификатора заданного размера и свойств, то есть получать в неотвержденном состоянии эпоксидно-полимерные связующие — дисперсии. Наиболее простым способом получения таких связующих-дисперсий является механическое диспергирование в эпоксидной смоле латексных частиц карбоцепных каучуков, содержащих функциональные группы. Для этого к 100 м.ч. эпоксидной смолы добавляют 2,5–1,5 масс. ч. (в расчете на сухой остаток) латекса карбоцепного каучука и перемешивают смесь при нагревании.

Для получения стабильных эпоксидно-латексных дисперсий и связующих на их основе необходимо использовать латексы неполярных карбоцепных каучуков, содержащих функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные), способные участвовать в процессах отверждения эпоксидного связующего. Кроме того, карбоцепной каучук в латексных частицах должен иметь сетчатую структуру. В противном случае, то есть при использовании латексов полярных, невулканизированных каучуков, в процессе приготовления дисперсий и их хранения происходит чрезмерное набухание латексных частиц, приводящее в итоге к их полному растворению с образованием гомогенного эпоксидно-каучукового раствора.

Достижение более высокого эффекта эластификации эпоксидных связующих диспергированием в них латексных частиц карбоцепных каучуков с функциональными группами ограничивается низкой прочностью каучука в латексных частицах, его набуханием в компонентах связующего-дисперсии, особенно в присутствии растворителей, при длительном хранении и нагревании. Кроме этого, прочность сцепления латексных частиц с эпоксидным полимером в отвержденном связующем-дисперсии относительно мала вследствие того, что при отверждении к латексным частицам химически присоединяется лишь небольшой объем эпоксидного полимера. Эти трудности можно преодолеть, заменив латексные частицы карбоцепного каучука в эпоксидно-полимерной дисперсии на частицы более прочного и легко вступающего в химическое взаимодействие с эпоксидными смолами и их отвердителями эластичного полиуретана, то есть создавая эпоксидно-полиуретановые связующие-дисперсии.

Получают эпоксидно-полиуретановую дисперсию, в которой дисперсная фаза представляет собой частицы редкосетчатого полиуретан-эпоксидного сополимера, образующегося при взаимодействии изоцианатных групп с гидроксильными группами эпоксидной смолы, олигоэфира и триола на стадии приготовления композиции, а дисперсионной средой является эпоксидная смола, содержащая растворенные в ней низкомолекулярные продукты синтеза полиуретана и линейные полиуретан-эпоксидные сополимеры. При получении связующих в эпоксидно-полиуретановую дисперсию вводят отвердитель, катализатор отверждения, растворитель и другие необходимые ингредиенты [48].

Отвержденные эпоксидно-полиуретановые связующие-дисперсии (ЭД-20 с 20 %масс. полиуретана из толуилendiизоцианата) имеют G_c 1600–2000 Дж/м², K_c 2,0–2,5 МПа·м^{0,5}, a_k 15,5–22,5 кДж/м², E^+ 2,5–3,5 ГПа, σ^+ 65–95 МПа [48].

Используя отвердители различного типа, можно направленно и в широких пределах регулировать фазовую структуру, физическое состояние, свойства и объемное соотношение фаз, получая эпоксидно-полиуретановые связующие-дисперсии, характеризующиеся высокими показателями трещиностойкости и вязкости разрушения в сочетании с модулем и статической прочностью, характерными для немодифицированных эпоксидных связующих. Наиболее резкого повышения показателей трещиностойкости и ударной вязкости удастся достичь, используя для синтеза полиуретана компоненты, способствующие образованию сетчатых полиуретан-эпоксидных сополимеров, повышающие гибкость их цепей и снижающие их совместимость с эпоксидными олигомерами. Эластификация эпоксидных связующих синтезом с одновременным диспергированием редкосетчатых эластичных полиуретанов непосредственно в эпоксидной смоле позволяет добиться резкого повышения показателей трещиностойкости при использовании тех отвердителей, которые дают незначительный эластифицирующий эффект при использовании эпоксидно-каучуковых связующих-смесей (первичных алифатических и ароматических ди- и полиаминов, комплексов трифторида бора с аминами и др) (табл. 2.15).

Таблица 2.15. Деформационно-прочностные свойства и трещиностойкость эпоксидно-полиуретановых связующих-дисперсий на основе смолы ЭД-20 и 20 %масс. полиуретана из полифурита и гексаметилендиизоцианата, отвержденных различными отвердителями (в числителе — немодифицированное связующее, в знаменателе — эластифицированное) [48]

Отвердитель	Содержание отвердителя масс.ч. на 100 масс. ч. смолы	G_{1c}^+ , Дж/м ²	K_{1c}^+ , МПа/м ^{0,5}	E^+ , ГПа	σ^+ , МПа
Диэтилентриамин	11	594/2756	1,42/2,92	3,4/3,1	61/49
Гексаметилендиамин	17	386/6222	1,02/3,94	2,7/2,5	53/38
Метафенилендиамин	14,5	240/5316	0,89/3,71	3,3/2,6	87/69
Диаминодифенилметан	26	486/1448	1,40/2,08	3,3/3,0	75/54
Комплекс трифторида бора с бензиламино	4	264/7574	0,96/5,15	3,5/3,5	63/59
Малеиновый ангидрид + УП-606/2	33+1	206/892	0,86/1,63	3,3/3,3	97/58
Изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид + УП-606/2	62,5+1	180/653	0,75/1,36	3,2/2,8	76/74

Эпоксидно-полиуретановые дисперсии могут служить основой связующих, отверждающихся при комнатной температуре; вводиться в состав промышленных типов связующих (ЭДТ-10, 5-211Б, ЭНФБ и др.) взамен немодифицированных эпоксидных смол. К недостаткам эластификации эпоксидных связующих созданием эпоксидно-полиуретановых дисперсий следует отнести необходимость их получения в строго контролируемых условиях и при четном соблюдении соотношения компонентов, а также относительно низкий эластифицирующий эффект при использовании в качестве отвердителей ангидридов кислот.

В производстве ВПКМ важнейшими факторами, определяющими качество и эксплуатационные характеристики материалов и изделий, являются оптимальные и стабильные технологические свойства исходных компонентов (наполнитель, связующие) и полуфабрикатов (препрегов), которым отдается наибольшее предпочтение в большинстве современных технологий формования изделий из ВПКМ («твердофазная» намотка, выкладка, пултрузия и др). Препреги изготавливают пропиткой листовых, ленточных, реже нитяных, жгутовых наполнителей растворами или расплавами связующих. Технологические свойства полуфабрикатов термореактивных ВПКМ контролируют показателями (содержание связующего, летучих в препреге, реже гибкость, эластичность, липкость), обеспечивающими надежный контроль изменения реакционной способности и технологических свойств связующих и препрегов в процессе их хранения и на разных стадиях технологического процесса переработки их в изделия [104, 105].

Для исследования условий отверждения эпоксиреактопластов и оптимизации технологических параметров производства используют разнообразные методы:

а) определение температурных интервалов и тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций, определение кинетических параметров процессов: ДСК (*ISO 11357-1,2,3,5*), ДТА;

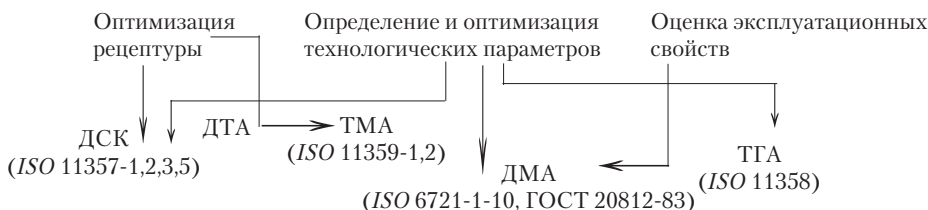
б) определение температурной зависимости деформационных и вязкоупругих свойств, температуры текучести, температуры и времени гелеобразования по *ISO 15040*, ГОСТ 22181–76, 901–71, температуры стеклования и деформационной теплостойкости: *HDT/A* ($T_{18.5}$), *HDT/B* ($T_{4.6}$), *HDT/C* (T_{80}) по *ISO 75-1* (2, 3), *VST/B/50*(T_b) по *ISO 306*; ТМА (*ISO 11359-1, 2*); ДМА (динамический механический анализ, хемореология, механическая спектроскопия с использованием торзионного маятника по *ISO 6721-1-10*, ГОСТ 20812–83;

в) определение температурной зависимости потерь массы при подготовке технологичного препрега, потерь массы при отверждении и деструкции: ТГА (*ISO 11358*).

Комплексный термический анализ (КТА) эффективен при оценке стабильности состава исходных компонентов и полуфабрикатов (реакционная способность), кинетических параметров (гелеобразование, отверждение, стеклование), эксплуатационных свойств (модули упругости, деформационная теплостойкость).

Метод КТА позволяет контролировать и оптимизировать соотношение исходных компонентов в полуфабрикатах, температурно-временные параметры процесса формования, термомодеформационные показатели ВПКМ и отвечает требованиям международных стандартов.

При разработке ВПКМ ход выполнения исследований с использованием КТА включает этапы: оптимизация рецептуры, определение и оптимизация технологических параметров, оценка эксплуатационных свойств.



Определение температурных интервалов и тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций. Определение кинетических параметров процессов	Определение температурной зависимости деформационных и вязкоупругих свойств, температуры текучести, температуры и времени гелеобразования по ISO 15040, ГОСТ 22181–76, 901–71, температуры стеклования и деформационной теплоустойчивости: $HDT/A (T_{18,5})$, $HDT/B (T_{4,6})$, $HDT/C (T_{80})$, по ISO 75-1 (2, 3), $VST/B/50(T_v)$ по ISO 306	Определение температурной зависимости потерь массы при подготовке препрега, потерь массы при отверждении и деструкции
--	---	---

Методами ДСК, ДТА, ТМА, ДМА с учетом особенностей технологического процесса и возможностей оборудования оптимизированы режимы отверждения и формования изделий из эпоксидных ВКПМ:

1. Намотка стекловолонита (ЭХД - МК + Жгут ЖСВМ):

- а) нагрев до 80–90 °С в течение 1–1,5 ч, выдержка 1–1,5 ч;
- б) нагрев до 130–135 °С в течение 0,5–1 ч, выдержка 1–1,5 ч;
- в) нагрев до 150–155 °С в течение 0,5 ч, выдержка 2,5–3 ч;
- г) охлаждение до 100 °С в течение 6 ч.

2. Намотка стеклоровингом (ЭХД - МК + РВМН, 1260 текс):

- а) нагрев до 80 °С, выдержка 2 ч;
- б) нагрев до 110 °С, выдержка 2,5 ч;
- в) нагрев до 130 °С, выдержка 2 ч;
- г) нагрев до 150 °С, выдержка 2 ч;
- д) охлаждение до 40 °С в течение не менее 6 ч.

3. Намотка углеволокнита (ЭХД - МК + УКН-5000, 390 текс):

- а) нагрев до 80–85 °С в течение 1–1,5 ч, выдержка 2–2,5 ч;
- б) нагрев до 130–135 °С в течение 1–1,5 ч, выдержка 2–2,5 ч;
- в) нагрев до 150–155 °С в течение 0,5–1 ч, выдержка 3–3,5 ч;
- г) охлаждение до 40 °С.

4. Автоклавное формование изделий из углепластика (связующее ЭДТ-69М, отвердитель № 9, наполнитель ЛУ-П-0,1):

- а) вакуум, выдержка при 20 °С 30–40 мин;
- б) нагрев до 60–70 °С со скоростью 2° С/мин;
- в) отключение вакуума, создание давления 5–7 МПа, отключение вакуума, увеличение давления до 15–17 МПа, нагрев до 125 ± 5 °С со скоростью 1–2 °С/мин;
- г) выдержка при 125 ± 5 °С и давлении 15–17 МПа в течение 3 ч;
- д) охлаждение до 40 °С под давлением.

Свойства отвержденных эпоксидных связующих исследуют на образцах, полученных заливкой в формы смеси смолы и отвердителя и выдержкой в них при температуре, обеспечивающей полную конверсию эпоксидных групп.

Частота химических узлов полимерной сетки эпоксидных смол регулируется в широких пределах изменением молекулярной массы олигомеров и их состава, типа отвердителя и размера радикала в нем, соотношения эпоксидных групп в смоле и функциональных групп в отвердителе. Частота химических узлов в отвержденных эпоксидных связующих сравнительно невелика, а цепи, находящиеся между соседними узлами, содержат жесткие ароматические звенья с гибкими метиленовыми и эфирными мостиками. В зависимости от содержания ароматических звеньев величина температуры стеклования T_g отвержденных эпоксидных связующих изменяется в широких пределах и обычно бывает ниже температуры их деструкции. Благодаря сочетанию гибких и жестких звеньев в структуре полимера, возможности отверждения его при температурах выше температуры стеклования, отсутствию выделения низкомолекулярных продуктов в процессе отверждения, пониженному уровню напряженности и малым объемным усадкам в отвержденных эпоксидных связующих, высокая прочность при статических и динамических нагрузках удачно сочетается с высоким модулем упругости (табл. 2.16), что предопределяет высокие эксплуатационные свойства эпоксидных ВКПМ (табл. 1).

Таблица 2.16. Свойства промышленных отвержденных эпоксидных и эпоксифенольных связующих

Свойства	Тип связующего									
	ЭДТ-10	ЭДТ-69Н	ЭТФ	ЭП	5-211-Б	УП-2130	ЭНФБ	ЭХД	УП-2227	ВС-2526
ρ , г/см ³	1,23–1,3	1,21	1,23	1,22	1,22–1,38	1,23	1,2–1,35	1,24	1,25	–
σ^+ , МПа	75	110	62	40	80	100–120, 140 (МС-21)	61, 110 (ЭНФБ-2м)	70	105	88–94
σ^- , МПа	76–160	82	136	126	75–150	350	78–165	200	80	–
$\sigma_{\text{вн}}^+$, МПа	116	–	67	93	95	170–180	–	90	–	180–185
σ_T , МПа	50	–	45	38	55	–	–	–	–	–
μ	0,4	–	0,35	0,36	0,35	–	–	–	–	–
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	51	–	34	26	–	120	70	–	–	–
E^+ , ГПа	2,6–3,6	3,8	3,15	3,9	3,3–3,58	40	3,6–3,7	–	3,8	3,7–4,0 3,7–4,3 ($E_{\text{вн}}$)
ε^+ , %	2,8–3,8	2,9	2,0	1,7	2,1–0,35	3,0	2,0–2,6	3,5	2,7	1,5–3
α_k , Дж/м ²	160	–	70	50	120	–	–	120	–	180–250
ВП	1,8	1,2	–	–	1,3	–	1,5	–	1,7	2,5–4,0
$\alpha \cdot 10^{-6}$, °C ⁻¹	65	–	72	69	72	–	–	–	–	63

Примечание. ВП — водопоглощение за 24 ч при влажности 60%, %масс.; условия отверждения: ЭДТ-10 170 °C, 5 ч; ЭДТ-69Н 125 °C, 3 ч.

Большинство отвержденных связующих относится к числу хрупких материалов, механизм разрушения которых обусловлен процессами образования и распространения трещин. Поэтому показатели прочности отвержденных связующих (разрушающее напряжение, деформация при разрушении и энергия разрушения) в значительной степени зависят от технологических дефектов (величины и распределения микротрещин и пор), остаточных напряжений и т. п. О чувствительности показателей прочности к микротрещинам свидетельствуют резкие различия в значениях разрушающих напряжений при разных видах нагружения: при сжатии, когда эффект влияния микротрещин меньше, разрушающее напряжение в 2–3 раза превышает эти показатели при растяжении.

Водопоглощение матриц определяется полярностью звеньев полимера, плотностью сетки, дефектами и особенностями структуры матрицы на микро- и макроуровне. Высокая влагоемкость эпоксидных материалов определяется высокой концентрацией ОН-групп и третичного азота (отверждение аминами, ускорители с третичным азотом). Водопоглощение матриц снижается с повышением их трещиностойкости и с устранением на микроуровне дефектов, стимулирующих осмотический механизм всасывания воды. При уменьшении концентрации третичных азотов в эпоксидных матрицах (замена аминных отвердителей на алильные) равновесное водопоглощение снижается в 2–5 раз.

Эпоксидные связующие типа ЭД, 5208, тетрафункциональные типа МУ720, ЭХД поглощают до 6,5 %масс. воды, что снижает T_g отвержденного связующего 5208 с 246 °С до 145 °С (равновесное водопоглощение ЭДТ-10 ~ 5%, МУ720+ ДАДФМ ~ 3,8%; в среднем для эпоксидных связующих при равновесном водопоглощении в 6 %масс. T_g снижается на 80–120 °С). Только экспериментальные эпоксидные связующие (использующие мономеры сложного строения) типа 1079 (с низкой концентрацией групп ОН, без третичных атомов азота) имеют водопоглощение около 2,5–3 %масс. На современном этапе проблема решается нанесением защитных покрытий и использованием барьерных слоев.

Широкое использование эпоксидных связующих в производстве ВПКМ стимулирует их модификацию с точки зрения повышения упругопрочностных свойств, трещиностойкости, снижения водопоглощения, возможности получения препрегов с длительной жизнеспособностью и переработки эпоксипластов различными технологическими приемами, повышение деформационной тепло- и огнестойкости.

Повышение упругопрочностных свойств ВПКМ достигается переходом на использование в качестве наполнителей нитей и ровингов вместо жгутов и лент, что потребовало разработки пленочных связующих, клеев-связующих.

При вязкости эпоксидных связующих на уровне 0,5–0,6 Па·с ее снижают для качественной пропитки наполнителей до 0,05–0,07 Па·с с последующим повышением вязкости до 10^2 – 10^4 Па·с для получения нелипкого препрега в процессе хранения. Для сборки полуфабрикатов для переработки их в изделия удобно с технологической и экологической позиций использовать связующие в виде пленки (пленочная технология является наиболее распространенной в производстве термопластичных ВПКМ).

Пленочные эпоксидные связующие получают, используя растворы эпоксидных олигомеров с термопластами, которые при охлаждении благодаря образованию физического геля (застуднение из-за разделения термореактивной и термопластичной фаз) позволяют сформировать свободную пленку толщиной 0,02–0,03 мм или пленку на подложке в виде разре-

женной ткани, сетки, пленки с антиадгезионным покрытием. При нагревании вязкость геля снижается до 0,5–1,5 Па·с, что позволяет провести пропитку наполнителя любой текстуры.

В качестве загустителей низковязких диановых смол, смол на основе резорцина с латентными отвердителями (ароматические диамины, комплексы BF_3) используют поливинилацетат, поливинилбутираль, олигоамиды, новолачные фенольные смолы с неопреновыми и бутадиен-нитрильными каучуками, олигосульфоны типа ПСК.

Клеевые пленки (пленочные связующие) ВК-36, 31, 41, 36Р, 24М особенно удобны для изготовления препрегов из волокон с ϵ^+ 0,5–1,5% (углепластик КМУ-6-36, Органит 11Т).

Использование составов с антипирирующими звеньями (замена, например, части смолы КДА на бромсодержащую смолу УП-631, связующее ЭДТ-69Н; смолы ЭД-20 на смолу УП-631, связующее 5-211БН), низкомолекулярными антипиренами (фосфорполиолы, бромбутендиол, фосфазены) переводит эпоксидные составы в категорию самозатухающих (КИ до 30).

Теплостойкость эпоксидных связующих, температурный индекс повышают до 150–180 °С использованием тетрафункциональных олигомеров (ЭХД, МУ-720, ВС-2561) и ароматических отвердителей (амины, ангидриды), смесей с фенолоальдегидными (эпоксифенольные связующие) и кремнийорганическими смолами.

В России при производстве конструкционных ПКМ (угле- и органопластиков) в основном используют эпоксифенольные (ЭТФ в КМУ-1, 11, в Органитах 12, 15; 5-211Б, 211-БН в КМУ-3, Органите 7Н, 7Т; ЭН-6 в КМУ-4; ЭНУП в КМУ-5; УНДФ-4А в КМУ-9) и многофункциональные (аналоги МУ-720 на основе ЭХД, ВС-2526 в КМУ-7, Органите 16Т; ВС-2561 в КМУ-13; УП-2227 в Органите 10Т, смесь УП-610 и УП-643); для ремонта изделий из КМУ и Органитов — пленочные связующие — клеи ВК-3 6,41 (в КМУ-6, Органите 11Т на основе ЭД-20 с олигосульфоном ПСК-1). Для повышения огнестойкости используют смолу УП-631 (45 %масс. брома, 11–12% эпоксигрупп). Находят применение эпоксиизоцианатные связующие ЭП-2МК (эластификация СКН-ЗОКТР-А), связующее ЭДТ-10 (отвердитель — триэтилоламинотитанат) и ЭХД-МК (аналог МУ720, отвердитель — 4,4'-диаминодифенилсульфон, и-МТГФА). Эпоксидные и эпоксифенольные связующие и ПКМ на их основе широко используется в производстве конструкций, прежде всего, авиакосмической техники.

Углеволокниты, сформированные из нитей и пленочных связующих, имеют σ^+ до 2 ГПа, E^+ до 180 (220) ГПа, их удельная прочность в 1,4–4,0 раза выше σ^+/ρ стали, σ^+/ρ однонаправленных эпоксидных органоволоконитов — 3,5–7,5 раз выше σ^+/ρ стали.

Наряду с малеинимидными и полиимидными связующими, используемыми для ВПКМ, предназначенных для «горячих» конструкций ($T_{\text{раб}} = 220\text{--}350$ °С), эпоксидные связующие и эпоксидные ВКПМ сохраняют достигнутые позиции (табл. 1.4).

Модификации эпоксидных связующих широко используются в различных областях техники.

Эпоксиполиэфирные компаунды (К-115, К-201, К-168, К-293 и др.) нашли применение для герметизации аппаратуры, заливки (пропитки) обмоток электрооборудования, в качестве клеев) и т. п.

На основе эпоксидных олигомеров ЭХД и РЭС-3, олигоэфиров ПН-60921М, ПН-609-27 и ряда фосфорсодержащих отвердителей — фосфазенов (гексахлорциклотрифосфазена, фосфонитриланилида — ФНА, поли-2-этилгексилфосфонитрильной кислоты) разработан ряд связующих, позволяющих получать долгоживущие препреги на основе различных армирующих наполнителей.

Эпоксидолигоэфирные связующие ВСО-200, НСО-180 (ТЭГ-1 + олигоэфиракрилат ТГМ-3ПС) используют для изготовления крупногабаритной оснастки для формирования полуфабрикатов из ВПКМ для последующего формования изделий.

Композиции на основе эпоксидных смол используются для изготовления лаков, эмалей, грунтовок, шпаклевок, порошковых композиций, пресс-материалов, клеев для склеивания различных материалов, компаундов общего и электроизоляционного назначения (герметизация электро- и радиотехнических изделий, пропитка обмоток высоковольтных трансформаторов, пропитка и заливка изделий радио- и электротехнической аппаратуры, компаунды для технологической оснастки).

В СССР вопросы научно-технического развития и координации работ в области эпоксидных связующих были сосредоточены в УкрНИИ Пластмасс (г. Донецк).

В 2006 г. в России диановые смолы из бисфенола А и эпихлоргидрина типа ЭД-8, 16, 20, 22 и Э-40, 41 для пленкообразующих в лаковых и порошковых покрытиях) производят: ФГУП «Завод им. Свердлова» (г. Дзержинск), ООО «Лакокраска-ПФ» (г. Ярославль), ОАО «Пигмент» (г. Санкт-Петербург), «Алтайхимпром», ЗАО «Химэкс Лимитед» (г. Санкт-Петербург, из импортного сырья, с содержанием токсичного эпихлоргидрина не более 5 частей на миллион), «Нитол» (г. Новомосковск), ОАО «Химпром» (г. Казань).

Среди зарубежных производителей эпоксидных смол ведущие позиции занимают фирмы: *Dow Chemical* (25% от общего объема мирового производства, торговая марка *DER*); химическое отделение «*Resolution Performance Products*» фирмы *Shell* (после слияния с фирмой *Bakelite AG – Hexion Speciality Chemicals*, смолы марки *Epikote*); фирма *Nan Ya Plastics Corp.* (Тайвань, 17% мирового производства диановых смол *NPEL*); фирма *Huntsman Advanced Materials* – смолы *Araldite* по лицензии фирмы *Ciba Geigy*. Эпоксидные смолы в меньшем объеме производят в Германии (*Epilox A*), Польше (*Epidian*), Чехии (*CHS-Epoxy*).

Жидкие (низкомолекулярные, метод *Taffy*) и особенно твердые (сплавление жидких с бисфенолом А, *Fusion method*) эпоксидные смолы используют в производстве фольгированных диэлектриков и в изделиях электроники.

Из большого ассортимента эпоксидных смол в России их выбор для использования в качестве связующих конструкционных ВПКМ ограничен (табл. 2.17). Недостаточен и объем выпуска компонентов эпоксидных связующих.

Таблица 2.17. Промышленные эпоксидные смолы для использования в качестве связующих конструкционных ВПКМ [58]

Тип смол	Химический состав	Содержание эпоксидных групп, %масс.	Динамическая вязкость, Па·с(Т, °С)	Производители (2006 г.)
1. УП-637	На основе резорцина	33,5	-	ЗАО «Химэкс Лимитед»
2. УП-563	На основе дикарбоновых кислот, эластифицированы алифатическими олигокислотами	7–9	2,5(80)	Высокие значения a_k , $\sigma_{\text{нп}}$, ϵ^+ , низкая токсичность
3. УП-599	Эпоксидированный анилин	6–8,5	0,5(80)	
4. ЭА	Эпоксидированный	31,2	0,35	ТУ 2225-606-11131395–2003
5. УП-610	Эпоксидированный <i>n</i> -аминофенол	33,0	-	
6. ЭХД	Тетрафункциональные олигомеры из эпоксидированного диамета Х	26,2–30	7,0–12,5(50)	ТУ 2225-607-11131395–2003 ЗАО «Химэкс Лимитед», ОАО «НИИ Химполимер», (г. Тамбов)
7. Циклоалифатическая	Диэпоксид дициклопентадиена			ООО «Дорос», г. Ярославль

Благодаря дешевизне и доступности отвердители ПЭПА — жидкая смесь линейных и разветвленных этиленовых и пиперазинсодержащих этиленовых олигоаминов с молекулярной массой 220–250 г/моль, занимает важное место среди алифатических отвердителей для связующих «холодного» отверждения наряду с олигоаминоамидами Л-18 (19, 20); ПО-200 (300), имидазолами Н-5М, И-6М.

Из-за относительно высокой летучести и токсичности основной тенденцией является использование в качестве отвердителей не индивидуальных аминов, а их аддуктов с эпоксидными олигомерами (в 2006 г. производство ЗАО «Химэкс Лимитед», ООО «Суперпласт»).

Отвердители «горячего» отверждения — ароматические диамины (МФДА; диаминодифенилметан, Топох, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, диамет Х; смеси МФДА и ДАДФМ, УП-0638; жидкие смеси орто- и параизомеров Бензам АБА, ДХАБА, диамин 304, «НИИ Химполимер», Бензамин Н, ОАО «Химпром»; производные ароматических аминов отвердители «Этал» фирмы «Эпитал» (Москва), фенолоальдегидные смолы (в составе связующих ЭФ32-301, 5-211, 5-211Н, ангидриды (импортные малеиновый, метилэндиковый, пиромеллитовый, производимые в России фталевый и жидкий, вязкость при 20 °С 30 МПа·с, изометилтетрагидрофталеваый, изо-МТГФА, ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак), «Ярокс» (г. Ярославль); при использовании катализаторов отверждения — третичных аминов типа УП-606/2, 2-метилимидазола, комплексов BF_3 с азотсодержащими соединениями) позволяют использовать препреговую технологию при переработке эпоксидных ВПКМ с получением изделий с высокими конструкционными свойствами и деформационной теплоустойкостью до 150–180 (200) °С.

Ассортимент эпоксидных смол, компонентов эпоксидных связующих, позволяющих в широких пределах регулировать технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных ВПКМ, в значительной степени расширяется в России за счет использования продукции зарубежных производителей [26, 55–58].

Кремнийорганические связующие

(наряду с пленкообразующими и адгезивами) — представители класса элементоорганических полимеров, прежде всего полимеров с силоксановыми связями — полисилоксанов. При годовом объеме производства в мире, составляющем более 300 000 т (0,35% объема производства полимеров всех типов), полисилоксаны (80%) используют в производстве термоустойчивых изделий диэлектрического назначения (35–40% в электротехнике и электронике, 10–15% — в автомобилестроении), авиаракетостроении (стекло-, кварцепластики для малонагруженных антенных обтекателей, разнообразные теплозащитные абляционные материалы), в пиролитических процессах получения углеродкерамических композиционных материалов, для повышения термоустойчивости связующих на основе органических полимеров (смеси олигосилоксанов с фенольными, эпоксидными и другими смолами) [2–6, 7, 37, 59–65].

Кремнийорганические полимеры (полисилоксаны, силиконы) $[\text{SiR}_2\text{--O}]_n$ — в зависимости от соотношения R/Si образуют 3 основные группы материалов: смолы ($\text{R/Si} > 2$), каучуки ($\text{R/Si} = 2$), кремнийорганические жидкости (смазки, теплоносители, гидравлические жидкости и др. $\text{R/Si} < 2$). Поляризация связей $\text{Si}^\delta\text{--O}^{\delta+}$ и $\text{Si}^\delta\text{--C}^{\delta+}$ (в R) стабилизирует связи Si–O до 550 °C, Si–C до 300–350 °C (в линейных структурах), до 350–400 °C (в сетчатых). Большой объем атома Si, подвижность обрамляющих групп, высокая гибкость цепей, приводящая к экранированию полярных групп внутри спиралей и компенсации зарядов, способствуют снижению межмолекулярного взаимодействия (отсюда низкие механические свойства ненаполненных и наполненных материалов и ярковыраженная микрогелевая структура отвержденных полисилоксанов из-за преобладания реакций циклизации над межмолекулярными реакциями олигомеров, что приводит к образованию редкосетчатой структуры с коэффициентом термического расширения как у термопластов (около $80 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/\text{K}$) и 50–60%-ной набухаемостью). При увеличении температуры из-за разрыхления микрогелей проходят дополнительные реакции и механические свойства сохраняют хотя и низкий (прочность стеклотекстолита при изгибе при 20 °C 200 МПа, при 300–350 °C 70–120 МПа), но приемлемый для малонагруженных конструкций уровень. Для уменьшения дефектов снижают температуру отверждения (отвердители—изоцианаты, использование винильных групп в олиговинилсилоксанах и поливинилсилоксановых каучуках «холодной» вулканизации, использование эфиров кремниевой кислоты, например, тетраэтоксисилана с ускорителями типа SnCl, SbCl), но редкосетчатые полисилоксаны имеют низкую трещиностойкость и неудовлетворительное сочетание когезионных и адгезионных взаимодействий в наполненных композициях. Несмотря на это, кремнийорганические полимеры представляют определенный интерес благодаря высокой тепло- и термостойкости, высоким диэлектрическим свойствам ($\epsilon = 3,5$), радиопрозрачности, способности образовывать до 80 %масс., кварцеподобного остатка при температуре выше 1000–1200 °C. Структура полимера непригодна для «коксования». При 200–300 °C начинается перегруппировка с выделением летучих циклов, углеводородов, продуктов их диссоциации с образованием твердых жестких остатков неорганических полимеров типа $(\text{SiO}_2)_n$. Выход твердых остатков выше, чем у фенолоальдегидных и фурановых полимеров (твердые остатки после пиролиза, «коксовые» числа при 900 °C, %масс.): К-9-85, К9Ф-62, К9Э-51, К9МР-82,5, К101-90, ЭМР-1-16,7.

Развитие кремнийорганических полимеров направлено как на модификацию полиорганосилоксанов (введение связей Al–O, Ti–O, карбонановых циклов), так и на создание новых

типов материалов со связями Si–C, Si–N (карбосиланы, силазаны) и лестничной структуры (полисилсесквиоксаны) [37, 62].

Термоустойчивые полисилоксановые эластомеры перспективны для эластификации карбо- и гетероциклических полимеров, связующих, клеев, например, «жидкими» олигодиметилсилоксанами на основе СКТН-1 с концевыми НО-группами, мол. масса 2000–10 000 г/моль, вязкость не более 80 Па·с, и БСП (ДС-4/2,5; 9/2,5; 9/10) и для изготовления эластичных формующих элементов, используемых в термокомпрессионной технологии. Так, эластичный формующий элемент (пуансон) из кремнийорганической (каучук СКТВ-1) резины ИРП 1338 можно использовать 200 шестичасовых циклов при 160–200 °С, до 15 циклов при 280–300 °С. Для повышения λ и α резину наполняют металлическими порошками, а для повышения КЛТР — отходами переработки ПЭ, ПП, ПА.

Основные компоненты кремнийорганических связующих — смеси плавких и растворимых в неполярных растворителях олигоорганосилоксанов линейного, разветвленного и циклолинейного строения получают гидролитической поликонденсацией органохлорсиланов $R_{4-x}SiCl_x$ в среде органических растворителей с последующим взаимодействием органосиланолов до олигоорганосилоксанов и многостадийной очисткой от примесей.

Строение и свойства кремнийорганических смол в значительной мере определяются функциональностью исходных мономеров. Для получения кремнийорганических смол используются преимущественно трифункциональные мономеры или же смеси мономеров различной функциональности, состав которых подобран таким образом, что общая функциональность оставляла 2,5–3,0 (соотношение R:Si находятся в пределах 1,5–1). При этом условия проведения гидролитической поликонденсации (температуру, соотношение реагентов, длительность процесса и т. д.) подбирают таким образом, чтобы при реакции образовывались олигомеры. Это связано с тем, что при гидролитической поликонденсации кремнийорганических соединений, функциональность которых даже незначительно превышает 2, всегда необходимо считаться с опасностью получения неплавкого и нерастворимого полимера пространственной структуры (геля).

Для изготовления стекло- и кварцепластиков электротехнического и радиотехнического назначения (прежде всего радиопрозрачных антенных обтекателей в авиаракетостроении) используется достаточно обширный ассортимент кремнийорганических связующих (индекс «К», в скобках — составы, режимы отверждения): К-9 (смесь олигофенилметилсилоксанов из ди- и трисиланолов, 9% групп ОН, 1% CH_3COOK , $T_{отв}$ 200 °С 5 ч); К-9Ф (фенолокремнийорганическое связующее, К-9/ФФ = 1:1, отверждение при 40 °С 6 ч, 160 °С 6 ч); К-9ФА (К-9+АДЭ-3+фосфорнитриланилид); К-9ФФ, К-424, К-101 (смесь олигодиметилсилоксанов из ди- и триметилсиланолов, отверждение 100 °С 24 ч, 200 °С 1,5 ч); К-9Х, К-9А, К-9Э (смесь олигомеров К-9, 50% и эпоксидных Э-40, 50%, отверждение при 200 °С в течение 6 ч); К-9МР (К-9, 75 %; метилдиэтоксифенилоксисилан, 25%; отверждение при 200 °С 10 ч, термообработка при 250–270 °С); К-9-7 (раствор К-9 в тетраэтоксисилане, при замене связующего К-9ФА на К-9-7 $\sigma_{\text{вн}}$ стеклотекстолита, 50 %масс., ткани Т-10 повышается до 300 МПа, $\sigma_{\text{вн}}$ стеклотекстолита со связующим К-9 120 МПа); К-9-0 (жидкий олигофенилсесквиоксан, лак КО-812); ЭМР-1 (смесь эпоксидных олигомеров Э-40, 75% и метилдиэтоксирезорциноксисиланов, 25%).

Особенности структуры немодифицированных олигосилоксановых связующих типа К-9 (9% ОН-групп), требует для образования сетчатого полисилоксана нагрева при 300 °С,

длительного нагрева при 200 °С с выдержкой не менее 3,5 мин. на мм толщины изделия, что снижает в 3,5 раза производительность процесса формирования, по сравнению с процессами переработки фенолоальдегидных материалов. Многие модификации, позволяющие отверждать полисилоксаны при пониженных температурах, приводят к снижению тепло- и термостойкости.

Ассортимент традиционных связующих (К-7, К-9, ЭА, 9К, 9ФА, отвердитель-фосфазен, 10, 10с) дополнен более технологичными составами типа К-101, 81, 182-82, 2104 с гидроксильными и метоксильными активными группами, связующими М-1, К-4Т, К-71, КО-819, КМ-9 (метилсилоксановые, спиртовые растворы), КО-926 (раствор в толуоле), метилфенилсилоксановые КО-926, пленочными связующими типа ПК-2А (толщина пленки $0,3 \pm 0,05$ мм; масса 1 м² 320–340 г, вязкость при 100 °С 5–10 Па·с, при 120 °С 12–18 Па·с, σ^+ 2–3 МПа, ϵ^+ 12%, отверждение при 275 °С и 0,1 МПа, для стеклотекстолита СК-9П).

Использование связующего К-9-70, 70 с (раствор олигометилфенилсилоксанов в тетраэтоксисилане) вместо К-9ФА (пропитка под давлением) позволяет сократить технологический цикл на 30–40% (время гелеобразования при 200 °С 5–9 ч, при 80–90 °С; вязкость стабильна) и повысить прочность стеклотекстолита (кварцевая ткань) при изгибе до 300 МПа. Модификация К-9 диаллилизифталатом и ГВС-9 повышает прочность стеклотекстолита до 520 МПа со снижением термоустойчивости [37].

Кремнийорганические смолы применяются для производства лаков, эмалей, пресскомпозиций, клеев, герметиков, пенопластов. Кремнийорганические лаки (температура отверждения 180 °С, 16 ч) КО-978 (рабочие температуры 300–350 °С, метилфенилалюминийсилоксановый со слюдой), КО-554 (диметилсилоксановый), КО-926 (метилфенилсилоксановый, до 350 °С) используют для нанесения покрытий на обмоточные провода ПОЖ (КО-978) и для изготовления высокотермостойчивых диэлектриков. На основе лака КО-978 изготавливают: 1) слюдинитовую бумагу (пропитана и склеена со стеклотканью лаком КО-978); 2) слюдинитовые ленты ГЛКСВ; 3) гибкий стеклослюдинит ГСКВ (прессованные листы слюдинитовой бумаги и стеклоткани с лаком КО-978); 4) материал для изоляции пазов статоров и роторов ГИФКВ, $T_{\text{раб}}$ 600 °С). Асбогетинакс (асбестовая бумага, пропитанная суспензией лака К-926 с минеральными наполнителями, $T_{\text{раб}}$ 350 °С) используют для крепления обмоток статора, ротора, якоря в электродвигателях. Термостойкие лаки (растворы в толуоле, ксилоле и эмали КО-85, 815, 075, 08, 814, 813, 835, 88, 868 (до 600 °С) выпускает ЗАО НПП «Спектр», большой ассортимент кремнийорганических продуктов производит ОАО «Химпром». Разработаны кремнийорганические герметики (в скобках $T_{\text{раб}}$, °С): ВИАТ, ВИАТ-1 (–60÷+300), УФ-7-21, ПКФ-68, УФ-7-21Б (–120÷+300), УФ-8ВТ, УФ-11–21 (–70÷+350). Герметики Висксинт У-2-8, У-10-8, У-10-80/УЛ0-68 сохраняют свойства на воздухе при 250 °С до 1500 ч, при 300 °С — до 200 ч.

Термостойчивые клеи на основе олигосилоксанов используются в изделиях новой техники: ВК-22 ($T_{\text{раб}}$ 400 °С, смесь олигометилсилоксанов и олигометилфенилсилоксанов), ВК-47 ($T_{\text{раб}}$ 600 °С, модифицированный олигометилкарборансилоксановый, в оптических пирометрах, изделиях микроэлектроники и оптоволоконной техники, соединение тензодатчиков, магнитопроводов, межплиточное термоуплотнение многоразовых переизлучающих ТЗМ); ВК-38 (400 °С, 100 ч), ВК-48М (400 °С, 50 ч), ВК-54М (холодное отверждение, $T_{\text{раб}}$ до 1250 °С).

Полиимидные связующие

Для «горячих» конструкций, прежде всего, в авиаракетостроении необходимы полимерные материалы с σ^+ 2,0–2,5 ГПа при 250 °С (наряду с металлическими материалами с σ^+ не менее 1,45 ГПа при 450 °С. При использовании эпоксидных ВПКМ в конструкциях, проявился ряд недостатков, определяемых составом эпоксидных связующих, эпоксидных матриц ВПКМ:

- 1) низкая деформационная теплостойкость (HDT/A , $T_{18,5}$ эпоксидных смол, отвержденных даже ароматическими аминами и ангидридами, обычно не выше 120–140 °С);
- 2) низкая трещиностойкость (G_{Ic} 40–200 Дж/м², K_{Ic} до 1,5 МПа·м^{0.5});
- 3) низкая огнестойкость (КИ около 20, горючие, V-3,4);
- 4) высокое равновесное водопоглощение (до 12 %масс.);
- 5) ограниченный ассортимент промышленных связующих для получения препрегов с длительной жизнеспособностью.

Модификация эпоксидных связующих (смеси с фенольными смолами, гетерофазная эластификация, введение антипиренов и др.) расширяет возможности эпоксидных ВПКМ, эксплуатируемых при 120–140 °С.

Когда модификация эпоксидных материалов не дает требуемых результатов, используют ВПКМ на основе малеинимидных ($T_{лит.раб}$ до 220 °С) и полиимидных ($T_{раб}$ при 300 °С не менее 2000 ч, при 350 °С до 500 ч) связующих, связующих на основе полиариленов и полигетероариленов. Температуры стеклования их достигают 230–370 °С, температура длительной эксплуатации (сохранение 50% модуля упругости в течение не менее 2000 ч для сухих материалов 180–340 °С, для влажных 160–250 (290 °С), температура деформационной теплостойкости HDT/A до 200–350 °С, трещиностойкость термопластичных — до 3900 Дж/м², термореактивных — до 400 Дж/м².

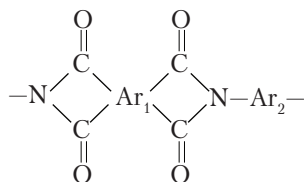
Реализация представлений о способах повышения термоустойчивости полимеров позволила разработать две группы полимеров и материалов различного назначения на их основе: группа 1 — карбоциклические полимеры (поликарбоциклические, полифенилены, полиарилены с $T_{раб}$ до 250 °С); группа 2 — гетероциклические полимеры (полигетероциклические, полигетероциклы, полигетероарилены с $T_{раб}$ до 300–450 °С.

В первой группе для придания технологичности за счет некоторого снижения теплостойкости в цепи введены шарнирные атомы и группы для увеличения гибкости цепи, иногда и обрамляющие группы для регулирования межмолекулярного взаимодействия и растворимости, обеспечения образования (при использовании, в основном, олигокарбоциклов) межмолекулярных химических связей.

Среди термопластичных полиариленов наибольшее применение получили (в скобках — шарниры): полифениленоксиды (–O–), полисульфоны (–O–, –C(CH₃)₂–, –SO₂–), полиэфирсульфоны (–O–, SO₂–), полифениленсульфиды (–S–), ароматические полиэфирсы (в том числе жидкокристаллические, –CO–, –O–), полиэфирэфиркетоны (–CO–, –O–, –CO–), ароматические полиамиды (–NH–CO–), а среди термопластичных полигетероариленов — полиамидимиды, полиэфиримиды, полиимиды. После разработки технологии изготовления из них пленок и волокон термопласты на основе жесткоцепных полиариленов и модифицированных полиимидов благодаря высоким упругопрочностным свойствам, трещиностойкости (с более благоприятным соотношением их свойств и свойств высокопрочных, высокомодульных волокон), деформационной теплостойкости, специальным свойствам, несмотря на вы-

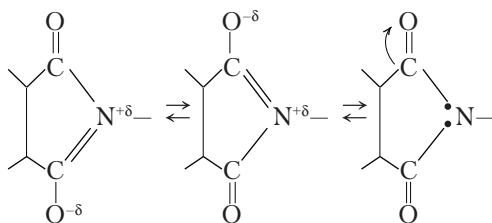
сокую вязкость их расплавов при T 350–400 °С, эффективно конкурируют в производстве высоконаполненных ВПКМ в качестве связующих с традиционными связующими и, в ряде случаев, со связующими на основе имидореактопластов [37] (см. раздел 2.2).

Высокая термоустойчивость (тепло-, термо- и огнестойкость) полиимидов определяется их циклоцепным строением из чередующихся имидных и ароматических (Ar) циклов:

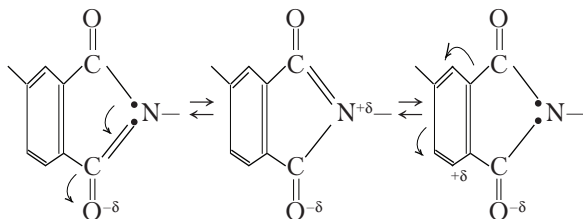


Их высокие T_c , деформационная теплостойкость связаны с высокой жесткостью макромолекул и межмолекулярным взаимодействием. Высокая термостойкость (химическая устойчивость при нагреве, T_d) полиимидов связана со стабилизацией структуры и упрочнением связей за счет эффектов сопряжения (схемы «а», «б»), благодаря наличию неподеленной пары электронов у гетероатома в цикле (у азота) и атомов с высокой электроотрицательностью (кислород в карбонильных группах):

а) стабилизация имидного цикла за счет сопряжения связей C–N



б) стабилизация имидного цикла за счет сопряжения связей $C_{ar}-C_{им.ц}$



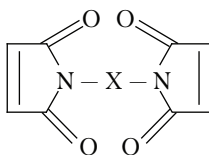
Для изготовления различных типов начальных составов полиимидов используют циклические полифункциональные кислоты, ангидриды, сложные эфиры кислот, амины (из-за использования полифункциональных мономеров полиимиды в 5–15 раз дороже полиэпоксидов), что позволило создать большой ассортимент полиимидных материалов, в том числе около 100 типов полиимидных связующих и клеев. Ассортимент их постоянно расширяется из-за необходимости разработки и модификации составов полиимидов применительно к реальным условиям переработки и эксплуатации. Большой ассортимент ПКМ, ВПКМ на основе термореактивных имидных связующих (особенно за рубежом)

позволяет обеспечить необходимые для традиционной технологии вязкость композиций и температуры отверждения, а при получении сетчатой структуры в материале реализовать высокие температуры стеклования T_c и деструкции T_d , присущие этому классу полимеров, низкую пористость, водопоглощение (в два раза ниже, чем у эпоксипластов), высокие упругопрочные свойства, высокую трещиностойкость (после эластификации до 1000 Дж/м²), высокие диэлектрические свойства (ϵ 3–5, $\tan \phi$ 0,002–0,004), огнестойкость (КИ до 45), радиационную стойкость (работоспособность полиимидных ПКМ в условиях ближнего космоса составляет 20 лет).

После разработки многочисленных составов на основе полиамидокислот, олигоамидокислот и олигоимидов, спирторастворимых смесей имидообразующих мономеров и их опробования в производстве различных материалов, связующие на основе малеинимидов и имидообразующих смесей мономеров заняли ведущие позиции при разработке ВПКМ, сочетающих конструкционные свойства эпоксидных ВПКМ и термоустойчивость кремний-органических [26, 37, 66–84].

Малеинимидные связующие

Главным компонентом малеинимидных связующих являются олигоимиды (и мономеры) с малеинимидными циклами в концевых звеньях:



Бисмалеинимиды (БМИ) получают из диаминов и малеинового ангидрида с последующей химической или термической имидизацией образующейся олигоамидокислоты. Двойная связь в малеинимидном цикле весьма активна, что затрудняет регулирование вязкости и продолжительности гелеобразования. БМИ часто ограничено растворимы даже в амидных растворителях, жизнеспособность растворов мала, вязкость 40–50%-ных растворов составляет 1–5 Па·с. Свободнорадикальная гомополимеризация БМИ, ускоряемая перекисями традиционными для отверждения ненасыщенных олигоэфиров, приводит обычно к образованию сетчатого БМИ с низкой трещиностойкостью (ниже 40 Дж/м), теплостойкость определяется типом диамина. Использование разветвленных алифатических диаминов дает жидкие БМИ, отверждаемые перекисями, УФ-излучением. Для регулирования технологических свойств применяют отвердители или используют эвтектические смеси 2–3-х БМИ различного строения. Связующие *Kerimid* 353, *K353*, *K711* ($T_{\text{разм.}}$ 60 °С, T_c 280 °С), *H* 353, *Compidim* 353, *C353*, *C453* отверждаются по механизму свободнорадикальной сополимеризации, или связующие *C* 795, *C* 796, *BMI-E*, *C* 65FWR, отверждающие за счет сополимеризации с отвердителями.

Связующие на основе БМИ наиболее освоены промышленностью благодаря относительной доступности исходных мономеров и дешевизне, возможности широкого регулирования технологических свойств, обеспечивающих использование традиционных методов как для пропитки наполнителей (вязкость растворов БМИ 0,2–1,0 Па·с, расплавов при 100–150 °С, 1,2–1,5 Па·с), так и для переработки их в изделия. Материалы на основе БМИ перераба-

тываются литьевым прессованием, автоклавным формованием, намоткой, прессованием. Отвержденные БМИ при 180–200 °С (как тетрафункциональные эпоксидные связующие) после термообработки при 250–300 °С имеют T_g 220–360 °С, T начала деструкции 280–440 °С, температуры длительной работоспособности 200–220 °С в сухой среде, высокую радиационную стойкость (до поглощенной дозы 10 000 Мрад), огнестойкость (КИ 28–35, наполненные до 45, выделяют мало дыма, не превышающего токсичность дыма березовых дров), диэлектрические свойства в области средних частот стабильны до 200–250 °С. Конструкционные углепластики БМИ прочнее титановых сплавов до 230 °С (эпоксидные до 120 °С). Изделия из малеинимидных КМ изготавливают на серийном оборудовании, используемом для переработки эпокси- и фенопластов. Все свойства БМИ (особенно T_g , деформационная теплоустойчивость, трещиностойкость G_{Ic}) существенно зависят от химического состава, соотношения БМИ: отвердитель, условий отверждения и особенно условий термообработки, которую проводят при 200–250 (до 315) °С в течение 2–40 ч обычно под давлением [37, 84].

В зависимости от типа отвердителей (определяющих механизм и условия реакции отверждения, эксплуатационные свойства) используется 3 группы БМИ-связующих:

1. БМИ, отверждаемые аминами и аминогидразидами (K601, M751, C 795, 800, 183; ПАИС, ТП, ИД, Россия).

2. БМИ, отверждаемые аллильными соединениями (триаллилизотиоцианурат, F178; дивинилбензол, бисаллилбензол, бисаллилфенолы, *Matrimid* 5292B; связующие M 5292 A, RD 85-101, C-795, 796).

3. Эластифицированные БМИ, отверждаемые аллильными, пропенильными соединениями (R 6451, X 5250-2, 3, 4 X 5260, пленочные R 6452, RX 93-53-1,2, RX 130-9, 116-67 для производства углеродных препрегов).

Типы отвердителей и связующих приведены в табл. 2.18, технологические свойства в табл. 2.19–2.22, составы и свойства отвержденных связующих в табл. 2.22–2.30.

Таблица 2.18. Отвердители, типы малеинимидных связующих и реакций их отверждения [83–85]

Отвердитель	Марка связующего, реакция отверждения
1. Диамины	<i>Kerimid</i> 601, K 601; M 751; V 378A; ПАИС; ИД-91, 92; ПИК-220, 250 Реакция Михаэля
2. Аминогидразид	H 795; C 795; 795E; C 183; H 795ЕК; H 795ЕКР; C 800; C 796 (C 800+TM 120) Реакция Михаэля
3. Аллильные соединения:	
а) 0,0' – диаллилбисфенол <i>Matrimid</i> 5292B (XU292B)	<i>Matrimid</i> 5292; RD 85-101; 89-105, 89-111; R 6451, 6452; RX 93-53-1, 93-53-2, 100-6-30, 130-9; X 5250-2, 3, 4; ENE-реакция
б) аллилфенилы TM 120, 121	C 896; C 800; C 796; ENE-реакция
в) пропенилфенилы (изомеры аллилфенолов) TM 123-1, TM 123-2	<i>Compimid</i> 65FWR; C 796/TM 123-1, C 896/TM 123; C 800/TM 123;
4. Триаллизианурат, триаллилизотиоцианурат	F-178
5. Стирол, дивинилбензол (совместно с диатионом)	V378A; V378A-S

Окончание табл. 2.18.

Отвердитель	Марка связующего, реакция отверждения
6. Ненасыщенные олигоэфиры, акрилаты (триметилопропантриакрилат)	Используются и как активные растворители <i>Disbimid RTM</i>
7. Винилэфирные смолы, эластомеры с активными двойными связями	БМИ как вулканизаторы резиновых смесей
8. Цианаты, азометины, диизоцианаты	ВТ-смолы
9. Эпоксидные смолы	<i>FPI</i> , УП-7-250л (на основе ИД-91); 5245с
10. Фенольные соединения, смолы, феноло-спирты	ТП-88
11. Фурановые соединения	Используются и как активные растворители с диаминами. ТП-76, 77, 80, 82; МФ

Таблица 2.19. Технологические свойства маленимидных связующих, используемых в виде растворов

Связующее	Растворитель, конц. раствора, %масс.	Разбавитель	Вязкость расплава, Па·с при T , °С	Время гелеобразования, мин при T , °С
Н 795	Ацетон, МЭК	ЭГА, МГА ²	0,4–2,8	3–25, 170
Н 795Е	МХ, 40-70		110 1,2–5,75 110, 3 ч	
С 183 ¹	МЭК, МХ	ЭГА, МГА ³	2–8 (110)	9–15/30–35, 120 ⁴
С 800	50		3,5–16 110, 2 ч	6–8/16–18, 130 2–4/10–12, 140
RD 85-101 ⁵	МЭК, МХ 50	–	1,2, 120	40, 180

¹Марки эластифицированных составов: *Н 795Е*, *Н 795ЕК*, *Н 795ЕКР*.

²МГА — метилгликоляцетат, ЭГА — этилгликоляцетат; ($T_{\text{кин}} = 50–70$ °С);

Соотношение ЭГА:МХ = 20:80 до 80:20 (оптимальное 1:1, 3:1), ЭГА:МЭК = 9:1 до 8:2.

³Смеси МГА/ацетон, ЭГА/ацетон, ЭГА/МЭК (метилэтилкетон), МГА/МЭК/ацетон, до 2 %масс. МП.

⁴Катализатора 0,5 %масс; числитель — диазобизциклооктан (ДАБО), знаменатель — 2-метилимидазол (МИ); без катализатора 45+/-10 мин при 170 °С.

⁵На основе смеси изомеров диаминоиндана.

Таблица 2.20. Реологические свойства маленимидных связующих

Связующее	Вязкость расплава, 10·Па·с при T , °С			
	75	100	125	150
<i>R 6451</i>	300	20	4(400) ¹⁾	1,5(80) ¹⁾
<i>X 5250-3</i>	180	18	2,5(150)	2,5(35)
<i>V 391</i>	30	10	100	–
<i>V 378A</i>	10	7–9(30) ¹⁾	100	–
<i>RD 85-101</i>	120	10	1,2 (180 °С)	–
<i>RD 85-105</i>	–	–	–	0,017(190 °С)
<i>RD 89-111</i>	100	5	0,12	10
<i>RD 86-182</i>	–	–	100	34

Окончание табл. 2.20

Связующее	Вязкость расплава, 10·Па·с при T , °С			
	75	100	125	150
<i>C</i> 353	—	—	—	0,1(130)
<i>C</i> 453	300	100	30	10
<i>H</i> 795	—	1,2–5,7(110 °С)	—	0,4–2,8(25–3 при 170 °С)
<i>C</i> 896	10 ⁴	350	10	3
<i>M</i> 5292	80	0,5–0,85 0,98–1,24 (8ч)	1,5	0,4
<i>BTL</i> 94–606	4	1	0,3	0,1
3501-6 (эпоксидное) ²	200	20	5(200)	3(80)
5208 (эпоксидное) ²	0,1	0,01	0,008	0,002
<i>Eccobond</i> 104 (эпоксидное) ²	100	20	200	300
<i>Torlon</i> 4000TF ² отверждающийся олигоамидоимид)	800	10 ³	10 ³	104 (230 °С)

¹В скобках – время гелеобразования, мин, или температура.

²Для сравнения.

Таблица 2.21. Типичные режимы отверждения малеинимидных связующих

Связующее	Сушка	Имидизация (при использ. олигоимидов, смесей мономеров)	Отверждение	Термообработка
<i>K</i> 601	40 °С 3 ч	—	180 °С 2 ч	—
(60% р-р в МП)	100 °С 2 ч	—	200 °С до 40 ч	—
<i>C</i> 896	—	—	190 °С 2 ч 210 °С 5 ч	250 °С 5 ч
<i>C</i> 453	—	—	160 °С 2 ч 180 °С 8 ч 210 °С 8 ч	200 °С 40 ч
<i>IM-AD</i> 94-606	—	—	190 °С 2 ч	210 °С 10 ч
<i>IM-AD</i> 94-396	25 °С 1 ч	—	180 °С 1 ч	200 °С 40 ч
(67 % р-р в ДМФА)	100 °С 2 ч	—	—	—
<i>Matrimid</i>	—	—	180 °С 1 ч	250 °С 6 ч
5292, <i>RD</i> 85-101	—	—	200 °С 2 ч	—
<i>C</i> -183	110 °С 15 мин	—	160–180 °С 1–2 ч	210 °С 4–5 ч 250 °С 4–5 ч
<i>C</i> -183 (с ускорителем)	—	—	180–190 °С 2–2,5 ч	200–210 °С 2–5 ч
<i>H</i> 795, 795E	170 °С 1 ч	—	210 °С 2 ч	240 °С 15 ч
(40–70% р-р в МЭК)	—	—	—	—
<i>C</i> 800 (60% р-р в МЭК)	110 °С 2 ч	110 °С 30 мин	190 °С 6 ч	200–250 °С 5–10 ч
<i>F</i> 178 (40-50% р-р в МЭК)	110 °С 1 ч	—	180 °С 1 ч 205 °С 1 ч	220 °С 16 ч
Для сравнения:				
<i>MY</i> 720+ДАДФСн	80 °С 3 ч	—	175 °С 5 ч	—
<i>XV</i> 276+ДАДФСн	100 °С 2 ч	—	200 °С 7 ч	—

МП — метилпирролидон; МЭК — метилэтилкетон; МХ — метиленхлорид.

Таблица 2.22. Температуры (°С) отверждения, стеклования и деструкции малеинимидных связующих

Связующее ¹	$T_{н.о}$	$T_{макс}$ (ΔН)	T_c	$T_{н.д}$	T_{10}
<i>H</i> 795 ⁶	157–195	230 (214–265)	290	295	450
<i>M</i> 751 ⁷	195–205	270 (60)	240	280	420
<i>K</i> 601 ⁸	155–172	210–230 (115)	315 ²⁾	300 (410) ³	380–425
<i>F</i> 178	198–217	225–237 (109)	260–275 (до 360)	—	—
<i>C</i> 896	—	252	—	(440)	460
<i>C</i> 183 ⁵	150–205	245 (207)	250–298 ⁴	—	—
<i>C</i> 183+0,5% ДАБО	100	187 (253)	220–250	—	—
<i>C</i> 183+0,5% 2-МИ	110	216 (250)	—	—	—
<i>C</i> 453	—	275	—	(436)	450
<i>RD</i> 85-101	180	250–266	298	410 (425)	440
<i>V</i> 5292	180	200–256	290–350	256 (428)	438
<i>IM</i> 94-606	—	260	230	(439)	460
<i>IM</i> 94-396	—	—	310	(436)	450

Примечания. Температуры в °С; $T_{н.о}$ — начала отверждения; $T_{макс}$ — максимума экзотермы (в скобках — теплота полимеризации, ΔН, Дж/г); T_c — стеклования; $T_{н.д}$ — начала деструкции; T_5 , T_{10} — 5%-ной и 10%-ной потери массы; ДАБО, 2-МИ см. в табл. 2.19.

¹ Количество кокса 47–60 %масс., КИ 28–45.

² T_c без термообработки; после термообработки при 250 °С 30 мин. T_c = 245 °С; при 250 °С 75 мин — T_c = 280 °С; при 250 °С 3 ч — T_c = 290 °С, при 250 °С 5 ч — T_c = 315 °С.

³ В скобках — T_5 .

⁴ T_c при термообработке; после термообработки при 210 °С 2 ч — T_c = 260 °С, при 210 °С 4 ч, 250 °С 4 ч — T_c = 293 °С.

⁵ Сохраняют 50% свойств при 175 °С 25 000 ч, 190 °С 12 000 ч, 250 °С 1500 ч, 210 °С 5000 ч.

Водопоглощение (% масс.): ⁶4,5–5%; ⁷3,8%; ⁸4,5%.

Таблица 2.23. Маленимидные связующие и материалы на их основе

Аминный компонент в БМИ	Отвердитель, соотношение БМИ: отвердитель (мольное)	Растворитель, конц. раствора, %масс.	Связующее	Материалы на основе связующих
ДАДФМ	ДАДФМ 2,5:1	МП, ДМФА, 40-60 Порошок, $T_{пл} = 90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ Фурфурол, 40-60 Фуриловый спирт (ФС), 40-60 ФС, Д-18 ³ , ацетон ФС, Д-18, этанол, ацетон, 50-60 ФС, 40-60 ⁴	ПАИС-104 ¹ ТП-77 ТП-77 ТП-80 ⁴ ТП-82 М-Ф	КМУ-8 ² Связующие для КМ, перерабатываемых прес-сованием, пропиткой под давлением, автоклавным формованием СКТМ-8 ($T_{раб} = 225-250\text{ }^{\circ}\text{C}$)
ДАДФМ	ДАДФМ 2:1	ДМФА, 40-60	ИД-91	Имилон-С (200 °С, 500 ч), ПИК-250, прессматериалы СПМ-30, ППМ
ГМДА	ДАДФМ 2:1	Расплав	ПИК-220	Компаунд ($T_{раб} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) ⁵
мФДА	ДАДФМ 2:1 ⁶	Расплав	ИД-92	Милон-801, 802 ($T_{раб} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)

¹ Модификации ПАИС-105, 1099, 108л, 104с, 125с.

² Напыление в электростатическом поле (установка УНС-300).

³ м-бис(оксиметилен)карборан-12.

⁴ Вязкость по ВЗ-4 10–20 с, плотность 1–1,06 г/см³, при 300 °С сохраняют 50–60% начальных свойств.

⁵ Компаунд содержит 20 %масс. диаллилового эфира изофталевой кислоты.

⁶ Сплавление при 190 °С до конверсии NH₂-групп на 85–90%.

Таблица 2.24. Свойства отвержденных полиаминоимидов

Свойства	ИД-91, ПАИС-104	ИД-93	ПИК-250
$T_{разм}^*$, °С	90–120	55–170	110–120
$\tau_{г.о}^*$, мин (при T , °С)	12–30 (140) ¹	45–60(90)	3 (110) ² 1 (150)
$\tau_{отп}^*$, мин при 250 °С	2–4	14–18	— ³
$\sigma_{вн}^*$, МПа (при T , °С)	84 (20) 48 (250)	120 (20) —	115 (20) 93–105 (275, 350–50 ч)
α_k , кДж/м ²	6,9±1,8	24±2	—
$E_{вн}^*$, ГПа при 20 °С	3,33	—	4, 24
$T_{эксп}^*$, °С, $\tau_{эксп}^*$, ч ⁵	250,1000	220, 500 200, 1200	250, 1000 ⁴

¹ Вязкость при 160 °С — (1,4–1,6)10² Па·с.

² Вязкость при 110 °С — 10 с (по ВЗ-1).

³ Пропитка под давлением 0,3–0,5 МПа при 110–120 °С, нагрев при 150 °С, 1 ч; 175 °С; 2 ч; 200 °С, 4 ч; термообработка 200 °С, 24 ч, 25 °С, 24 ч.

⁴ Потеря массы на воздухе при 275 °С после 50 ч составляет 1,9%, после 350 ч — 4,5%.

⁵ $T_{эксп}^*$, $\tau_{эксп}^*$ — температура и длительность эксплуатации.

Таблица 2.25. Свойства отвержденных малеинимидных связующих, отвержденных аминами и аминокгидразидами

Свойства	$T_{исп}, ^\circ C$	$\frac{H\ 353}{(C\ 353)}\ K\ 711$	$K\ 601$, ИД, ПАИС	$M\ 751$	$H\ 795$	$C\ 800^1$	$C\ 183^2$	$V\ 378A^3$
Отвердитель		—	Диамины	Диамины	Аминогидразид	Аминогидразид	Аминогидразид	Диамин
Плотность, г/см ³		1,3	1,35	1,32	1,32	1,28	1,31	1,27
σ^+ , МПа	20	55–60	64–73	4552	50–58	48–59	—	—
ϵ , %	20	2,5–3	—	4,8	2–2,4	1–2	2,65 (1,83 при 200 °С)	—
$\sigma_{ш}$, ГПа	20	108	4,5	210	90–110	85–120	106	73
	250	59 ⁴		102	60–65	45–60		45
$E_{ш}$, ГПа	20	2,84	—	5,02	5,3–5,5 ⁶	3,95	58 (200 °С)	—
	250	2,26 ⁴		3,17	3,8–4	2,64		—
G_{Ic} , Дж/м ²	20	100 ⁵	140	—	128	156	150–180	85
T_g , °С		280–285	290–315	240	300 ⁶⁾	287	260–293	300 ⁹⁾
Водопоглощение, %масс.		3,8–4,2	4,5	3,8–4,5	4,85	—	—	—
$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°С		—	30	31	37 ⁷	—	50 ⁸	—

¹ 0,2 %масс. диазобициклооктана.
² 0,5 %масс. диазобициклооктана, отверждение 180 °С 1 ч, 210 °С 5 ч.
³ Используется дивинилбензол.
⁴ После 2000 ч при 200 °С соответственно 39 и 1, 96.
⁵ G_{Ic} С 453 (С 353+33 %масс. СТВН) 400 Дж/м², после 1000 ч при 170 °С – 300 Дж/м².
⁶ Во влажной среде соответственно 3,8 ГПа и 182 °С.
⁷ 73 при 250 °С.
⁸ В интервале 70–250 °С, для стеклопластика $\alpha_{||}$ 15·10⁻⁶, α_{\perp} 10·10⁻⁶ 1/°С.
⁹ 370 °С после т.о. при 290 °С 4 ч.

Таблица 2.26. Свойства БМИ связующих, отвержденных 0,0'-диаллилбисфенолом А (Matrimid 5292В). Соотношение БМИ:М 5292В = 1:0,87

Свойства	$T_{исп}, ^\circ C$	Тип БМИ			Эпоксидные SP-5208, MY 720 типа BC-2526
		$M\ 5292A$	$RD\ 85-101^5$	$C\ 795$	
Плотность, г/см ³	—	1,23	—	—	—
σ^+ , МПа	20	94	62–81	—	55–60
	150	70/43 ¹	—	—	47/21
	200	72	55	—	—
E^+ , МПа	20	3,9	3,8–3,85	3,85	3,7–4,0
	150	2,8/2,1 ¹	—	—	2,6/1,6 ¹
	200	2,7	2,78	—	—
ϵ , %	20	3,0	1,8	—	1,5–1,8
	150	3,1/3,4 ¹	—	—	1,9–1,5
	200	4,6	2,0	—	—

Окончание табл. 2.26

Свойства	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	М 5292А	Тип БМИ RD 85-1015	С 795	Эпоксидные SP-5208, MY 720 типа BC-2526
$\sigma_{вт}, \text{ГПа}$	20	185	123	—	80–125
	180	120	—	—	—
	200	—	114	—	—
$E_{вт}, \text{ГПа}$	20	4,29	3,5–3,7	4,53 ⁶	3,4–3,85
	180	3,35/2,4 ¹	—	—	—
	200	—	2,7–3,0	—	—
	230	2,84/1,8 ¹	2,45	—	—
$\sigma^-, \text{МПа}$	20	210	—	—	210
$E^-, \text{МПа}$	20	2,48	—	—	1,96
$T_c, ^\circ\text{C}$	—	285–295 ²	285–298	250/182 ¹	200–240
$G_{ic}, \text{Дж/м}^2$	—	180–250	—	128	54–160
Водопоглощение, % масс. ³	—	2,5–4,1	2,6	3,24	4,3–5,8
$T_{раб}, ^\circ\text{C}^4$	—	230	—	210/180 ¹	150

¹ Числитель — в сухой среде, знаменатель — во влажной.

² После термообработки при 250 °С 6 ч T_c 295–310 °С (в сухой и влажной среде), $T_{18,5} = 275\text{--}295\text{ }^\circ\text{C}$.

³ После 2-х недель при 70–100 °С 80–100%-ной относительной влажности.

⁴ Температура сохраняется 50% E .

⁵ Возможна гомополяризация и сополимеризация с диаминами.

⁶ Модуль сдвига 1972 МПа.

Таблица 2.27. Сравнительные свойства отвержденных связующих

Свойства	MY 720, 5208, BC 2526 (эпоксидные)	K 601, ПАИС-104	Matrimid 5292
Отвердитель	ДАДФС	ДАДФМ	ДАБФ
Соотношение	70/23	100/40	100/87
$\sigma^+, \text{МПа}$	59	36,5	88–94
$\epsilon, \%$	1,5–1,8	1,4–2,0	2,5–3,0
$\sigma_{вт}, \text{ГПа}$	80–125	76,5–130	180–185
$E_{вт}, \text{ГПа}$	3,4–3,85	3,5–4,5	3,7–4,3
$G_{ic}, \text{Дж/м}^2$	55–160	140	180–250
Водопоглощение, % (24 ч, 100 °С)	5,8	4,2–5,0	2,5–4,0
$T_c, ^\circ\text{C}$, ДМА	246	320	288
$T_c, ^\circ\text{C}$, ТМА	210	297	263
$\alpha \cdot 10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$	67	62	63

Таблица 2.28. Свойства маленимидов, отвержденных аллильными соединениями

Свойства	Matrimid 5292 (A:B=57:43)			Compimid 65FWR ² (C 796/TM 121=62:38)	
Эластификатор, %масс.	—	Ultem, 8	Victrex 3600G, 10	—	Ultem, 8
T _с , °C	285–293	291	283	265–293	287
E ⁺ , ГПа					
20 °C	3,9–4,3	4,31	4,11	4,32	4,35
180 °C ¹	3,34/2,35	3,16/2,44	3,12/2,42	2,58/1,77	2,79/2,0
230 °C ¹	2,8/1,8	1,84/1,28	2,17/1,73	1,77/1,12	1,74/1,3
K _{ic} , МН/м ^{3/2}	0,67	1,36	0,90	0,74	0,90
G _{ic} , МДж/м ²	0,09	0,37	0,17	0,11	0,16
Водопоглощение, %масс. (70 °C, вода)	4,1	4,0	4,9	4,2	4,3

¹Числитель для сухих, знаменатель — для влажных.

²Для намотки (FWR, Filament Winding Resin).

Таблица 2.29. Упругопрочностные свойства отвержденных пленочных маленимидных связующих

Показатель	T _{исп} , °C	R 6452	RX 130-9
σ _{шт} , МПа	20	134	174
	180	78	96
	230	—	84
σ ⁺ , МПа	20	72	83
	180	53	59
	230	—	29,5
E _{шт} , ГПа	20	4,0	4,7
	180	2,8	4,05
	230	—	2,95
G _{ic} , Дж/м ²	20	270	550

Таблица 2.30. Сравнительные свойства маленимидных и эпоксидных связующих

Показатель	X 5252 БМИ	5245 C БМИ	SP-5208, MY 720 (эпоксидные)
Время гелеобразования:			
при 100 °C	3		
при 150 °C	1,8		
Вязкость расплава, мПа·с:			
при 75 °C	2000		
при 125 °C	300		
T _{отв} , °C	180	200	160

Окончание табл. 2.30

Показатель	X 5252 БМИ	5245 C БМИ	SP-5208, МУ 720 (эпоксидные)
Время отверждения, ч	6	4	1,5
T термообработки, °C	210	—	200
Время термообработки, ч	12	—	1
HDT/A ($T_{18,5}$), °C в сухой среде	260	185–200	215
во влажной среде	260	150	150
T_c (ТМА), °C в сухой среде	310	235	200–240
T длительного использования (температурный индекс), °C	200	150	150
σ^+ , МПа	64–70	56	55–60
E^+ , ГПа	4,00	3,65	3,7–4,0
$\sigma_{\text{мн}}$, МПа	140–170	125	80–125
ϵ , %	1,7–4,4	2,0–3,7	1,5–1,8
G_{ic} , Дж/м ²	180	300	55–160

Малеинимидные ВПКМ перерабатываются в изделия по режимам, близким к условиям переработки фенопластов, например, автоклавное формование проводят следующим образом: 80 °C, 1 ч, нагрев 1,5–2,5 °C/мин, 520–690 кПа; 180 °C, 4 ч, нагрев, 1,5–2,5 °C/мин, 520–690 кПа; 200 °C, 4 ч, 500–690 кПа; т/о 220–260 °C, 4–24 ч, охлаждение 1,5 °C/мин до 50 °C.

Критическими параметрами для БМИ являются водопоглощение и трещиностойкость, прежде всего при использовании БМИ в производстве изделий электротехнического (электроизоляция электродвигателей) и электронного назначения (теплостойкие печатные платы) и крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения.

Водопоглощение БМИ первого поколения (отвердители амины, аминогидразиды) и эпоксидных связующих близки (табл. 1.4).

Водопоглощение БМИ во многом определяется осмотическими процессами адсорбции воды вторичными и третичными азотосодержащими группами в структуре отвержденных БМИ и проникновением воды на границы доменов, образующихся в результате свободнорадикальной гомополимеризации бис-малеинимидов, конкурирующей с реакцией присоединения молекул отвердителя (механизм и скорость присоединения зависят от типа отвердителя, реакция Михаэля, Ене-реакция и т. д.). Снижение водопоглощения до 2,5–3 %масс, достигается при отверждении БМИ аллильными соединениями, в том числе в БМИ, эластифицированных теплостойкими термопластами. Поглощение воды, вероятно, связано в данном случае со спецификой гетерофазного отвержденного БМИ матричной структуры со значительной межфазной поверхностью на границе БМИ-матрица–эластификатор. Оптимизация межфазной поверхности снижает водопоглощение до 0,8–1,2 %масс. T_c во влажной среде таких БМИ снижается на 20–40 °C, а температурный индекс ($T_{\text{длит}}$) составляет 180–200 °C (БМИ второго поколения).

Трещиностойкость БМИ, отвержденных аминами и аминогидразидами (1 поколение), аналогична трещиностойкости эпоксипластов (G_{lc} 50–250 Дж/м² в зависимости от состава, для эпоксидных связующих, отвержденных алифатическими аминами до 600 Дж/м²).

Трещиностойкость отвержденных БМИ, кроме структурной модификации, повышают эластификацией каучуками и теплостойкими термопластами.

При эластификации БМИ (типа *H 353*) «жидкими» ненасыщенными углеводородными каучуками (табл. 2.31), связующие приобретают в отвержденном состоянии гетерофазную структуру матричной дисперсии. Повышение T_c при введении небольших количеств «жидких» каучуков (при 10 %масс. *CTBN* T_c повышается с 260 до 300 °С) и сравнительно малое снижение деформационно-прочностных свойств и термостойкости (при 20 %масс. *CTBN* T начала деструкции снижается с 460 до 440 °С для *H 353*) определяется участием в отверждении ненасыщенных групп каучуков.

Таблица 2.31. Параметры трещиностойкости и другие физико-механические свойства БМИ *Disbimid* (T_c 250 °С), модифицированного «жидкими» каучуками (содержание ТВ 10 %масс.)

Каучук ТВ	Концевые группы	G_{lc} , Дж/м ²	σ^+ , МПа	ϵ^+ , %	E^+ , ГПа	HDT/A , °С
Без ТВ	—	470	113	3	3,75	200
<i>CTBN</i>	—COOH	320	49	2,5	1,99	196
<i>ATBN</i>	—NH ₂	990	103	3,8	2,88	168
<i>VTBN</i>	—CH=CH ₂	770	83	3,4	2,7	216

Эластификация БМИ, отвержденных аллильными соединениями (например, *C 796/TM 123*) повышает G_{lc} до 580–1000 Дж/м² (T_c 260–300 °С, водопоглощение 3 %масс.), то есть до уровня трещиностойкости эластифицированных эпоксидных связующих.

Введение теплостойких термопластов ограничено их растворимостью в БМИ, но приводит к существенному возрастанию трещиностойкости при сохранении на высоком уровне физико-механических свойств до температуры стеклования теплостойкого термопласта (структура взаимопроникающих сеток).

Трещиностойкость малеимидных ВКПМ коррелируется с трещиностойкостью малеимидной матрицы. Так, при трещиностойкости бисмалеимидных матриц *X5250-3*, *X5250-4*, *X5260* G_{lc} = 300–600 Дж/м², трещиностойкость однонаправленных прессованных углепластиков (отверждение при 250 °С, T_c = 307 °С, водопоглощение 0,75–1,0 %масс.) составляет:

Связующее	Трещиностойкость ¹ , Дж/м ²	
	Волокна <i>IM-7</i>	Волокна <i>HM46</i>
<i>X 5250-3</i>	320/570	320/590
<i>X 5250-4</i>	500/650	570–620
<i>X 5260</i>	400/830	320/900

¹ Числитель — G_{lc} , знаменатель — G_{lsc} .

Прочность при сжатии малеинимидных углепластиков (60 %об. T 800, схема укладки: $[\pm 45/0/90/0/90]_2 \pm 45/0/90/\pm 45/3]$ после нагрузки с энергией 6,7 кДж/м ($CAI_{6,7}$) достигает 350 МПа, что соответствует высшим показателям для углепластиков на основе термопластичных и эластифицированных эпоксидных связующих [86]:

Связующее	$CAI_{6,7}$, МПа	$T_{\text{длт}}$, °C, влажная среда
Эпоксидные 5208,МУ 720	140	120
Эластифицированные эпоксидные	270–350	80–110
Термопластичные	280–350	80–160
Бисмалеинимидные		
1-е поколение (H 353, F -178)	100	150–180
2-е поколение: C 769/ TM 123	130–150	160–200
C 769/ TM 123/ПГ	180–200	180
X 5250-3	200	230
3-е поколение X 5260	320–350	200 (сухой 230)

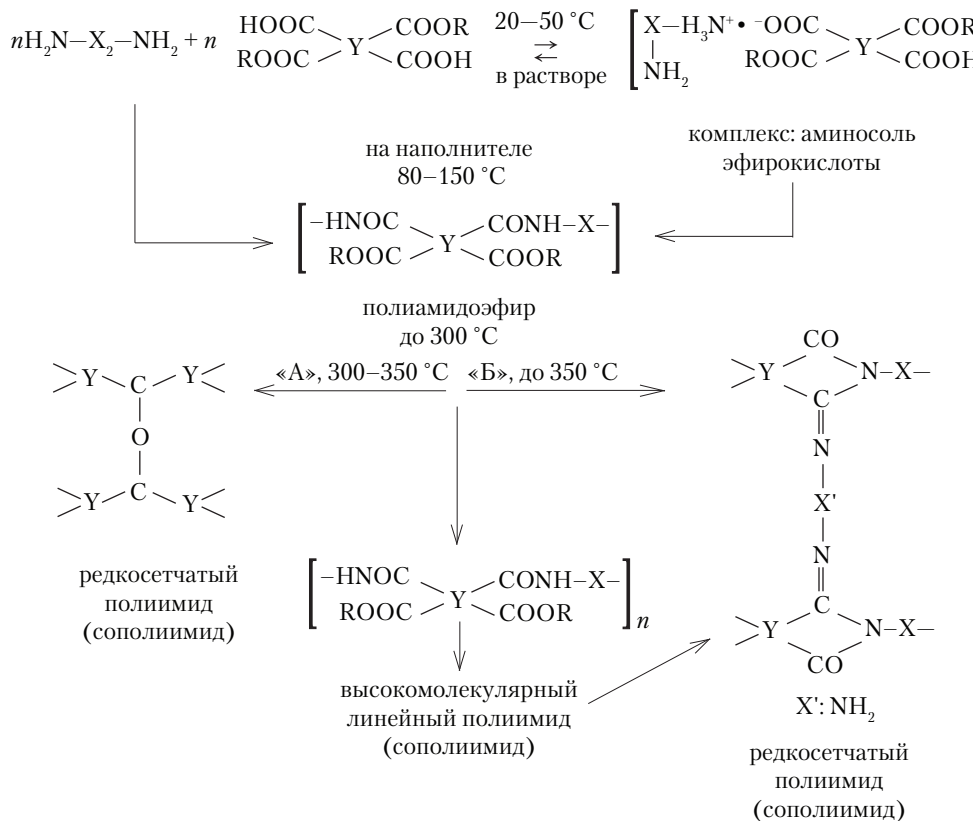
ПГ — эластикатор полигидантоин; $CAI_{6,7}$ — спецификация 7260 фирмы *Boeing* для определения устойчивости конструкционных пластиков авиационного назначения к ударным нагрузениям.

Комплексный подход к структуре гетерофазного эластифицированного малеинимидного связующего (предотвращение гомополимеризации индивидуальных соединений в составе связующего, создание затруднений для осмотических процессов насыщения воды, взаимодействие непрерывная фаза: эластикатор) реализован в БМИ связующих третьего поколения (*Rigidite* X5260, фирм *BASF/Narmco*).

Связующие на основе спирторастворимых смесей имидобразующих мономеров

Технологические сложности, связанные с применением высоковязких растворов в высококипящих растворителях и высоковязких расплавов, преодолены при разработке связующих в виде высококонцентрированных растворов в спиртах смесей имидобразующих мономеров. Используют смеси диаминов с кислыми эфирами многоосновных ароматических кислот (тетра- и дифункциональных), а синтез полиимида проводят непосредственно на поверхности наполнителей — метод *PMR* (*Polymerization of Monomeric Reactants*, полимеризация мономерных реагентов, *in situ*). Принцип *PMR* использован для изготовления большинства имидопластов на основе связующих *PMR-15*, *LARC* (NASA, США), АПИ-2, АПИ-3 (МАТИ, Россия). Разновидностью метода *PMR* является принцип «удлинения цепи», используемый для изготовления имидопластов на основе связующих *Skybond* (*Mon-santo*, США), *NR* (*Avimid*, *Du Pont*, США), СП-6, 97, 97 ВК (НИИПМ, ВИАМ, Россия).

При реализации принципа «удлинения цепи» на наполнитель наносят раствор диамина и диэфира тетракарбоновой кислоты (обычно в эквимольном соотношении) в виде комплекса, который переходит в полиамидоэфир, затем в линейный полиимид (сополиимид), а при нагревании выше 350 °C — в редкосетчатый полимер (с межмолекулярными связями типа «А» при использовании бензофеноновой кислоты и связями типа «Б» в присутствии диамина с низкой активностью, не образующего комплекс с эфиром и выполняющий функции «отвердителя». Межмолекулярные реакции других типов (кроме А и Б) возможны из-за присутствия в частично имидизированном полиимиде амидокислотных звеньев:



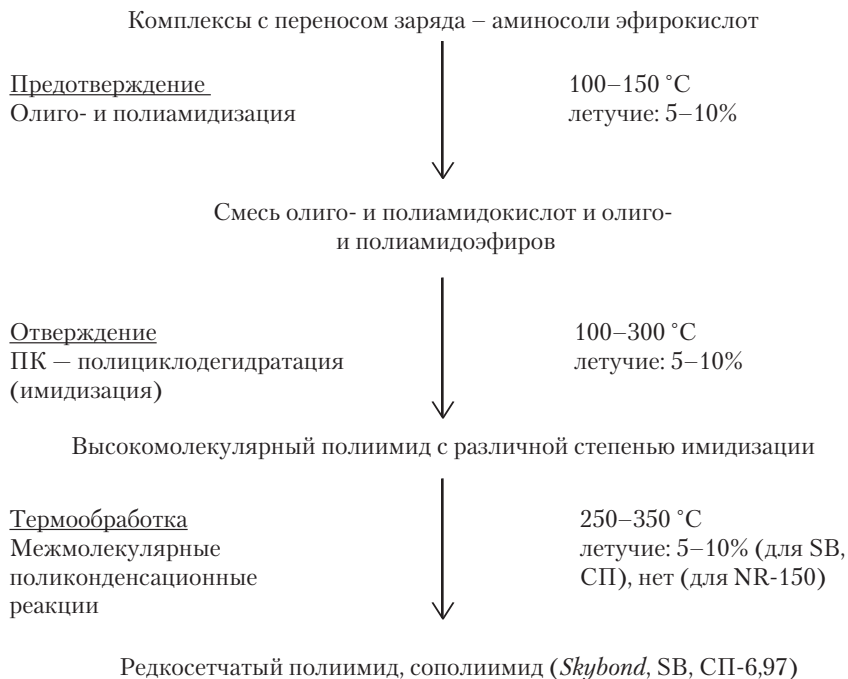
Идеализированная схема прохождения процессов поликонденсационного получения полиимида из смеси двух типов имидообразующих мономеров реализуется при использовании связующих *Skybond*, *Pyralin*, СП, *NR Avimid* на основе этиловых (ЭЭБФ, *Skybond* 700, 703, 709, 710, СП-95, 97, 97 ВК) и бутиловых (БЭБФ, *Skybond* 701, 702, СП-6) кислых диэфиров 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбонной кислоты (БФ), этиловых и бутиловых эфиров пиромеллитовой кислоты (*Pyralin PI* 330I, 470I) и ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ, *Skybond* 701, 703; СП-97ВК), 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ, СП-97), метафенилендиамина (мФДА, СП-6, СП-95, вместе с аминобензойной кислотой). В составах связующих *NR* используют гексафторпропилендифенилтетракарбонную кислоту (6F-K). Для снижения вязкости и повышения стабильности растворов (составы *Avimid*) используют кислые диметилвые (М-6F) и диэтиловые (Э-6F) эфиры, парафенилендиамин (пФДА), мФДА, ДАДФЭ и их смеси (табл. 2.32).

Таблица 2.32. Составы и свойства связующих на основе поликонденсационных смесей имидообразующих мономеров

Тип связующего	Концентрация раствора, %масс.	Растворитель	Плотность раствора, г/см ³	Вязкость раствора, Па·с	рН-раствора
<i>Skybond</i> 700	60–64	N-МП	1,15–1,18	2,5–2,7	4,0–4,7
<i>Skybond</i> 701	50–54	Этанол	–	–	–
<i>Skybond</i> 702	50–54	Бутанол	–	–	–
<i>Skybond</i> 703, RS-6234	63–67	N-МП	1,15–1,18	3,0–7,0	4,0–4,7
<i>Skybond</i> 709	53–57	N-МП+ксилол+этанол	1,10–1,15	2,0–9,0	4,4–5,2
<i>Skybond</i> 710	53–57	N-МП+ксилол+этанол	1,09–1,14	1,0–7,0	4,0–4,8
<i>Pyralin</i> PI3301	53	N-МП+ксилол	–	–	–
<i>Pyralin</i> PI4701	44	N-МП+ксилол	–	–	–
СП-6	40–60	N-МП+бутанол	–	2,5–7,0	–
СП-95	45–50	N-МП+этанол	1,0–1,1	0,5–1,0	4,5–4,0
СП-97, 97с, 97к	45–50	N-МП+этанол (1:1)		2,0–10,0	–
СП-97ВК	До 90	N-МП+этанол		3,0–20,0	–

Примечание: RS-6234 — модификации связующих *Skybond* 700, 701, 702 с меньшим количеством летучих на начальной стадии отверждения; СП-97с — с термостабилизатором; СП-97к — с ускорителем имидизации, $T_{\text{отв}} = 170\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

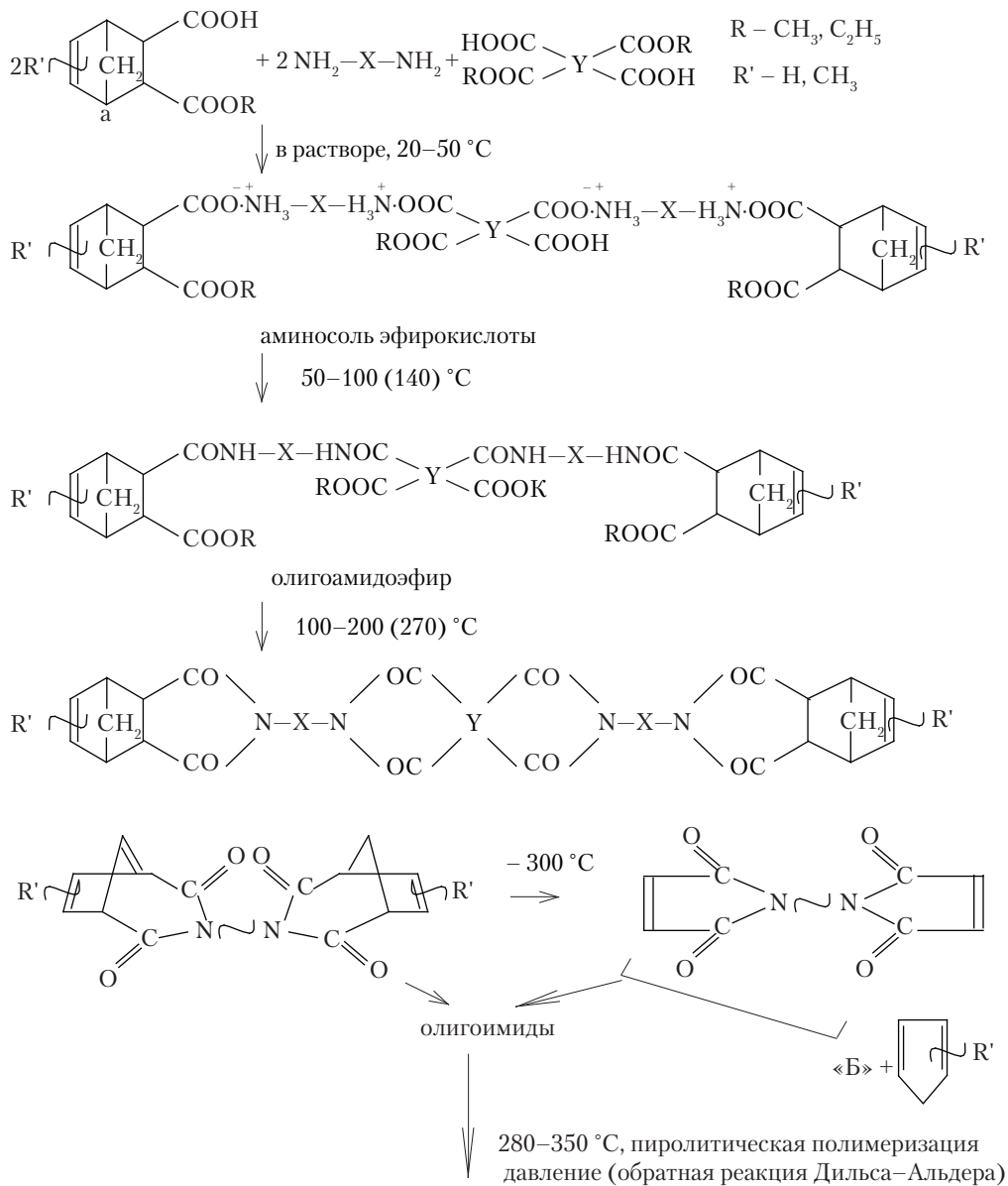
Образование редкосетчатого сополиимида *Skybond*, СП сопровождается выделением летучих продуктов и снижением концентрации имидных циклов. Вязкость связующих при 350–260 °С составляет $10^4\text{--}10^5$ Па·с, а к моменту гелеобразования (за счет повышения молекулярной массы и образования редкосетчатого сополиимида) при 250 °С в них остается до 10 %масс. испаряющихся веществ. Удаление летучих происходит вплоть до 350 °С. Испарение растворителей, образование полиамидоэфиров, их имидизация и межмолекулярные реакции протекают одновременно, сопровождаясь резким нарастанием вязкости, что препятствует удалению летучих из наполненных композиций, усложняет совмещение процесса синтеза полиимида с подготовкой материала к формованию изделий. Несогласованность указанных процессов приводит к пористости (до 20 %об.) материалов.

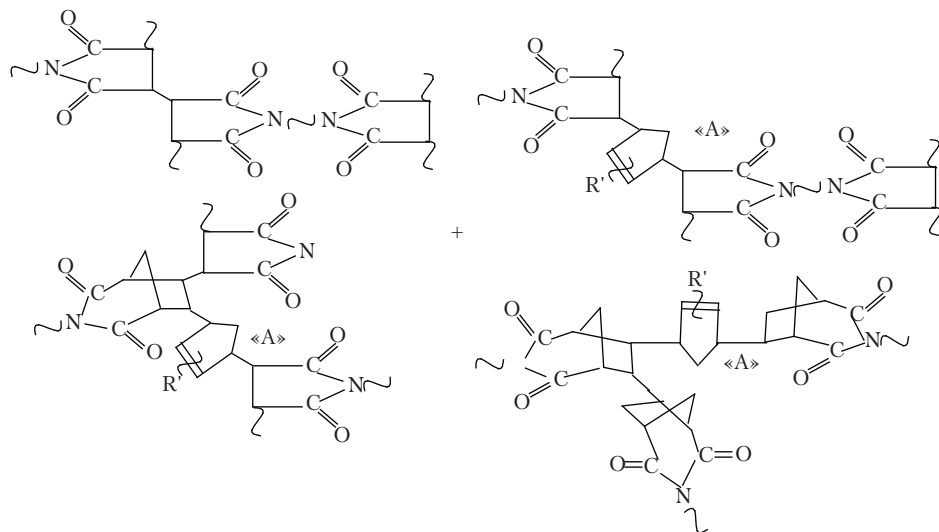


Пленки фторсодержащих полиимидов *NR Avimid* эластичны (вязкость расплава около $2 \cdot 10^2$ Па·с) и препятствует удалению летучих в значительно меньшей степени, особенно, при использовании вакуума, чем упругие пленки полиимидов *Skybond*, СП. Пористость ВПКМ со связующими *Avimid* при оптимальных режимах подготовки и вакуум-автоклавном формировании не превышает 1–2 %об.

Трещиностойкость *Avimid'ов* $G_{1c} = 10$ кДж/м² существенно превышает трещиностойкость отвержденных эпоксидных связующих, в том числе эластифицированных. Высокая стоимость фторсодержащих связующих *Avimid* ограничивает их использование в производстве ВПКМ.

При реализации принципа *PMR* на наполнитель наносят раствор моноэфира дикарбоновой кислоты с активными двойными связями, диамина и диэфира тетракарбоновой кислоты (например, при соотношении 2:2:1 или другом, обеспечивающим расчетную молекулярную массу олигоимида, получаемого на промежуточной стадии, равную 1000–7500, что позволяет регулировать плотность сетки в отвержденном полиимиде и, следовательно, его свойства) в виде комплекса, который на наполнителе переходит в олигоамидоэфир, олигоимид с активными двойными связями в концевых звеньях, сетчатый полиимид (рис. 2.1). Отверждение олигоимидов с концевыми эндиковыми или метилэндиковыми циклами «а» с активными при $T > 250$ °C двойными связями проходит в расплаве на поверхности наполнителей по механизму пиролитической полимеризации с использованием обратимости реакции Дильса–Альдера.





Сетчатый полиимид с регулируемой плотностью сетки

Рис. 2.1. Схема перевода полимеризующейся смеси 3-х имидообразующих мономеров (принцип *PMR, in situ*) в сетчатый полиимид [37]

Идеализированная схема прохождения процессов полимеризационного получения сетчатого полиимида из смеси 3-х типов имидообразующих мономеров:

Комплексы с переносом заряда — аминокислоты эфирокислот

Предотверждение
олигоамидизация

50–100 °C
летучие: 5–10%

Олигоамидокислота (эфир) с активными группами в концевых звеньях

Предотверждение
олигоамидизация

100–200 °C
летучие: 5–10%

Олигоимид с активными группами в концевых звеньях

Отверждение
ПМ — полиприсоединение,
радикалоцепная,
пиролитическая

260–350 °C
летучие: ПМ — нет
пиролитическая до 5%
(без давления)

Сетчатый полиимид с регулируемой плотностью сетки

реализуется при использовании связующих *PMR (NASA, Lewis, США)*, 40–60%-ные растворы в спиртах, *LARC (NASA, Langley Research Centre, США, смесь жидких компонентов)*, АПИ-2,3 (МАТИ, Россия) (табл. 2.33).

Изменяя температуру и продолжительность реакций, регулируют процессы амидизации, имидизации, скорость удаления растворителя и летучих, вязкость расплавов олигомеров и полимеров. Это позволяет получать олигоимиды с заданной степенью имидизации и регулировать этим технологические свойства полуфабрикатов на основе таких связующих в широких пределах.

Вязкость расплава олигоимидов зависит от состава связующего, условий получения олигоимида, степени разветвленности молекул:

	<i>T</i> , °C,	Вязкость, Па·с
<i>PMR-15</i>	270	$2 \cdot 10^3$
	290	$5 \cdot 10^2$
<i>PMR-15</i> +20 %масс. N-фенилэндоимида	270	10^3
<i>LARC-160</i>	255	10^4
	290	10^2
<i>LARC-160A3</i>	290	10
АПИ-2 ($T_{\text{имид}} = 290\text{ °C}$)	260	$23 \cdot 10^5$
($T_{\text{имид}} = 220\text{ °C}$)	260	10^3
АПИ-3 ($T_{\text{имид}} = 250\text{ °C}$)	270	$57 \cdot 10^5$
($T_{\text{имид}} = 180\text{ °C}$)	230	10^2

Таблица 2.33. Составы и свойства связующих на основе полимеризационных смесей имидообразующих мономеров [26, 37, 87]

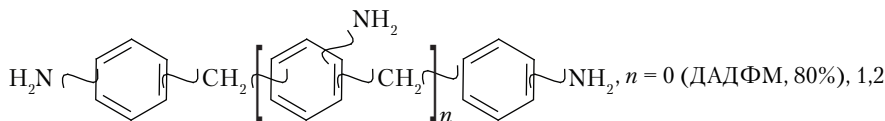
Тип связующего	Имидообразующие мономеры ²	Мольные соотношения мономеров	Степень полимеризации n	Молекулярная масса расчетная	C_a^1 , %масс.	Потери массы, при % 370 °С на воздухе после	
						300 ч, 1 атм	75 ч, 4 атм
АПИ-МЭ	ЭЭМЭ: ДАДФМ:ЭБФ	2:2:1	1	1100	18	16	—
(АПИ -2,3,3К, ЗТ) ⁴	ЭЭЭК: ДАДФМ:ЭБФ	2:2:1	1	1050	17	15	—
PMR-15	ЭЭМЭ: ДАДФМ:ЭБФ	2:3,987:2,087	2,09	1500	21,9	18	18,2
LARC-160; LARC-160A3	ЭЭМЭ: AP-223):ЭБФ	0,61:0,539:0,335	—	1600	—	—	—

¹ C_a — концентрация концевых эндиковых групп.

² ЭБФ — этиловый эфир бензофеноновой кислоты; ЭЭМЭ — этиловый эфир метилэндиковой кислоты; ЭЭЭК — этиловый эфир эндиковой кислоты; ДАДФМ — 4,4'-диаминодифенилметан.

³ В качестве аминного компонента в жидких связующих LARC-160, LARC-160A3 используют жидкие и низкоплавающие эвтектические смеси ди- и триаминов *Jeffamin AP-22*, в связующих LARC-160-G103-Kuriten 103.

Jeffamin AP-22:



⁴ АПИ-3, 40–60%-ный раствор в фуриловом спирте; АПИ-3К содержит 10 %масс. каучука СКН-30 КТР; АПИ-ЗТ — с триаллилизотиоциануратом (ТАИЦ).

Образование сетчатого ПИ (матрицы в ПКМ) проходит в результате многоступенчатых реакций со сложным механизмом. Оптимальные свойства имеет имидореактопласт, отвержденный при тщательной синхронизации химических реакций с технологическими операциями, что обеспечивается оптимизацией температурно-временных параметров отверждения, зависящими от состава связующих.

Синхронизация процессов амидизации, имидизации, отверждения и удаления растворителя при использовании спирторастворимых связующих PMR-15, АПИ проходит проще по сравнению со связующими *Skybond*, СП (табл. 2.34, 2.35). При ступенчатом нагревании смеси 3-х мономеров, нанесенной на поверхность наполнителя из 60–80%-ных растворов в метаноле (или этаноле), удастся полностью удалить летучие к моменту гелеобразования связующего. Циклизация олигоамидов PMR, АПИ полностью заканчивается при 200–260 °С, проходит в две стадии (быстрая и медленная), скорости прохождения стадий имидизаций зависят от температуры и не зависят от продолжительности нагрева при температуре.

Таблица 2.34. Процессы отверждения имидных связующих на основе смесей мономеров, определяющие количество летучих и пористость имидопласта

Тип связующих	Количество летучих, %масс.			Пористость, %об.
	на стадии подготовки к формованию	при формовании	общее количество	
<i>Skybond-700</i>	10 (при 150 °С 75 мин)	5,8 (при 315 °С, 1 ч)	15,8	10–15
СП-97, 97ВК	15 (при 200 °С 1 ч)	15,8	30,8	15–18
<i>NR-150B2 (Acimid N)</i>	26,2 (при 100 °С 1 ч; 200 °С 1 ч)	5,7 (при 343 °С, 2 ч)	31,9	5–7
<i>PMR-15, АПИ-2,3 LARC-160</i>	15 (при 20–300 °С 1 ч) +1,0 (при 230 °С 1 ч)	0,8 (при 315 °С, 1 ч)	16,8	1–2

Таблица 2.35. Технологические режимы отверждения и термоустойчивость связующих на основе смесей имидообразующих мономеров

Показатели	<i>SB 703, СП-97</i>	<i>NR-150</i>	<i>PMR-15, АПИ-2</i>
Имидизация, удаление растворителя	Ступенчатый нагрев до		
	200 °С, выдержка 0,5–1 ч	200 °С, выдержка 0,5–3 ч, вакуум	260–270 °С, выдержка 1–3 ч
Отверждение	200 °С 0,1–2 МПа 200 °С, 4 ч 260 °С, 4 ч 315 °С, 1 ч	315–400 °С 0,1–2 МПа 2 ч	315–350 °С, 1–10 МПа 1–2 ч
Термообработка	315 °С, 4 ч 340 °С, 4 ч	315–400 °С 1–40 ч	300–350 °С 1–16 ч
Общее количество летучих, % масс.	30–32	30–32	12–26
Пористость, % об.	15–18	5–10 ¹	4–6
Термоустойчивость (сохранение $\sigma_{\text{ш}}$, %)	80–90% при 315 °С $T_{\text{длг}} = 250$ °С	50% при 315 °С 260 °С – 50000 ч 315 °С – 5000 ч 340 °С – 1500 ч	50% при 315 °С 315 °С – 1200 ч 370 °С – 800 ч ²

¹При использовании вакуума пористость равна 1–2%.

²Для состава *PMR-T* (на основе *PMR-11-50* со фторсодержащей 6F-кислотой) [37].

Отверждение составов *PMR* по концевым эндиковым группам подчиняется уравнению реакции первого порядка: константа скорости реакции при 290 °С составляет $1,11 \cdot 10^{-2}$, при 300 °С – $2,38 \cdot 10^{-2}$, при 315 °С – $5,88 \cdot 10^{-2}$ (по данным ДСК). Энергия активации отверждения *PMR* составляет $184,36 \pm 8,38$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен $4,24 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Механизм отверждения установлен методом *FTIR* (диффузионная рефлексометрия), который позволил установить, что лимитирующей стадией процесса является реакция, обратная реакции Дильса–Альдера, то есть эндиковый цикл при 280–340 °С распадается с образованием маленинового цикла и цикlopentadiена.

Таблица 2.36. Свойства отвержденных ненаполненных связующих на основе смесей имидообразующих мономеров

Свойства	<i>Avimid</i> на основе NR-150			<i>Skybond</i> 701, СП-97	<i>PMR-15</i> ¹	БМИ (для сравнения)
	<i>Avimid N</i>	K-II	K-III			
Плотность, г/см ³	1,43	1,40	1,31	1,35	1,32–1,34	1,25–1,35
σ^+ , МПа	110/117 ²	100	102	70	48–56/187 ³⁾	40–80
E^+ , ГПа	4,2/4,5 ²	2,9	3,76	4,2	4,5	4,2–4,9
ε^+ , %	–	–	14,0	–	1,4	1,5–2,5
G , ГПа	–	–	1,365	–	1,3	–
Коэффициент Пуассона μ	–	–	0,365	–	0,36	0,35
Пористость, % об.	6	10	0,5	До 20	0,5–2	1,0–2,5
a_k по Изоду, Дж/м ² (с надрезом)	37–43	–	–	53	53	40–60
G_{ic} , Дж/м ²	2400–2550	1700	1900	400	230–280 (эластиф. до 400)	34–260 (эластиф. до 1000)
Водопоглощение, % (вода, 70 °С, 24 ч)	1,0	1,0	1,0	5	1,6	1,5–5,0
T_g , 0 °С, сухие	340–370	277	250	330–350	330–370	220–350
влажные	230	230	205	250–280	280	180–200

¹Свойства отвержденных АПИ-2, 3, LARC-160 аналогичны.

²Заменитель — σ_{DH} и E_{DH} соответственно.

 ${}^3\sigma^-, \text{ МПа.}$

Выделение цикlopentadiена (рис. 2.1, Б), образующегося из концевого эндоцикла, приводит к некоторой пористости (до 5%), получению химических узлов в сетке полиимида с несколько пониженной термостойкостью (узел А), поэтому отверждение и формование проводят под давлением. Дальнейшие реакции, приводящие к образованию сетчатого полиимида включают и свободнорадикальные процессы. Общее количество летучих при получении *PMR-15*, АПИ в 2 раза меньше, чем при отверждении СП, *Skybond* (табл. 2.35), их полное удаление и использование давления (в том числе для предотвращения улетучивания цикlopentadiена и обеспечения встраивания его в структуру узлов сетки) дает возможность получать пластики с пористостью не более 1–2 %об., с упругопрочностными свойствами при 20 °С, близкими к свойствам отвержденных эпоксипластов, но значительно их превышающие уже при температурах выше 100 °С и сохраняющиеся в значительной степени до 250–350 °С (табл. 2.36, 2.37).

Для повышения трещиностойкости имидопластов *PMR*, АПИ используют эластификацию жидкими каучуками типа *CBTN* (для АПИ жидкие каучуки СКН). *PMR-15*, эластифицированный *CBTN*, имеет G_{lc} при 20 °С 370 Дж/м², при 230 °С 400 Дж/м². Эластифицирование АПИ-2,3 каучуком СКН-30 повышает K_{Ic} в 2–2,5 раза. В качестве эластификатора возможно использование полиимида, имеющего значительно больше значения G_{Ic} , чем

отвержденные связующие *PMR*. Так, например, при эластификации связующего *PMR-15* фторсодержащим полиимидом *NR-150B2* ($G_{ic} = 2560$ Дж/м², связующее *LARC-RP40*, соотношение *PMR-15:NR-150B2* равно 80:20, после отверждения — гетерофазная структура полувзаимопроникающих сеток) G_{ic} достигает значения 368 Дж/м², T_c равна 380 °С и 348 °С (в сухой и влажной среде), водопоглощение 1% (для *PMR-15* — 1,6 %масс.), потеря массы после нагрева на воздухе при 315 °С в течение 1000 ч составляет 6,0 %масс. (для *PMR-15* — 8,0 %масс.), из-за меньшей текучести необходимо повышенное давление при формовании (7 МПа, для *PMR-15* — 3,5 МПа).

Таблица 2.37. Свойства отвержденных имидопластов

Тип полиида	T_c , °С	Эксплуатаци- онная теплостойкость, °С	ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	$\sigma_{вр}$, МПа	$E_{вр}$, ГПа	a_k , Дж/м	G_{ic} , Дж/м ²	ϵ , %
<i>Avimid K-3</i>	250	225	1,31	102	3,8	—	—	—	1900	14
<i>Skybond 701</i> (<i>Monsanto</i>)	330	315	1,35	69	4,1	—	—	53,4	—	1
<i>PMR-15</i> ¹⁾	340	315	1,32	38,6	3,9	176 ²⁾	4 ³⁾	58,7	280 ⁴⁾	1,1–1,5
<i>NR-150B2</i> (<i>Avimid N</i> , <i>Du Pont</i>)	340	315	1,40	110	4,1	—	—	42,7	2400	6,0
Бисмалеин- имида <i>BMI</i>	230– 290	230	1,22– 1,30	41– 82	4,1– 4,8	78–145	3,4– 4,8	—	34–260	1,3–2,3

¹⁾ $\rho = 1,32$ г/см³, T_c 340 °С (при т.о. 315 °С, 16 ч), 320 °С (315 °С, 1 ч); $\alpha = 14 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; водопоглощение (95% H₂O, 70 °С) 2,4 %масс., потери массы (%масс.) на воздухе после 1000 ч при 290 °С — 0,3, после 2000 ч — 0,8, после 3000 ч — 2,0.

²⁾ 73 МПа при 290 °С, 72 МПа при 315 °С, 52 МПа при 343 °С.

³⁾ Соответственно 2,3; 1,9; 1,8 ГПа при 290, 315, 343 °С.

⁴⁾ $K_{ic} 1110$ МПа·м^{0,5}.

Модифицированные полиимиды на основе смесей имидообразующих мономеров обеспечивают работоспособность полиимидным материалам до 400 °С на воздухе. К ним относятся фторсодержащие полиимиды, полиимиды, модифицированные карборанами (например, АПИ-3 + карборан Д-18, полиимид ПИРС-532), полиимиды *V-Cap75* и *PMR-T* (термообработка в азоте, работоспособность при 370 °С на воздухе *PMR-15* 200 ч, *PMR-T* — 500 ч, *V-Cap* — 75 более 1000 ч). Для использования при 370 °С разработаны связующие *PMR-11-700*, *Marvimid Cikap*. Имидопласты со связующим *LARC-160* обеспечивают работоспособность при 230–260 °С в течение 50 000–70 000 ч, при 260–315 °С в течение 500–1000 ч, при 480–540 °С — кратковременно. Углепластики с матрицей ПИ *CSPI* на основе имидалюмофосфатного связующего из *PMR-15*, Al(OH)₃, H₃PO₄, Al₂O₃ сохраняют приемлемый уровень упругопрочностных свойств до 700 °С.

Связующие на основе полимеризующихся смесей 3-х мономеров наиболее перспективны для изготовления высоконаполненных термоустойчивых ВПКМ многофункционального назначения (гл. 4, 5).

Связующие *PMR* являются лидирующими в США при создании объектов новой техники. На их основе изготовлено более 30 крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения, в том числе экспериментальный закрылок кормовой части ВКС «*Space Shuttle*» (в перспективе общее снижение массы при использовании полиимидных КМ на связующем *LARC-160* может составить 35%, то есть 6500 кг). Малейнимидные и полиимидные углепластики использованы в «горячих» конструкциях самолетов с малой радиолокационной заметностью *B-1, B-2, Raptor F-22* (технология *Stealth*).

2.2. Термопластичные связующие

Термопластичные связующие на основе гибкоцепных полимеров (полиэтилены, полипропилены, полиамиды и др.) используют для изготовления композиций, в основном с дисперсными наполнителями (порошки, волокна с $l > l_{\text{крит}}$ длиной до 10–20 мм) для переработки их в изделия высокопроизводительными способами — литьем под давлением, экструзией (реже — с непрерывными волокнами — пултрузией) для повышения деформационной теплостойкости (табл. 2.38), модуля упругости (обеспечение формоустойчивости, стабильности размеров, табл. 2.39), придания специальных свойств (токопроводность, химостойкость и др.) с определенной коррекцией технологических параметров по сравнению с переработкой ненаполненных термопластов [37, 88–100].

Таблица 2.38. Деформационная теплостойкость ненаполненных и наполненных термопластов

Полимер, композиция со стеклянным волокном	HDT/B, °C	HDT/A, °C
Полиамид 6.6		
ненаполненный	204	66
40 %масс. волокон	255	240
Поликарбонат		
ненаполненный	142	138
40 %масс. волокон	157	149
Полистирол		
ненаполненный	88	84
40 %масс. волокон	110	105

Таблица 2.39. Эффективность влияния наполнения на свойства термопластов

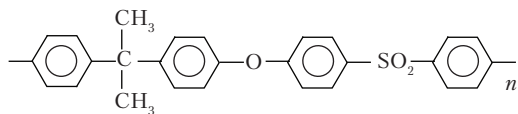
Термопласт	Теплостойкость, T_m , °C			Повышение E^+ , %	Повышение σ^+ , %
	ненаполненный	наполненный	повышение T_m , %		
Полибутилентерефталат ПБТФ	55	232	327	270	200
Полиамиды					
ПА 66	80	260	225	600	250
ПА 6	70	216	208	350	300
ПА 612	80	220	175	320	230
ПА 12	54	177	227	190	150
ПА 610	45	220	388	-	260
Полипропилен	50	100	200	400	160
Полиэтилены	60	120	50	500	600
Полиацетали	124	168	35	260	115
Ударопрочный полистирол АБС	80	116	45	350	840
Полистирол	77	110	43	350	120
Поликарбонат Дифлон	130	150	15	400	130
ПВХ	76	82	8	170	130
Полиэтилентерефталат	70	230	220	270	100

Использование расплавов гибкоцепных термопластов с вязкостью 10^2 – 10^3 Па·с при 170–300 °C (табл. 2.3) в качестве связующих, быстрое формование изделий без проведения химических реакций, необходимых при переработке реактопластов, позволяет изготавливать большой ассортимент материалов с оптимизированными эксплуатационными свойствами.

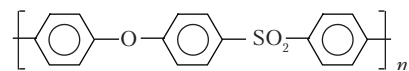
В производстве ВПКМ для высоконагружаемых конструкций, использование связующих на основе гибкоцепных термопластов не позволяет реализовать свойства волокнистых высокопрочных высокомодульных армирующих наполнителей из-за низких упругопрочностных свойств гибкоцепных термопластичных матриц, не отвечающих требованиям обеспечения монолитности, из-за их низкой трещиностойкости.

До разработки и организации производства термопластов на основе жесткоцепных полимеров у термореактивных (эпоксидных, эпоксифенольных) связующих с точки зрения комплекса технологических и эксплуатационных свойств композиций на их основе не было конкурентов. Для решения различных задач, в том числе для получения термопластичных ПКМ, ВПКМ используют несколько типов полиариленов и полигетероариленов:

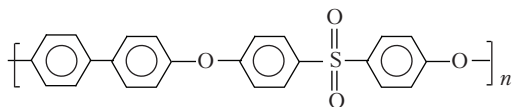
Промышленные термопластичные полиарилены:



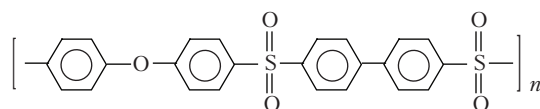
Полисульфоны: ПСН (Россия), *Udel*, *Stabar*, *Ultrason S* (T_c 190 °С, G_c 1700 Дж/м²)



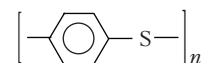
Полиэфирсульфоны *Victrax* 200P, 3600, *Ultrason E* (T_c 215–245 °С, G_c 110 Дж/м²)



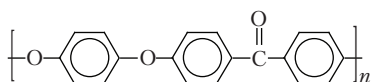
Полиэфирсульфон *Radel R*



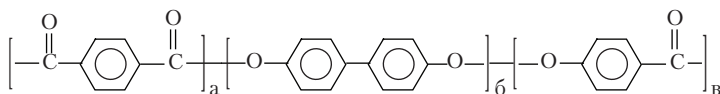
Полиэфирсульфон *Radel A*



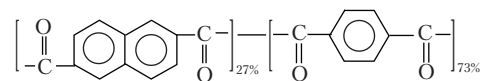
Полифениленсульфиды *Ryton R-6*, *Fortron*



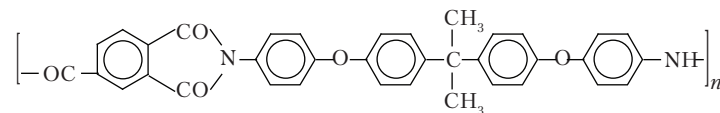
Полиэфирэфиркетон *PEEK Victrax* (G_c 2000 Дж/м²)



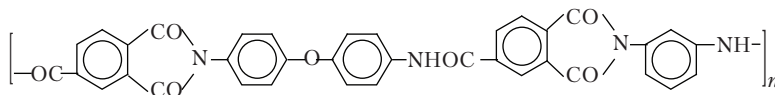
Жидкокристаллический полиэфир *Xydar* (*Dartco*)



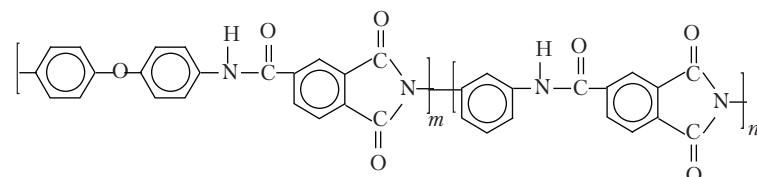
Жидкокристаллический полиэфир *Vectra A900* (*Ticona*)



Полиамидоимид ПАИ-4, T_c 220 °С

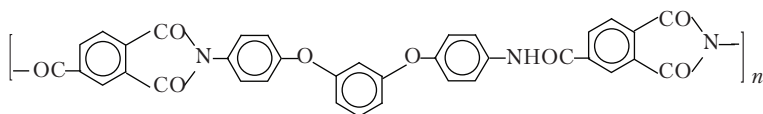


Полиамидоимид ПАИ-7, T_c 270 °С

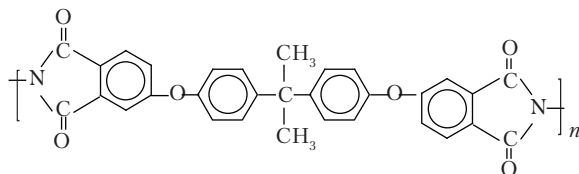


Полиамидоимид *Torlon* (*Amoco*)
 TI-1000, 5000 (*Toray*)
 HI-400 (*Hitachi*)
 T_c 260–280 °С

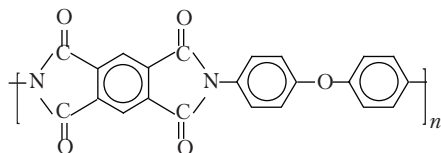
Промышленные термопластичные полигетероарилены:



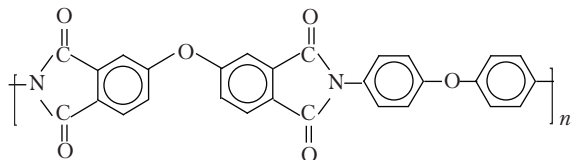
Полиамидоимид
ПАИ-6



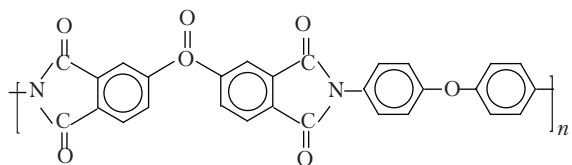
Полиэфиримид
Ultem 1000 (General Electric), T_c 220 °C,
 G_{ic} 1900 Дж/м²)



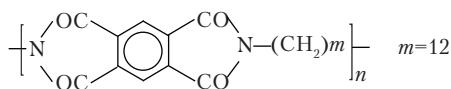
Полиимид *Vespel, Kapton (Du Pont)*,
 T_c 360 °C)



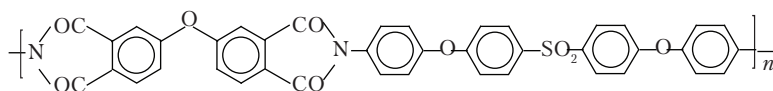
Полиимид ПМ-67
(T_c 275 °C,
 HDT/A 175 °C)



Полиимид ПМ-69
(T_c 285 °C,
 HDT/A 180 °C)

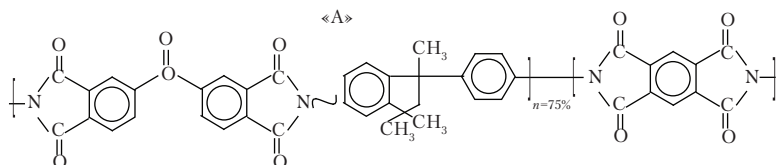


Полиалканимид
АИ-1Г, *Kamax*

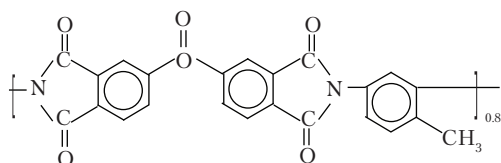
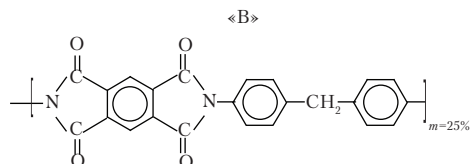


Полисульфонимид

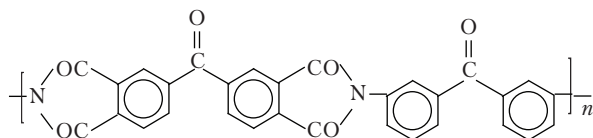
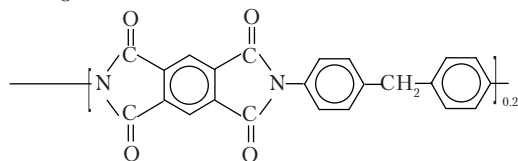
Промышленные термопластичные полигетероарилены (окончание):



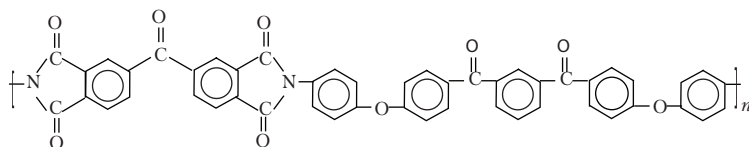
Полиимид *Matrimid* 5218 (*Ciba-Geigy*, T_c 285 °C). В ХУ 218 только звенья «А» на основе изомеров 5(6)-амино-1,4-аминофенол-1.3-триметилиндана



Полиимид *Kermel* (*Rhone-Poulenc*, Франция), PI 2080 (*Upjohn, Dow Chemical*, T_c 315 °C)



Полиимид *LARC-TPI*, *Durimid* 120 (*NASA*; *MITSUI TOATSU Chemicals*; T_c 255–275 °C в зависимости от термообработки)



Полиимид *LARC-CPI* (*NASA*; G_{1c} 5000 Дж/м², K_{Ic} 4100 МПа·м^{0.5})

Высокие упругопрочностные свойства, трещиностойкость, тепло-, огнестойкость, химостойкость (табл. 2.40–2.42, рис. 2.2, 2.3), радиационная стойкость жесткоцепных полиариленов и полигетероариленов позволяет высокопроизводительными способами без проведения химических реакций при использовании их в качестве связующих получать термоустойчивые конструкционные и функциональные материалы, свойства которых превосходят свойства материалов с традиционными термореактивными связующими.

Связующие в виде расплавов жесткоцепных термопластов (реже — растворов) с использованием традиционных технологий литья под давлением, с учетом высокой вязкости расплавов и температур перехода жесткоцепных полимеров в вязкотекучие состояния (табл. 2.43, рис. 2.4, 2.5) позволили разработать большой ассортимент термоустойчивых матричных композиций и материалов многофункционального назначения.

Благодаря низкой вязкости расплавов термотропных жидкокристаллических полиэфиров, их используют не только для изготовления изделий, в том числе, из наполненных композиций, но и в качестве модификаторов, снижающих вязкость расплавов жесткоцепных полиариленов.

Специфика взаимодействия наполнителей с жесткоцепными матрицами на основе гибкоцепных полимеров повышает деформационную теплостойкость композиций (НДТ/А ПЭЭК с 30 %об. дискретных стеклянных волокон повышается со 100 до 320 °С).

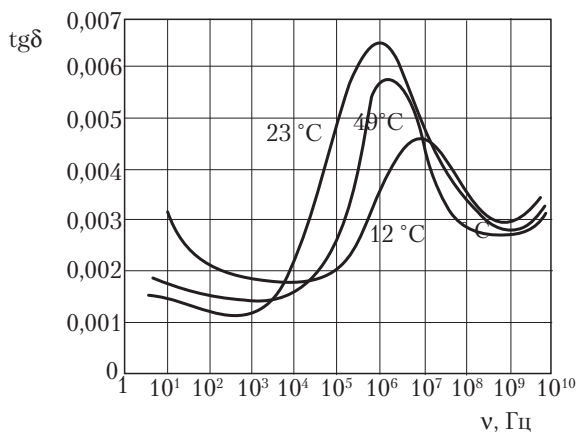


Рис. 2.2. Зависимость $\text{tg}\delta$ ПЭИ Ultem 1000 от частоты ν

Таблица 2.40. T_c , $T_{пл}$, температуры деформационной теплостойкости (HDT), температурные индексы, термостойкость, температуры переработки термопластичных ненаполненных полиариленов и полигетероариленов [37]

Тип термопласта	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	HDT/A^1 °C	TI^2 °C	$T_{дестр}^3$, °C	Коксовое число, %масс ⁴	КИ ⁵ , % O ₂	Интервалы переработ- ки, °C
Полисульфон <i>Udel P-1700</i> , ПСН	190	—	175	150	380–400	25–30	30	290–370
Полиэфирсульфон <i>Victrex 200P</i>	230	—	205	175	450–500	35	34	315–370 (300, 360 °C) ⁶
Полиарилсульфон <i>Radel</i>	285	—	205	185	500	40–45	—	330–370
Полифениленсульфиды <i>Ryton R-6, Fortron</i>	90	290	110	130 240 ⁷	430	40	44	315–340 (300–500) ⁶
Полиэфирэфиркетон <i>Victrex 150G</i>	143	243	160	260	—	—	24	360–400 (400–500) ⁶
Жидкокристаллические по- лиэфир <i>Vectra A-950</i>	—	280	180	—	—	—	До 50	350–400
<i>Xydar SRT-300</i>	—	420	355	240	570	40	42	360–430
Полиамидимид <i>Torlon</i>	280	—	220	210	420–450	65	47	330–400
Полиэфиримид <i>Ultem 1000</i>	217	—	200	—	—	—	—	340–400 (750, 360 °C) ⁶
Полиимид 2080	310	—	260	260	450	60	36	—
<i>Matrimid 5218</i>	260	—	—	—	480	—	—	—
Полиимид <i>LARC-TPI</i>	265	350	220	—	—	—	—	320–360 ($5 \cdot 10^4$ – 10^5) ⁶
Полиимид <i>LARC-CPI</i>	222	350	—	260	520	—	—	375–395 (10^4) ⁶

¹ При нагрузке 18,6 МПа.

² Температурный индекс TI по IEC 60216 (VDE 0304) — температура сохранения 50% эксплуатационных свойств в течение 20 000 ч.

³ T начала деструкции в азоте.

⁴ Твердый остаток после выдержки при 900 °C в инертной среде в течение 10 мин.

⁵ Огнестойкость, концентрационный критерий — кислородный индекс КИ.

⁶ Вязкость расплавов ((в Па·с при T °C); для сравнения вязкость эпоксидных связующих 400–800 мПа·с.

⁷ Для наполненных.

Таблица 2.41. Упругопрочностные свойства термопластичных ненаполненных полиариленов и полигетероариленов [37]

Тип термопласта	ρ , г/см ³	σ_t , МПа	E^+ , МПа	ϵ^+ , %	$\sigma_{\text{вр}}'$, МПа	$E_{\text{вр}}'$, МПа	G_{1c} , Дж/м ²	ВП ² %масс.
Полисulfон <i>Udel P-1700</i> , ПСН	1,24	70	2500	50–100	110	2700	—	0,02
Полиэфирсulfон <i>Victrex 200P</i>	1,37	86	2500	40–80	130	2600	—	0,43
Полиарилсulfон <i>Radel</i>	1,29	72	2440	60	86	2300	—	1,8
Полифениленсulfид <i>Fortron</i>	1,36	80	3700	3–5	130	3800	1850–24401)	0,01
Полиэфирэфиркетон <i>Victrex 150G</i>	1,30	105	3800	100	160–175	3800	2000	0,25
Жидкокристаллические полиэфир- ры: <i>Vectra A-950</i>	1,4	126	800	4	—	740	—	0,02
<i>Xydar SRT-300</i>	1,4	116	1700	5	130	1100	—	0,2
Полиамидимид <i>Torlon 4203</i>	1,42	195	3600	15	200	4500	—	0,12–0,33
Полиэфиримид <i>Ultem 1000</i>	1,27	105	3000	60	145	3300	—	0,25
Полиимид 2080	1,4	140	3000	—	200	3300	—	—
Полиимид <i>LARC-TPI</i>	1,38	94–140	4000	4,5	180	4600	660	—

¹ Соответственно для однонаправленных кевларо- и угле (волокна IM6) волокнитов.

² ВП — равновесное водопоглощение при 23 °С, 50% H₂O.

Таблица 2.42. Химическая стойкость ненаполненных полиариленов и полигетероариленов

Тип полимера	Гидрав- лические жидкости	Спирты, гликоли	Хлори- рованные углероды	Простые эфиры	Кетоны	Сложные эфиры	Аромати- ческие углево- дороды	20%, H ₂ SO ₄	Набухание в воде, %масс.
Полисульфон <i>Udel</i> 1700, ПСН	+	0	++	--	+	+	+	0	0,86
Полисульфон <i>Victrex</i> 4100	+	0	++	0	+	+	+	0	--
Полисульфон <i>Radel</i> A-400	+	0	++	--	+	+	+	0	1,3
ПЭЭК <i>Victrex</i> 45	0	0	0	--	0	0	0	0	0,5
ПФС <i>Ryton</i> , <i>Fortron</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4
ПФС <i>PAS-2</i>	--	0	+	--	+	0	0	--	--
Ароматический полиамид <i>U2</i>	+	+	+	--	+	--	--	--	5,0
ПАИ <i>Torlon</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	2,0-5,0
ПЭИ <i>Utem</i> 1000	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8
Полиимид <i>LARC-TPI</i> ¹⁾	0	0	++	0	+	+	0	0	0,2
ЖКП <i>Xydar</i> RT-300	0	0	0	--	0	0	0	0	0,2

Примечания: + адсорбируется; ++ растворяется; 0 – влияние не обнаружено; -- нет данных.

¹⁾ Полиимид *LARC-CPI* сохраняет свойства после пребывания в 30% NaOH в течение 100 ч, пленка *Kapton* — в течение нескольких часов.

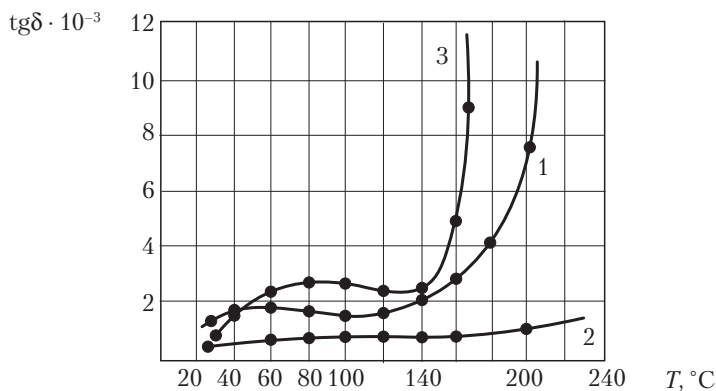


Рис. 2.3. Зависимость $\text{tg}\delta$ термопластов от температуры при 1 кГц (образцы пленки: 1 — полиамидоимид PAIFROM; 2 — Kapton; 3 — ПЭТФ)

Таблица 2.43. Вязкость расплавов, условия и методы переработки ненаполненных жесткоцепных термопластов

Тип термопласта	Вязкость η Па·с	расплава, при T , °C	Методы переработки	Давление при формовании, МПа
Полисульфон <i>Udel</i>	700–200	320–340	Литье под давлением (ЛПД)	До 50
Полиэфирсульфон 200Р	1050	340	ЛПД	До 50
ПЭЭК	8000–500	340–380	ЛПД	До 50
Полиамидимиды:				
ПАИ-7 ²⁾	$3 \cdot 10^6$	290–330	Прессование	До 100
ПАИ-4 ²⁾	$3,2 \cdot 10^4$	290–330	Литьевое прессование	До 100
<i>Torlon 4000 T</i> ¹⁾	$7 \cdot 10^3$	380	Прессование	20–30
<i>Torlon 4002</i>	10^4 – $5 \cdot 10^6$	340–315 ¹	Экструзия	
<i>Torlon 4200</i>	10^3 – 10^4	370–340	ЛПД	140
Полиэфиримид <i>Ultem 1000</i>	10^6 – 10^5	340–420	Прессование ³	7
Полиимиды:				
ПМ-67	10^7 – 10^8	390–360	Прессование	20–70
	10^6 – 10^7	420–400	Литьевое прессование	100–200
ПМ-69	10^8 – 10^7	380–400	Прессование	50–100
<i>VespeI</i> ⁴	10^8 – 10^9	400	Спекание	200–700
ПИ 2080	10^4 – 10^5	350	Экструзия	20–35
<i>LARC-TPI</i>	10^4 – 10^5	350–280	Литьевое прессование	5–75
<i>Matrimid 5218</i>	10^3 – 10^4	320–250	ЛПД	До 100

¹ Вязкость расплава при скорости сдвига 10^4 с^{-1} — $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$, 10 с^{-1} — $5 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

² Температура формы 200–260 °C.

³ Перерабатывается также литьевым прессованием, ЛПД, экструзией.

⁴ Ассортимент материалов *Vespel* фирмы *Du Pont*:

- линия *S*: *SP*-1, 21, 211, 22, 221, 3; *SMR*-0454, 0747; *ST*-2010, 2030; *SCP*-5000, 50094; *SM*-30084; *SMP*-40025; *SF*-0920;
- линия *TP* (для изделий с высокой стабильностью размеров): *TP*-1012BK, 2346, 2875 (всего 18 типов);
- линия *CR* (химически стойкие): *CR*-6100;
- линия *CP* (высокопрочные, σ^+ до 350 МПа): *CP*-0301, 0644, 0648, 0650, 8000, 8001, 8002;
- линия *ASB* (рабочие температуры до 650 °С — наиболее устойчивые промышленные материалы): *ASB*-0664, 0826 (всего 17 типов).

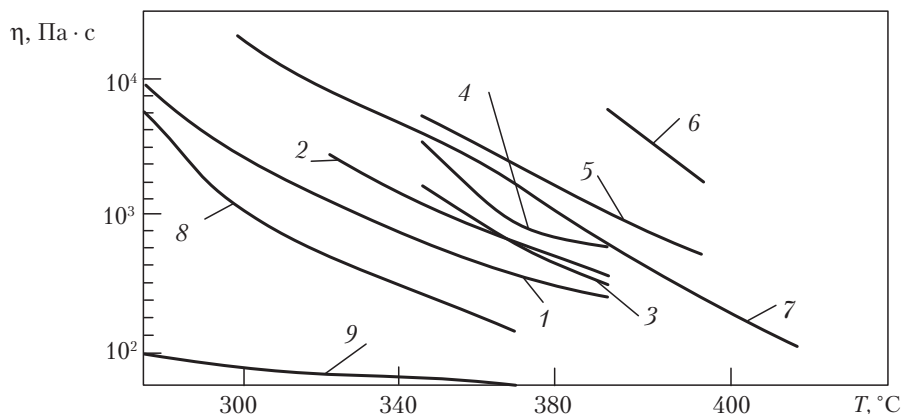


Рис. 2.4. Зависимость вязкости расплавов жесткоцепных термопластов от температуры:

1 — полисульфон *Udel*; 2 — полиэфирсульфон 200 Р; 3 — полиимид *LARC-TPI*-1500 (мол. масса 20 000–30 000 г/моль); 4 — полиэфирэфиркетон; 5 — ПАИ *Torlon*; ПАИ-4; 6 — полиарилсульфон *Radel*; 7 — полифениленоксид; 8 — сплавы полифениленоксида с полистиролом (Арилокс, *Noryl*); 9 — ЖКП *Vectra* (65% мезофазы, η при 275 °С 10^2 Па·с)

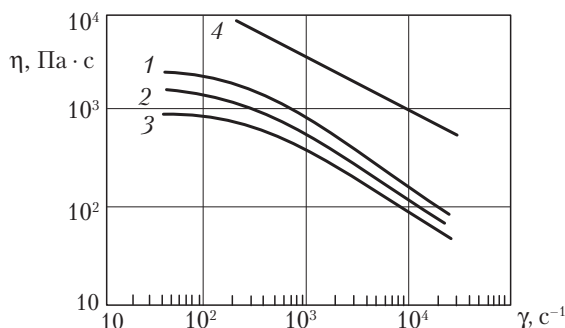


Рис. 2.5. Зависимость вязкости η расплавов ПЭИ *Ultem* 1000 при 345 (1), 360 (2), 370 °С (3) и расплава ПАИ *Torlon* при 380 °С (4) от скорости сдвига γ

Использование жесткоцепных термопластов направлено на:

- 1) разработку многофункциональных, прежде всего, теплостойких конструкционных материалов с высокими упругопрочностными свойствами, стабильными размерами изделий, с высокими огне-и химостойкостью, перерабатываемых литьем под давлением, экструзией, материалов с дисперсными наполнителями, повышающими деформационную теплостойкость на 100–200 °С;
- 2) разработку материалов с непрерывными волокнами, ВПКМ, сочетающих высокие упругопрочные свойства и термоустойчивость, с использованием пленочной и волоконной технологий;
- 3) использование специфических свойств полиариленов и полигетероариленов (жидкокристаллические, токопроводящие и другие полимеры) в наукоемких производствах и изделиях электротехники, электроники. Использование полиариленов и полигетероариленов позволяет решить проблему создания ПКМ многофункционального назначения, конструкционных, диэлектрических, триботехнических, предназначенных для устойчивой работы в интервале температур от –200 °С до +450 °С.

Разработка технологий получения пленок позволила использовать расплавную технологию для получения термоустойчивых ВПКМ [37] с высокопрочными высокомодульными армирующими волокнами и текстильными формами из них в качестве наполнителей (пленочная и волоконная [92–100] технологии, см. разделы 3.2.2.1, 3.2.2.2, 4.6.3).

После разработки технологии получения волокон из жесткоцепных полимеров быстро развивается волоконная технология изготовления препрегов и штамповки изделий. В волоконной технологии в качестве полуфабрикатов (препрегов) используют [37]:

- 1) пряжу из длинных дискретных углеродных волокон или волокон *Kevlar* (пропитанные ПЭЭК препреги *LDF System*);
- 2) пряжу, ленты, ткани объемной текстуры из стеклянных, кварцевых, SiC, *Kevlar* волокон и нитей из ПЭИ, ПФС, ПЭЭК, ЖКП (пряжа *Filmix*, технология *Heltra*);
- 3) ровницу, однонаправленные гибридные ленты из волокон ПЭЭК и углеродных (препреги *SUPrem*).

Использование связующих на основе термопластичных жесткоцепных полимеров (производство в 2007 г. 400 тыс. т, 1,5% от выпуска конструкционных термопластов, рост к 2015 г. до 10%), несмотря на их высокую стоимость (см. гл. 8, рис. 8.6, 8.7) и сложность переработки, вместо термореактивных, эпоксидных и эпоксифенольных, позволило разработать конструкционные ВПКМ (угле- и стеклопластики) для изготовления высоконагруженных изделий авиакосмического назначения.

Литература

1. Берг Э.И. Технология синтетических пластических масс. — Л.: Наука, 1954. — 260 с.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. — М.-Л.: Химия, 1966. — 768 с.
3. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. — М.: Химия, 1972. — 340 с.
4. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — 304 с.
5. Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е. В 2-х томах / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, В.И. Сажина. — М.: Химия, 1975. — Т. 1. — 448 с. Т. 2. — 568 с.
6. Справочник по пластическим массам / Под. ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. — М.: Химия, 1976. — Т. 1. — 240 с. Т. 2. — 310 с.
7. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: свойства и применение: Справочник. 3-е изд. — Л.: Химия, 1978. — 384 с.
8. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. — М.: Химия, 1978. 288 с.
9. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983. — 280 с.
10. *Kunststoffe*, 1983, Bd.73, № 9. — S. 496, 497.
11. Винт Л.Р. Материалы с повышенными теплофизическими характеристиками на основе фенольных смол. Обзорн. инф. Сер. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. — М.: НИИТЭХим, 1986. — 21 с.
12. *Machine Design*, 1987. — V. 59. — № 8. — P. 138, 139.
13. Крючков В.В. и др. // Пластмассы. — 1987. — № 8. — 45 с.
14. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2 ed., John Wiley Inc., New York, 1988, 875 p.
15. *Engineered Material Handbook*, N.Y., 1993, 983 p.
16. *Brinkmann S. et al., International Plastics Handbook the Resource for Plastics Engineers*. Ed. Hanser, 2006, 920 p.
17. Горбачев С. Г. и др. // Пластмассы. — 1987. — № 8. — С. 6–8.
18. Тростянская Е.Б. и др., ВМС. — 1972. — г. XIVА. — № 2. — С. 363–368.
19. Бабаевский П.Г., Бухаров С.В. и др. Физико-химическая механика материалов. — 1981. Т. 5. — № 4. — С. 32–37.
20. Бухаров С.В. // Пластические массы. — 2005. — № 1. — С. 51–53.
21. Берлин А.А. и др. Полиэфиракрилаты. — М.: Наука, 1967. — 372 с.
22. Бенинг Г.В. Ненасыщенные полиэферы. — М.: Химия, 1968. — 254 с.
23. Патон Т. Технология термореактивных смол / Пер. с англ. — М.: Химия, 1970. — 195 с.
24. Седов Л.М., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэферы. — М.: Химия, 1972. — 290 с.
25. Берлин А.А. и др. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983. — 190 с.
26. Справочник по композиционным материалам. В 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина; пер. с англ. — М.: Машиностроение, 1988. — Кн. 1. — С. 28–80.
27. Штопорова Т.И., Быкова Т.Н. // Пластические массы. — 1987. — № 7. — С. 5–6.
28. *Machine Design*, 1987. — V. 59. — № 8. — P. 142–146.
29. *Chem. Week*, 1990. — V. 147. — № 22. — С. 15.
30. Коврига В.В. и др. Наполненные формовочные материалы на основе ненасыщенных полиэфиров. Итоги науки и техники. — М.: ВИНТИ, 1987. — Т. 22. — С. 40–60.

31. Сивергин Ю.М. и др. // Пластические массы. — 2002. — № 5. — С. 27–33.
32. Горячева В.К. и др. // Пластмассы. — 1983. — № 11. — С. 11–14.
34. Зайцев Б.А. и др. // Пластические массы. — 1981. — № 9. — С. 12–13.
35. Суслов А.П. и др. // Механика композиционных материалов. — 1985. — № 2. — С. 236–241.
36. Зайцев Б.А. и др. // Пластические массы. — 1977. — № 1. — С. 31–32; 2003, № 10, с. 23–25.
37. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
38. Михайлин Ю.А. и др. Требования к матрицам полимерных композиционных материалов / учебное пособие. — Уфа: УГАТУ, 1996, 70 с.
39. Михайлин Ю.А. и др. // Пластические массы. — 2002. — № 2. — С. 14–21.
40. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1962. — 340 с.
41. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / пер. с англ. под ред. Н.В.Александрова. — М.: Энергия, 1973. — 415 с.
42. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. — Киев: Наукова думка, 1975. — 148 с.
43. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1977. — 183 с.
44. Чернин И.З. и др. Эпоксидные полимеры и композиции. — М.: Химия, 1982. — 232 с.
45. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Каталог НИИТЭХим. — Черкассы, 1985. — 53 с.
46. Розенберг Б.А., Олейник Э.Р. Эпоксидные сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. — М.: Химия, 1991. — 290 с.
47. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. — М.: Химия, 1991. — 230 с.
48. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А. и др. Связующие на основе эпоксидных смол / учебное пособие. — М.: МАТИ, 1990. — 65 с.
49. Бабаевский П.Г., Бухаров С.В. Формирование структуры отверждающихся композиций / учебное пособие. — М.: МАТИ, 1993. — 101 с.
50. Грищенко В. К. и др. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. — Киев: Наукова думка, 1985. — 145 с.
51. Проспект фирмы *3D Systems Inc.* (США), 1995, 5 с.
52. Матюшкова В.Г. // Пластмассы. — 1997. — № 1. — С. 43, 44.
53. Николаев В.Н. // Пластмассы. — 1997. — № 1. — С. 3, 4.
54. Скородумов С. В., Виноградов В. М., Стефанцев Е. Е. ИБ «Полимерные материалы». — 2000. — № 1 (8). — С. 8, 9
55. Проспекты ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР», Тамбов, 2001.
56. Проспекты ОАО «НИИПМ», Москва, 2001.
57. Клебанов М.С. // Пластические массы. — 2003. — № 11. — С. 26, 27.
58. Бобылев В.А. // Композитный мир. — 2006. — № 2. — С. 10–14; № 3, С. 14–17; № 4, с. 20–24.
59. Миль Р., Льюж Ф. Силиконы / Пер. с англ. — М.: Химия, 1964. — 310 с.
60. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. — М.: Химия, 1973. — 400 с.

61. Соболевская М.В. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. — М.: Химия, 1975. — 296 с.
62. Амбруш Л., Фаркаш Р. Кремнийорганические смолы. Обзорн. инф. Современные проблемы химии. — М.: НИИТЭХим, 1986. — № 4/191. — 34 с.
63. Молчанов Б.В. и др. КМ на основе олиготриорганосилоксисилоксанов. Обз. инф. Элементоорганические соединения и их применение. — М.: НИИТЭХим, 1988. — 38 с.
64. *Silicon based Polymer Science: Ed. J.M. Zeigler, F.M. Gordon, ACS, Washington*, 1990, 390 p.
65. Кремнийорганические продукты. Проспект ОАО «Химпром». — Новочебоксарск, 2005. — 40 с.
66. Ли, Стоффи, Невилл. Новые линейные полимеры. — М.: Химия, 1972. — 196 с.
67. Петрова А.П. Термостойкие клен. — М.: Химия, 1977. — 90 с.
68. Михайлин Ю.А. В кн. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1980. — С. 12–106, 182–212.
69. Knight Y.T. In: *Developments in reinforced plastics-1. Ed. G. Pritchard, London*, 1980, p. 145–210.
70. Hergenrother P.M., *Resin for Aerospace*, 1980, p. 141–452, 479–490.
71. Cassidy P.E. *Termally Stable Polymers, Syntheses and Properties. N.Y. and Basel Marcel Dekker Inc.*, 1980, 393 p.
72. Mikhailin Yu.A., *International Polymer Science and Technology*. — 1982. — V. 9. — N 1. — p. T/54. T/63.
73. *Handbook of Composites. Ed. Y.Lubin, Van Nostrand Reinhold Company. ASPE technical monography*, 1982, 786 p.
74. Дорошенко Ю.Е. и др. В кн.: Итоги науки и техники. Серия: «Химия и технология ВМС». — М.: ВИНТИ, 1982. — Т. 17. — С. 3–83.
75. Elias/Vohwinkel. *Neue Polymere Werkstoffe fur die Industrielle Anwendung, Carl Hander Verlas, Munchen*, 1983. — S. 257–291.
76. Critchley T.P., Knight G.T., W.W. Wright. *Heat-Resistant Polymers, N.Y., Plenum Press*, 1983, 476 p.
77. Полиимиды — класс термостойких полимеров. — Л.: Наука, 1983. — 328 с.
78. *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Ed. K.L.Mittal, N.Y.London, Plenum Press*, 1984, V. 1, 614 p., V. 2, 1182 p.
79. Астахин В.В. и др. Электроизоляционные лаки, пленки и волокна. — М.: Химия, 1986. — 160 с.
80. Scola D. A., *Engineered Materials Handbook. Vol. 1. Composites USA, ASM Internatonal. Handbook Committee*, 1993, p. 70–80.
81. Mikhailin Y.A., *Journal of Advanced Materials, Cambridge-Moscow*, 1994, N 1 (2), p. 137–142.
82. Malay K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides, N.-Y, Marcel Dermer Inc.*, 1996, 912 p.
83. Михайлин Ю.А. // Пластмассы. — 1978. — № 8. — С. 17–18; № 10, с. 18–24; 1984, № 3, с. 17–23; 1990, № 12, с. 6–18; 1993, № 1, с. 27–33, № 3, с. 5–14; 2002, № 2, с. 18–22; 2003, № 9, с. 18–21.
84. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. // Пластмассы. — 1992. — № 5. — С. 56–64.
85. Mijovie J., Schafran B., *SAMPLE Journal*, 1990, V. 26, № 3, p. 51–58.
86. Boyd I.D. at al., 35th *Inter. SAMPLE Symposium*, 1990, V. 35. — P. 994.
87. Михайлин Ю.А. В кн.: Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1980. — С. 140, 193, 244; авт. свид. СССР № 849753, 1981 г.

88. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1975. — 240 с.
89. Cogswell F.N., Leach D.L., 33rd Int. SAMPE Symposium, 1988, p. 890–898.
90. *Thermoplastic Composite Materials*. Ed. L.A. Carisson, Elsevier Scientific Publ. Co., 1990, 360 p.
91. Harper R.C., SAMPE Journal, 1992. — V. 28. — № 2. — p. 9–17.
92. Головкин Г.С. и др. Волоконная технология переработки термопластичных КМ. — М.: МАИ, 1993. — 210 с.
93. Головкин Г.С. В кн.: Армированные пластики. М., МАИ, 1997, с. 306–370.
94. Головкин Г.С., Павловский Д.В. // Пластические массы, 1997, № 3. — с. 42–48.
95. Grove S.M., *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, 1988. — V.10. — № 1. — P. 34–38.
96. Ives P.J. at al., 33 Int. SAMPE Symposium, 1988, p. 858–869.
97. Kim T. W. at al., 34 Int. SAMPE Symposium, 1989, p. 323–328.
98. Kham S. at al., 35 Int. SAMPE Symposium, 1990, p. 1579–1592.
99. Coldicott R.J. at al., 34 Int. SAMPE Symposium, 1989, p. 2206–2216.
100. Karger J.C. und under, *Kunststoffe*, 1999. V. 89, № 11. — S. 132–136.
101. Seide C., *Kunststoffe*, 2005. V. 95, № 10. — S. 197–201.
102. Stebani J., *Kunststoffe*, 2004. V. 94, № 8. — S. 32–36.
103. Композитный мир. 2006, № 5. С. 20–23.
104. Виноградов В.М. Технология производства препрегов для ПКМ. Уч. пособие. — Уфа: УГАТУ, 1995. — 92 с.
105. Виноградов В.М. В кн.: Полимерные КМ. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.

3. Полимерные волокна и полимерные композиционные материалы на их основе

Волокна из полимеров (природных, искусственных, синтетических), в основном из термопластичных полимеров, нашли широкое применение в различных сферах деятельности человека.

Природные и натуральные волокна используют с начального периода развития человеческой цивилизации, их производство в начале XXI века составило 30–35 млн т с ежегодным ростом более 10% (на человека приходится 8,5–9 кг в год химических волокон). Развитие химии позволило существенно расширить ассортимент волокон и организовать промышленное производство искусственных (из нитрата целлюлозы с 1883 г., гидратцеллюлозы с 1891 г. (Франция) нитрошелк; из ксантогената целлюлозы, вискозные волокна с 1905 г. (Англия); медно-аммиачные вискозные волокна, в 1970 г. — 1% от выпуска всех волокон; ацетатные волокна) и синтетических полимерных волокон (из ПВХ с 1934 г.; из ПВХ и поливинилацетата — Виньон с 1937 г.; полиамидные: *Naylon 66*, фирма *Du Pont*, Карозерс, 1935 г.; *Perlon*, Германия, 1939 г.; поликапроамидные, Россия, 1947 г.); полиакрилонитрильные: ПАН, *Orlon*, 1943 г.; *Du Pont*, 1950 г.; полиэтилентерефталатные *Terylen*, *Dacron* с 1943 г.

Волокна из алифатических полиамидов занимают ведущее место по объемам производства и ассортименту среди волокон из синтетических полимеров: капрон, *Naylon 6* (из поли-ε-капролактама, полиамида 6 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$); анид, *Naylon 66* (из полигексаметиленадипинамида, полиамида 66 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$); энант, *Naylon 7* (из поли-ω-энантоамида, полиамида 7 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$); Удекан, *Naylon 11* (из полиундеканамида, полиамида 11 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$); *Naylon 9* (из полипеларгонамида, *Naylon 9* $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$); *Naylon 4* (из полипирролидонамида, *Naylon 4* $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$); *Naylon 3* (из поли-β-лактама, полиамида 3 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$); *Naylon 12* (из полидодеканамида, полиамид 12 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}$) — соответственно ρ в г/см³ 1,13; 1,14; 1,13; 1,09–1,11; 1,04–1,10; 1,06; 1,1; 1,6; 1,01; ε* в % 14–60, 14–30, 13–65, 25–27, 24–26, 18–20, 12–14, 250–300; волокна *Naylon 6*, 66, 7, 11, 9, 4, 3 фирмы *Du Pont*.

Для различных применений, например для производства нетканых материалов, производят и бикомпонентные волокна [111]

Развитие химии и физики полимеров (синтез циклоцепных полимеров, ориентационные процессы в полимерных макромолекулах, лиотропное и термотропное жидкокристал-

лическое состояние и др.), полимерного материаловедения, совершенствование технологий получения синтетических полимерных волокон (например, гель-технология) позволили значительно повысить их упругопрочностные свойства и организовать производство высокопрочных (σ^+ до 3 ГПа), высокомодульных (E^+ до 250 ГПа) при плотности 0,98–1,5 г/см³ волокон из ароматических полиамидов, жесткоцепных полиариленов и полигетероариленов, в том числе жидкокристаллических волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полипропилена (табл. 3.1–3.7) [1–26].

Таблица 3.1. Свойства синтетических полимерных волокон

Тип волокна	σ^+ , с Н/текс	ϵ^+ , %
Полиамидные (<i>Naylon</i> 6, 66 и др.)	63–90	26–28/20–22 ³
Капрон ¹	40,5–76,5	15–40
ПАН	6,3–45	12–30
ПВХ	6,3–16,2 (до 36)	33–36
Полиэфирные (Терилен, <i>Дакрон</i> , Лавсан)	40,5–45,0	19–25
Полиуретановые (Лайкра, Спандель и др.)	39,6–49,5	≥ 200
Ацетатные	11–14	22–30/28–35 ³
Вискоза ²	16–50	8–10/25–30 ³

¹ По устойчивости к истиранию превосходят лен в 10 раз.
² Степень полимеризации целлюлозы в полимере для вискозной текстильной нити 300–350, для кордной нити 350–450, для кордной высокопрочной нити 500–600; в целлюлозе лиоцелл (*Lyocell*), получаемой прямым растворением целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, 1000–1200 (см. табл. 3.2, раздел 4.2.1) [122].
³ Знаменатель — после равновесного водопоглощения.

Таблица 3.2. Свойства полимерных органических волокон

Тип волокна	Плотность полимера в волокне, г/см ³	Диаметр филамента в волокне, мкм	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	Влагопоглощение, %
						Сохранение σ^+ в воде, %
Сохранение σ^+ при нагреве, %						
Гигроскопичность ⁷						
I. Природные (натуральные) [118, 122]						
1. Сизаль	1,33–1,50	100–300	530–675	12–46	3,6–5,2	11 / – / – / –
2. Банановое	1,35	50–250	710–790	27–33	2,4–3,6	
3. Кокосовое	1,15–1,5	100–450	750–1050	28–40	2,4	12–17 / – / – / –
4. Джут	1,43–1,49	–	330–345	10–55	0,7–2,0	12,5 / – / – / –
5. Натуральная шерсть	1,32	16–63	150–250	8,7–13,4	10–15 (28–48)	14 / – / – / 14,5

Продолжение табл. 3.2

Тип волокна	Плотность полимера в волокне, г/см ³	Диаметр фила- мента в волокне, мкм	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	Влагопоглощение, % Сохранение σ^+ в воде, % Сохранение σ^+ при нагреве, % Гигроскопичность ⁷
6. Конопля (пень- ка)	1,43–1,53	–	420–445	26–30	1,6–1,8	8,5–10 / – / – / –
7. Лен/крапива	1,43– 1,53/1,5	15(40–85)	430–840 (до 2000)	40–85/ 160–115	1,8–4,0/ 1,2–2,9	8–10 / – / – / –
8. Хлопок	1,52–1,54	20–25	260–400	10–12	2–10	7,5 / – / – / 8,0
II. Искусственные						
9. ГЦ (Вискозная кордная нить) ¹⁰	1,5	–	680	16,5	15 (14–21)	12 / – / – / 13,5
Вискоза	1,3	–	310	11,6	8	–
<i>Lyocell</i>	1,3	–	750	22,3	12	–
10. Древесное а) Сантовей W, 1–2 мм)	1,52	8–12	450–650	15–30	–	–
б) Пальмовое	–	–	410	17	3	13 / – / – / –
III. Синтетические полимерные						
11. ПЭ	0,78 – 0,81	–	450–800	30–85	–	–
12. ПП	0,910	–	500–3400	30	5,7–25	0 / – / – / –
13. ПЭТФ ^{1,8}	1,26–1,38	20–30	600–1100	10,7–15	13–15	0,35 / – / – / –
14. Капрон ²	1,14	25	800–850	10–11	14–15 (30)	4,5 / – / – / 4,0
15. Сульфон Т	1,20	–	800–850	6	16–18	–
16. Винол	1,32	–	1200–1650	30–60	3–5	3–3,5/85–95/40–50/– при 200 °С
17. Винилон ³	1,32	–	800–1300	18–30	5,5–13	4,5–5/75–90/–/–
18. Оксалон ⁴	1,44	–	700–1000	30–54	4–7	2,3–2,5/73–94/45–55/– при 300 °С
19. Ариמיד	–	–	800–850	10	6–8	–
IV. Синтетические высокомодульные⁶						
20. ПЭСВМ, <i>Dynea, Spectra</i>	0,977	13–25	2700–3000	87–170	2,7–3,5	–
21. Терлон ⁹	1,43	–	3600–3800	85–120	1,0–2,5	2 / 85–95 / 70 / – при 300 °С, 100 ч
22. Армос	1,44	–	4500–5000	145–170	4	–
23. СВМ, Русар ⁹	1,44	–	3800–4200	120–130, до 160	3–4	6 / – / 55–65 / – при 250 °С
24. Аренка	1,45	–	3300–3600	130–150	2,7–3,5	–
25. Вниивлон	1,43	–	2400–2600	110–120	4–8	4 / 86–96 / – / –
26. X-50-G ¹¹	1,46	–	2100–2400	85–105	3–4	– / – / 53 / – при 300 °С, 24 ч

Окончание табл. 3.2

Тип волокна	Плотность полимера в волокне, г/см ³	Диаметр филамента в волокне, мкм	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	Влагопоглощение, % Сохранение σ^+ в воде, % Сохранение σ^+ при нагреве, % Гигроскопичность ⁷
27. ВМН-88	1,46	–	3700–4500	157–167	2,9	
28. ПФБТ ⁵	1,58	–	2700–3200	300–330	0,9	0,1–0,3 / – / – / –
29. <i>Kevlar</i> 49	1,44	–	3700–4000	130–140	1,9–2,3	2 / – / – / –
30. <i>Kevlar</i> 149	1,47	–	3800–4200	150–180	2–4	
31. ПБО ¹²	1,54–1,56	–	5800	180–280	2,5–3,5	

¹ Лавсан, *Compet IW69, IW71*.

² Капрон, *Naylon, Compet IR69, Naylon 924-SD* (E^+ 134 ГПа), *Dacron 560-SD* (E^+ 134 ГПа);

³ Винилон, *Curalon, Mylon* (T_c 85–95 °С, КИ 19–22).

⁴ T_c 320–350 °С, КИ 22–25.

⁵ Пол-*n*-фениленбензобистиазол (водопоглощение 0,1–0,3%, $T_{\text{раб}}$ до 350 °С).

⁶ ПЭСВМ – сверхвысокомолекулярный ПЭ, остальные (кроме № 28 и № 26) – ароматические полиамиды (для волокон *Фенилон, Nomex, Konex*, E^+ обычно \leq 100 ГПа).

⁷ Гигроскопичность, % при 65 %-ной влажности.

⁸ Волокна из полиэтилентерефталата *TREVIRA* и двухкомпонентные волокна *HETEROFIL* (эф-фективный корд, конкурент *Kevlar* 29, 49).

⁹ Кокс при 900 °С из СВМ – 59 %масс., из Терлон – 37 %масс.

¹⁰ Волокно Тенсел (фирма *Courtaulds*) – повышенная износостойкость и несминаемость.

¹¹ Полиамидгидразин фирмы *Monsanto*.
$$\left[-\left(\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHNH}-\right)-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\right]_n$$

12, 29, 30 – поли-*n*-фенилентерефталамиды.

22, 23, 24, 25, 26 – сополиамиды с различной концентрацией мета- и пароположений (чем больше параструктур, тем выше σ^+ и E^+).

Для ароматических полиамидов σ^+ до 5–5,5 ГПа, E^+ до 160–180 ГПа, для ПФБТ σ^+ до 3–3,5 ГПа, E^+ до 300–360 ГПа.

В 2002 г. в СПбГУ разработаны волокна Тверлан ($T_{\text{пл}}$ 450–550 °С).

¹² Полибензоксазол.

Таблица 3.3. Свойства искусственных волокон

Волокно	Линейная плотность (толщина), текс	ρ, г/см³	Прочность, σ ⁺			Относительное удлинение, %		Набухание в воде, %	Водопоглощение, % (20 °С, 65% отн. влажн.)
			сухого волокна, МПа	% от σ ⁺ сухого		сухого волокна	мокрого волокна		
				мокрого волокна	волокна в петле				
Вискозное штапельное обычное	0,17–0,67	1,52	320–370	55	35	15–23	19–28	95–120	12
Штапельное высокопрочное	0,17–0,33	1,52	500–620	75	40	19–28	25–29	62–65	12
Штапельное высокомодульное	0,11–0,25	1,52	500–820	65	25	5–15	7–20	55–90	12
Нить обычная	6,7–27,7	1,52	320–370	55	45	15–23	19–28	95–120	12
Нить высокопрочная	180, 250	1,52	450–820	80	35	12–16	20–27	62–70	12
Медноаммиачное штапельное	0,17–0,67	1,52	210–260	65	70	30–40	35–50	100	12,5
Нить	5–13	1,52	230–320	65	75	10–17	15–30	–	12,5
Ацетатное, нить	6,7–17	1,32	160–180	65	85	25–35	35–45	20–25	5,2
Триацетатное, штапельное	0,33–0,67	1,30	140–160	70	85	22–28	30–40	12–18	2,5
Хлопковое ¹	0,11–0,2	1,52	330–400	110	–	10	11	22–34	7,5
Шерстяное ¹	0,21–5	1,32	330–400	85	100	22–25	25–30	20	4

¹ Природные волокна.

Таблица 3.4 Свойства синтетических волокон.

Волокно	Линейная плотность (толщина), текс	ρ, г/см³	Прочность, σ ⁺			Относительное удлинение, %		Набухание в воде, %	Водопоглощение, % (20 °С, 65% отн. влажн.)
			сухого волокна, МПа	% от σ ⁺ сухого		сухого волокна	мокрого волокна		
				мокрого волокна	волокна в петле				
Полиамидное (Капрон) ¹ ,									
нить обычная	1,7; 5; 16	1,14	460–640	85–90	85	30–45	30–45	10–12	4,5
высокопрочная	93	1,14	740–860	85–90	80	15–20	15–20	9–10	4,5
штапельная	0,18–0,48	1,14	410–620	80–90	75	40–70	40–70	10–12	4,5
Полиэфирное (Лавсан) ² ,									
нить обычная	11	1,38	520–620	100	90	18–30	18–30	3–5	0,35
высокопрочная	29	1,38	800–1000	100	80	8–15	8–15	3–5	0,35
штапельная	0,17–0,83	1,38	400–580	100	40–80	20–30	20–30	3–5	0,35
Поливинилспиртовое ³									
штапельная	0,17–0,33	1,30	470–700	80	35	20–25	20–25	25	3,4
Поливинилхлоридное ⁴									
штапельная	0,17–0,33	1,38	110–160	100	60–90	23–180	23–180	0	0
Полипропиленовое ⁵									
нить	6,7–17	0,90	300–650	100	80	15–30	15–30	0	0–0,1
штапельное	0,4–1	0,90	300–490	100	90	20–40	20–40	0	0–0,1
Полиуретановое ⁶									
нить, спандекс	–	1,0	50–100	100	100	500–1000	500–1000	–	1,0
Полиакрилонитрильное (ПАН, нитрон)									
нить техническая	29	1,17	460–560	95	72	16–17	16–17	2	0,9
штапельное	0,17–0,83	1,17	210–320	90	70	20–60	20–60	5–6	1,0

¹ Другие: Найлон 6, Капролан (США); Лилион, Гелион (Италия); Анид, Энант, Ундекан (Россия); Найлон 66, Родиа-Найлон (ФРГ); Найлон – 7, 11, 3, 6-10 (США); Киана, Квиана (Япония).

² Другие: Терилен (Англия); Дакрон (США); Тетерон (Япония); Тревира, Диолен (ФРГ); Тергаль (Франция); Териталь (Италия).

³ Другие: Винилон, Куралон, Ньюлон, Кремона (с 1950 г., Япония); Винол (Россия).

⁴ Хлорин (Россия); Ровиль, Фибровиль (Франция); из сополимеров ацетохлорин; Коевиль (Франция); Саран, Виньон (США).

⁵ Геркулон (США); Пайлен (Япония); Мераклон (Италия); спанстрон (Англия).

⁶ Ликра, Вайрин, Спандель, Тексин, Нума (США); Спанцель (Англия); Ворин (Италия); Дорпанстан (ФРГ).

Таблица 3.5. Свойства синтетических полимерных волокон

Волокно	ρ , г/см ³	ВП при 95%-ной влажности, %масс.	σ^+ , МПа	ϵ^+ , %	σ^+ отп. в мокром состоянии, %	σ^+/ρ , км	E^+ , ГПа	$E^+/\rho \cdot 10^2$, км	Потеря σ^+ при текстильной переработке, %	$T_{\text{дестр.}}$, °C
Полиамидные, Капрон	1,14	7,0–8,5	770–850	13–17	85 – 88	67–75	3,2–3,5	2,7 – 3,0	3–5	196–216
Полиэфирные, Лавсан	1,38	0,5–0,7	480–620	14–15	100 – 104	35–47	10,2–11,0	8	3–5	235–255
Полипропиленовые	0,9	0	450–520	22–25	100	50–70	4,6–5,0	5,1–5,5	3–5	155–165
Полиакрилонитральные, Нитрон	1,17	1,5–1,6	460–560	16–17	92 – 95	40–49	4,6–5,8	3,9–5,0	3–5	Циклизация
Поливинилспиртовые, Винол	1,26	12–20	600–1000	7–12	70 – 80 (обработка CH ₂ O)	48–80	25	19	3–5	225
<i>Kevlar 49</i>	1,45	1,5–4,0	2200–2800	1–4	94 – 96	157–190	110–160	78–115	10–20	300 – 400
СВМ, Русар	1,4	7–10	2000–2800	2–5	86 – 96	143–190	110–120 (до 160)	78–86	10–20	300 – 400
Стеклоянное <i>E</i> (Al-B-Si)*	2,6	1–2	1400–2200	2–3	75	54–85	60–90	23	50	700 (плавление)

*Для сравнения; ВП — водопоглощение.

Таблица 3.6 Свойства волокон из ароматических полиамидов и гетероциклических полимеров

Полимер	Марка волокна, страна	Плотность, г/см ³	E^+ , ГПа	σ^+ _{20°C} , МПа	Сохранение σ^+ после выдержки на воздухе в течение времени, % (при T , °C)	Температуры, °C: плавления $T_{пл}$, стеклования T_g , разложения T_p , самовоспламенения $T_{св}$, эксплуатации $T_{экс}$	Устойчивость к многократному изгибу (при напряжении σ (МПа)), число циклов
Поли-м-фениленфталамид	Фенилон (Россия)	1,37–1,38	9,0–12,0 (до 20)	0,62–0,65	90 (100), 54 (300, 200 ч), 65 (200), 40 (300), 15 (350), 7 (400)	$T_{пл}$ 330–350 (430), T_g 260–270, T_p 675	
	Nomex (США) ¹	1,37–1,38	7,0–12,0 (до 20)	0,73–2,7	45 (250), 95 (180, 1000 ч), 65 (300, 100 ч), 80 (180, 2000 ч)	$T_{св}$ 675	
	Konex (Япония)	1,37–1,38	7,7–12,2	0,65	77 (300, 100 ч), 74 (250, 1000 ч)	$T_{св}$ 700	2300 (σ 120)
Поли-п-фениленфталамид	Kevlar 29 (США)	1,43–1,45	60–83	2,8–3,2	70 (300)	T_p 500, T_g 240	3000 (σ 50)
	Kevlar 49 (США)	1,44–1,45	130–140	3,7–4,0	54 (300), 40 (400), 70 (300, 100 ч), 55 (350, 25 ч)	T_p 500, T_g 350 ² , $T_{плт. на возд}$ 160	
	Kevlar 149 (США)	1,47–1,48	150–180	3,8–4,2			
	Терлон С (Россия)	1,45	184	3,5–3,8			5000–8000 (σ 120)
	СВМ (Россия)	1,43–1,44	120–130	3,8–4,2	64–80 (300), 50 (400), 37 (300, 1000 ч)	T_g 350	
	Аромос (Россия)	1,43–1,44	145–170	4,5–5,0			
Ароматический полиамид	ВМН – 88 (Россия)	1,45–1,46	157–167	3,7–4,5			
	Durett (США)	1,43	64–170	0,3–0,35	50 (250), 74 (300, 240 ч)	$T_{св}$ 900	
Полисульфонамид	Сульфон Т (Россия)	1,45–1,46	60	0,51–0,58	83 (100), 70 (200), 50 (300), 80 (300, 100 ч), 65 (350, 100 ч)	T_p 430, $T_{экс}$ 300–350	21000 (σ 50) 12000 (σ 120)
Полиимид	Аримид Т (Россия)	1,41–1,43	9,4–15	0,45–0,60	62 (300), 52 (400), 80 (300, 100 ч), 40 (400, 25 ч)	T_g 380, T_p 700, $T_{экс}$ 300–350	1200 (σ 50)
Полиоксадиазол	Оксалон (Россия)	1,43	30–54	0,72–1,00	53 (300), 25 (400), 90 (300, 100 ч), 50 (350, 100 ч)	$T_{пл}$ нет, T_p нет	3000–7000 (σ 50)
Полибензимидазол	PBI (США)	1,32	16,75	0,66	75 (250), 50 (300, 50 ч)	$T_{пл}$ 560, $T_{экс}$ 250–300	
Лестничный	BBB (США)	1,50	24–25	0,46	60 (600), 75–90 (100, 1000 ч), 30 (250, 950 ч)	$T_{пл}$ нет, T_p нет	

BBB – бис-бензимидазобензофенантролин.

¹ε 20–25%.² Теплота сгорания 33,33 МДж/кг, показатель преломления: || оси – 2, ⊥ оси – 1,6.

Таблица 3.7. Огнестойкость полимерных волокон

Полимер, волокно, страна	ρ , г/см ³	σ^+ , мН/текс	ϵ^+ , %	E^+ , Н/текс	КИ, %
1. Сульфон Т, Россия (полисульфонамид)	1,45	342–392	16–18	5,9	28–30
2. Оксалон, Россия (полиоксазол)	1,43–1,44	490–685 (до 1000)	4–8	29,4–53	22–35
3. Лола, Россия (лестничный)	1,35	340–380	2–6	27,5	54
4. Кофас, Россия (хлорированный Фенилон)	–	300	30	3,8	38
5. <i>Kermel</i> , Франция (полиамидоимид типа Торлон)	1,34–1,39	245–588	18–20	4,9–9,4	32
6. <i>Durett</i> , США, хлорированный (9–10% Cl) <i>Nomex</i>	1,43	196–440	17–20	5,9–9,8	35–38
7. ПИ 2080, США (ароматический сополиимид)	–	285	28–35	5,75–7,7	36
8. Терлон	1,45	330–360	2,7–3,5	13–16	28–30
9. СВМ	1,43	380–420	3–4	12,5–13,5	30–35
10. Фенилон, Россия					22–23, до 30
11. <i>Nomex</i> , <i>Kevlar</i> , США					25–27
12. ПБИ, <i>Kevlar PRD-149</i>					41–42

Стремление получить материалы, в которых в полной мере реализуются свойства, присущие полимерам, но с высоким уровнем конструкционных свойств (из-за дефектов строения прочность полимеров редко превышает 100–150 МПа при теоретической прочности 2650–4000 МПа) привело к разработке полимерных композиционных материалов, в которых оба компонента — матрица и наполнитель являются полимерными. Органопластики (органоволокниты, Органиты, Кевларопластики), использующие в качестве наполнителей высокопрочные высокомодульные полимерные волокна, а в качестве матриц — терморезистивные (чаще всего эпоксидные и эпоксифенольные) и термопластичные полимеры благодаря специфическому комплексу эксплуатационных свойств заняли среди конструкционных, диэлектрических, теплоизоляционных, коррозионностойких полимерных материалов важное место [10–21, 25, 26].

При выборе конструкционных материалов для практического использования (особенно в авиакосмических конструкциях) важнейшими их показателями являются прочность σ^+ , модуль упругости E^+ , удельная прочность σ^+/ρ , удельный модуль упругости E^+/ρ . σ^+ однонаправленных органоволокнитов близка к σ^+ стали, E^+ — превышает E^+ сплавов алюминия и магния, усталостная прочность достигает 70% от σ^+ (для металлов — 30%). Удельная прочность σ^+/ρ органоволокнитов (45–150 км) в 2–5 раз выше σ^+/ρ стали (20–30 км), удельный модуль упругости E^+/ρ органоволокнитов (4000–6000 км) в 1,5–2,5 раз выше E^+/ρ сплавов алюминия (2400 км).

Органопластики и поливолоконистые ПКМ (органостеклопластики, органоуглепластики, см. главу 6) существенно расширили ассортимент конструкционных и функциональных

ПКМ и области их использования в технике (особенно авиакосмической). Многослойные супергибридные материалы (см. главу 7) на основе органопластиков и металлических слоев (Алоры) используют для изготовления конструкций с высокими эксплуатационными свойствами при динамических нагружениях.

Ткани особой текстуры, в том числе из гидрофобизированных полиарамидных волокон (и волокон из СВМПЭ) нашли применение в качестве основы полимерных броневых материалов, в том числе супергибридных из органотекстолитов и тканей с керамическими и металлическими слоями.

Особую группу ПКМ представляют материалы, формируемые из полуфабрикатов, в которых полимерные волокна являются «матричными». Использование в «волоконной» технологии (в качестве «матричных») волокон из жесткоцепных полимеров позволяет получить благодаря лучшему соотношению упругопрочностных свойств компонентов (по сравнению с ПКМ на основе реактопластов) термопластичные ПКМ (ТПКМ) с ценным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

3.1. Полимерные волокна

Большой ассортимент волокон натуральных (природных), искусственных, синтетических на основе линейных полимеров различных типов, тканых (нити, жгуты, канаты, ленты, ткани различных текстур — саржа, полотно, сатин, объемные, трикотаж) и нетканых (маты, войлоки и др.) структур позволяет использовать их в различных сферах деятельности человека.

Особый интерес представляют синтетические высокопрочные и высокомодульные волокна для получения конструкционных и функциональных материалов (диэлектрических, теплоизоляционных, теплозащитных, химостойких и др.), позволяющих решать прежде всего проблемы весового совершенства конструкции.

Упругопрочностные свойства полимерных волокон благодаря менее дефектной структуре волокнообразующего полимера и организации процессов получения волокон ближе к теоретическим (табл. 3.8).

В качестве армирующих волокон в производстве органопластиков, Алоров, полимерной (тканевой и многослойной) брони используются волокна из ароматических полиамидов, СВМПЭ, ароматических, в том числе жидкокристаллических полиэфиров (*Econol*, *Vectran*), полифенилсульфида (E^+ до 100 ГПа), ПЭЭК (E^+ до 160 ГПа), в качестве матричных волокон в термопластичных ПКМ используют волокна полифениленсульфида, ПЭЭК, полиэфиримида.

С получением волокон из полимеров, упругопрочностные свойства которых позволяют использовать их для создания композиций на основе армирующих высокопрочных и высокомодульных волокон, разработаны термопластичные ПКМ, в которых полимерные волокна (после расплавления) выполняют роль связующего на стадии приготовления композиции, матрицы — на стадии эксплуатации (волоконная технология ПКМ).

Специфический характер разрушения высокомодульных полимерных волокон из ароматических полиамидов (СВМ, Русар, *Kevlar*), СВМПЭ при динамическом и статическом

нагружении существенно повышает циклическую прочность σ_N , вибропрочность $\sigma_N \cdot \theta$, трещиностойкость материалов (Органиты, Алоры), в том числе в условиях высокоскоростного высокоэнергетического (проникающего, «баллистического») воздействия (полимерные броневые материалы) [11, 13, 16–19, 25].

3.1.1. Волокна из ароматических полиамидов

Ароматические полиамиды (АПА) позволили решить проблему получения высокопрочных, высокомодульных, теплостойких, огнестойких волокон.

Разработан большой ассортимент волокон из полиарамидов как за рубежом (*Kevlar*, *Kevlar* 29, *Kevlar* 49, *Kevlar* 149, *Kevlar* НМ, НТ, Нр, Т 981, Т 969, *Nomex*, *Twaron*, *Twaron* НМ, D 1000, 1001, 1050, 1055, 1056, *Tehnora* (НМ-50), *Arenka* 900, 930 и другие), так и в России (СВМ, Армос, Терлон СД, С, СБК, ВМН-88, Фенилон, Сульфон-Т, Русар).

Таблица 3.8. Практические значения модуля упругости (E^+) и разрушающего напряжения при растяжении (σ^+) промышленных полимерных волокон из ароматических полиамидов

Волокна ¹	σ^+ _{практич} , ГПа	E^+ _{практич} , ГПа
СВМ, Русар	3,8–4,2	120–130
ТЕРЛОН	3,6–3,8	85–120
АРМОС	4,5–5,0	145–170
ВМН-88	3,7–4,5	157–167
<i>Kevlar</i> PRD-149 (ρ 1,39 г/см ³ , ϵ 4,4%, КИ 25)	2,4–4,2	160–180
<i>Tehnora</i> НМ-50 (ТФК, п-ФДА и 3,4-ДАДФЭ, 2:3 или 1:1)	3,1	71
<i>Twaron</i> , <i>Arenka</i> 900, 930 (фирма <i>Enka</i> , Голландия, ρ 1,44 г/см ³)	2,5–3,0 (до 3,6)	70–130 (до 150)

¹ σ^+ _{теор} до 30 ГПа, E^+ _{теор} до 350 ГПа.

Улучшение упругопрочностных свойств волокон из АПА в России: Вниивлон, 1969 г. → СВМ → Армос → Терлон → Русар шло аналогично зарубежным работам: Волокно В, *Nomex* → PRD-29, PRD-49 → *Kevlar* 29, *Kevlar* 49 → *Kevlar* PRD 149.

Исследования в период с 1951 г. привели к созданию и производству волокон *Kevlar*. В 1982 г. ежегодное производство волокон *Kevlar* и *Nomex* составляло 6,7 тыс. т. Фирма *Du Pont* довела их ежегодное производство к 1995 г. до 31,5 тыс. т (доля *Kevlar* 20 тыс. т, мощность на 30 000 тыс. т в год). Сбыт высокомодульных волокон *Kevlar* составляет более 500 млн долл. С 1988 г. фирма *Du Pont* производит 7 тыс. т волокон в Ирландии. В связи с ростом угрозы терроризма повысился спрос на высокопрочное арамидное и ПЭ-волокно, используемое при изготовлении щитов, бронежилетов и других защитных средств. Фирма *Du Pont* вложила 50 млн долл. и расширила производство волокон *Kevlar* (завод в г. Ричмонде США) на 15% [27].

С 1986 г. фирма *ENKA* выпускает волокна *Twaron* (аналог *Kevlar*, мощности на 5000 т в год, в 1987 г. производство 3500 т). С 1980 г. фирмы *Aramide Maatshappivo* (Голландия, г. Эммен), *Aczo Nobel* выпускают волокна *Twaron*, *Twaron HM*, *D 1000*, *1001*, *1050*, *1055*, *1056* (в 1985 г. — 5000 т).

В России волокна Русар производит ОАО «Каменскволокно», волокна Армос-АО «Тверьхимволокно» (до апреля 2008 г.), Терлон — опытное производство ВНИИПВ (Армос, Русар — сотни тонн в год). Производство комплексной метарамидной нити (типа Фенилон, *Nomex*) организовано в г. Костанай (ТОО «Казхимволокно»).

3.1.1.1. Технология получения полиарамидных волокон

При прядении волокон из раствора необходимо удалить растворитель либо выпариванием, либо экстрагированием при помощи нерастворителя волокнообразующего полимера.

В зависимости от способа удаления растворителя процесс называют сухим или мокрым прядением. В процессе сухого прядения растворитель выпаривают, а мокрое прядение основано на том, что раствор полимера экструдируют в виде волокон в коагуляционную ванну и протягивают их через нее (рис. 3.1). При изготовлении волокон из ароматических полиамидов мокрым прядением используют различные системы полимер–растворитель. Фенилон (*Nomex*) легко растворяется в ДМАА, содержащем 5% LiCl, образуя раствор с концентрацией до 20 %масс. После введения в растворитель суспензию выдерживают при 20 °С в течение 5–6 сут (прядильный раствор).

Kevlar, CBM, Терлон нерастворимы в большинстве растворителей (наилучшим является H_2SO_4).

Характеристическая вязкость раствора АПА *Kevlar* в 94%-ной H_2SO_4 — 3,4 дл/г, в 99,3%-ной H_2SO_4 — 4,5 дл/г. Дальнейшее повышение концентрации приводит к уменьшению значений $[\eta]$. Вязкость раствора при увеличении содержания воды до 5% повышается вдвое, но стабильность растворов с LiCl достигает нескольких месяцев.

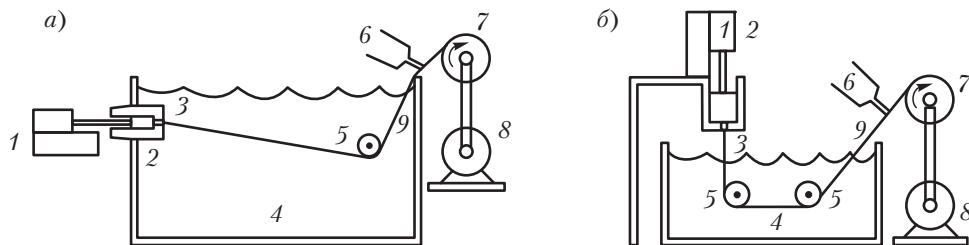


Рис. 3.1. Схема «мокрого» прядения волокон из ароматических полиамидов (а — «мокрый» впрыск, б — «сухой» впрыск) [31]:

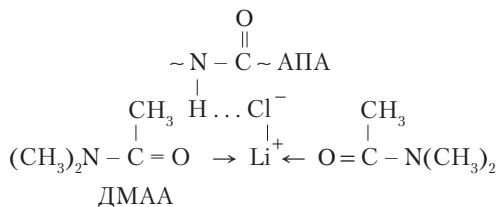
1 — насос; 2 — экструзионное устройство и фильера; 3 — волокно из прядильного раствора; 4 — раствор коагуляционный; 5 — ролики; 6 — водяная форсунка (промывка волокон до pH 6,5–7); 7 — приемное устройство; 8 — электродвигатель (с переменной скоростью, скорость намотки около 7,5 м/мин); 9 — волокно *Nomex*, *Kevlar*, CBM, Русар

Волокна *Kevlar* ekstrудируются из жидкокристаллического (лиотропного) волокнообразующего раствора полимера в концентрированной H_2SO_4 . В качестве коагулирующих растворов (сред) для волокон *Nomex* используют воду, смесь воды с 5–15% ДМФА, 5%-ный водный NaOH ; для волокон *Kevlar* — воду, 5–15% H_2SO_4 [30, 33].

Ароматические полиамиды, используемые при производстве волокон Русар, получают, используя смеси ароматических диаминов и дихлорангидрид терефталевой кислоты.

Мезофазы образуют блоки с параструктурами, а растворимость (используют растворы 2- или 3-компонентных АПА в ДМАА) повышается за счет гибких спейсерных блоков.

Растворы ароматических полиамидов в амидных растворителях способны к самопроизвольному застудневанию с течением времени. С увеличением концентрации и молекулярной массы АПА стабильность растворов уменьшается. 18%-ный раствор Фенилона П с приведенной вязкостью $\eta = 1$ дл/г в ДМФА при 20 °С начинает мутнеть через 15 мин, а после приготовления через 4 ч становится непрозрачным и твердым; 16%-ный раствор мутнеет через 1,5 ч и вязкость увеличивается в 3 раза; 10%-ный раствор мутнеет через сутки. Нагревание растворов приводит к ускорению застудневания и выпадению в осадок кристаллического полимера, который вплоть до $T_{\text{кн}}$ растворителя не растворяется. Присутствие солей кальция или лития (0,05–0,1%) повышает стабильность растворов (ион лития сорбируется амидными группами, которые превращаются в положительно заряженные полиионы). При нагревании концентрированных растворов Фенилона П, содержащих до 2% воды, застудневание наблюдается при $T > 100$ °С. Влияние температуры на их дестабилизацию усиливается при увеличении содержания полимера и воды и уменьшения содержания соли. Застудневание растворов Фенилон П при нагревании связано с разрушением комплекса «полимер–растворитель–соль», устойчивость которого зависит от содержания воды в растворителе:



Кратковременное нагревание 18%-ных растворов в безводных ДМФА, ДМАА с 5% LiCl до 100, 120, 130 °С не вызывает их помутнения и застудневания.

Растворы *Nomex* в H_2SO_4 имеют большие значения вязкости, чем его растворы в ДМАА+ LiCl при одинаковых концентрациях.

Скелетная жесткость полимерных цепей влияет на образование жидкокристаллических фаз в растворах Кевлара, на их текучесть. Эти системы пропускают поляризованный свет через скрещенные поляроиды и обнаруживают максимумы на концентрационных зависимостях вязкости. Растворы *Kevlar* при 25 °С отчетливо проявляют предел текучести и обнаруживают характерные особенности течения при сдвиге и вязкоупругих свойствах. Данные по относительному удлинению волокон при разрыве располагают растворы полимеров в H_2SO_4 по прядимости в следующем порядке: *Kevlar* > *Nomex* > *Nylon* 66.

При синтезе и переработке растворов АПА следует избегать таких условий, при которых может наступить кристаллизация полимера и создавать условия, позволяющие получить гомогенные растворы достаточно высокой концентрации даже из кристаллического полимера.

Кристаллизация аморфного полимера в волокне осуществляется при вытяжке в парах в течение 1 ч под давлением 0,7 МПа или термообработкой ориентированного волокна в течение 1–3 с при 300–350 °С.

Увеличение устойчивости растворов в ДМАА в присутствии LiCl, CaCl₂ можно объяснить тем, что комплекс «полимер–соль» создает стерические препятствия для локальной кристаллизации поли-м-фениленизофталамида (Фенилон П, *Nomex*). Высокая температура сушки и увеличение доли растворителя в удаляемом при сушке смеси растворителя и осадителя способствует кристаллизации АПА.

Микроструктура и механические свойства волокон *Nomex* малочувствительны к коагулирующему составу, а скорость кристаллизации гораздо ниже, чем у алифатических *Naylon* 6 и 66.

Растворы *Kevlar* (даже 1–2%-ные) отличаются высокой способностью образовывать волокна. Кислотная коагуляционная ванна позволяет получать прочные волокна круглого и стабильного сечения.

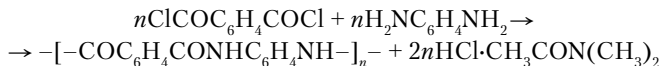
Процессы отжига (термообработки) и горячей вытяжки обеспечивают повышение прочности (σ^+ волокон *Nomex* до 3–4 г/денье, волокон *Kevlar* — до 20 г/денье) [30–33].

Волокна из АПА Фенилон, *Nomex* [31, 33]

АПА Фенилон получают межфазной поликонденсацией (ОАО «Полимерсинтез», Владимир), АПА *Nomex* низкотемпературной поликонденсацией в растворе (США, Франция).

В первом случае водный раствор метафенилендиамина (м-ФДА) — H₂NC₆H₄NH₂ и соды Na₂CO₃ перемешивают при 5–10 °С в течение нескольких минут с раствором дихлорангидрида изофталевой кислоты в тетрагидрофуране. Размер частиц выпадающего в осадок порошка полимера 20–200 мкм, насыпная масса 0,15–0,35 г/см³, молекулярная масса (м.м) 20 000–70 000 г/моль.

По второй технологии раствор м-ФДА в N,N'-ДМАА (диметилацетамид CH₃CON(CH₃)₂) при –10...–15 °С перемешивают в течение часа с твердым дихлорангидридом изофталевой кислоты (ClCOC₆H₄COCl). ДМАА выполняет роль растворителя образующегося полимера, а также акцептора выделяющегося HCl.



Nomex получают в виде 18–25% раствора в ДМАА, содержащего 5–10% HCl в виде солянокислой соли ДМАА — 2nHCl·CH₃CON(CH₃)₂.

По технологии фирмы *Du Pont* большая часть HCl отделяется в виде NH₄Cl после обработки аммиаком, а непрореагировавший хлоридрат ДМАА а нейтрализуется Ca(OH)₂. Образующийся при этом CaCl₂ повышает сольватирующую способность ДМАА.

В поли-м-фениленизофталамиде (*T*_с 270 °С, *T*_{пл} 375–430 °С), бензольные циклы и амидные связи расположены почти в перпендикулярных плоскостях, что препятствует образованию жидкокристаллической структуры.

Фенилон (*Nomex*) легко растворяется в ДМАА, содержащем 5% LiCl, образуя раствор с концентрацией до 20 %масс. После введения в растворитель суспензию выдерживают при 20 °С в течение 5–6 сут (пряильный раствор).

Для сухого формования волокон раствор полимера (поли-м-фениленизофталамида) в смеси 95% ДМФА (N,N'-диметилформамида) или ДМАА и 5% LiCl при 128 °С впрыски-

вают в прядильную шахту при 225 °С (горячий воздух, $T_{\text{кип}}$ ДМФА 156 °С, ДМАА 160 °С). Скорость вытяжки волокон составляет 80 м/мин. После вытягивания волокна (ориентация) в 4–5 раз волокна кипятят в воде для удаления LiCl.

При формировании волокон из раствора используют растворы полимера в ДМАА с 2,2% CaCl_2 . Осадительной ванной служит 53%-ный водный раствор CaCl_2 при 72 °С. В качестве коагулирующих растворов (сред) для волокон используют также воду с 5–15% ДМАА, 5%-ный водный NaOH.

Четырех-, пятикратную вытяжку волокон Фенилон, *Notex* проводят со скоростью 80 м/мин при $T > 200$ °С. Прочность волокон достигает 3–4 г/денье (низкая скорость кристаллизации).

Волокна из АПА СВМ, Русар, Терлон, Kevlar 49, 149 [31, 33]

АПА для волокон *Kevlar*, СВМ, Терлон *получают* низкотемпературной поликонденсацией в растворе, используя *n*-ФДА и дихлорангидрид терефталевой кислоты. Для получения волокон с высокими механическими свойствами необходимы мономеры с чистотой «ЧДА» и «хч». Поли-*n*-фенилтерефталамид, используемый для получения волокон *Kevlar*, СВМ, Терлон, нерастворим в большинстве растворителей. Соответствующие полимеры растворяют в концентрированной H_2SO_4 . При 20 °С без перемешивания в 95–98% H_2SO_4 можно получить 1%-ный раствор лишь через 5–6 сут. Увеличение концентрации H_2SO_4 позволяет получить 2%-ный раствор. Мягкий режим нагрева дымящей H_2SO_4 (олеум) до 65% увеличивает растворимость до 4,5%, а применение высокоскоростного смесителя позволяет достигнуть 12%-ной концентрации. После выдержки при 20 °С в течение 1–2 сут, затем при 70–80 °С (нижняя критическая температура смешения) в течение 2–4 ч образуется гомогенный прядильный раствор. Стабильность его с LiCl достигает несколько месяцев.

Волокна *Kevlar*, СВМ, Терлон ekstrудируются из жидкокристаллического (лиотропного) волокнообразующего раствора, отличающегося высокой способностью (даже при концентрации 1–2%) образовывать волокна.

В качестве коагулирующих растворов (сред) используют воду, 5–15%-ную водную H_2SO_4 . Кислотная коагуляционная ванна позволяет получить прочные волокна круглого и стабильного сечения. Требуется тщательная промывка до pH равном 7 (нейтральная реакция), нейтрализация свежесформированного волокна карбонатом натрия, затем промывка водой до Na_2SO_4 и H_2SO_4 .

Термообработка волокон *Kevlar*, СВМ при растяжении (отжиг и горячая вытяжка) увеличивает степень кристалличности, степень ориентации кристаллов, что способствует повышению E^+ с 72 ГПа (формование из раствора) до 122 ГПа (теоретический E^+ 173 ГПа) и σ^+ с 3 ГПа до 3,54 ГПа (21% от теории, $\sigma^+_{\text{теор}}$ 17 ГПа) или 20 г/денье.

Совершенствование технологии на всех стадиях производства волокон позволили повысить модуль упругости E^+ до 160 ГПа (*Kevlar H_m* 149) и выше (опытные — до 182 ГПа), до 184 ГПа (Терлон С) и прочность σ^+ до 4,2 ГПа (*Kevlar PRD-149*) — 5 ГПа (Армос).

Принципиальные схемы и приемы формования высокопрочных и высокомодульных волокон из ароматических полиамидов приведены на рис. 3.2–3.4.

Сухо-мокрый способ формования полиарамидных волокон с включением стадии пластификационной вытяжки непромывного волокна с использованием прядильного раствора с $\lg \eta = 5,2$ дл/ч (18,5 %масс. раствор полиарамида в 99,5%-ной H_2SO_4) и водносернокислой ко-

агуляционной ванны (рис. 3.2), при котором свежесформированные волокна проходят через вытяжные валки (кратность вытяжки — 1,23), промываются до содержания растворителя не более 0,25 %масс., термообрабатываются при 475 °С в течение 6 с с одновременной вытяжкой на 10%, обеспечивает получение волокон с $\sigma^+ = 189$ сН/текс, $E^+ = 12\,150$ сН/текс (мокрый способ позволяет получить волокна с $\sigma^+ = 162$ сН/текс, $E^+ = 6480$ сН/текс).

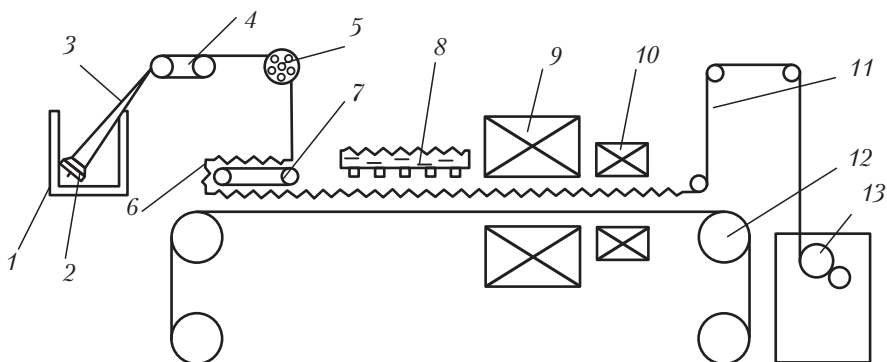


Рис. 3.2. Схема получения ПФТА-нитей с применением сушки и термообработки [112, 113]:

1 — осадительная ванна; 2 — фильера; 3, 6, 11 — свежесформированная, уложенная на конвейер и термообработанная нить соответственно; 4 — промывные ролики; 5, 8 — рушильные устройства; 7 — раскладчик нитей на конвейере; 9, 10 — устройство для термической обработки; 12 — конвейер; 13 — приемное устройство

При использовании в качестве растворителя полиамидов серной кислоты необходима тщательная промывка и нейтрализация сформированных волокон.

При промывке экструдруемые элементарные нити (филаменты) проходят через осадительную ванну и промывное устройство, где промываются и обрабатываются щелочным раствором (1-я стадия), затем нейтрализуются низкоконцентрированным щелочным раствором (рис. 3.3, позиции 10, 11, 2-я стадия), сушатся до содержания влаги 10–25 %масс. и наматываются на приемную бобину со скоростью 470–600 м/мин.

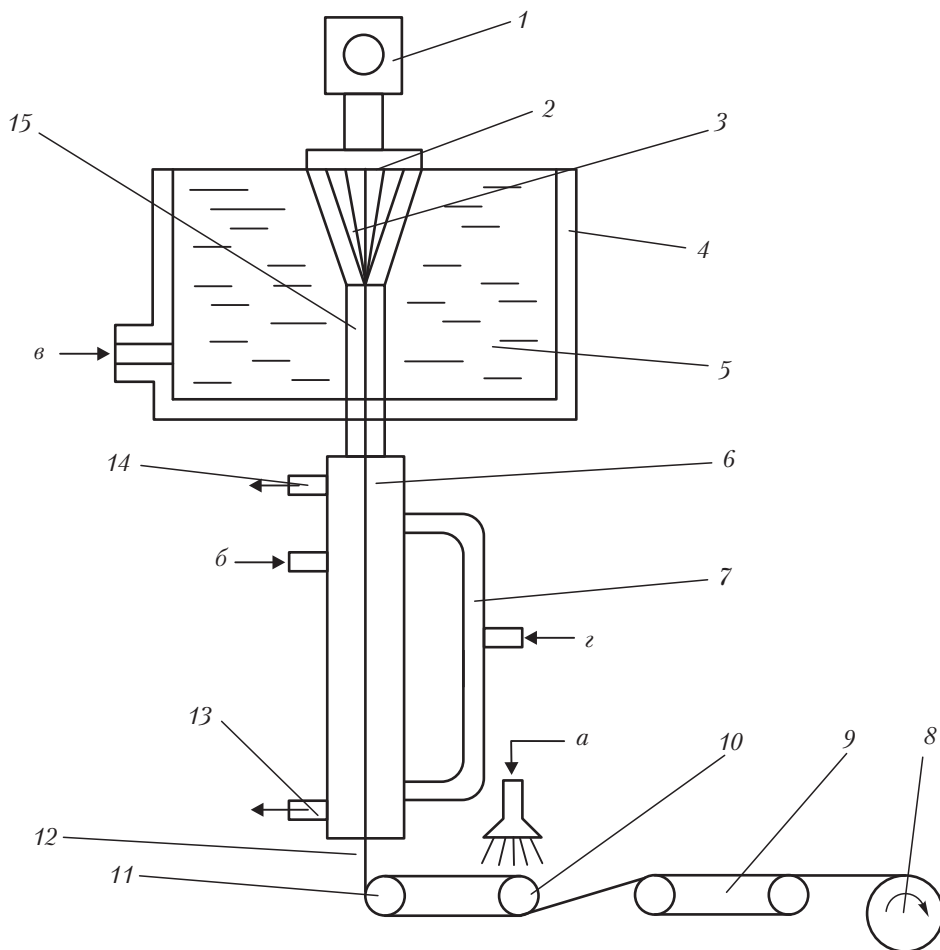


Рис. 3.3. Схема нейтрализации полиарамидных нитей, получаемых при высокой скорости их формирования из растворов в H_2SO_4 [112, 113]:

1, 2 – экструдер; 3 – филаменты; 4 – осадительная ванна; 5 – коагуляционный раствор «в»; 6 – трубка промывного устройства; 7 – система подачи воздуха «з»; 8 – приемная бобина; 9 – натяжитель; 10, 11 – ролики в системе второй стадии нейтрализации низкоконцентрированной щелочью «а»; 12, 13, 14 – система с щелочным раствором «б»; 15 – трубка между коагуляционным и промывочным устройством

Промывка нитей проходит эффективно, если в прядильную трубку вводить воздух, интенсифицирующий процессы тепло- и массообмена. Промывку и нейтрализацию полиарамидных волокон проводят также с использованием промывочных устройств с проходными аппаратами вибрационного типа (рис. 3.4).

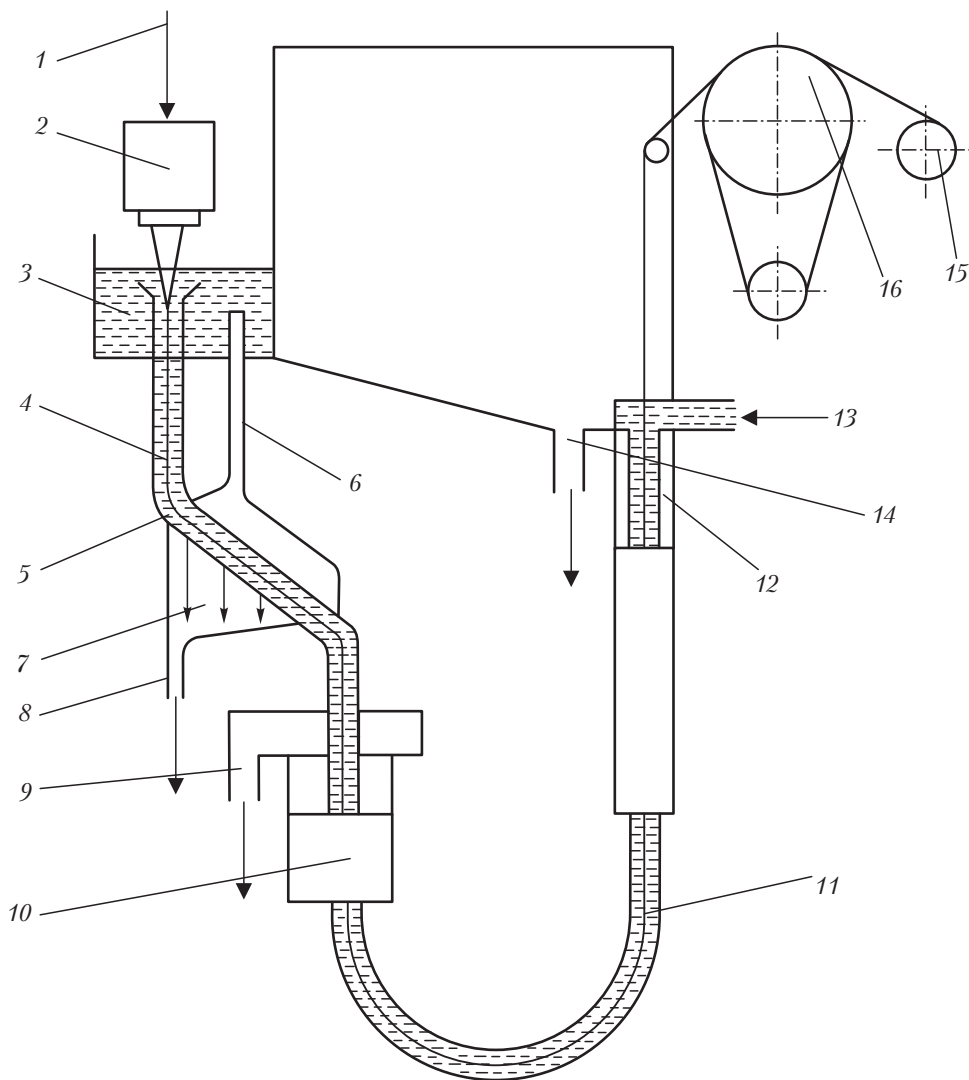


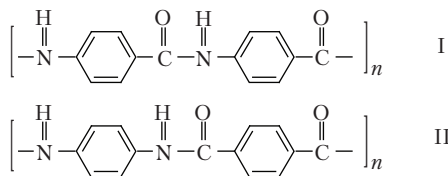
Рис. 3.4. Схема установки для сухо-мокрого формования, промывки и нейтрализации полиарамидных волокон с использованием виброаппаратов [112, 113]:

1, 2 — узел подачи раствора в фильерный комплект; 3 — осадительная ванна; 4 — прядильная трубка; 5 — направляющее устройство; 6 — дренаж; 7 — камера сбора осадительной жидкости; 8, 9 — штуцеры для отвода осадительной и промывной жидкостей; 10, 12 — виброаппараты; 11 — отжимная трубка; 13 — штуцер для ввода промывной жидкости; 14 — штуцер для перелива избытка жидкости; 15 — приемное устройство; 16 — сушильный ролик

3.1.1.2. Структура и структура полиарамидных волокон

Волокна Фенилон, *Nomex* находят важное техническое применение (бумага, полимерные сотопласты ПСП, *Nomex*). Наибольший интерес для получения органопластиков с высокими упругопрочностными свойствами, особенно с высокими значениями σ^+/ρ и E^+/ρ , имеют волокна *Kevlar 49*, *Kevlar 149*, СВМ, Русар, Терлон, Армос.

Альтернативные структуры полимера, являющиеся основой для *Kevlar 49*, — продукт поликонденсации *n*-аминобензойной кислоты, I и продукт взаимодействия *n*-ФДА с дихлорангидридом терефталевой кислоты, II [28]:



Фирмы-производители *Kevlar 49* имеют патенты на оба полимера, а элементарный состав обоих полимеров одинаков. ПМР — спектры с широкими максимумами (спектры протонов в симметрично, II, и несимметрично, I, замещенных фенильных циклах) не позволяют сделать выводы. Химический анализ позволяет сделать вывод о том, что АПА, использованный для получения волокон *Kevlar 49*, получен из продукта поликонденсации эквимолекулярных количеств терефталевой кислоты и *n*-фенилендиамин.

Тонкую структуру волокна изучали методом дифракционной рентгеноסקопии, определяя кристалличность и размеры (D_{110} и D_{200}) микропаракристаллитных ответвлений (${}_m\text{PC}$). Результаты сравнительных испытаний образцов волокна после отжига показали (табл. 3.9), что высокое значение модуля упругости остается постоянным при температурах до 300 °С, максимальное значение достигается при 400 °С, после чего он уменьшается в прямопропорциональной зависимости от температуры отжига. Сохранение при 500 °С только 27% величины исходного модуля объясняется началом процесса деструкции и расплавления волокна.

Прочность σ^+ и относительное удлинение ϵ^+ волокон *Kevlar 49* в интервале температур от 20–400 °С уменьшаются в прямопропорциональной зависимости от температуры. При стабильной кристалличности до 300 °С волокно сохраняет 81 и 82% величин исходных σ^+ и ϵ^+ соответственно. Стабильность размеров ${}_m\text{PC}$ до температуры 250 °С способствует высокому сохранению значений E^+ , σ^+ и ϵ^+ .

Увеличение размеров ${}_m\text{PC}$ в интервале температур от 250 до 400 °С приводит к минимальному снижению σ^+ и ϵ^+ .

Исследование влияния термообработки при 150 °С на структуру и свойства волокна показали (табл. 3.10), что модуль упругости на протяжении 16 дней старения сохраняет 93% исходного значения, затем уменьшается полиномиально, после чего значение его остается постоянным.

Модуль упругости и кристалличность находятся в прямопропорциональной зависимости. Прочность σ^+ и относительное удлинение ϵ^+ описываются полиномиальной зависимостью от продолжительности термообработки и степени кристалличности АПА в течение до 45 дней. Структура волокна *Kevlar* приведена на рис. 3.5.

Таблица 3.9. Взаимосвязь между структурой и механическими свойствами волокна *Kevlar 49* после отжига в атмосфере азота [29]

Температура отжига, °С	Кристалличность, %	Размеры микропаракристаллитов, нм		E^+ , ГПа	σ^+ , ГПа	ϵ^+ , %
		D_{110}	D_{200}			
20	75,5	42,3	38,5	113	2,6	2,5
150	75,7	42,3	38,6	113	2,3	2,3
200	75,7	42,3	38,5	113	2,3	2,3
250	75,6	43,3	38,5	113	2,2	2,2
300	75,5	44,8	39,5	113	2,1	2,1
350	75,8	47,5	41,2	118	2,0	2,0
400	81,0	48,9	42,7	130	1,7	1,8
450	64,0	45,3	48,3	82	0,6	1,0
500	51,0	42,2	35,8	30	0,1	0,6

Таблица 3.10. Взаимосвязь между структурой и механическими свойствами волокон *Kevlar 49* после выдержки при 150 °С [29]



























Время старения, дни	Кристалличность, %	Размеры микропаракристаллитов, нм		E^+ , ГПа	σ^+ , ГПа	ϵ^+ , %
		D_{110}	D_{200}			
Без термообработки	75,5	42,3	38,5	113	2,6	2,5
5	74,8	41,0	39,6	107	2,3	2,4
7	74,8	41,5	40,0	105	2,1	2,2
16	70,8	43,7	42,2	100	1,8	1,8
20	69,5	46,6	43,0	96	1,7	1,7
24	68,5	50,1	45,0	91	1,7	1,7
28	67,9	50,8	45,8	88	1,7	1,6
60	62,3	41,2	40,4	78	1,5	1,4
150	62,3	41,2	40,4	78	1,2	1,3

Термообработка волокон *Kevlar* при растяжении увеличивает степень кристалличности, степень ориентации кристаллов. Структурно чувствительные теплофизические характеристики отличаются ярко выраженной анизотропией. КЛТР волокон *Kevlar 49* в диапазоне 0–100 °С; $\alpha_{\parallel} 2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $\alpha_{\perp} 59 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $\lambda_{\parallel} 4,826$, $\lambda_{\perp} 4,110 \text{ Дж}\cdot\text{см/с}\cdot\text{м}^2\cdot^\circ\text{C}$.

После пребывания в воде в течение 1000 ч при 40 °С ровница из *Kevlar 49* теряет 2/3 σ^+ , σ^+ нитей, погруженных в воду на 100 ч при 80 °С, снижается на 50%. *Kevlar 49* нестойко при прямом контакте с 10%-ной HCl.

Тепловые (табл. 3.11) и упругопрочностные свойства ароматических полиамидов существенно зависят от структуры макромолекул.

Таблица 3.11. $T_{пл}$ и T_c ароматических полиамидов в зависимости от строения их макромолекул [30]

Мономеры	Полимеры	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Тип волокна, пластика
NH_2 —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{CO}-$ поли- <i>n</i> -бензамид (Сегмент Куна 50 нм)	—	550	—
NH_2 —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{CO}-$ поли- <i>m</i> -бензамид	—	425	—
NH_2 —  — $\text{NH}_2 +$ $+ \text{ClCO}$ —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{NH}-$ $-\text{CO}$ —  — $\text{CO}-$	520	600	<i>Kevlar</i> 149, Терлон ¹
NH_2 —  — $\text{NH}_2 +$ $+ \text{ClCO}$ —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{NH}-$ $-\text{CO}$ —  — $\text{CO}-$	300	470	СВМ ² , Армос
NH_2 —  — $\text{NH}_2 +$ $+ \text{ClCO}$ —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{NH}-$ $-\text{CO}$ —  — $\text{CO}-$	290	470	—
NH_2 —  — $\text{NH}_2 +$ $+ \text{ClCO}$ —  — COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{NH}-$ $-\text{CO}$ —  — $\text{CO}-$ поли- <i>m</i> -фениленизофталамид (Сегмент Куна 5 нм)	270	375 – 430	Фенилон П, <i>Nomex</i> , <i>Kevlar</i> 29
NH_2 —  — NH_2 NH_2 —  — NH_2  — COCl COCl	$-\text{NH}$ —  — $\text{NH}-$ $-\text{CO}$ —  — $-\text{CO}$ —  — полифталамид		200	<i>Amodel</i>

¹ T_c 345–400 °С.

² T_c 270–350 °С.

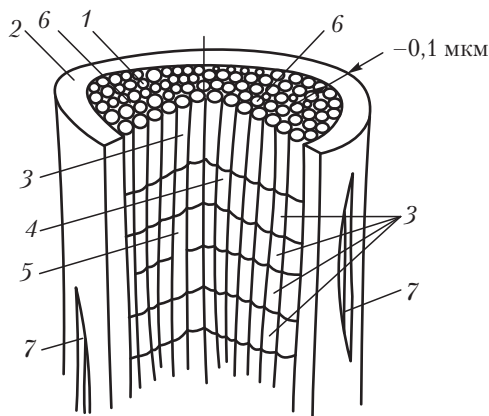


Рис. 3.5. Схематическая модель структуры волокна *Kevlar* 49, 149 (электронно-микроскопическое исследование в темном поле, травление аргоновой плазмой) [29]:

1 — ядро, образованное параллельными слоями 3, перпендикулярными продольной оси волокна; 2 — оболочка (толщина $0,1\text{--}0,2 d_B$), d_B 9–11 мкм (11,9 мкм для 135 текс), модуль упругости выше, чем у ядра, слабо связана с нижележащими слоями; поверхность состоит из множества глобулярных частиц и желобков, преимущественно ориентированных в продольном направлении (малодефектная поверхность с аксиальной ориентацией микроструктур); 3 — параллельные слои из плотноупакованных палочкообразных кристаллов; фибриллярные структуры — стержни размером $\leq 0,5$ мкм, состоящие из плотноупакованных слоев толщиной $\leq 0,05$ мкм; 4 — палочкообразные кристаллиты, образующие слой (средний диаметр ≈ 50 нм, длина — функция молекулярной массы полимера); размер кристаллитов 450 (*Kevlar* 29)–605 (*Kevlar* 49) нм; угол разориентирования $6,5^\circ$ (*Kevlar* 49), 11° (АРМОС), $12\text{--}17^\circ$ (СВМ, Терлон); 5 — кристаллиты, проходящие через несколько слоев (увеличение продольной прочности волокна), организованы в более сложные ориентированные структуры, размеры > 70 нм; 6 — поры (длина 1,5–20 нм, диаметр 0,05–0,1 мкм, адсорбция 4–6 %масс. H_2O). В межфибриллярных областях поры, сливаясь, образуют микрополости и трещины; 7 — трещины длиной 10–500 нм, шириной ~ 2 нм

Многие свойства волокон *Kevlar*, СВМ объясняет микрокомпозитная модель филамента, в которой фибриллы (рис. 3.5) и их агрегаты рассматриваются в качестве несущих структурных единиц, а межфибриллярная анизотропная среда — в качестве микроматрицы:

1. Высокое равновесное водопоглощение (возможна потеря 80% σ^+). Удержание воды (4–6 %масс., со снижением σ^+ и E^+ на 5–7%) происходит в дефектах и аморфных областях за счет адсорбции третичным азотом волокнообразующего полиамида (50% удаляется при 160–200 $^\circ\text{C}$) и осмотического насыщения ее (50% удаляется при 80–120 $^\circ\text{C}$) в свободный объем волокна, межфибриллярное пространство (вода находится в диффузионном и капиллярно-конденсированном состояниях). Фибриллярная структура арамидных волокон, наличие в них пор и капилляров, присутствие в волокнообразующем полимере активных амидных групп определяет характер и особенности взаимодействия волокон с водой. Они, в основном, обратимо реагируют с водой, при этом процесс сорбции протекает с большей скоростью, чем десорбция. Равновесное водопоглощение аморфно-кристаллического волокна *Kevlar* 49

(20 °C) — 1,5%, после 1 ч в кипящей воде — 2,6–2,8%. Равновесное влагосодержание промышленных волокон *Kevlar 49* находится в пределах 1,6–3,5% и зависит от содержания в волокне остатков гидрофильного сульфата натрия — продукта взаимодействия растворителя (H_2SO_4) с карбонатом натрия (сода, Na_2CO_3), применяемым для нейтрализации свежесформированного волокна.

2. Избирательность (селективность) процессов сорбции, диффузии, осмоса компонентов связующих (необходима оптимизация состава связующего по параметрам термодинамической и кинетической совместимости компонентов и ароматического полиамида для повышения $\sigma_{\text{сц}}$ до 60 МПа).
3. Фибриллярное расщепление волокон (с последующим обрывом отдельных продольно расположенных структурных элементов) при высокоэнергетическом (баллистическом) ударе повышает показатели работы разрушения, необходимой для раскрытия трещины и импульс, поглощаемый материалом при ударном изгибе (эффективность полимерной брони, сочетание высокой прочности, работы и вязкости разрушения с низкой плотностью). Фибриллы при разрушении поглощают в два раза больше энергии, чем стеклянные и углеродные волокна с образованием трещин, длина которых равна 50–70 диаметрам волокна (статические испытания) и 480 диаметрам волокна (динамические испытания).

Разрушение волокон из ароматических полиамидов (*Kevlar 29*, *Kevlar 49*, *Kevlar 149*, СВМ, Армос, Терлон) практически при всех видах механического нагружения проходит через стадию межфибрилярного расщепления волокна с последующим обрывом отдельных продольно расположенных структурных элементов с вырывом участков микрофибрилл.

При разрушении волокон выделяется вдвое больше энергии, чем при разрушении хрупких стеклянных и углеродных волокон. Три четверти этой энергии расходуется на создание развитой поверхности разрушения и деформацию расщепленных волокон до и после разрушения. Процесс разрушения высокопрочных волокон можно классифицировать как обширное аксиальное расщепление, в котором при статическом нагружении длина трещины примерно в 70 раз превышает диаметр волокна, в случае усталостного нагружения знакопеременными нагрузками — примерно в 485 раз, то есть в 7 раз больше, чем в случае обычного разрыва при растяжении. Такой характер разрушения волокна обуславливает многие важные эксплуатационные свойства органопластиков — высокую стойкость к ударному и усталостному нагружению, высокую трещиностойкость.

При усталостных испытаниях волокна ведут себя как идеальные упругие пружины. В случае максимальной нагрузки, составляющей 80% от разрушающей, нити *Kevlar 49* 0,18 текс выдерживают $(0,62–7,8) \cdot 10^5$ циклов. После 50 ч усталостных испытаний на растяжение при синусоидальном характере изменения нагрузки волокна *Kevlar 49* не проявляют каких-либо признаков пластической деформации или ползучести.

Волокна сравнительно устойчивы к длительному воздействию статических нагрузок. Причем волокно *Kevlar 49* сразу же после приложения нагрузки принимает размеры, соответствующие диаграмме деформирования. При последующей многочасовой выдержке наблюдается незначительное дополнительное удлинение, не превышающее 0,1–0,2%. Ползучесть волокон *Kevlar 49* после 1000 ч выдержки при 20 °C под нагрузкой, составляющей 60% от разрушающей, равна 0,16%. Практически полное отсутствие динамической ползучести волокон *Kevlar 49* при усталостных циклических испытаниях объясняется небольшой статиче-

ской ползучестью и способностью волокон к релаксации при снижении максимальной кратковременной нагрузки и последующему «отдыху».

Плотность кристаллических областей 1,525–1,545 г/см³, реальная плотность *Kevlar* 49 1,44–1,47 г/см³. Рентгеноскопическим методом определено удлинение кристаллической решетки полимера в *Kevlar* 29 при различных нагрузках и рассчитан модуль упругости $E_{\text{крит}} = 200$ ГПа. Средние значения для *Kevlar* 49: ρ 1,45 г/см³, σ_{\parallel}^+ 2,8 ГПа, σ^+/ρ 193 км, E_{\parallel}^+ 140 ГПа, E^+/ρ 9690 км, K_{σ} 6,5%, K_{ε} 6,7%, K_E 3,3%; $\varepsilon_{\text{пред}}$ 2,3–2,4%; σ_{\perp}^+ 20–50 МПа, E_{\perp}^+ 6000–7600 МПа.

Различие в энергии продольных (ковалентных) и поперечных (межмолекулярных, водородных) связей обуславливает высокую анизотропию свойств, в частности, большую «продольную» и довольно низкую «поперечную» прочность волокна (что предопределяет низкую прочность при сжатии σ^- органо(кевларо)пластиков) [29].

Особенности структуры волокнообразующих АПА Русар, при синтезе которых наряду с *n*-фенилендиамином используют другие диамины (например, диамин Р), связаны, в основном, с ориентацией мезофаз, образованных блоками с параструктурой, при прядении из лиотропных растворов соответствующих АПА в амидных растворителях (ДМАА). В отличие от *Kevlar* 49, 149 (E^+ до 180 ГПа) влияние сетки водородных связей на свойства Русар (E^+ 135 ГПа) не является определяющим структурным фактором [113–115].

3.1.1.3. Свойства полиарамидных волокон

Разработан большой ассортимент волокон из ароматических полиамидов различного строения (табл. 3.12, 3.13).

Волокна Терлон сохраняют при 250 °С 55–60% σ^+ , 70% σ^+ после 100 ч при 300 °С, волокна СВМ соответственно 55–65 и 35–60%. Для них характерна ярко выраженная анизотропия свойств [34]:

Волокна	E^+ , ГПа		$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°С	
	\parallel	\perp	\parallel	\perp
Терлон	130	3,5–5,5	–(1–3)	55–60
СВМ	74,8	4–6	–(0–3)	60–65

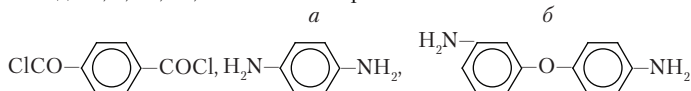
Предварительное нагружение влияет на деформационные и прочностные свойства волокон СВМ, Армос, Терлон. Пластические деформации возникают из-за «замороженной» водородными связями эластической деформации и ориентации молекулярных цепей. При этом σ^+ волокон Армос и СВМ повышается, у волокон Терлон остается без изменений [35].

При использовании в качестве аминного компонента 3,3'- или 4,4'-диаминодифенилсульфона получают ароматические полиамиды с «шарнирной» группой SO₂ в цепи — полисульфонамиды ПСА, которые в основном используются для изготовления волокон Сульфон-Т, И и лаков Сульфон-ЗИ (на основе ПСА-ЗИ, T_c 278 °С), ЛФС-1, ЛФС-4, Сульфон-40 (на основе ПСА-4Т, T_c 383 °С, 12%-ный раствор в ДМАА, САТ).

Таблица 3.12. Свойства волокон из ароматических полиамидов

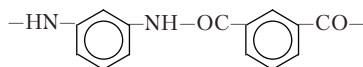
Тип волокна	Страна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %
1. <i>Kevlar</i> PRD, B, K-29	США <i>Du Pont</i>	1,45	2,75–2,8	63–83	–
2. <i>Kevlar</i> 49, K-49, T969, T981	США <i>Du Pont</i>	1,44–1,45	3,6–4,0	130–140	1,9–2,3
3. <i>Kevlar</i> PRD-149	США <i>Du Pont</i>	1,47–1,48	3,8–4,2	150–180	2–4
4. <i>Twaron</i> , <i>Arenka</i> 900, <i>Arenka</i> 930	Голландия <i>Enka Akzo</i>	1,44 1,45	2,5–3,0 2,5–3,0	68–70 130	– –
5. <i>Technora</i> , HM-50	Япония Тэйдзин	1,39	3,1	71–75	4,4
6. СВМ	Россия	1,43–1,44	3,8–4,2	120–130	2–4
7. Армос	Россия	1,43–1,44	4,5–5,0	135–150	4
8. Терлон СД	Россия	1,45	3,5–3,8	—	–
9. Терлон С	Россия	1,45	3,5–3,8	—	1–2,5
10. ВМН–88	Россия	1,45–1,46	3,7–4,5	157–167	2,9
11. Фенилон	Россия	1,37–1,38	0,62–0,65	90	–
12. <i>Nomex</i>	США	1,37–1,38	0,73–2,70	70	–
13. <i>Konex</i>	Япония	1,37–1,38	0,65	77	–

¹ Ароматические полиамиды 1, 4, 11, 12, 13 – сополимеры со звеньями в m- и p-положениях.

² Полиамид 5 – из

раствор в N-метилпирролидоне, 50% звеньев с диамином а, 50% звеньев с диамином б, диаметр филамента 12,7 мкм.

³ Полиамиды 4, 11, 12, 13



⁴ Полиамид для ВМН-88



На основе поли-*n*-арамидов в России производятся волокна СВМ, Русар, Терлон, Армос (табл. 3.14, 3.29).

Таблица 3.13. Свойства волокон из поларамидов

Свойства	Типы волокон						
	<i>Kevlar</i>				<i>Twaron</i>		<i>Technora</i>
	29	49	129	149	1000	HM-1055	HM-50
Плотность, г/см ³	1,44	1,44	1,44	1,47	1,44	1,45	1,396
σ^+ , ГПа:							
пряжи	2,98	2,98	3,43	2,43	2,85	2,87	3,12
нити	3,61	3,68	4,20	3,44	3,16	3,20	3,75
E^+ , ГПа:							
пряжи	68,04	116,64	97,84	146,85	81,64	117,97	65,00
нити	82,68	124,02– 130,91	110,24	172,25– 179,14	85,00	120,50	71,30
ϵ^+ , %:							
пряжи	3,6	2,5	3,3	1,5	3,3	2,9	4,5
нити	4,4	2,9	3,1	1,9	3,1	1,9–2,7	4,5–5,5
Равновесное водопоглощение при 65%-ной влажности, %	2,9–4,3	1,5–3,5	1,0–4,3	1,5–2,5	4,5–7,0	3,5	–
Относительная прочность, %:							
в узле	50	30	–	–	40–50	40	69
в петле	75	–	–	–	55–60	50–55	75
σ , МПа	210–430	0,25–0,73	–	0,32–0,92	–	–	–
КИ, %	28–30	28–30	28–30	28–30	29	–	25–30
Двойное лучепреломление	0,420	0,475	–	–	0,410	–	0,395
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К:							
перпендикулярно оси волокна	0,040	0,040	0,040	0,040	0,041	–	–
вдоль оси волокна	0,047	0,050	–	–	0,050	–	–
Удельная теплоемкость при 23 °С, Дж/кК	1428	1420	–	–	1420	1425	–
Теплота сгорания, кДж/г	33,3	34,8	–	–	33,8	–	–

Таблица 3.14. Свойства высокомодульных волокон на основе ароматических полиамидов [19]

Свойства	СВМ	Армос	Терлон		
			СД	С	СБК ¹⁾
ρ , г/см ³	1,43	1,43	1,45	1,45	1,34
σ^+ , ГПа ⁵	3,8–4,2	4,5–5,5	3,5–3,8 ²⁾	3,5–3,8 ²⁾	3,0–3,4
E^+ , ГПа	135	145–160	150	184	140
ϵ^+ , %	3,4	3,0–3,5	2,6–2,8	2,5–2,7	2,7–3,0
ВП, 65% H ₂ O	6,5–13,2	2,5–3,2	3,2–7,2	2,9	2,5–10,2
КИ, % ³	32–34	34–35	32–34	32–34	28–30
pH волокна	2,5–3,5 (неотмытое)	5,8–6,5	6,7	—	—
Концентрация Cl-ионов ⁴	0,18 (неотмытое) < 0,002	0,012	0,005	—	—

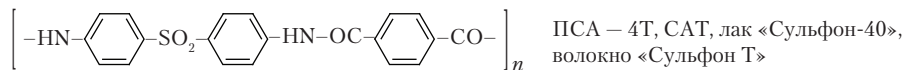
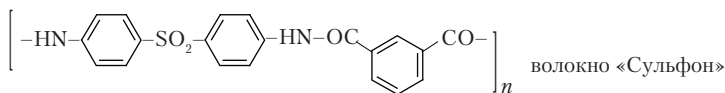
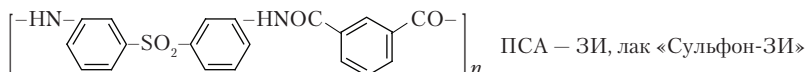
¹ Повышенная адгезия к резине и устойчивость к знакопеременным нагрузкам (10% поликапроамида).

² Сохраняют 60% σ^+ при 300 °С, 50% σ^+ после 100 ч при 250 °С.

³ После специальной обработки (например, хлорирования) — 60%.

⁴ *Kevlar* 49: pH 6,5; C_{Cl} — 0,08;

⁵ Угол разориентации 6,5° (Терлон, *Kevlar* 49), 11° (Армос), 12–17° (СВМ, в зависимости от условий термообработки, т.о: 12° — т.о в шахте при 350–450 °С, 14° — т.о на бабинах при 250–300 °С, 18° — без термообработки).



Термостойкость ПАС-4Т (потери массы, ТГА): T_{200} 2,6%, T_{300} 7,3%, T_{400} 10%, T_{\max} 440 °С. Волокно «Сульфон Т» сохраняет при 400 °С 30% $\sigma^+_{20^\circ\text{C}}$, при 300 °С 50% $\sigma^+_{20^\circ\text{C}}$ и имеет водопоглощение 5,42%. Волокно «Сульфон И» сохраняет при 300 °С 40% $\sigma^+_{20^\circ\text{C}}$ (лучше, чем волокна Фенилон и *Nomex*). Свойства волокон «Сульфон Т»: ρ 1,45–1,46 г/см³, σ^+ 35–40 гс/текс, ϵ^+ 16–18%, прочность в узле (относительная) 62–65, в петле 70–75, в мокром состоянии 30–35 гс/текс, ϵ^+ в мокром состоянии 15–17%, E^+ 60 ГПа, устойчиво к многократным изгибам при напряжении 50 МПа — до 12 000 циклов, не теряет прочность после 10 ч облучения УФ, температура нулевой прочности 475 °С [37].

Волокна Фенилон, Nomex

Волокно *Nomex* имеет следующие свойства (в скобках — данные для волокна Фенилон) [38] (см. также табл. 3.12): σ^+ , г/денье — 5,5 (5,0); при 20 °С, 65% относительная влажность — 4,1; при 20 °С, мокрое — 4,1; при 250 °С — 3,1; при 300 °С — 1,2 (2,1), 40% от $\sigma_{20^\circ\text{C}}^+$; ϵ^+ , % соответственно 28 (15–20), 14, 22, 23 (82% от $\epsilon_{20^\circ\text{C}}^+$); E^+ , г/денье — 113 (20 °С), 63 (250 °С), 75 (300 °С, 50% от $E_{20^\circ\text{C}}^+$).

Из комплексных нитей изготавливают жгуты, ткани, материалы с простежкой, прошитые войлоки.

После 100 ч выдержки волокна в сухом воздухе при 300 °С остаточная прочность составляет 55%. За 100 ч выдержки при 20 °С в 10%-ной H_2SO_4 , 70%-ной H_2SO_4 , 10%-ной HNO_3 , 10%-ной NaOH , 28%-ной NH_4OH σ^+ не изменяется.

Волокно *Nomex* после поглощенной дозы в 1000 Мрад сохраняет показатели σ^+ и ϵ^+ :

Поглощения доза, Мрад	σ^+ , г/денье	ϵ^+ , %
0	5,92	11,2
$8 \cdot 10^7$	5,85	12,5
$1,9 \cdot 10^8$	5,74	12,1
$1,4 \cdot 10^9$	5,90	11,7

При контакте с открытым пламенем волокно горит, однако вне пламени гаснет без образования капель (огнестойкость повышается после термообработки при 250 °С, затем при 425 °С в течение часа). Ведение в ткань из волокна *Nomex* 15% асбестовых волокон делает ее огнестойкой в атмосфере чистого кислорода. Войлок из волокон *Nomex*, Фенилон (плотность 6,4–12,8 кг/м³) используется в качестве теплоизоляции и демпфера в конструкции теплозащиты ВКС «*Space Shuttle*» и Буран (металл–войлок–ККМ $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$; плитки многоразовой переизлучающей теплозащиты приклеиваются к войлоку).

Волокна *Nomex*, Фенилон — основа для производства полимерной бумаги, полимеросотопластов.

Волокна Technora, Konex, Twaron

Волокна *Technora* являются разновидностью волокон *Kevlar* 29 и *Twaron* (*Enka*). Под маркой НМ-50 их производит фирма Тэйдзин (Япония) из терефталевой кислоты, *n*-ФДА (2 части) и 3,4-диаминодифенилового эфира (3 части) (раствор в *N*-метилпирролидоне). Волокна по технологии фирмы *Du Pont* получают из дихлорангидрида терефталевой кислоты и *n*-ФДА в гексаметилфосфорамиде, по технологии фирмы Тэйдзин используют *N*-метилпирролидон (МП) со стабилизатором полимера.

Свойства волокон *Technora*: σ^+ 3,1 ГПа (25 г/денье), E^+ 71 ГПа (570 г/денье), ϵ 4,4%, КИ 25, ρ 1,39 г/см³, усадка при 300 °С менее 0,5% (в зависимости от кратности вытяжки при 495 °С свойства изменяются). Фирма *Enka* выпускает волокна *Konex* (типа Фенилон) с E^+ 70–120 ГПа, σ^+ 0,65 ГПа и *Twaron*. Волокна *Twaron* производит фирма *Sumitomo Chem.* совместно с *Enka*, *Japan Aramid*, АК 30 (Голландия).

Волокна *Arenka*

Волокна *Arenka* производит фирма *Enka* двух марок, существенно различающихся по прочности, модулю упругости, энергии разрушения:

Волокно	Энергия разрушения		Прочность в узле, %	Прочность двойной петли, %
	на объемной основе W_{HV} , Нсм/см ³	на весовой основе W_{HW} , Нсм/г		
<i>Arenka</i> 900	5400	3750	40	55
<i>Arenka</i> 930	2900	2000	40	55
Стекловолокно бесщелочное (для сравнения)	1900	740	до 5	до 10
Углеродное с $E^+ = 230$ ГПа* (для сравнения)	1800	970	до 2	до 2

Волокна *Arenka* сохраняют 80% σ^+ после 16 ч при 250 °С, 50% σ^+ после климатических испытаний в течение 200 сут. При нагрузке в 10% от разрушающей деформация после 1000 ч составляет 0,07% (тип 930)–0,12% (тип 900). Свойства волокон *Arenka* приведены табл. 3.12, 3.15.

Таблица 3.15. Сравнительные свойства волокон [39]

Свойства	<i>Arenka</i> 900	<i>Arenka</i> 930	Углеродное волокно	Бесщелочное стекловолокно
Плотность, г/см ³	1,44	1,45	1,8	2,54
E^+ , Н/текс / ГПа	50/70	90/130	127/230	28/70
ϵ^+ , %	3,7	2	1,2	2
σ^+ , ГПа	2,5–3,0	2,5–3,0	2,8	1,9
σ^+ , Н/текс	2	2	1,6	0,8
Энергия разрушения, Нсм/см ³	53	28	18	19
Прочность в узле, %	40	40	до 2	до 5
Прочность двойной петли, %	55	55	до 2	до 10

После выдержки в холодной воде в течение 100 сут прочность волокна *Arenka* практически не изменяется. При контакте с насыщенным водяным паром при 130 °С прочность снижается на 20% через 3 ч и на 50% через 35 ч.

В табл. 3.16 приведены данные о потере прочности волокна *Arenka* в различных средах. Волокна *Arenka* наименее устойчивы к водным растворам азотной и соляной кислот. 10%-ная уксусная кислота заметно не влияет на прочность даже после 300 сут выдержки. Мало влияют растворы аммиака, более агрессивны растворы едкого натра. Практически не влияют на прочность волокон растворы анилина и многих солей, но относительно агрессивен раствор хлорного железа. Высокая устойчивость наблюдается по отношению бензиловому, этиловому и метиловому спиртам, а также ацетону, бензину, четыреххлористому углероду, метилхлориду, метилэтилкетону, трихлорэтилену и толуолу.

Таблица 3.16. Изменение σ^+ (в %) волокон *Arenka* после выдержки в различных средах (при 20 °С, концентрация 10%)[39]

Среда	Время выдержки, сут			
	12	40	120	300
Азотная кислота	28,8	23,1	16,9	14,8
Соляная кислота	33,6	25,3	16,8	12,7
Серная кислота	87,7	85,0	49,7	38,5
Уксусная кислота	100,3	102,3	100,7	94,7
Едкий натр	59,6	38,4	27,8 (после 175 дней)	25,8
Аммиак	101,0	95,7	79,3	64,0
Анилин	102,7	101,3	101,0	–
Сульфат натрия	101,3	104,0	102,0	100,0
Карбонат аммония	100,3	104,7	95,7	96,3
Фосфат аммония	100	101,7	98,7	93,7
Хлорное железо	98,0	89,7	69,0	47,7

Коэффициент термического расширения волокна *Arenka* вдоль оси в интервале 0–60 °С составляет $-2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). При более высоких температурах он возрастает от $-34 \pm 4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ до $-54 \pm 6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в зависимости от типа волокна.

Волокна Kevlar

Волокна *Kevlar* имеют самую высокую удельную прочность среди применяемых для получения ПКМ волокон. По удельной жесткости волокна *Kevlar* 49 в 3 раза превосходят сталь и алюминий, по удельной прочности в — 5 и 10 раз. Волокна криогенностойки до 77 К карбонизируются при 700 К, имеют отрицательный КЛТР $-2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в осевом направлении,отличаются высокими демпфирующими свойствами и стойкостью к циклическим нагрузкам.

Таблица 3.17. Свойства волокон *Kevlar*

Свойства	<i>Kevlar</i> 29	<i>Kevlar</i> 49	<i>Kevlar</i> 149
ρ , г/см ³	1,44	1,45 ¹	1,47–1,48
σ^+ , ГПа	2,8–3,2	2,8–3,8	2,4–3,2 (до 4,1; теор.17)
E^+ , ГПа	62–70 (до 96)	125–135	160–184 (теор. 350)
ϵ^+ , %	3,9–4,0	2,3–2,4	1,8–2,1
ВП, 65% Н ₂ О, %масс.	4,8–7,0	4,0–4,3 ²	1,0–1,2

¹Диаметр филамента 0,17 текс 11,9–12,0 мкм.

²В воде сохраняет 85–95% σ^+ .

Для *Kevlar* 49 σ в петле — 95% от σ^+ ; ползучесть при нагружении 90% от σ^+ — 0,0011.

Коэффициент трения: 0,46 (нить по нити), 0,41 (нить по металлу).

Механические свойства волокон при увлажнении снижаются (табл. 3.18), но после сушки практически полностью восстанавливаются. 100-часовая выдержка волокон *Kevlar* 49

в кипящей воде приводит к необратимому снижению их прочности на 2%, выдержка в морской воде в течение 6 месяцев — к необратимому снижению σ^+ на 2,4%.

Благодаря высокой жесткости цепей АПА и высокой плотности упаковки макромолекул полиамида в волокнах *Kevlar*, они работоспособны как при повышенных, так и при пониженных температурах. Усадка волокон при нагреве не превышает 4–10% на °С. Диаграммы деформирования волокон в диапазоне от –55 до +90 °С практически идентичны. Механические свойства их не меняются при нагреве до 100 °С. Нагрев до 200 °С в течение 0,5 ч приводит к снижению σ^+ на воздухе на 15% — с 3,17 до 2,72 ГПа, E^+ в этих условиях снижается до 100 ГПа. С увеличением длительности выдержки при этой температуре до 100 ч σ^+ падает на 25%, E^+ на 7%. Повышение температуры выдержки на воздухе до 240 °С и времени ее воздействия до 450 ч вызывает дополнительное снижение σ^+ еще на 5%. Арамидные волокна устойчивы к воздействию низких температур вплоть до –196 °С и циклическому тепловому воздействию. После 150 циклов резкого перепада температур (30 мин выдержка при +150 °С — охлаждение до –180 °С) механические свойства волокон *Kevlar* 49 практически не изменяются. Волокна не плавятся, не воспламеняются и не способствуют распространению пламени. При 420–500 °С в них активно развиваются процессы термодеструкции с образованием до 40% кокса. Теплота сгорания волокон *Kevlar* 49 составляет 34,8 кДж/м².

Арамидные волокна отличаются высокой химической стойкостью. Они сохраняют свои свойства при действии многих растворителей, спиртов, жиров, масел, достаточно стойки к воздействию щелочей и кислот. Свойства *Kevlar* 49 сохраняются при воздействии 99,7%-ной CH_3COOH и 37 %-ной HCl . σ^+ снижается на 10% под воздействием 48 %-ной HF , на 60% — 70%-ной HNO_3 , на 100% — 96%-ной H_2SO_4 . *Kevlar* 49 устойчиво к действию NH_4OH , ацетона, бензола, МЭК, толуола. σ^+ снижается на 10% после воздействия KOH , на 0,5% — соленой водой.

Для арамидных волокон характерно взаимодействие с УФ-излучением и солнечным светом, сопровождающееся фотодеструкцией волокнообразующего полимера (табл. 3.19). При выдержке пряжи волокон *Kevlar* 49 (157,7 текс) в течение 500 ч при облучении дуговой лампой и периодической сменой влажного и сухого воздуха σ^+ снижается на 37%. В этих же условиях толстые нити *Kevlar* 49 (42,2 текс) сохраняют 67% σ^+ (21,6 текс — 50%).

Таблица 3.18. Свойства при растяжении прядей из волокон *Kevlar* 49 (166 текс) [40]

Условия	ε^+ , %	% сохранения E^+	% сохранения σ^+
20 °С, воздух	2,2	—	—
20 °С, вода	2,1	99	95
93 °С, воздух	2,0	90	87
88 °С, вода	1,9	80	78

Таблица 3.19. Устойчивость волокон и пряжи *Kevlar 49* к УФ [32]

Тип волокна, (линейная плотность, текс)	Экспозиция		Разрывная нагрузка, Н	Потери σ^+ , %
	Вид ¹	Время, ч		
29 (166, 6)	УК, С	200	33,1	27
49 (157, 7)	УК, ВС	200/500	32,4/32,4	25–32/37–46
29 (веревка)	Ф, С	6 месяцев	6532	101931
		12 месяцев	6532	
		24 месяца	6532	
49 (крученный жгут 7,7 мм)	К, С, В	100–200	—	41–52
49 (плетеная веревка 3,2 мм)	УК, С	100	—	22

¹ УК — климатрон с дуговой лампой, К — климатрон, Ф — широта Флориды, С — сухая атмосфера, В — влажная атмосфера.

Потеря прочности может быть сведена к минимуму и полностью исключена при использовании не одиночных пучков волокон, а скрученных или плетеных нитей или нанесением светостойких покрытий. Многослойные текстолиты и волокниты обладают относительно высокой стойкостью к УФ. Температура начала термоокислительной деструкции АПА в волокнах *Kevlar* 49—499,8 °С. Водопоглощение волокон *Kevlar* 2,1 %масс. СВМ — 4,6 %масс. Русар — 2,5 %масс.

Промышленные волокна *Kevlar* фирмы *DuPont* табл. 3.20) широко используются в различных областях техники. Сравнительные свойства волокон различных типов приведены на рис. 3.6–3.19.

Таблица 3.20. Свойства промышленных волокон *Kevlar* фирмы *Du Pont* [41]

Свойства	Типы волокон					
	<i>Kevlar</i> 29	<i>Kevlar</i> Ht (129)	<i>Kevlar</i> He (119)	<i>Kevlar</i> Hp (68)	<i>Kevlar</i> 49	<i>Kevlar</i> Hm (149)
σ^+ , сН/текс	205	235	205	205	205	170
σ^+ , МПа	2900	3320	2900	2900	2900	2400
E^+ , ГПа	60	75	45	90	120	160
ϵ^+ , %	3,6	3,6	4,5	3,1	1,9	1,5
Водопоглощение, %масс.	7	7	7	4,2	3,5	1,2
ρ , г/см ³	1,44	1,44	1,44	1,44	1,45	1,47
$T_{дест}^+$ °С	500	500	500	500	500	500

Ниже приведены типы волокон *Kevlar* и области их применения:

1. *Kevlar RIT950* (1100, 1670, 3300 д.текс), *T956* (800, 1100, 1670, 2500, 3300 д.текс) для резиновой промышленности (шины, РТИ).

2. *Kevlar* 29, *I960* (1670 и 16700 д.текс), *T962* (1670, 3300) — веревки и кабели, *T961* (1670, 3300) — электромеханические кабели.

3. *T963* (3300) — броня, *T964* (220, 440) — для тканей, *T964* (1100, 1670) — броня военной техники, *T973* (3300), *T974* (1670) — наполненные пластики, *T977* (1670) насосные прокладки.

4. *Kevlar He* (100): T964F (1100, 1670) — бронезилеты (различная окраска), T970F — штапели 38 мм.

5. *Kevlar Ht* (129) высокопрочный, T964C (840, 930, 1100), T965C (1580) — броня военной техники, T956C (1670) — для РТИ.

6. *Kevlar Hm* (149) высокомодульный T968A (1580), T965A (1270) — для кевларопластиков (без обработки поверхности).

7. *Kevlar Hp* (68) среднемодульные T968B (для КМ и оплетка оптических волокон), T956B — РТИ.

8. *Kevlar 49*, T965 (215, 420, 1270, 1580, 2400) — для КМ, бронезилетов, электромеханических кабелей; T968 (215, 420, 1270, 1580, 2400, 3160, 4600, 5070, 7900) — для намотки, T969 (5070) — для намотки; T978 (1580) — канаты и кабели; T989 (1580, 2400, 3160, 4800, 7900) — для оплетки оптических волокон.

9. *Kevlar staple* T970 штапельные волокна длиной 6, 13, 38, 63 мм.

10. *Kevlar Pulp* с короткими волокнами T979 (0,8, 2,0, 5,0 мм) для фрикционных изделий и РТИ; T982 (0,8 мм) для РТИ, T953 (0,8 мм) — для тиксотропных загустителей клеев, компаундов, герметиков.

11. *Kevlar M/B* T955 (44,4% порошок *Kevlar*, 44,4% волокна *Kevlar*, 11,1% резина) — композиция для резиновых мастер-моделей.

У волокон *Kevlar HT* отношение σ^+/ρ на 20% выше, E^+ волокон *Kevlar HM* на 40% выше, чем у *Kevlar 49*.

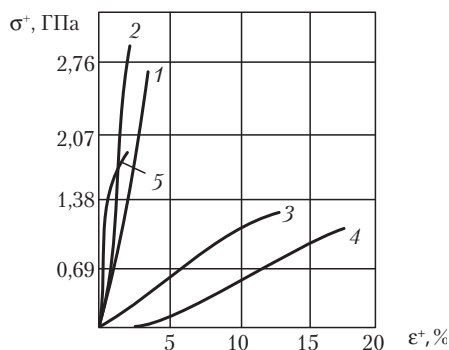


Рис. 3.6. Деформационные свойства при растяжении волокон (20 °С, рабочая часть образцов 250 мм):

1 — *Kevlar 29*; 2 — *Kevlar 49*; 3 — полиэфир ПЭТФ *Dacron*; 4 — *Naylon* (ПА 6); 5 — стальная проволока; 1–4 — сухие крученые нити

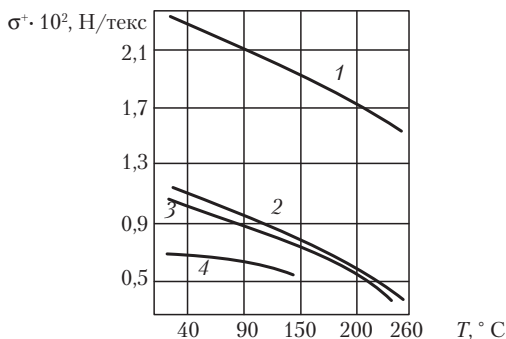


Рис. 3.7. Температурная зависимость прочности нитей из полимерных волокон:

1 – Kevlar 49; 2 – Naylon (ПА-6); 3 – ПЭТФ Dacron; 4 – ПАН Rayon

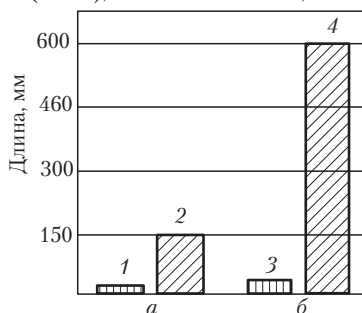


Рис. 3.8. Длина пучка волокон Kevlar 49 (2, 4) и стальной проволоки (1, 3), при которой они разрушаются под действием собственной массы на воздухе (а) и в морской воде (б)

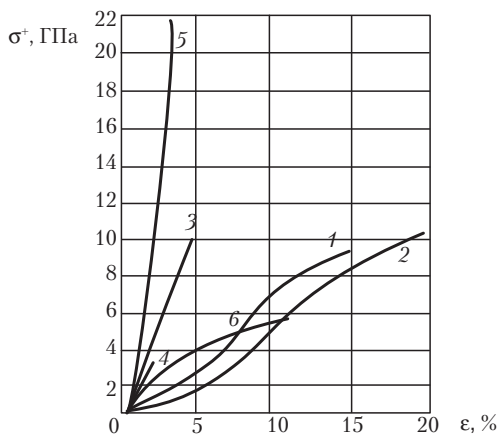


Рис. 3.9. Деформационные зависимости для различных кордных нитей:

1 – лавсан (Dacron); 2 – Naylon; 3 – стекловолокно; 4 – металлическая проволока; 5 – Kevlar 49, 149; 6 – полиэфируретан (Rayon)

Для Kevlar значения $\sigma_{\text{прак}}^+$ 165 г/день, $E_{\text{прак}}^+$ 150 г/день · 10³ близки к расчетным (теор.) значениям, для других волокон $\sigma_{\text{прак}}^+$ и $E_{\text{прак}}^+$ составляют 20% от теории.

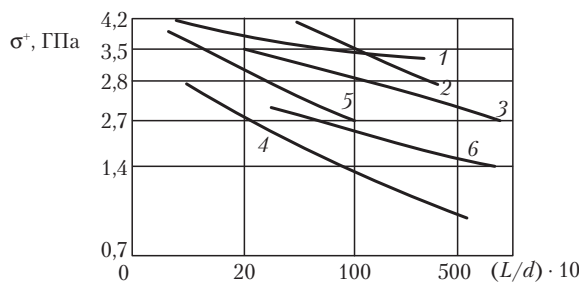


Рис. 3.10. Зависимость σ^+ элементарных волокон от соотношения длины волокна L и диаметра d (длина волокна 25,4 мм):

1 – Kevlar 49; 2 – стекло S; 3 – УВ HTS; 4 – УВ НТМ; 5 – борное; 6 – стекло E

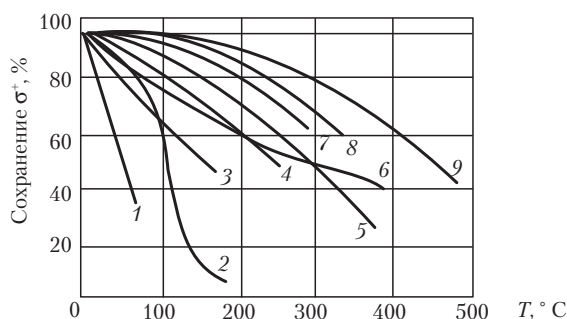


Рис. 3.11. Температурная зависимость σ^+ волокон: 1 – полипропилен; 2 – лавсан; 3 – нитрон; 4 – фенилон; 5 – сульфон Т; 7 – СВМ; 8 – оксалон; 9 – терлон

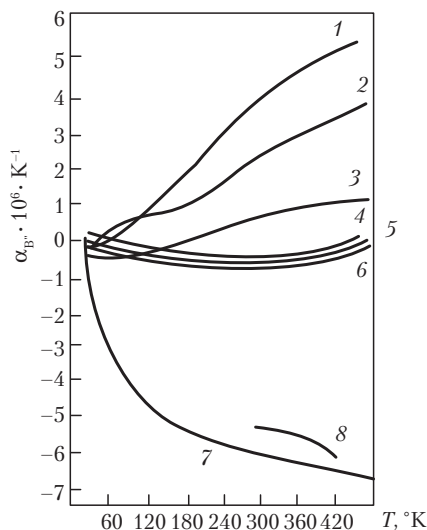


Рис. 3.12. Зависимость осевого КЛТР ($\alpha_{\text{б}}$) волокон от температуры: 1 – борное БН-1; 2 – SiC; 3 – кварц; 4 – УВ «ЭЛУР»; 5 – УВ «ЛУ-3»; 6 – УВ ВМН-4; 7 – СВМ; 8 – Kevlar 49

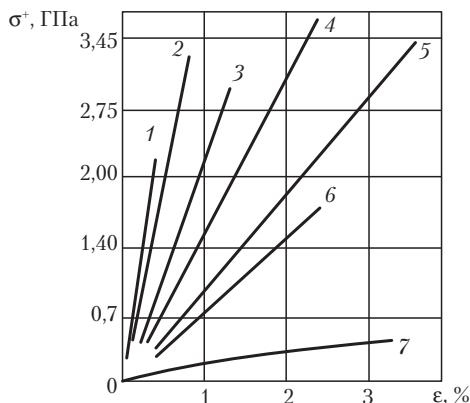


Рис. 3.13. Диаграммы $\sigma^+ - \epsilon^+$ для волокон: 1 – углеродные, $E^+ 414$ ГПа; 2 – борные, $E^+ 379$ ГПа; 3 – углеродные, $E^+ 260$ ГПа; 4 – Kevlar 49 (ровинг крученный, $E^+ 130$ ГПа); 5 – стекло S (ровинг, $E^+ 82,7$ ГПа); 6 – стекло E (ровинг, $E^+ 68,9$ ГПа); 7 – Nomex (Фенилон)

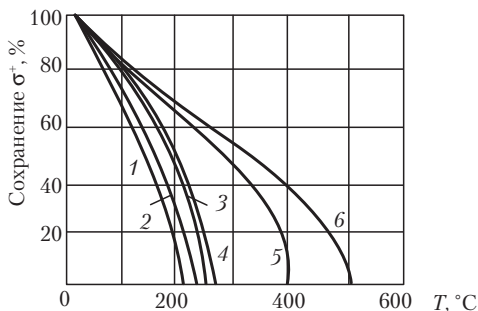


Рис. 3.14. Зависимость прочности при растяжении от температуры для волокон: 1 – нитрон; 2 – винол, винилон; 3 – анид, Nylon 66; 4 – лавсан, терилен; 5 – Фенилон, Nomex, Koneh; 6 – Арамид ПМ

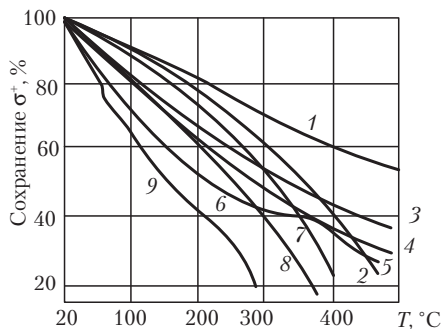


Рис. 3.15. Зависимость σ^+ органических волокон от температуры: 1 – ВВВ; 2 – полиамидбензоксазольное; 3 – арамидное ПМ-Б; 4 – фенилон Т4; 5 – арамидное ПМ и ПМ-С; 6 – полиоксадиазоламидное; 7 – сульфон Т; 8 – фенилон; 9 – гидроароматическое полиамидное

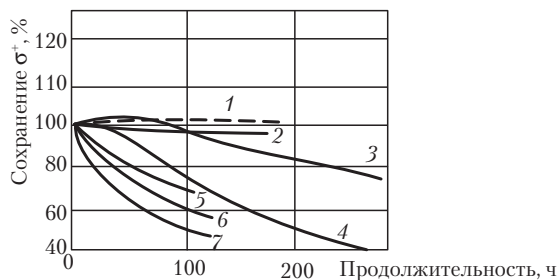


Рис. 3.16. Зависимость σ^+ волокон от продолжительности нагревания при 300 °C: 1 — ПБО; 2 — ПМ-Б; 3 — ПМ-С; 4 — сульфон Т; 5 — ПМС; 6 — ПМ; 7 — фенилон

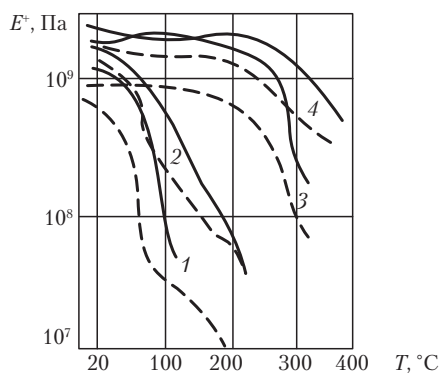


Рис. 3.17. Зависимость статического (—) и динамического (----) модуля упругости волокон от температуры: 1 — ПАН; 2 — лавсан; 3 — вискоза; 4 — Nomex

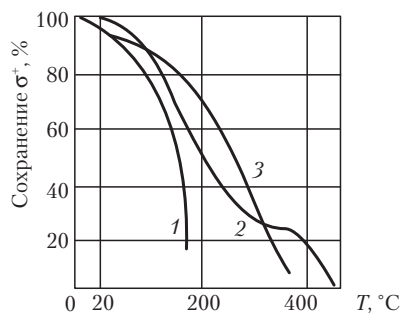


Рис. 3.18. Зависимость σ^+ волокон от температуры: 1 — Naylon 66; 2 — Nomex; 3 — МММ-6 (гетероциклический полимер)

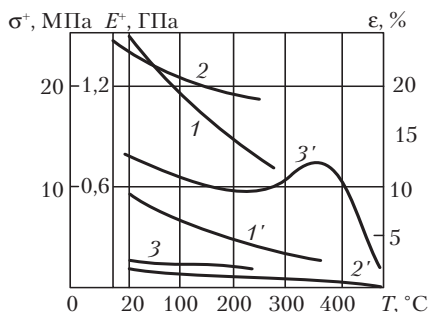


Рис. 3.19. Зависимость σ^+ , E^+ и ϵ^+ волокон *Kevlar* 49 (1–3) и *Naylon* 66 (1'–3') от температуры: 1, 1' — σ^+ ; 2, 2' — E^+ ; 3, 3' — ϵ^+

3.1.1.4. Волокнистые полуфабрикаты из арамидных волокон

Благодаря хорошим текстильным характеристикам полиарамидных волокон из них получены разнообразные по составу, структуре и свойствам нити, жгуты, ровинги, ткани различной текстуры.

Высокопроизводительные процессы текстильного производства требуют сохранения филаментам в технических нитях исходных свойств при значительных механических воздействиях, возникающих в технологическом процессе.

Сравнительно высокое удлинение волокон *Kevlar*, СВМ, Русар при растяжении, практически не меняющееся при резком увеличении скорости деформирования, низкий модуль упругости в поперечном направлении и высокая прочность вдоль оси волокна, повышенная устойчивость к воздействию ударных и знакопеременных нагрузок, достаточно высокая прочность волокон в петле (78%) и узле (49%) — все это, несмотря на высокий модуль упругости при растяжении, обеспечило широкие возможности переработки волокон *Kevlar*, СВМ, Русар практически всеми методами, принятыми в текстильной промышленности.

В процессе ткачества наблюдаются низкие потери прочности волокон *Kevlar*, СВМ, Русар благодаря сравнительно слабо выраженной зависимости прочности и удлинения нитей при растяжении от длины и линейной плотности (табл. 3.21).

Таблица 3.21. Механические свойства при растяжении нитей из волокон *Kevlar* 49 [40]

Длина нити, мм	Линейная плотность нити, текс	σ^+ , ГПа	ϵ^+ , %
25,4	507	3,42 (13,9)*	4,13 (15,5)*
254	507	2,74 (19,0)	2,3 (19,3)
25,4	42	3,50 (12,1)	4,0 (12,5)
254	42	2,94 (10,8)	2,32 (8,9)

*В скобках указан коэффициент вариации.

При увеличении длины нитей в 10 раз σ^+ уменьшается на 16–20%, ϵ^+ — на 43–45%, причем это понижение для толстых нитей выражено в большей степени.

σ^+ волокон *Kevlar*, СВМ в процессе ткачества снижается на 10% (стеклянных на 25–40%, текстильная переработка углеродных и борных волокон возможна только при использовании нитей специальных марок на специальном оборудовании).

Короткие, в том числе «скрученные» волокна и ленты (фибриды) из АПА Фенилон, *Notex* используют для получения фенилоновой бумаги (из волокон *Notex*-бумаги *Notex*), которую используют для изготовления полимеросотопластов ПСП, сотовых наполнителей *Notex HRH* и в качестве пазовой электроизоляции.

На основе волокон СВМ, Армос, Терлон, Русар производится большой ассортимент нитей, жгутов и тканей различной текстуры, свойства которых приведены в табл. 3.22–3.31.

Нити используют для получения органоволокнитов (Органиты 6Н, 6МА, 7Н), ткани — для органотекстолитов (Органиты 5Т, ТС; 6ТЗ, 10Т, 11Т, 12Т, 12ТО, 15Т, 15ТМ, 15ТМО, 16Т, 12 Т(М)-Рус, 18Т-Рус), стеклоорганотканей Т-39, Т-42 — для поливолоконистых внутрислоевых стеклоорганопластиков (Органиты 6ТКС, 7ТКС, 7ТКС/42, 8ТКС, 12ТКС/42). Гибридные ткани из волокон СВМ и Армос в сочетании со стеклоровингом изготавливают в ОНТО «Технология».

Таблица 3.22. Свойства нитей из ароматических полиамидов [19]

Тип нити	ρ , г/см ³	$P_{\text{разр}}$, гс/текс ²	σ^+ _{филамента} , ГПа	ε^+ , %	Содержание «замасливателя», %
СВМ 58,8 текс (№ 17)	1,43	165	3	2,6	0,5–1,5
СВМ 29,4 текс (№ 34)	1,43	170	3	2,6	0,5–1,5
СВМ 14,3 текс (№ 70)	1,43	170	3	2,6	0,5–1,5
Жгут СВМ, 1000 текс (№ 1)	—	140	2,6	—	—
Фенилон 14,3 текс	1,37	42	0,62	20–25	3,0
Лавсан 29,4 текс ¹	1,26	62	0,6	13–15	0,1
Полипропилен 29,4 и 14,3 текс ¹	0,9	32	0,45–0,5	22–25	0,1

¹ Для сравнения.

² Текс, *tex* — масса нити длиной 10 км в г; используют также показатели:

а) дтекс — масса нити длиной 1 км в г, 1 гтекс = 0,1 текс;

б) Н/текс = 102 гс/текс, 1 Н/текс = 102 км нити разрушающейся под действием собственной массы;

в) деньер (денье) — масса нити длиной 9 км в г; 1 денье — масса 0,05 нити длиной 450 м;

г) 1 г/деньер = 8,826 сН/текс.

Таблица 3.23. Свойства нитей из волокон на основе ароматических полиамидов

Свойства	СВМ	Аромос	Терлон-СБ Терлон-СБК
ρ , г/см ³	1,42–1,45	1,42–1,45	1,45 (СБ) 1,32 (СБК)
Линейная плотность выпускаемых нитей, текс	14,3; 29,4; 58,8; 600; 1000	29,4; 58,8; 100; 167; 600; 670; 1000	6,0; 14,3; 29,4; 58,8; 84; 167; 600
σ^+ нити, сН/текс	160–235 (270)	250–290	160–220 (230)
σ^+ нити в микропластике, ГПа:			
σ^+ вдоль оси волокна	3,8–4,2 (4,7)	4,5–5,2	3,2–3,5
σ^+ поперек оси волокна	0,35–0,055	–	0,25–0,55
ϵ^+ , %	2,5–4,0	2,5–3,5	2,0–4,0
E^+ вдоль оси волока, ГПа	125–140(145)	145–160 (170)	100–150 190 (Терлон S)
E^+ поперек оси волока, ГПа	3,0–6,0	–	3,5–5,5
ϵ^+ , % от исходного:			
в мокром состоянии	85–95	95–100	95–100
в петле	50–70	40–50	50–60
в узле	30–50	25–40	30–40
при температуре (°C), % от исходного:			
–196	80–90	–	–
100	85–90	85–90	–
200	70–75	70–75	65–75
250	65–70	65–70	55–60
300	50–55	50–55	50–55
400	45–50	–	25–35
500	–	–	20
Равновесное (%масс.) водопоглощение при влажности:			
65%	10–13 (СВМ-К)	3,5–5,0	2,0–3,5
95%	4–7 (СВМ)	6,0–9,0	–
Усадка в воде при 100 °C, %	0–0,5	0–0,5	0
Ползучесть при $\sigma = 0,2\sigma^+$, %:			
при 20 °C в течение 7 дней	0,06	–	–
при 20 °C в течение 70 дней	0,15	–	–
при 20 °C в течение 200 дней	0,20	–	–
при 300 °C в течение 100 мин	0,18	–	–
T_c , °C ¹	230–250	160–210	345–400
$T_{\text{дестр}}$, °C ¹	450–520	500–520	500
Температурный индекс, °C ¹	300–330	300–330	250–270
$T_{\text{воспламенения}}$, °C ¹	580–605	495	445
$T_{\text{самовоспламенения}}$, °C ¹	50–650	550–650	500–600
$T_{\text{тления}}$, °C ¹	385–400	400	405
Кислородный индекс, КИ, % O ₂ ¹	33–60	32–34	30–60
% сохранения после 100 ч при 200 °C:			
σ^+	80–90	80–90	60–65
E^+	80–90	80–90	95–97

Окончание табл. 3.23

Свойства	СВМ	Армос	Терлон-СБ Терлон-СБК
% сохранения после 325 ч при 250 °С:			
σ^+	60–65	60–65	45–50
E^+	80–90	78–87	95–97
% сохранения после 100ч при 300 °С:			
σ^+	20–30	25–30	20–30
E^+	80–90	78–87	85–90
Коэффициент линейного термического расширения $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$ (при 20–300 °С):			
вдоль оси волокна	± 1	–	–(1–2)
поперек оси волокна	60–65	–	30–60
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)	1420	–	1420
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К):			
вдоль оси волокна	0,045	–	0,040
поперек оси волокна	–	–	0,050
Устойчивость (тыс. циклов) к многократным изгибам:			
при $\sigma=50$ МПа	10–12	–	3–8
при $\sigma=150$ МПа	2–7	1,5–2,5	–
к истиранию			
при $\sigma=50$ МПа	4–8	–	8–30
% сохранения σ^+ после выдержки в средах:			
5%-ная H_2SO_4 , 20 °С, 100 ч	25	–	–
5%-ная H_2SO_4 , 90 °С, 23 ч	60	–	–
20%-ная H_2SO_4 , 20 °С, 100 ч	40	–	–
20%-ная H_2SO_4 , 90 °С, 23 ч	85	–	–
25%-ная HCl , 20 °С, 48 ч	67	–	–
80%-ная HNO_3 , 20 °С, 20 ч	70	–	–
10%-ная $NaOH$, 20 °С, 100 ч	7	–	–
10%-ная $NaOH$, 90 °С, 23 ч	58	–	–
40%-ная $NaOH$, 20 °С, 20 ч	53	–	–
40%-ная $NaOH$, 20 °С, 100 ч	15	–	–
Климатическое старение (открытый стенд, г. Батуми, 5 месяцев), % сохранения:			
σ^+	27	68	22
E^+	77	90	80
% сохранения σ^+ после облучения УФ (установка ДРТ-80) в течение 300 ч	–	–	80–90 (СБ) 70–75 (СБК)
% сохранения σ^+ после поглощения:			
1000 Мрад (воздух)	–	–	58
2000 Мрад (вакуум)	75	–	–
10000 Мрад (воздух)	–	–	60–77

¹ Данные для АПА соответствующего состава.

Таблица 3.24. Механические свойства высокомодульных технических нитей Армос

Показатели	Нить 58,8 текс		Нить 100 текс		
	Марка А	Марка Б	Марка А	Марка Б	Марка В
Крутка, кр/м	50±15	50±15	50±15	50±15	35±15
$\sigma_{\text{разр}}^*$, кгс	11,8	11,8	21,0	19,5	18,9
ϵ^+ , %	4	5	4	5	6
E^+ , ГПа	145,0	140,0	145,0	140,0	-
σ^+ нити в микропластике, ГПа	4,5	4,2	4,5	4,2	-

Нити Армос имеют наиболее высокие упругопрочностные свойства (Армос ВМА — высокомодульные нити и жгуты; Армос ВМН — нити, Армос ТСН — термостойкие нити). На основе комплексных нитей с линейной плотностью 29,4–100 текс выпускают жгуты 600–1000 текс трощением нитей 100 текс (табл. 3.25).

Таблица 3.25. Упругопрочностные свойства жгутов Армос

Свойства	Марка жгута					
	А-К	А-НК	Б-К	Б-НК	В-К	В-НК
$\sigma_{\text{разр}}^*$, кгс	135	125	135	125	130	120
E^+ , ГПа	145	145	145	145	145	145
σ^+ нити в микропластике, ГПа	5	5	4,8	4,8	4,5	4,5

Примечание. К — крученный жгут (из комплексных нитей с круткой 35±15 кр/м). НК — жгут из комплексных нитей с круткой менее 15 кр/м.

Таблица 3.26. Свойства однослойных тканей из арамидных нитей СВМ [19]

Структура ткани	Масса м ² , г	Толщина, мм		Разрывная на- грузка, Н/50 мм		Удлинение, %	
		ткани	монослоя в ПКМ	по основе	по утку	по основе	по утку
Ткани из нитей СВМ							
Сатин 8/3 ¹⁾ ; 14,3 текс; арт. 56313	88	0,25	0,10-0,15	≥2350	≥1960	≤7,0	≤8,0
Сатин 8/3; 29,4 текс; арт. 56334	158	0,38	0,18-0,20	≥4415	≥4415	≤7,0	≤8,0
Саржа 2/2 ²⁾ ; 29,4 текс; арт. 5384/84	155	0,27	0,28	≥3920	≥3920	≤12,0	≤10,0
Однонаправленная, 14,3 текс (кордная ткань ТО-6) ³⁾	140	0,21	0,15	≥9810	≥785	≤6,0	≤6,0
Органостеклоткани							
Т-39 (СВМ, 60% + ВМП-500, 40%) ⁴⁾	240	0,35	0,27	≥9810	≥590	—	—
Сатин 5/3, полутораслойный	190	0,26	0,22	≥7850	≥1960	—	—

¹ Также атлас 8/3 из нитей СВМ 14,3 текс.
² Аналог *Kevlar* 285.
³ Также из нитей 29,4 текс. 58,8 текс.
⁴ Также Т-42/1-76 (50% СВМ 58,8 текс + 43 % ВМПС 40 текс).

Таблица 3.27. Характеристики тканей на основе арамидных волокон СВМ

Тип переплетения нитей	Поверхностная плотность, кг/мм ²	Толщи- на, мм	Плотность уклад- ки нитей, текс/мм		σ^+ , ГПа		Предельная деформация, %	
			по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку
Полотно	–	0,45	142	142	0,39	0,39	–	–
	0,11	0,25–0,3	44,1	47	0,24	0,27	14	12
	0,075	0,15	26,5	30	0,28	0,35	10	9
Рогожка 2/2	0,18	0,35	59	74	0,27	0,31	9	11
	0,11	0,20	43	44	0,26	0,26	10	10
Сатин 8/3	0,16	0,4	75	69	0,26	0,21	12	9
Однонаправленная лента	0,17	0,35	168	25,7	0,71	–	7,5	–

Таблица 3.28. Структура и свойства тканей из полиарамидных волокон

Артикул ткани	Ткань из нити	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность набив- ки на 10 см/оу	Разрывная нагрузка, кг/см	Перепле- тение
5363/12	Армос 58,8 текс	190	150/150	136/182	Полотно ¹
5363/11	Армос 100 текс	240	112/110	208/228	Полотно ¹
5363/11с	Армос 100 текс	230	110/110	210/238	Саржа ¹
01-94	Терлон 58,8 текс	190	160/150	113/117	Полотно
ст 709	Тварон 93 текс	200	115/105	152/156	Полотно
56305	СВМ 14,3 текс	120	369/338	112/110	Полотно
56313	СВМ 14,3 текс	895	307/208	74/81	Атлас
56319л	СВМ 29,4 текс	118,8	200/200	104/98	Полотно

¹Для брони.

Таблица 3.29. Типы и свойства нитей из ароматических полиамидов (ОАО «Каменскволокно») [36,106]

Наименование показателя	Нить Русар ¹ линейная плотность, текс								Русар «О» ² , текс		Нить СВМ ¹ линейная плотность, текс			
	6,3	14,3	29,4	58,8	100	110	120	167	29,4	40	14,3	29,4	58,8	100
Отклонение фактической линейной плотности от номинальной, %, не более	±8,0	±5,0	±4,0	±3,0	+5,0 -3,0	±5,0	±5	±5	±5	±5	±7,0	±7,0	±7,0	±5,0
Удельная разрывная нагрузка нити, сН/текс, не менее	210	230	240	230	210	210	210	210	54	54	157	176	181	180
Удлинение нити при разрыве, %, не менее	2,7	2,6	2,6	2,7	2,6	2,6	3,5	2,6	—	—	2,8	2,8	2,8	2,8
Количество кручений на 1 м нити, кр/м	100±10	100±10	100±10	50±10	100±10	50±10	100±10	50±10	120±15	120±15	100±10	100±10	100±10	100±10
Массовая доля «замасливателя», %	1,5–3,0	0,8–2,0	0,8–2,0	1,0–2,0	1,0–2,0	0,8–2,0	0,8–2,0	0,8–2,0	1–2	1–2	1,0–2,0	1,0–2,0	1,0–2,0	1,0–2,0
Модуль упругости, ГПа, не менее	135	135	135	135	135	135	135	135	—	—	103	103	103	103
Число филаментов в нити	40	60	200	300	300 (600)	300 (600)	300 (600)	600	—	—	60	300	300	300
Масса нити на паковке, г, не менее	250	200	200	200	250	250	250	250	—	—	200	250	250	250

¹Нити предназначены для изготовления органопластиков, полимерной тканевой брони, для изделий радиотехнического назначения; Русар 167 текс — 3000 р./кг, 6,3 текс — 7500 р./кг (на сентябрь 2005 г.).

²ТУ 2272-024-51605609—2001, для тканевой брони, боевой одежды пожарных. Для специзделий — Русар «С» (разрывная нагрузка 600–800 г/текс).

Жгут нейтральный Русар-Н, Русар-Н-600, ТУ 2272-052-51605609–2004 номинальной плотности 600 текс изготавливается из нейтральной некрученной комплексной нити номинальной линейной плотности 100 текс путем трощения ее в 6 сложений [106]:

1. Относительное отклонение линейной плотности от номинальной	+3,0 –5,0
2. Разрывная нагрузка жгута, Н (кгс), менее	1200,0 (122,4)
3. Разрушающее напряжение элементарной нити при растяжении в микропластике, МПа (кгс/мм ²), не менее	4500 (459)
4. Коэффициент вариации по разрушающему напряжению элементарной нити в микропластике, %, не более	6,0
5. Модуль упругости при растяжении комплексной нити, ГПа, не менее	120
6. Провисание комплексных нитей в жгуте, мм, не более	30,0
7. Число кручений комплексных нитей в жгуте, мм, не более	15
8. pH жгута	6,0–7,5

Нитки арамидные швейные термостойкие (ТУ 8147-042-31094986–2004) предназначены для пошива изделий специального назначения [106]:

1. Структура ниток	6,3×2×2	14,3×1×3	29,4×1×2	58,8×1×2
2. Результирующая номинальная линейная плотность ниток, текс	25,5	45,0	60,0	120
3. Относительное отклонение результирующей фактической линейной плотности от результирующей номинальной линейной плотности, %, не более	±10,0	±8,0	±8,0	±8,0
4. Удельная разрывная нагрузка ниток, сН/текс, не менее	150	180	180	160
5. Направление окончательной крутки	Z	Z	Z	Z
6. Число кручений окончательной крутки на 1 м	500±30	450±30	360±30	250±30
7. Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %, не более	12,0	12,0	12,0	12,0
8. Удлинение при разрыве, %, не более	2,6	2,6	2,6	2,6

Нитки обрабатываются составом, включающим кремнийорганические соединения, улучшающим пошивочные свойства.

Из свежесформованных нитей Русар, Русар-О изготавливают штапельные волокна длиной 40–70 мм (линейная плотность филамента 0,147–0,337 текс, σ^* 30 сН/текс, которые используют для производства смесевой пряжи для изготовления специзделий.

Крученая пряжа (75% волокон из АПА + 25% хлопок) предназначена для изготовления одежды пожарников, средств спасения, других технических целей [106]:

1. Линейная плотность, текс	27,1 текс ×2
2. Разрывная нагрузка, Н (гс)	8,9 (90, 7,2)
3. Удельная разрывная нагрузка, сН/текс (гс/текс)	16,4 (16,7)
4. Удлинение при разрыве, %	5,2
5. Крутка, кр/м	519
6. Коэффициент крутки, a_T (a_M)	38,2 (120,7)
7. Укрутка, %	0,8
8. Устойчивость к истиранию в петле, число циклов до истирания	789
9. Изгибустойчивость, число циклов до разрушения	374

Из нитей на основе АПА различного состава изготовлены ткани: Русар арт. 11954 Н (ТУ 8378-008-18059169–02, ООО НПП «Термотекс»),

Русар арт. 86-153-04 (ТУ 8378-026-00321069–04, ЗАО «Королевская шелковая фабрика «Передовая текстильщица»), ткань однонаправленная Армос 58,8 текс (ТУ 8378-008-18059169–02)б, СВМ арт. 56313 (ТУ 17 ВНИИ ПХВ-350–88).

Свойства саржевых тканей и тканей рогожка приведены в табл. 3.30, 3.31.

Таблица 3.30. Физико-механические свойства ткани саржа 2/2 [106]

1. Линейная плотность пряжи, текс (Нм):	
по основе	27 · 2 (36,9/2)
по утку	27 · 2 (36,9/2)
2. Ширина ткани, см	91,4
3. Поверхностная плотность, г/м ³	246
4. Число нитей на 10 см:	
по основе	230
по утку	188
5. Состав сырья, %	
по основе	Русар-О: хлопок (75:25)
по утку	Русар-О: хлопок (75:25)
6. Разрывная нагрузка полоски ткани (50 · 200 мм), Н:	
по основе	1132
по утку	894
7. Относительное удлинение при разрыве, %:	
по основе	18,6
по утку	8,9

Таблица 3.31. Физико-механические свойства ткани рогожка 2/2 [106]

1. Линейная плотность пряжи, текс (Нм):	
по основе	27×2 (36,9/2)
по утку	27×2 (36,9/2)
2. Ширина ткани, см	92,3
3. Поверхностная плотность, г/м ³	238,5
4. Число нитей на 10 см:	
по основе	228
по утку	194
5. Состав сырья, %:	
по основе	Русар-О: хлопок (75:25)
по утку	Русар-О: хлопок (75:25)
6. Разрывная нагрузка полосы ткани (50×200мм), Н:	
по основе	1050
по утку	878
7. Относительное удлинение при разрыве, %:	
по основе	15,4
по утку	7,2

Фирма *Du Pont* выпускает некрученные нити 21,6 и 42,2 текс, рубленые волокна, ровницу 506 и 844 текс, ткань 181 (структура аналогична структуре стеклянной ткани 181, но органоткань на 44% легче; масса стеклянной ткани 181–297 г/м², и в 2 раза прочнее ее, разрывная нагрузка 600 кгс/5 см), 120 (органоткань на 26% легче, масса органоткани ткани 82 г/м² и в 2 раза прочнее — 220 кгс/5 см), равнопрочные ткани сатинового (181) и полотняного (120, 220, 281, 285, 328) переплетений, однонаправленные кордные ленты с редким утком (143, 243).

Большинство тканей изготовлено из толстых нитей (126–157 текс), однако толщина тканей из них сравнительно невелика (250–330 мкм). Из самых тонких нитей (21,6 текс) производится равнопрочная ткань типа 120 полотняного переплетения массой 60 г/м² толщиной 114 мкм [17].

Помимо большой экономической эффективности, применение тканей из толстых нитей позволяет повысить σ^- органотекстолитов. Увеличение линейной плотности нити *Kevlar* 29 в полотняных тканях 120 и 220 в 2 раза, с 21,6 до 42,2 текс, повышает σ^- на 32% со 140 до 210–220 МПа. Для предотвращения коррозии ткацкого оборудования необходимо использовать нити из волокон, рН которых находится на уровне 6,5–7 (тщательная нейтрализация карбонатом натрия и промывка водой после формирования нитей из растворов в концентрированной H₂SO₄).

Волокно *Kevlar* 29 (*Nomex*) выпускается в виде технических нитей с различной линейной плотностью и структурой, с круткой и без крутки, с ворсом.

Пряжу из волокон *Kevlar* 29 типа 964 (правая крутка 80 см⁻¹) изготавливают из нитей с числом филаментов 134, 267, 666, 1000 (соответственно линейная плотность 22,2; 44,4; 111,0; 166,6 текс).

Пряжу из волокон *Kevlar* 29 типа 960 (для канатов и корда, табл. 3.32) изготавливают из нитей с числом филаментов 660, 1000 (со шлихтовкой), 10 000 (соответственно линейная плотность 111,0, правая крутка 80 см⁻¹; 166,7, правая крутка 80 см⁻¹; 1666,7 текс.

Волокно *Kevlar* 49 выпускается в виде пряжи (линейная плотность 21,6, 42,2, 157,7 текс, соответственно число филаментов 134, 267, 1000), ровинга (жгуты) 506,6 (авиационно-космическое назначение) текс; 788,8 текс (общее назначение) и тканей (табл. 3.33)

Таблица 3.32. Сравнительные свойства корда из различных волокон

Свойства	Тип волокон в корде			
	<i>Kevlar</i>	Сталь	Стекло	Вискоза
σ^+ , сН/текс	185	32	84	55
E^+ , сН/текс	4200	2000	2300	1100
ϵ^+ , %	4,0	2,0	4,0	11,0
Прочность в петле, %	100	14	31	34
Удлинение в петле, %	2,0	0,9	0,9	7,0
Усадка при 160 °С, %	0,2	0	0	0
Ползучесть (30 мин и 30 с), %	0,03	0,03	0,03	1,4
Усталостная прочность, количество циклов	60 000	55	3	22 000
Плотность, г/см ³	1,44	7,85	2,56	1,52

Таблица 3.33. Характеристики тканей из пряжи *Kevlar* 49 [17]

Тип	Число нитей по основе и утку на 1 см, (текс) ¹⁾	Переплетение	Масса, г/м ²	Толщина, мкм	Прочность основы/утка, Н/см
120	34 (21,6)×34 (21,6)	Полотно	61	114	438/438
143 ²⁾	100 (42,2)×20 (21,6)	Саржа 3/1	190	254	2277/219
181 ¹⁾	50 (42,2)×50 (42,2)	Сатин	170	228	1226/1226
243	38 (126,6)×18 (42,2)	Саржа 3/1	227	330	2627/525
281	17 (126,6)×17 (126,6)	Полотно	170	254	1138/1138
285	17 (157,7)×17 (157,7)	Саржа 3/1	170	254	1138/1138
328 ³⁾	17 (157,7)×17 (157,7)	Полотно	231	330	1226/1226

¹ Плотность ткани по основе и утку составляет 22 и 21 нити на 1 см, толщина нити 0,226 мм; восьмиремизное атласное переплетение; восьмиремизный плотный сатин.

² Плотность 19 и 12 нитей, толщина 0,229 мм, 4-ремизное атласное переплетение (данные для стеклотканей, для сравнения); саржевое ломаное переплетение 3/1.

³ А также 335, 1033, 1033 × (8×8 плетеная, 507,7 г/м², толщина 0,6 мм), 1050, 1050×(4×4 плетеная, 355 г/м², толщина 0,508 мм).

⁴ В нити с линейной плотностью 21,6 текс содержится 134 элементарных волокна диаметром 11,9 мкм; в нити со значением 42,2 текс — 267 элементарных волокон, в нити 157,7 текс — 1000.

При одинаковой толщине наиболее высокая трещиностойкость органопластиков, тканой брони достигается при использовании тканей с высокой степенью извитости нитей (в броне меньше слоев более толстых тканей с высокой извитостью нитей, разрушение локальное, аналогично разрушению вязких металлов).

Нетканые материалы различной толщины (0,05–3,0 мм) и плотности (24–470 г/м²) из штапельных волокон легче аналогичных стеклянных на 20–30% (эффективная химически стойкая облицовка трубопроводов для защиты их от коррозии). Разработаны и анизотропные однонаправленные нетканые и тканые материалы с сочетанием арамидных, стеклянных и углеродных волокон (фирма *Dietrich Sales and Service*, США).

Разработан большой ассортимент рубленых волокон *Kevlar* (резка пропитанных нитей предпочтительна) и нетканых материалов (холсты, маты, войлок, табл. 3.34).

Таблица 3.34. Нетканые материалы из арамидных волокон [13]

Тип материала	Масса 1 м ² , г	Толщина, мм	σ^+ полоски 25×75 мм, кН/м	
			Основа	Уток
1200	23,7	<0,05	0,3	0,2
1210	33,8	0,08±0,03	0,4	0,3
1215	50,8	0,38±0,13	2,0	1,6
1230	101,5	<2,54	<3,6	<3,6
1270	236,9	1,52±0,25	>14,3	>14,3
1290	473,9	3,05±0,305	>17,9	>17,9

3.1.1.5. Применение волокон из полиарамидов

Основные направления использования волокон из АПА: шинный корд — 27%, тормозные колодки (*Kevlar* заменяет канцерогенный асбест) — 24%; транспортные ленты, ремни — 8%, органопластики — 10 и 30% другое. Для производства шинного корда и резино-технических изделий волокна *Nomex*, Фенилон выпускают в виде нитей с числом филаментов от 78 до 280.

Важной областью применения волокон является резинотехническая промышленность (армирование шин), изготовление тросов, канатов, конвейерных лент и т. п. Применение полиарамидных волокон в качестве шинного корда дает ряд преимуществ: меньший вес, хорошая устойчивость при высоких скоростях качения, меньшее выделение тепла при пробеге, большая долговечность и т. д. Прочность корда из *Kevlar* в 2 раза выше стеклянного и в 5 раз — стального.

Для производства шин и других подобных изделий большое значение имеет еще одно важное преимущество арамидных волокон — сохранение свойств при повышенных температурах.

Волокна *Kevlar 29* и *Kevlar 49* как в чистом виде, так и пропитанные каучуком заменили стальные канаты при глубоководных исследованиях, в горном деле, при бурении и в оснастке судов. Волокна применяются в покрышках грузовых автомобилей, в конвейерных лентах, кабелях и тросах, а также в тканях различного назначения.

Канаты из арамидных волокон могут нести значительно большую нагрузку, чем стальные тросы той же длины (см. рис. 3.8) и используются в космосе, океанографии, нефтедобывающем оборудовании, для крепления бакенов, воздушных и морских антенн, в производстве веревочных лестниц, для закрепления вертолетов, в подвесных канатных дорогах, аэростатах, рыболовных снастях.

Высокая прочность и малый вес обеспечивают арамидным волокнам широкое применение в качестве тросов, канатов и электрических кабелей. Вследствие более высоких удельных механических характеристик они зачастую вытесняют стальные тросы. Особенно высокие преимущества таких канатов при большой длине тросов, когда их большая собственная масса лимитирует возможности использования. В качестве примера можно указать применение таких канатов для глубоководных работ – подъема глубоководных аппаратов или затонувших судов со сверхбольших глубин.

Немаловажно использование канатов и плетеных лент в грузонесущих плетеных и тканых структурах, спасательных средствах для морских судов и авиационной техники, страховочных устройствах для верхолазов, альпинистов и во многих других случаях.

Ткани из волокон *Kevlar* 29, пропитанные каучуком, фторопластами используются в качестве герметизирующих материалов в надувных строительных конструкциях. Они легче на 20% нейлоновых и стеклотканевых (100 м² весят 50 кг, стеклотканевые — более 160 кг) и используются для изготовления воздушных шаров, аэростатов, прозрачных крыш аквапарков, в производстве судов на воздушной подушке, специальных конвейерных лент, опалубок сложной формы для заливки бетона, надувных лодок, емкостей для хранения жидкостей.

Для огнестойкого внешнего слоя самолетных кресел используют ткань из стекловолокон, оплетенных нитями из волокон *Kevlar* и *Nomex*. После 980 °С в течение 2 мин горения потери массы составляют 3,65% (предел по требованиям FAA в этих условиях — 10%). Применение материалов с высокой огнестойкостью увеличивает время, необходимое для эвакуации из горящего самолета, на 40 с.

Ткань для рабочей одежды электромонтеров, сварщиков, рабочих химической промышленности, пилотов гоночных автомобилей «Формулы-1» на основе огнестойкого волокна *Nomex* III, содержащего 5% волокон *Kevlar*, устраняет повышенную усадку при высоких температурах и одежда не разрушается при контакте с огнем. При длительном воздействии высоких температур ткань уплотняется за счет сокращения размера пор на 60%. Происходит частичная карбонизация поверхности ткани, создается защитный слой, гарантирующий теплоизоляцию благодаря низкой теплопроводности волокон и ткани.

С 1995 г. введен новый Европейский стандарт EN 469 на средства индивидуальной защиты пожарных (водонепроницаемость, защита от статического электричества, тепловая защита) с использованием арамидных волокон. Ткани из волокон *Nomex* и *Kevlar* удовлетворяют жестким требованиям EN 469. Боевую одежду по EN 469 (форма, нижнее белье, капюшоны, перчатки, стойкость к истиранию по стандарту EN 530 35 000–45 000 циклов) изготавливают из тканей на основе волокон *Nomex* III (5% *Kevlar*, 265 г/м²), *Nomex Delta T* (77% *Nomex*, 23% *Kevlar*, 195 г/м², в том числе с 2% P-140) *Nomex Delta A* (5% *Kevlar*, 2% антистатических волокон P-140, 195 г/м²), *Nomex Delta C* (93% тонких волокон *Nomex*, 5% *Kevlar*, 2% P-140), *Nomex Delta FF* (100% тонких волокон *Nomex*), *Nomex*+огнестойкая вискоза (1:1, для формы), *Nomex Delta B* (легкие тепловые барьеры), швейные нитки — 100% *Nomex*.

Рабочая одежда из волокон *Notex* III более экономична, чем хлопчатобумажная и длительное время сохраняет внешний вид. Благодаря высокой устойчивости к абразивному воздействию защитная одежда из *Nomex* и *Kevlar* уменьшает число несчастных случаев при работе с цепной пилой. Четыре слоя ткани обеспечивают ботинкам лесорубов легкую, мягкую, надежную защиту от ножей цепной пилы. Защитные перчатки значительно сокращают число травм рук, порезов [116].

На основе текстильных материалов из параарамидных волокон созданы различные виды бронезащиты. Особенно надежную защиту обеспечивают бронезилеты с использованием комбинированных структур на основе керамических или металлических пластин в сочетании с органо(кевлар)пластиками («жесткие» бронезилеты). Созданы защитные каски различного назначения.

Волокно *Kevlar HT* применяется для изготовления пуленепробиваемых жилетов и шлемов, *Kevlar HM* — для авиакосмоса, как и *Kevlar 149* (σ^+ на 40% выше σ^+ *Kevlar 49*, влагопоглощение соответственно 2 и 4,3%).

Kevlar Hp (σ^+ 2,96 ГПа, ϵ^+ 3,1%, E^+ 92 ГПа, ВП 4,2%, ρ 1,44 г/см³) специально создано для высококачественных спорттоваров (лодки, клюшки, доски для виндсерфинга и др.) и изготовления изделий, эксплуатируемых в морской воде (сочетает свойства волокон *Kevlar 29*, 49, но имеет более гладкую поверхность, не имеет собственную крутку, что важно при его пропитке термопластами и каучуками).

Обмоточные провода с изоляцией из волокон Фенилон (толщина нити 29 и 14,6 текс, плотность 1,37–1,38 г/см³, σ^+ 450 мм/текс, ϵ^+ 15–20%, усадка после выдержки в течение 4 ч при 250 °С — 1,5%, при 300 °С — 5–6%, усадка нити в кипящей воде в течение 10 мин — 1,5%, содержание замасливателя — не более 5%, для снижения электризуемости) длительно эксплуатируются при 220 °С, из волокон Сульфат Т (толщина нити 28,4 текс, плотность 1,45–1,16 г/см³, σ^+ 350–400 мН/текс, ϵ^+ 16–18%, влагопоглощение при 65% влажности — 5,42%) — при 200–220 °С.

При изготовлении оплеток проводов и электромеханических кабелей используют как пропитанные, так и непропитанные связующими материалы из арамидных волокон.

Волокна *Kevlar Hp* (68) и *Kevlar 49 T-989* используются для упрочнения оболочек волоконно-оптических кабелей. Полностью полимерные световоды с оболочками, усиленными волокнами из полиарамидов, на 50% легче модулей оптических кабелей типичной конструкции (рис. 3.20).

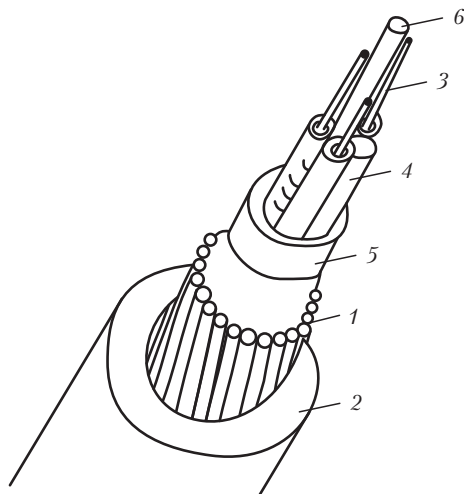


Рис. 3.20. Оптоволоконный кабель, использующий полимеры различного назначения:

1 — упрочняющая обложка из *Kevlar Hp*(68) T968B, *Kevlar 49 T-989*; 2 — защитная оболочка из полибутилентерефталата *Celanex 2001* (фирма *Ticona*, ФРГ); 3 — оптические волокна из оптически прозрачных полимеров (ЖКПЭ, ПММА, ПС, полифторакрилаты); 4 — защитные обложки из эпоксикрилатов, уретанакрилатов; 5 — оболочка из полиэтилена; 6 — центральный силовой элемент из *Kevlar*.

Нити *Kevlar* способны выдерживать большие линейные нагрузки при малом относительном удлинении (показатель *LASE* — относительное удлинение при заданной нагрузке в Н) и обеспечивают высокие передачи сигнала в оптоволоконных кабелях. Волокна *Kevlar* используют в качестве центрального силового элемента и (или) для периферийного упрочнения кабельной конструкции, устойчивой к разряду молнии и не подверженной помехам.

Нити *Kevlar* — эффективные упрочнители волокнистых, телекоммуникационных, электромеханических кабелей с деформацией не более 0,5%. Они защищают кабели от механических напряжений в процессе производства, укладки и эксплуатации. Оптико-волоконные кабели с оптическими волокнами выдерживают относительное растяжение не более нескольких десятых долей процента, после чего их характеристики ухудшаются (необходимы высокие показатели *LASE* при относительном удлинении от 0,1 до 1,0%). Для упрочнения оптико-волоконных телекоммуникационных кабелей чаще всего используют некрученные нити (длина до 27 500 м) и ровницу (длина 3000–9500 м) из *Kevlar* 49, T-989, нити T-989, *Kevlar* 29 (220–16 700 дтекс, см. табл. 3.22, диаметр 0,17–1,40 мм, σ^+ до 3 ГПа). *LASE* для *Kevlar* 49 T-989 (некрученная нить 1580 дтекс) при относительном удлинении 0,1% составляет 7,3 Н, при 1% — 124 Н, для ровницы 15 800 дтекс соответственно 49 и 965Н [117].

Арамидные волокна перспективны в качестве компонентов материалов триботехнического назначения, особенно для замены асбеста во фрикционных материалах (тормозные колодки большегрузных автомобилей) [13, 36]. Пыль голубого асбеста (кроцидолита) провоцирует три вида заболеваний: злокачественную мезотелиому, рак легких и асбездоз. По данным агентства по охране окружающей среды в США от раковых заболеваний, причиной которых являются асбестосодержащие изделия, ежегодно умирает от 3 до 12 тыс. человек. Создание безасбестовых технических и строительных изделий, которые по свойствам не уступали бы асбестовым, является актуальной проблемой, прежде всего — экологической. За рубежом приняты различные виды запрета на использование асбеста. В США практически полностью запрещены любые изделия, содержащие асбест (от теплоизоляции трубопроводов до тормозных систем). Асбест запрещено применять и в России (постановление № 83/478 от 19.09.1983 г.), но использование асбеста, несмотря на его канцерогенность, что признано Минздравом РФ, продолжается в строительстве, в транспортных триботехнических изделиях, в теплозащите. Стекланые, минеральные и керамические волокна в узлах трения также генерируют частицы диаметром менее 3 мкм и потенциально опасны. Пока еще не найден эффективный заменитель асбеста для фрикционных изделий. Особенно большие трудности возникают при подборе заменителей для тормозных накладок грузовых автомобилей. Фрикционные накладки с применением арамидных волокон для грузовых автомобилей, поездов, автобусов, в сочетании с базальтовыми волокнами и без них и фенолкаучуковыми связующими в США и Канаде применяют с 1982 г. В тормозах для грузовых автомобилей срок службы накладок увеличился в 5 раз по сравнению с асбестовыми, срок службы барабана повысился вдвое. Переоборудование автобусов в ФРГ снизило износ (1 мм после 20 000 км дорожных испытаний) тормозного барабана.

Волокна Фенилон, *Nomex* используют для получения полимерной бумаги и полимерных сотопластов, волокна СВМ, Русар, *Kevlar* 49, 149 — для получения органопластиков (Органиты, Кевларопластики), гибридных стеклокевларопластиков (прочность стекланных волокон и волокон *Kevlar Hp* близки, что обеспечивает перераспределение напряжений в поливолоконных ПКМ).

Волокна Фенилон нашли применение при разработке термопластичных ПКМ методами волоконной технологии [18, 19].

3.1.2. Волокна на основе жесткоцепных полимеров

Жесткоцепные полимеры — полиарилены (кроме ароматических полиамидов, полисульфоны, полиарилсульфоны, полифениленсульфиды, полиэфиркетоны, ароматические полиэфирсы, в том числе жидкокристаллические, ЖКП) и полигетероарилены (полиимиды, полиамидимиды, полиэфиримиды, полибензимидазолы, полибензтиазолы и др.) имеют высокую тепло-, термо- и огнестойкость [123]. Разработка волокон из таких полимеров и материалов на их основе позволяет существенно расширить температурный интервал работоспособности полимерных материалов различного назначения (конструкционных, функциональных).

Волокна получают традиционными фильерными технологиями, используя растворы или расплавы соответствующих полиариленов и полигетероариленов. В последнем случае волокна формируют, используя форполимеры с последующей циклизацией волокнообразующего полимера из-за невозможности использования растворов или расплавов. Сравнительно просто формировать волокна из термотропных жидкокристаллических полимеров, вязкость расплавов которых при оптимальном содержании мезофазы составляет при 350–400 °С 10^4 – 10^2 Па·с. Свойства волокон из жесткоцепных полимеров приведены в табл. 3.35–3.37.

Волокна из ЖКП *Ekonol* диаметром 17,5 мкн (*Symitomo Chem. Co., Japan Exlan Co.*) получают прядением из расплава ($T_{\text{пл}}$ 420 °С) через фильеры, диаметром 0,1 мм. Волокна *EKF* получены из сополимера *Ekonol E* с изофталевыми звеньями, состав которого близок к составу ЖКП *Xydar*. Волокна из ЖКП *Vectran* диаметром 23,6 мкм (*Kyraray Co., Япония*) получают из расплава ЖКП, структура которого аналогична ЖКП *Vectra A 950* (58 %мол. звеньев гидроокисбензойной кислоты, 42 %мол. звеньев гидрооксинафтойной кислоты, мезофаза). Концентрация звеньев последней определяет вязкость расплава (при содержании 40 %мол. мезофазы вязкость расплава 10^3 Па·с при 275 °С, при содержании 65 %мол. мезофазы в связи с переходом жидкий кристалл – нематик вязкость расплава 0,1–10 Па·с при 310 °С) и упругопрочностные свойства (σ^+ блочных образцов 70 МПа при 20–25 %мол. мезофазы, 380 МПа при 60–70 %мол. мезофазы [43]. Свойства волокон *Vectran* в сравнении со свойствами волокон *Kevlar 49* приведены в табл. 3.35.

Промышленные волокна на основе сополимера ПЭТФ с 60 %мол. звеньев *n*-оксисбензоата производит фирма *Celanese*. Ориентацию нематической фазы сополимера проводят, регулируя скорость сдвига и степень вытяжки при формировании и термообработке волокон. Свойства волокон на основе ЖК-сополимеров ПЭФ-5, ПЭФ-3 (аналоги сополимеров фирмы *Celanese*) приведены в табл. 3.35. Упругопрочностные свойства волокон, получаемых из смесей *Vectra A 950* и *B 950* с полистиролом и полифениленоксидом, модифицированным полистиролом (сплав *Noryl*), также определяется концентрацией гидрооксинафтойных звеньев [45].

Волокна *Kermel* (*Phone-Poulene Textiles*, Франция) использованы для изготовления тканей для защитной одежды (волокна *Kermel* и *IF80*, вискоза, 1:1; тип 4470, 250 г/м²; тип *SC 205/019*, 250 г/м²; ткани из *Kermel ST250*, *ST190*) [46].

Использование в качестве оболочек высотных шаров пленок из полиэтилена, упроч-

ненных волокнами из ЖКП, повышает срок эксплуатации шаров от 1–2 сут до нескольких месяцев. Ткани из волокон *Vectran* используют в конструкции многослойных космических скафандров, спецодежды, волокна *Vectran* — для оснастки (канатов) гоночных яхт, изготовления спортивных изделий, оболочек оптических волокон (вместо волокон *Kevlar*). Из волокон *Vectran*, сохраняющих свойства при криогенных температурах и после поглощенной дозы ионизирующих излучений в 5000 Мрад, изготовлена ткань, использованная в конструкции амортизирующих надувных шаров для мягкой посадки космических зондов *Pathfinder* и *Spirit* на поверхность планеты Марс.

Таблица 3.35. Сравнительные свойства волокон *Vectran* и *Kevlar 49* [44]

Свойства	<i>Vectran</i> , нить 1500 денье, 300 филаментов	<i>Kevlar 49</i> , нить 1500 денье, 1000 филаментов
ρ , г/см ³	1,4	1,44
Температура начала деструкции на воздухе, °C	Более 400	Более 400
КИ	37	42
Водопоглощение, %масс.:		
20 °C, 65% H ₂ O	0	4,3–4,9
20 °C, 80% H ₂ O	0,1	6,4–7,4
20 °C, 95% H ₂ O	0,2	7,3–10,5
σ^+ , г/денье/ГПа	23,2/2,9	21,2/2,75
E^+ , г/денье/ГПа	560/70,6	538/69,7
ϵ^+ , %	3,7	3,9
σ^+ в мокром состоянии, г/денье	23,1	19,3
σ^+ сухой/ σ^+ мокрый, %	100	91
ϵ^+ , %	3,8	3,6
σ^+ в узле, г/денье	7,9	6,4
Усадка, %, после:		
5 мин при 200 °C	0,1	0,2
15 мин при 250 °C	0,1	0,3
Сохранение σ^+ , %, после выдержки при:		
200 °C 50 ч	97	82
200 °C 100 ч	89	77
120 °C 50 ч (пар)	85	77
120 °C 100 ч (пар)	79	43
Стойкость к трению при кручении, циклы	23 680*	945

*Сохраняет 97% σ^+ после 10 000 изгибов на 130 град.

Таблица 3.36. Свойства волокон на основе жесткоцепных полимеров [32, 47]

Тип волокна	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	$T_{\text{раб.}}$, °C	КИ, %
1. <i>Ekonol</i>	1,4	3,5–4,2	132–142	2,4–3,1	До 350	До 65
2. <i>Vectran</i>	1,4	2,9	76	3,7	240	37
3. ПЭФ-3;5	1,4	1,7–2,4	56–85	–	150	37–42
4. Полиэфиримид	–	0,27–0,3	35–45	60–70	170	47
5. Полифенилен-сульфид <i>Fortron</i>	–	0,55–0,70	50–100	24–27	190	35
6. ПЭЭК	–	0,90–1,5	50–160	15–85	240	35
7. <i>PBZ</i>	–	3,0–4,5	335–400	2–3	400	>40
8. <i>PBI</i>	1,5	0,66	16,75	–	300	40
9. Оксалон	1,43	0,72–1,0	30–54	–	До 400	>40
10. Аримид Т	1,41–1,43	0,45–0,60	10–15	–	300–350	>40
11. ПФБТ	1,45	3,0–5,6	200–310	2–3	500	>40
12. ПФБТ	1,8	2,7–3,2	300–330	0,9	500	>30
13. <i>Kermel</i>	1,3–1,39	245–580 мН/текс	4,9–9,4 Н/текс	18–20	220–250	32
14. <i>BVB</i>	1,5	0,46	24–25	–	до 600	>50

Примечание. 1, 2, 3 – термотропные ЖКП (существенное преимущество по сравнению с лиотропными 7, 8, 11, 12, 14 и ароматическими полиамидными *Kevlar*, СВМ, получаемым из растворов в концентрированных кислотах) из низковязких расплавов с реализацией ярко выраженной одноосной анизотропией мезофазы; σ^+ до 5 ГПа, E^+ до 300 ГПа;

Составы ЖЦП:

1 – ЖК полиэфир со звеньями $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})_x(\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{CO})_y$, *Sumitomo*, Япония;

2 – ЖК полиэфир, *Celanese*, США, *Polyplastics*, Япония;

3 – ЖК сополиэфиры на основе ПЭТФ, Россия;

4 – из полиэфиримида *Utem 1000*;

7, 8 – лиотропные полибензимидазол и полибензоксазол со звеньями $\text{SOC}_6\text{H}_4\text{CO}$, сохраняют 73% σ^+ и 82% E^+ после 200 ч при 200 °C; *Dow Chemical*, Англия;

9 – полиоксадиазол;

11, 12 – поли-п-фениленбензобистиазолы различного строения;

13 – полиамидоимид, *Phone-Poulene*, Франция;

14 – лестничный бис-бензимидазофенантролин.

Таблица 3.37. Сравнительные свойства волокон из ЖЦП [43, 45]

Типы волокон, свойства	Волокна из термотропных полиэфиров			Волокна из лиотропных полиамидов	
	<i>Vectran</i>	ПЭФ-5	ПЭФ-3	<i>Kevlar 29</i>	<i>Kevlar 49</i>
Филаменты:					
σ^+ , МПа	3680	2800–3250	3400–4100	3240	3260
E^+ , ГПа	85	85–100	110–125	–	–
ϵ^+ , %	3,9	4–7	3–5	3,6	3,0

Окончание табл. 3.37

Типы волокон, свойства	Волокна из термотропных полиэфиров			Волокна из лиотропных полиамидов	
	<i>Vectran</i>	ПЭФ-5	ПЭФ-3	<i>Kevlar 29</i>	<i>Kevlar 49</i>
Комплексные нити, текс/филамент, σ^+ , МПа:	170/130	14/8	—	170/1000	161/1000
Сухие	3300	1700–2400	—	2720	2740
Мокрые	3300	—	—	2400	2520
E^+ , ГПа	76	—	—	72,3	112
ϵ^+ , %	3,8	55–85	—	3,9	2,7
ρ , г/см ³	1,41	4–6	—	1,44	1,45
ВП, %, 24 ч	0	—	—	4,9	3,0
КИ, %	37	—	—	29	29

Фирма *Celanese AG* (сумма продаж в 2003 г. 4,1 млрд евро, 9500 сотрудников) возникла в результате реструктуризации фирмы *Hoechst AG* и включает подразделения *Hoechst Marion Roussel*, *Hoechst Roussel Vet*, *AgrEvo*, *Dade Behring Centeon* с участием *Rhone-Poulenc-Aventis*, обеспечивающие продукцией здравоохранение, сельское хозяйство, некоторые другие отрасли, и фирмы *Celanese Chemicals* (66% продукции), *Celanese Acetate* (14%), *Ticona* (16%, поставщик конструкционных пластиков, сумма продаж в 2003 г. 6,75 млрд евро, 2000 сотрудников), представляющих индустриальный химический бизнес в корпорации *Celanese*. Производство и исследовательские центры корпорации расположены в Европе (*Telford*, Великобритания, *Oberhausen*, *Kelsterbach*, Германия), США (*Auburn Hills*, *Summit*, *Shelby*, *Wilmington* — производство полифениленсульфидов *Fortron*, доля фирмы *Ticona* — 50%), Юго-Восточной Азии (*FujiCiti*, Япония; *Kaoshing*, Тайвань; *Kuantan*, Малайзия; в рамках производств *Polyplastis* с участием фирм *Ticona* и *Daicel*, 45%/55%) [107].

Основными продуктами фирмы *Ticona* являются конструкционные пластики с теплостойкостью 100–150 °С (циклоолефиновый сополимер СОС *Topas*, полиэтилен- и бутилен терефталаты *Celanex*, *Vandar*, *Impet*, *Riteflex*; композиции *LFT* с дискретными длинными волокнами *Celstran*, *Compel*; полиацетали РОМ *Hostaform*, *Celcon*), суперконструкционные пластики с теплостойкостью выше 150 °С (жидкокристаллические полимеры *Vectra*, *Vectran*, полифениленсульфиды *Fortron*); сверхвысокомолекулярный полиэтилен *GUR PE UHMW*. На основе многих термопластов, производимых на предприятиях фирмы *Ticona*, разработаны различные волоконные продукты; моноволокна (*monofilaments*), нити (*multifilaments*), штапель (*staple fibers*), нетканые материалы (*spunbond Nonwovens*), в том числе на основе волокон, получаемых методом раздува (*Meltblown Nonwovens*) (см. табл. 3.38).

Элементарные волокна из *Fortron 0320C0* получают, экструдирова (после прокачки расплава полипропилена) расплав (температура 270 °С, на выходе из сопла — 320 °С) в водяную ванну ($T \sim 80$ °С) со скоростью протяжки 18 об/мин, затем в водяную (водно-паровую) ванну при $T > 95$ °С со скоростью протяжки 73 об/мин и термообработывают при 140 °С, затем при 190 °С (до 210 °С) со скоростью протяжки 87–95 об/мин (800–1000 м/мин).

Сравнительные свойства волокон из различных термопластов приведены в табл. 3.39.

Волокна из ПФС *Fortron* после 80 дней при 180 °С сохраняют 85% начальной прочности, при 200 °С — 60%, при 200 °С в течение 15 дней — 20%; после 140 дней в среде водяного пара при 160 °С — 94% (АПА Фенилон, *Nomex* — 45%); после 80 дней в 10%-ной HCl при 60 °С —

96% (АПА Фенилон — 55%); после 90 дней в 48%-ной H_2SO_4 при 60 °С — 95% (АПА Фенилон — 62%).

Таблица 3.38. Волокна, нити, нетканые материалы на основе термопластов фирмы Ticona [107]

Типы термопластов	Марки волоконных материалов		
	Элементарные волокна, нити	Штапельные волокна ¹	Нетканые материалы ²
<i>Fortron</i> ³ (полифениленсульфид)	0320C0 0320B0 0214C1 0317C1	0320C0 0317C1	0203HS 0320C0
<i>Celanex</i> (полибутилентерефталат)	2000 2002 2003	2000	2000, 2000K 2025, 2006 2008, YKX1096
<i>Riteflex</i> (полиэтилентерефталат)	RKX125 RKX127 RKX129	—	—
<i>Hostaform</i> (полиацеталь)	FG2U02 FG1U03	FG2U02 FG1U03	FG24U01 FG45U01
<i>Topas</i> (циклоолефиновый сополимер)	—	—	8007 5013

¹ Используется метод раздува (*Meltblown Nonwoven*).

² Нетканые материалы *Spunbond Nonwovens* из штапельных волокон (*Staple Fibers*).

³ Плотность 1,35 г/см³, высокая химическая устойчивость к щелочам, кислотам, полярным и неполярным растворителям, $T_{пл}$ 285 °С, T_g 90 °С, теплостойкость *HDT/A* до 200 °С, огнестойкость, водостойкость (водопоглощение 0,02%), предварительная сушка 110 °С 1–2 ч, температура переработки около 310 °С. Удовлетворяет санитарным нормам *FDA* (*FCN40*, питьевая вода) и *EU*, *Bgvv* (продукты питания), пригоден при стерилизации при 120–145 °С, γ -лучами (25–50 кГр), окисью этилена.

Монофиламенты из *Fortron* 032C0/B0 используют для изготовления сушильных лент при производстве бумаги, нити из *Fortron* 0320C0 — для армирования резин (хорошее сцепление, низкая усадка), штапельные волокна из *Fortron* 0317C1 — для мешков воздушных фильтров при фильтрации горячих (до 190 °С) газовых потоков, нетканые войлоки из *Fortron* 0203HS, 0320C0 — для жидкостных фильтров агрессивных сред в автомобильной и химической промышленности. Эластичные шланги, армированные волокнами из *Fortron* 0320C0, используют в топливных системах, системе охлаждения, системе усилителя руля в автомобилестроении (снижение вибрации и шума), в гидравлических и пневматических системах. Для различных отраслей техники разрабатываются двухкомпонентные и окисленные волокна, волокна с улучшенными трибологическими свойствами.

Нити ленты из полифениленсульфидных волокон используют в производстве намоткой внутренних и внешних антикоррозионных слоев транспортировочных и буровых труб

Таблица 3.39. Сравнительные свойства волокон из различных термопластов [107]

Показатели свойств	Типы волокнообразующих термопластов							
	Полифениленсульфид <i>Fortron</i>	Ароматический полиамид (АПА) типа Фенилон, <i>Nomex</i>	АПА типа <i>Kevlar</i> , Русар	Полиимид типа ПИМ-1	ПТФЭ	ПЭТ	ПБТ	ПА-66
Плотность, ρ , г/см ³	1,35	1,38	1,44	1,41	2,18	1,36–1,41	1,29–1,39	1,14
σ^+ , сН/текс	40–50	44–53	190–220	40	14–30	30–95	22–35	50–90
σ^+ в петле, % от σ^+	40–60	65	50–60	60–70	60–70	75–90	–	90
ϵ^+ , %	20–30	15–30	2–5	30–40	260	8–55	20–30	30–50
<i>HDT/A</i> , °C	190	210–230	200–250	260	260	120	140	150
$T_{пл}$, °C	280–290	–	–	–	–	250–260	220	255–260
Огнестойкость, КИ, LOI, %	40	27–28	29–31	38	>40	22	21	20
Водопоглощение, %масс. (20 °C, 65% H ₂ O)	0,02	4,5–5,0	1,5–3,5	3,0	0	0,2–0,4	0,2–0,4	4,0–4,5

из эпоксидных стеклопластиков (нефте- и газопроводы, водо-газоразделительные линии, водовпрыскивающие линии).

Благодаря хорошим барьерным свойствам (проницаемость по метанолсодержащему топливу *Fortron SKX276* в 150 раз ниже проницаемости ПА-12; практически топливонепроницаем при 60 °С и давлении 4 бар, проницаемость по CO_2 в 8,5 раз ниже, чем проницаемость ПА-11; проницаемость по кислороду на уровне проницаемости фторполимеров; проницаемость по водяному пару — на уровне ПЭНД) волокна и ленты из *Fortron* используют для изготовления эластичных труб, шлангов.

Высокомодульные волокна из жесткоцепных полимеров — эффективные наполнители органопластиков. Волокна на основе жесткоцепных полимеров с низкой вязкостью расплава (ЖКП, полифениленсульфид) и высокими упругопрочностными свойствами (эффективно обеспечивающие перераспределение напряжений в пластиках с углеродными, SiC-волокнами) используются в качестве матричных волокон в термопластичных ПКМ (волоконная технология, см. раздел 3.2) [124].

3.1.3. Волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

Полиэтилены (ПЭ) являются бесспорными лидерами на мировом рынке полимеров (35% мирового производства, производственные мощности около 60 млн т, ежегодный прирост 2 млн т). Ассортимент ПЭ постоянно расширяется. Наряду с ростом производства линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) разработана технология и организовано производство супероктенowego и супергексенового ЛПЭНП, ЛПЭНМ с контролируемой молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, ЛПЭНП бимодального типа, сополимерного типа с использованием катализаторов, сочетающих свойства *n*-метилпентена-1 (растворная технология с использованием катализаторов, сочетающих свойства традиционных катализаторов Циглера–Натта и металлоценовых), ПЭВП бимодального типа, металлоценовых полиэтиленов (МЦПЭ), мономодального и бимодального высокомолекулярных полиэтиленов (ВМПЭВП), сверхвысокомолекулярных (молекулярная масса более 1 500 000 г/моль) полиэтиленов (СВМПЭ, *PE-UHMW*) [50].

Большинство типов ПЭ используются в упаковочной отрасли (40% полимерных упаковок в пищевой промышленности), в том числе для получения амортизирующего упаковочного пенополиэтилена. Октенowe, гексеновые, металлоценовые ПЭ используют для получения тонких эластичных высокопрочных пленок. ПЭВП используется в производстве труб большого диаметра, для получения волокон и различных текстильных изделий из них (табл. 3.40).

Таблица 3.40. Свойства волокон из ПЭ с молекулярной массой до 30 000 г/моль [48]

Свойства	ПЭНП (м.м. 20 000)	ПЭНП (м.м. 25 000)	ПЭВП**
ρ , г/см ³	0,92	0,92	0,945
$T_{пл}$, °С	85–95	105–110	125–130
σ^+ , г/день*	1–1,5	2–2,3	5,5–7
ϵ^+ , %	45–50	25–30	10–20
E^+ , МПа	145–175	175–210	490–720

* 1 день — вес 450 м нити 0,05 г.

** Диаметр филамента 0,06–0,1 мм (вытяжка при 100 °С).

Фирма *Borealis* (Дания) использует некоторые типы ПЭ для изготовления моноволокон (филаментов) и тесьмы (VS44080) (табл. 3.41).

Таблица 3.41. Волокнистые ПЭ материалы фирмы *Borealis* [49]

Тип	Индекс расплава (<i>MFR</i>) ¹ , г/10 мин		Условная плотность, кг/м ²
	190 °С; 2,16 кгс	190 °С; 21,6 кгс	
VS 4480	0,47	18	948
VS 4530	0,52	20	953
VS 4531	0,48	14,5	953
VS 5530,5537	0,95	37	953

¹ *Melt Flow Rate* по ISO 1133.

² По ISO 1183D, 1872-2B.

Среди специфических областей — использование ПЭ в качестве экранирующих от ионизирующих (нейтронного) излучений покрытий и конструкций. Атомы водорода в структуре $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ обладают высокими значениями $G_{\text{захвата}}$ и $G_{\text{упругого рассеяния}}$ наведенной радиации после поглощения γ -излучения тяжелыми элементами РЗЭ в составе таких покрытий после взаимодействия с нейтронами.

Практически все существующие аппаратурно-технологические схемы производства ПЭВП пригодны для получения ВМПЭВП и СВМПЭ.

СВМПЭ (молекулярная масса до 10,5 млн г/моль) используется в производстве формованных изделий, пено-СВМПЭ, сверхвысокомодульных волокон (E^+ до 200 ГПа при $\rho = 0,98$ г/см³). На основе волокон из СВМПЭ получают органопластики, поливолоконистые ПКМ, броневые материалы.

Сверхвысокомолекулярным (СВМПЭ, *UHMWPE*, *Ultra High Molecular Weight Polyethylene*) принято считать ПЭ линейной структуры с длинными цепями, не имеющими боковых ответвлений, с молекулярной массой более 1,5 млн г/моль.

СВМПЭ с молекулярной массой 1,5–3,5 млн г/моль обладает свойствами, превосходящими свойства ПЭВП и по ряду показателей свойства ВМПЭВП (табл. 3.42).

Таблица 3.42. Сравнительные свойства ПЭВП и СВМПЭ [50]

Свойства	ПЭВП	СВМПЭ
ρ , г/см ³	0,952–0,965	0,940
HDT/A , °C	60–110	130
$T_{пл}$, °C	130–137	125–135
Твердость	60 (по Шору)	50 (по Роквеллу)
σ^+ , МПа	22–31	39
ϵ^+ , %	10–1200	420–525
E^+ , МПа	1070–1100	910–980
Водопоглощение 0,01 %масс.	0,01	0,01

Наряду с высокой σ^+ , СВМПЭ имеет высокую трещиностойкость под напряжением в коррозионных и влажных средах, ударную прочность, обеспечивает высокую стабильность размеров формованных изделий с низким коэффициентом трения, стойкостью к истиранию и γ -излучению. По ряду параметров изделия из СВМПЭ близки к показателям, характерным для полиамидов и фторопластов, по абразивостойкости они превосходят углеродистую сталь.

СВМПЭ получают суспензионной полимеризацией с помощью модифицированного катализатора Циглера–Натта без носителя по способам фирм *Farbwerke Hoechst Ruhrchemie* (ФРГ), *Mitsui* (Япония), а также хромсодержащих катализаторов на оксидных носителях по способу фирмы *Phillips Co.* (США). Регулирование молекулярной массы полимера осуществляется изменением соотношения компонентов катализатора, их концентрацией в процессе синтеза, введением модификаторов и контролем параметров процесса.

При получении СВМПЭ с молекулярной массой 3,9–10,5 млн г/моль (СВМПЭ *GUR* фирмы *Ticona*) обеспечивают чистоту исходных продуктов и используют каталитическую систему, исключающую разветвление и обрыв цепи.

СВМПЭ и материалы из него производит ряд фирм Японии, США и Европы: *Mitsui Petrochemical Ind.*, Япония (торговая марка *Hizex Million*, *Tekmilon*, первый продукт с 1977 г., в 1987 г. — 20 тыс. т/год, *Lubmer*, для литья под давлением); *Asahi Chemical (Sunfine NEW*, Япония); *Nippon petrochemicals (Nisseki Taftfarex*, Япония); *Cestilene HD 1000, 1000R, Cestidur*, молекулярная масса $6 \cdot 10^{-6}$ г/моль, *Cestilite ASTL*, молекулярная масса $7 \cdot 10^{-6}$ г/моль (Тайвань); *Allied-Signal Fibers Co., Allied-Signal Inc., Chemical Research Center* (Питсбург, США) (торговые марки *Alathon 7050, Spectra 900, 1000*); *Chevron Phillip Chemical International N.V.*, 355, *Brusseelsesteenweg, B-3090, Overaijse*, Бельгия (торговая марка *Marlex*); *DSM Research*, Голландия (торговая марка *Dyneema SK-60*); *Himonte* (совместно с фирмами *Hercules* и *Montedison, USA*, промышленный *Hercules 1900* с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$); *Ticona Engineering Polymers for Technical Solutions* (Франкфурт-на-Майне, Германия), СВМПЭ с молекулярной массой 3,9–10,5 $\cdot 10^6$ г/моль, *Hostalen GUR 412* (молекулярная масса $4 \cdot 10^6$), 413 ($4,5 \cdot 10^6$), 415 ($6 \cdot 10^6$), *GUR 812* и *GX 579* (для литья под давлением), *GHR 8111, 8110, GUR 4113, 2122, 4120, 4170* (специальное применение), объем производства 90 000 т, с 2008 г. дополнитель-

но 20 000 т СВМПЭ *GUR* на площадке химического комплекса *Celanese* в г. Нанкине, Китай [50, 51, 125].

В 2000 г. сдана в эксплуатацию в ОАО «Томский нефтехимический завод» установка синтеза СВМПЭ с молекулярной массой 5 млн г/моль [52].

3.1.3.1. Теоретические предпосылки получения высокомодульных волокон из гибкоцепных полимеров

Последние несколько десятков лет характеризуются интенсивными исследованиями в области получения сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон из гибкоцепных полимеров. Были разработаны принципиально новые технологические приемы получения волокон с модулем упругости, в 10–30 раз превышающим модуль традиционных промышленных волокон. Наиболее высокие результаты получены с помощью следующих способов: 1) ориентационное вытягивание до сверхвысокой степени; 2) твердофазная экструзия под высоким давлением; 3) выращивание фибриллярных кристаллитов на поверхности ротора в гидродинамическом поле; 4) зонный отжиг; 5) диэлектрический нагрев; 6) получение полимера в виде геля с его последующем горячим вытягиванием.

Получены волокна из полипропилена с модулем упругости 36 ГПа и из ПЭ методом горячей вытяжки геля с E^+ до 200–250 ГПа. Методом зонной вытяжки из высушенного геля ПВС (молекулярная масса 115 000, этиленгликоль + вода, 2:1, $T_{\text{сушки}} = 135^\circ\text{C}$) получены волокна с $E^+ = 59$ ГПа. Волокна из ПЭ, полученные 1) выращиванием из разбавленных растворов ($< 0,01\%$) непрерывного массива «шиш-кебабных» кристаллов, в которых большинство молекул расположено в сердцевине «кебаба» в высокоориентированном состоянии, и 2) деформацией в твердом состоянии сферолитной или монокристаллической структуры в условиях, когда молекулы ориентируются и вытягиваются, имеют $E^+ 200$ ГПа и $\sigma^+ 6$ ГПа.

Промышленным методом получения волокон из СВМПЭ с аналогичными значениями E^+ и σ^+ является технология формования и вытяжки гелей, полученных охлаждением 2–4% раствора СВМПЭ. ПЭ-волокна, полученные из расплава, имеют $E^+ 100$ ГПа и $\sigma^+ 1$ ГПа, в то время, как ПЭ-волокна, полученные по гель-технологии, имеют E^+ до 250 ГПа.

Процессы ориентационного вытягивания играют важную роль в производстве химических волокон. В этих процессах происходят сложные структурные перестройки, резко изменяющие свойства волокон. Основные из них: изменение ориентационного и трехмерного упорядочения структуры, повышение степени ориентации кристаллических и аморфных участков структуры, изменение конформационного набора молекулярных цепей, изменение надмолекулярной структуры (в частности, повышение плотности упаковки и увеличение размеров кристаллитов, изменение структуры аморфных участков, изменение степени их дефектности), протекание релаксационных процессов.

В случае незавершенности этих процессов при ориентационном вытягивании волокна дополнительно подвергаются термообработке (терморелаксации), приводящей к получению достаточно равновесной структуры. Процессы ориентирования и релаксации неразрывно связаны и протекают одновременно, однако в зависимости от выбранных условий соотношение их скоростей может быть различным [53].

При рассмотрении процессов ориентирования и релаксации может быть выделено несколько типичных технологических схем, предназначенных для получения волокон на основе различных полимеров. Эти схемы различаются по показателям деформаций, усилий

и температурно-временных условий обработки; они позволяют получать материалы с различным комплексом физико-механических свойств на основе гибко- и жесткоцепных полимеров. Однако во всех случаях в условиях непрерывного получения волокон процессы ориентационного вытягивания могут быть разделены на несколько зон:

Зона I — подготовка волокна (нагревание, пластификация). Длина этой зоны определяется как природой волокнообразующего полимера, так и кинетикой процесса переноса (в частности, теплообмена) между окружающей средой и нитью или жгутом. Эта зона продолжается до момента, когда температура полимера настолько превышает температуру его расстекловывания, что начинается интенсивное деформирование.

Зона II — ориентационное вытягивание. Длина и продолжительность пребывания волокна в этой зоне определяется кинетикой структурных перестроек, которые приводят к резкому увеличению кажущейся продольной вязкости — выше 0,5–2 Па·с. Упорядочение структуры и вследствие этого уменьшение кинетической гибкости макромолекул приводит к прекращению ориентационных процессов.

Зоны III и IV — релаксационные процессы и завершение процессов упорядочения структуры. В зависимости от действующего напряжения и молекулярной структуры полимера в этих зонах возможно различное протекание релаксационных и кристаллизационных процессов.

Для полимеров с большой и средней гибкостью макромолекул термическая обработка проводится следующим образом:

- 1) с усадкой, без внешнего механического напряжения;
- 2) при постоянной длине и падающем по экспоненциальному закону механическом напряжении;
- 3) при постоянном механическом напряжении (изотермическая ползучесть).

Для жесткоцепных полимеров термическая обработка проводится без внешнего механического напряжения (или при очень малой его величине) со значительным самопроизвольным удлинением волокон, сопровождающимся увеличением степени ориентации и общей трехмерной упорядоченности.

Оптимальные условия вытягивания достигаются при температуре выше температуры стеклования T_g , но ниже температуры текучести T_f исходного полимера, то есть когда полимер находится в высокоэластичном состоянии. Тогда высокоэластическая часть деформации, связанная с изменением степени асимметрии макромолекул, имеет наибольшую величину. Пластическая (вязкая) часть деформации, связанная с перемещением макромолекул относительно друг друга и не сопровождающаяся повышением степени асимметрии макромолекул, имеет в высокоэластичном состоянии значительно меньшую величину, чем при температуре выше T_f .

Добиться некоторого ограниченного эффекта ориентации можно и при температурах несколько ниже T_g , используя эффект вынужденной эластичности, то есть повышение молекулярной подвижности с увеличением механического напряжения. Эффективное ориентационное вытягивание в вязкотекучем состоянии невозможно, так как большая степень подвижности макромолекул приводит к появлению быстротекущих дезориентационных процессов и достигаемую ориентацию невозможно закрепить.

Особенности молекулярной структуры волокнообразующихся полимеров и необходимый комплекс свойств волокон предопределяют как выбор условий ориентационного

вытягивания (температуры, среды, продолжительности), так и происходящие при этом структурные изменения. Особенно большую роль в процессах переработки полимеров, формирования надмолекулярной структуры и физических свойств играют их энергетические характеристики — степень межатомных и межмолекулярных взаимодействий и собственная гибкость цепей. Термодинамическое рассмотрение позволило определить возможность самопроизвольного (с совершением внешней работы) и не самопроизвольного (с затратой внешней работы) проведения процессов ориентации и релаксации волокнообразующего полимера в зависимости от гибкости молекулярных цепей. Волокна из гибко- и жесткоцепных полимеров различаются по величине и частично по знаку изменения термодинамических функций в рассматриваемых процессах, что полностью коррелирует с результатами структурных исследований.

Характер протекания процессов ориентирования и терморелаксации определяется обобщенным уравнением первого и второго законов термодинамики применительно к процессу деформирования полимеров:

$$A = P\Delta l = U - T\Delta S + P\Delta V + A' = \Delta H - T\Delta S + A'$$

или

$$A = P\Delta l \sim \Delta H - T(\Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{кр}}),$$

где A — работа, совершаемая внешними силами над образцом; U — внутренняя энергия; H — теплосодержание; S — энтропия; $\Delta S_{\text{конф}}$ и $\Delta S_{\text{кр}}$ — изменение энтропии за счет конформационных изменений макромолекул и трехмерного упорядочения (кристаллизации); T — температура; l — длина образца; P — внешнее давление; V — объем образца; A' — затраты прочих видов работы (изменение поверхности, преодоление внутреннего трения и т. п.).

При ориентационном вытягивании гибкоцепных полимеров $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; $|T\Delta S| > |\Delta H|$; $A > 0$. При термообработке ориентированных гибкоцепных полимеров с усадкой (ориентация уменьшилась) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $|T\Delta S| > |\Delta H|$; $A > 0$. При термообработке частично ориентированных жесткоцепных полимеров с самопроизвольным удлинением (ориентация увеличивается) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $|T\Delta S| > |\Delta H|$; $A > 0$. Неравновесность протекающих при ориентировании процессов, изменение внешних условий во время процесса и структурные перестройки делают возможным пока только качественный подход к термодинамическому анализу проблемы.

От собственной гибкости макромолекул, регулярности их строения и наличия боковых заместителей зависит возможная кратность вытягивания λ и соответственно молекулярная ориентация и надмолекулярная структура волокон (табл. 3.43).

Таблица 3.43. Некоторые особенности структуры ориентированных полимеров с различной жесткостью цепей [53]

Полимер	Пределная кратность вытягивания, λ	Особенности структурообразования при ориентации
Гибкоцепной (полиэтилен, поливиниловый спирт, полиоксиметилен)	10–20	Легко образует складчатую структуру, кристаллизуется, имеет высокую степень ориентации проходных и держащих цепей
Со средней жесткостью цепей (целлюлоза, полиэтилентерефталат)	3–8	Образует складчатую структуру, кристаллизуется, имеет умеренную степень ориентации проходных и держащих цепей
Жесткоцепной (ароматические параполиамиды)	1,7–2,5	Образует почти бесскладчатую аморфно-кристаллическую структуру с разной степенью дефектности, имеет высокую степень ориентации проходных и держащих нагрузку цепей
Со слоистой структурой (углеродные волокна)	1,2–1,7	Образует дефектную бесскладчатую аморфно-кристаллическую структуру

Для многих полимеров в ориентированном состоянии характерна фибриллярная структура с чередованием аморфных и кристаллических участков с периодичностью порядка десятков и сотен ангстрем. Большинство свойств ориентированных полимеров определяется структурой наименее упорядоченных (аморфных) участков. Эти же участки претерпевают наибольшие изменения при ориентационном упрочнении и релаксационно-кристаллизационных обработках.

Протекание ориентационных перестроек по мере увеличения кратности вытягивания начинается с увеличения ориентации кристаллических областей (до $\lambda = 2–5$). Одновременно начинается и продолжается вплоть до разрушения образца ориентация молекул в аморфных участках структуры. При вытягивании увеличивается степень надмолекулярной упорядоченности: степень кристалличности и размеры кристаллитов. При вытягивании многих видов волокон в области $\lambda = 2–3$ наблюдается изменение характера зависимости свойств волокна от кратности вытягивания. Очевидно, это связано с изменением механизма ориентации, например с завершением разворота кристаллитов, и началом значительной перестройки структуры аморфных областей или формированием фибриллярных структур. Иногда в этой области даже наблюдается небольшое снижение степени ориентации молекул аморфных участков и прочности волокон.

Для гибкоцепных полимеров на многочисленных примерах изучено изменение ориентации как проходных, так и держащих цепей. Одновременно с увеличением степени ориентации увеличивается доля держащих нагрузку цепей и улучшаются механические свойства в продольном направлении. Для жесткоцепных полимеров различие между проходными и держащими цепями почти отсутствует, и их число также увеличивается по мере увеличения кратности вытягивания.

Наряду с различиями процессы термического вытягивания гибко- и жесткоцепных полимеров имеют ряд общих особенностей. Так, при ориентации тех и других происходит перераспределение длины аморфных областей структуры. Вследствие этого изменяется дис-

перность размеров больших периодов при неизменности размеров кристаллитов. По мере вытягивания происходит увеличение дефектности структуры, которая становится особенно заметной при большой кратности вытягивания. Увеличивается число перенапряженных молекулярных цепей, повышается степень их разрыва (механокрекинга), что особенно заметно при большой кратности вытягивания.

Наличие процессов, с одной стороны приводящих к упорядочению структуры, а с другой — к повышению ее гетерогенности и дефектности, обуславливает двоякое влияние их на плотность полимера в волокнах. При низких температурах вытягивания плотность часто снижается, тогда как при высоких вследствие кристаллизации, увеличивается. При высокотемпературном вытягивании, после достижения максимума, плотность начинает уменьшаться.

В процессе ориентирования происходит изменение микротактичности макромолекул — преимущественная перестройка изогнутых конформаций в вытянутые, в частности, имеет место так называемый гоштранс-переход.

Имеет место и другой вариант механизма конформационных переходов — накопление энергии упругой деформации в наиболее изогнутых участках макромолекул с последующей рекомбинацией (участки с изогнутой конформацией макромолекул с высокой скоростью перемещаются к концам напряженных участков молекулярных цепей).

При ориентационном вытягивании полимеров происходит конкуренция двух групп процессов. Первая группа влияет на повышение степени ориентации, уменьшение разнородности и увеличение числа проходных цепей в аморфных участках структуры (увеличение числа держащих нагрузку цепей). Вторая группа процессов включает увеличение дисперсности длины аморфных прослоек и числа перенапряженных цепей, что в конечном счете приводит к разрушению образца. Изменение ориентации и перестройка структуры кристаллических областей сами по себе не являются определяющими в эффекте упрочнения и достижении заданных механических свойств.

Как правило, при умеренном вытягивании преобладают процессы, приводящие к увеличению структурной однородности волокон. При значительном вытягивании могут преобладать процессы, снижающие структурную однородность. Структура аморфных участков ориентированных полимеров во многом зависит от гибкости молекулярных цепей.

Для гибкоцепных полимеров (ПЭ, поливиниловый спирт, алифатические полиамиды и др.) благодаря тенденции к складыванию цепей в аморфных участках структуры число проходных цепей значительно меньше, чем в кристаллических участках. По мере повышения жесткости цепей эффект складывания уменьшается или исчезает почти полностью. Соответственно этому в гибкоцепных полимерах аморфные участки содержат лишь незначительную долю проходных и держащих нагрузку цепей (0,05–0,15), тогда как в жесткоцепных полимерах эта доля в несколько раз больше (0,5–0,8). С уменьшением регулярности молекулярной структуры или вследствие воздействия стерических факторов (при наличии заместителей больших размеров) надмолекулярная упорядоченность уменьшается. При наличии внешнего силового поля образование кристаллитов с вытянутыми цепями становится более характерным и для гибкоцепных полимеров.

Изменение структуры и свойств волокон в процессах термообработки зависит от условий их проведения. Чем больше механические напряжения при этом, тем лучше сохраняется достигнутая степень ориентации и выше прочность волокна. При термообработке происхо-

дят дальнейшие структурные изменения в волокнах: увеличение степени кристалличности, размеров кристаллитов, изменение длины и дисперсности молекулярных цепей в аморфных участках структуры, сопровождающиеся изменением микротаكتичности макромолекул. Эти структурные изменения несколько различны для гибко- и жесткоцепных полимеров. Термическая обработка обычно проводится в условиях, обеспечивающих максимальное сохранение достигнутой при ориентационном вытягивании структуры с одновременным резким повышением степени ее равновесности.

Исключением является проведение термической обработки при отсутствии внешнего напряжения. Тогда в гибкоцепных полимерах происходит некоторая дезориентация макромолекул в аморфных участках, позволяющая влиять на деформационные свойства волокон, что практически применяется только в случае малоориентированных волокон с высокой прочностью.

При термической обработке частично ориентированных волокон из жесткоцепных полимеров наблюдается, наоборот, явление самопроизвольного упорядочения (самопроизвольной ориентации), приводящее к улучшению их механических свойств. Это явление связано с невозможностью упаковки жестких «палочкообразных» макромолекул, кроме как их взаимной дальнейшей параллелизацией. По этой причине в жесткоцепных полимерах число проходных и держащих нагрузку цепей во много раз больше, чем в гибкоцепных.

На процесс ориентирования и формирования свойств ориентированных волокон большое влияние оказывает гетерогенность структуры на различных уровнях и ее анизотропия. Линейные полимеры являются типичными представителями гетеродинамических структур, имеющих, по крайней мере, два типа связей с различной энергией: межатомные (порядка 200–500 кДж/моль) и межмолекулярные (4–40 кДж/моль). Вследствие этого структура ориентированных волокон и их свойства имеют значительную анизотропию. Структура волокон изучена только в продольном направлении. Степень изученности «поперечной структуры» весьма незначительна, хотя она определяет многие механические свойства.

Наличие фибриллярной структуры является одним из проявлений анизотропии энергетических характеристик волокнообразующих полимеров. Не менее существенна, однако почти не изучена, структура межфибриллярных прослоек; она резко различна для гибко- и жесткоцепных полимеров. Первые могут иметь большее число цепей, проходящих из одной фибриллы в другую в поперечном направлении. Высокая жесткость макромолекул затрудняет межфибриллярный переход цепей. Следствием этого является легкая продольная расщепляемость ориентированных волокон и пленок, наиболее значительная у полимеров со средней и высокой жесткостью молекулярных цепей. Так, например, сильно фибриллизуются целлюлозные волокна и волокна из ароматических параполиамидов. Полимеры в них имеют значительную энергию межмолекулярного взаимодействия по сравнению с менее фибриллизующимися полимерами (например, полиолефинами, алифатическими полиамидами, полиэтилентерефталатом), хотя последние обладают большей гетеродинамичностью структуры и соответственно большей анизотропией механических свойств.

На процесс вытягивания очень большое влияние оказывает наличие в исходных волокнах одновременно нескольких полиморфных кристаллических модификаций, обнаруженных особенно четко для полипропиленовых и поликапроамидных волокон или паракристаллических структур с пониженной упорядоченностью, обнаруженных в полиэфирных волокнах.

Изменение физико-механических свойств волокон определяется протеканием структурных перестроек и лимитируется увеличением дефектности структуры. Для многих видов волокон на основе гибкоцепных полимеров изменение прочности однозначно связано с кратностью вытягивания, но мало зависит от ее способа и числа ступеней. Предельная кратность вытягивания и соответственно максимальный уровень прочности резко зависят от условий вытягивания, равно как и от предыстории. Если на первой стадии вытягивания полимер в волокне кристаллизуется, то это приводит к уменьшению кратности вытягивания на второй стадии и соответственно уменьшению достигаемого уровня прочности.

Очень большое влияние на процесс ориентирования и уровень достигаемых механических свойств оказывает макрогетерогенность (слоистость) структуры волокон, появляющаяся уже на стадии их формования. Макрогетерогенность наиболее заметна для волокон, формируемых в сравнительно жестких условиях (например, мокрым методом в осадительных ваннах с высокой и средней осаждающей способностью). Для волокон, формируемых из расплавов и из растворов по мокрому методу, но в слабо действующих ваннах, макрогетерогенность структуры заметна меньше.

Наличие слоевой структуры приводит к тому, что вытягивание слоев идет по разным закономерностям, и когда один из слоев достигает максимума упрочнения, ориентация остальных слоев остается еще далеко от оптимальной. Гетерогенность структуры при вытягивании может увеличиваться и достигнутые механические свойства оказываются ниже, чем у структурно однородных волокон, а дальнейшее вытягивание приводит к разрушению образца.

Волокна и пленки из жесткоцепных полимеров часто формируются в сравнительно мягких условиях (в слабодействующих осадительных ваннах, в отличие от многих полимеров с высокой и средней степенью гибкости цепей, поливинилового спирта, полиакрилонитрила, целлюлозы), их структура характеризуется малой макрогетерогенностью.

Для однородных по структуре волокон упрочнение происходит по закону прямой линии. Для макрогетерогенных волокон или пучка волокон обычно наблюдается существенное отклонение от прямой вниз, т. е. уменьшение эффективности вытягивания (рис. 3.21).

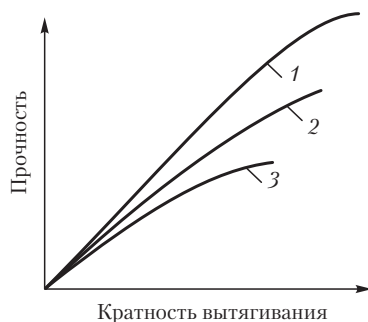


Рис. 3.21. Зависимость прочности от кратности вытягивания волокон и пленок [54]: 1 — однородных по макроструктуре; 2 — неоднородных по макроструктуре; 3 — пучка волокон с различной структурой

Предложены различные способы ориентационного упрочнения волокон:

- 1) совмещение вытягивания, релаксации и кристаллизации для гибкоцепных полимеров при температурах, превышающих температуру плавления (ненагруженного образца);
- 2) использование эффекта самопроизвольного ориентирования при термической обработке жесткоцепных полимеров;
- 3) вытягивание и релаксация полимера в волокнах с одновременным протеканием полимераналогичных превращений.

Особый интерес представляет получение сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон, когда термическое вытягивание полимеров типа СВМПЭ при температуре, близкой к температуре плавления, и при продолжительности, обеспечивающей полноту протекания процессов релаксации и кристаллизации до предельной кратности вытягивания (в 10–20 раз), приводит к высокой степени ориентации цепей макромолекул.

Основными условиями получения высокопрочных и высококомодульных волокон являются: наличие волокнообразующих полимеров с достаточно высокой молекулярной массой; создание в волокне максимально выпрямленной конформации макромолекул с устойчивой ориентацией структурных элементов; максимальная гомогенность макро- и микроструктуры волокна.

Гибкоцепные полимеры при кристаллизации образуют два принципиально разных варианта кристаллического состояния: КСЦ-кристаллы со сложенными цепями, и КВЦ-кристаллы с вытянутыми цепями с неосуществимостью прямого перехода от КСЦ к КВЦ без предварительного перевода системы в аморфное состояние (кристаллический топоморфизм).

Для получения высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров необходимы условия, способствующие переходу КСЦ в КВЦ (кристаллизация при одноосном растяжении, кристаллизация при формировании из растворов или расплавов полимеров в сложных гидродинамических или механических полях, ориентационная кристаллизация (ограниченное образование фибриллярных кристаллитов с развернутыми цепями при формировании волокон фильерованием).

Получение высокопрочных и высококомодульных волокон на основе различных полимерных систем является одной из важнейших научно-технических проблем полимерной науки. Существующие промышленные технологические схемы получения волокон позволяют реализовать в них 30% σ^+ и 80% E^+ от теоретических значений прочности полимеров (например, для волокон из СВМПЭ по гель-технологии, табл. 3.44, 3.45).

3.1.3.2. Технология получения волокон из СВМПЭ через гелеподобное состояние

3.1.3.2.1. Свойства растворов и гелеподобных систем СВМПЭ

Дефицит прочности гибкоцепных полимеров кроется в их способности образовывать макромолекулярные клубки и складчатые кристаллы. Главной проблемой при реализации высоких значений σ^+ и E^+ является необходимость разворачивания клубков и перевод складчатых кристаллов в структуры с выпрямленными цепями.

Существуют два принципиально отличных пути достижения высоких значений прочности и модулей упругости ориентированных полимеров. Первый связан с созданием в распла-

ве или растворе полимера вытянутых ориентированных структур. Тогда в процессе последующей кристаллизации могут быть получены кристаллы с выпрямленными цепями. Этот метод получил название «*ориентационной кристаллизации*» [54]. Второй путь получения сверхвысокомодульных ориентированных полимеров основан на деформировании полимера в твердой фазе волокон, полученных через гель-состояние.

Второй путь получения сверхвысокомодульных ориентированных полимеров основан на деформировании полимера в твердой фазе волокон, полученных через гель-состояние.

Первой стадией гель-технологии является перевод полимера в раствор. Система ПЭ–растворитель редко служила объектом исследования, так как практический интерес к переработке обычного ПЭ через растворенное состояние был невелик, поскольку он легко перерабатывается через расплав. Единственной областью использования систем ПЭ–растворитель является фракционирование полимера. Практически отсутствуют работы, касающиеся свойств растворов ПЭ.

Таблица 3.44. Теоретические (расчетные значения для бездефектных кристаллитов) и практические (для предельно ориентированных волокон из гибкоцепных полимеров) значения прочности при растяжении (σ^+) и модуля упругости при растяжении (E^+) [50, 53]

Полимер	σ^+ , МПа		E^+ , МПа	
	Кристаллит	Волокно	Кристаллит	Волокно
ПЭ	24	0,5 ⁴⁾	250–316	–
СВМПЭ (по гель-технологии) ¹	–	1,7–3,5 (до 7) ⁵⁾	–	85–200 (до 250) ⁵⁾
Полипропилен (ПП)	16	0,6–1	42	–
ПП по гель-технологии ²	–	3,4	–	21–36 ³⁾
Полиадамид (ПА-6)	27	0,95	165	9,9–17
Полиэтилентерефталат	24	1	107,8	21,4
Полиоксиметилен	–	–	53–189	35

¹ $T_{пл} = 147^\circ\text{C}$.

² $T_{пл} = 170^\circ\text{C}$.

³ 87% от теории.

⁴ 5–7% от $\sigma_{теор}$.

⁵ У промышленных волокон *Spectra*, *Tekmilon*, *Dyneema* σ^+ до 3,5 ГПа; E^+ до 170 ГПа.

Имеется различие между фазовыми диаграммами обычного ПЭ с «хорошими» и «плохими» растворителями. При температурах выше температуры плавления ПЭ полностью смешивается с «хорошими» растворителями, образуя однофазную систему, и частично смешивается с «плохими» растворителями, образуя два жидких слоя, аналогично системе фенол–вода. На форму фазовой диаграммы влияют энтальпия и энтропия плавления кристаллического ПЭ; энтальпия и энтропия смешения жидкого ПЭ с растворителем.

Основные закономерности для низкомолекулярного ПЭ сохраняются и для СВМПЭ, но есть и особенности, связанные с размером макромолекул. Предложено использовать для

оценки растворяющей способности разность $\delta_s - \delta_p$, где δ_s — параметр растворимости полимера, δ_p — параметр растворителя. Параметр растворимости ПЭ при любой температуре $T(^{\circ}\text{C})$:

$$\delta_{\text{ПЭ}} = 84822 - 0,00642 \cdot T.$$

Поскольку теплота смешения пропорциональна величине $(\delta_s - \delta_p)^2$, для процесса смешения полимера с растворителем необходимо, чтобы величина $(\delta_s - \delta_p)^2$ была малой. Для ПЭ и пропилена $(\delta_s - \delta_p)^2$ должна быть не больше 3,0 кал/см³.

Следующая за растворением полимера стадия технологического процесса — перевод исходного раствора, находящегося в подвижном (текущем) состоянии, в твердое волокно. Этот переход по гель-технологии СВМПЭ происходит не путем изменения состава растворителя (диффузия осадителя в струю, выходящую из фильеры), а путем понижения температуры, в результате чего образуется гель. Гель — это макроскопически связанная система, пространственно «сшитая» поперечными связями, содержащая значительное количество низкомолекулярной жидкости и проявляющая эластические свойства [55]. В отличие от систем с химическими поперечными связями, ПЭ-гели представляют собой систему, связанную кристаллическими узлами. Изучена природа переходов золь-гель и гель-золь для ПЭ обычной молекулярной массы с различной степенью кристалличности. Растворы ПЭНП в органических растворителях, таких как декалин, тетралин, о-ксилол, толуол и смесевых (циклогексан — CS_2), проявляют термообратимое гелеобразование. Гели некристаллических полимеров (степень кристалличности ПЭ широко варьировалась хлорированием полимера) показывали равновесные свойства в переходах золь-гель и гель-золь (одна и та же температура перехода). Кристаллические же полимеры образуют неравновесные гели, они обнаруживают гистерезис, а именно переход гель-золь происходит на 10–20 $^{\circ}\text{C}$ выше перехода золь-гель; этот гистерезис объясняется зависимостью процесса кристаллизации от времени.

Изучение гелей привело к классификации гелей по трем основным типам в зависимости от природы связующих звеньев [54]:

I тип — гель, в котором связующие структурные звенья состоят из мицеллярных кристаллов (не используется для получения волокон). Гель типа II образуется при охлаждении разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров, которые сначала перемешивались при высоких температурах (выше температуры растворения), а затем охлаждались. Такие гели плавятся при температурах выше равновесной температуры плавления полимерных кристаллов. Гели этого типа дают волоконные структуры типа «шиш-кебаб». В гелях III типа связующие звенья представляют собой ламелярные кристаллы.

Все три типа гелеобразования наблюдаются для ПЭ, хотя гели типа I характерны лишь для низкомолекулярных полимеров. Гели II и III типа характерны для СВМПЭ; они используются для получения сверхпрочных и сверхжестких волокон.

По своей природе гели СВМПЭ представляют собой неплотно упакованные структуры, которые обладают уникальной способностью к ультравытягиванию. Предлагаются различные модели объяснения повышенной способности к вытягиванию гель-волокон, полученных из раствора.

На основании исследований влияния исходной концентрации раствора на последующие параметры процесса вытяжки предложена модель для объяснения условий ультравытяжки СВМПЭ [55]. Высокая плотность перепутываний цепей препятствует высокой деформации высокомолекулярного ПЭ и уменьшением числа зацеплений, например, через кристаллиза-

цию из раствора можно улучшить вытягиваемость. При растворении СВМПЭ ряд контактов между цепями уменьшается пропорционально степени разбавления. В предельном случае разбавленных растворов цепи раздвигаются и, следовательно, полностью распутываются. Формование таких разбавленных растворов в результате приведет к образованию порошкообразного осадка в охлаждающей ванне.

Если формование проводить из полуразбавленных растворов, в которых достигается определенная степень узлов зацеплений, то получаются непрерывные волокна, способные к сверхвытяжке. На рис. 3.22 показана топология макромолекулярных цепей при различных вариантах кристаллизации из расплава, из раствора при $\Phi > \Phi^*$ и из раствора при $\phi < \phi^*$, где ϕ — концентрация; ϕ^* — критическая концентрация.

Для СВМПЭ максимально достижимая кратность вытягивания λ_{\max} зависит от концентраций раствора, из которого формируется гель: $\lambda_{\max} = K \cdot \phi^{-0.5}$.

Критическая концентрация раствора обеспечивает оптимальный уровень зацеплений, которые действуют как межмолекулярные «сшивки» и эффективно передают растягивающие усилия сухим гель-волокнам.

Теоретическая модель ориентационного упрочнения, которая основана на представлениях о деформировании сетки физических узлов, образующейся при переходе полимера из расплава или раствора в высокоэластическое состояние и перестраивающейся в процессе вытягивания. Одноосное растяжение такой пространственной сетки приводит к распрямлению участков цепей и увеличению расстояния между узлами в направлении вытягивания. Предельно достижимая без разрывов цепей степень вытяжки определяется отношением контурной длины L макромолекулы между узлами к расстоянию l между ними в исходном неориентированном состоянии.

Согласно модели, для увеличения прочности необходимо изменение L и l . Наиболее существенные изменения возможны при формовании из раствора, если переход раствор–высокоэластическое состояние происходит с сохранением структуры раствора. Необходимыми стадиями получения высокопрочных волокон являются формирование исходной структуры «редкой» сетки с достаточным для обеспечения связности системы количеством узлов и ориентационная вытяжка в оптимальных условиях.

3.1.3.2.2. Структурно-молекулярные модели ориентационной вытяжки гель-систем

Теория упрочнения гибкоцепных полимеров при ориентационном вытягивании имеет в своей основе работы по изучению деформации «сшитых» каучуков.

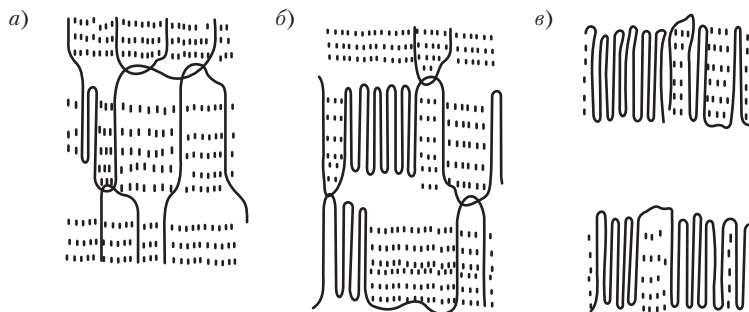


Рис. 3.22. Топология цепей в закристаллизованном СВМПЭ, показывающая как полимерная цепь (жирная кривая) связана с соседними цепями (тонкие и пунктирные кривые) [56]:

a — закристаллизованные из расплава; *б* — закристаллизованные из полуразбавленных растворов; *в* — закристаллизованные из разбавленных растворов

Распрямление полимерных цепей при растяжении сетки, образованной химическими «сшивками», приводит к увеличению числа цепей в единице сечения нагруженного образца. Обеднение в результате растяжения конформационного набора изменяет соотношение энтропийной и энергетической упругости и дает дополнительный вклад в рост модуля упругости деформированного материала. Кристаллизация растянутого полимера необходима, в основном, для сохранения достигнутых в результате растяжения механических показателей и торможения релаксационных процессов. Дальнейшее изучение ориентационного вытягивания кристаллизующихся гибкоцепных полимеров (ПЭ, ПП, ПЭТФ и т. п.) только модифицировало сеточную теорию уточнением, что роль узлов макросетки могут играть не только химические «сшивки», но и физические узлы: перехлесты макромолекул, кристаллиты и просто эффективные физические узлы, возникающие из-за суммирования межмолекулярных взаимодействий соседних цепей или их фрагментов.

Получение высокопрочных волокон по гель-технологии привлекло внимание к процессам упрочнения, протекающим при деформации высокомолекулярных полимеров. Специфика структурной организации полимерных систем, полученных через гель-состояние, потребовала тщательного изучения всех структурных особенностей перехода из неориентированного в ориентированное состояние.

Линейный ПЭ при кристаллизации в изотропном расплаве или растворе образует складчато-цепные ламеллярные кристаллы, способные к большим пластическим деформациям. Выращенные из раствора кристаллы можно вытянуть в 20 раз даже при комнатной температуре, в то время как кристаллы, полученные из расплава, могут в этих условиях деформироваться лишь до кратностей 4–10. Напряжение вытяжки для растворных кристаллов остается постоянным до предельной кратности растяжения. Кристаллы ПЭ при деформации ведут себя не как твердое тело, и макромолекулы проявляют высокую подвижность.

Для реализации сверхвытяжки СВМПЭ необходимо в качестве исходного иметь перед деформированием ПЭ в гель-состоянии. Обычно охлаждение раствора ПЭ с умеренной молекулярной массой приводит к образованию монокристаллов или их агрегатов в зависимости от концентрации раствора. Высокомолекулярные гели, содержащие до 99% по объему

растворителя, можно деформировать в значительной мере без изменения их свойств и без удаления растворителя. При комнатной температуре молекулы или части молекул остаются сольватированными, а гель стабильным.

Стабильность геля сохраняется и при высоких температурах. Гель становится прозрачным при температуре около 90 °С, разрушается при 119 °С, вновь образуется при охлаждении при 100 °С. Структура геля остается стабильной при температурах выше равновесной температуры растворения. Гель представляет собой суперпозицию фибриллярной сетки и пластинчатых кристаллов. В нем много связующих молекул остаются в растворе, которые могут кристаллизоваться, если «сетка» разрушается. Если выигрыш энергии, получаемый из-за кристаллизации этих молекул меньше, чем требуется для удаления растворителя из сетки, тогда система остается с растворителем и требуется добавочная движущая сила для удаления растворителя перед кристаллизацией связующих молекул.

Другой моделью геля с большим количеством растворителя является модель закрытых ячеек, образуемых пластинчатыми растущими кристаллами. Растворитель захвачен в эти ячейки и, когда растворитель удаляется, ячейки разрушаются. Стабильность геля обусловлена формированием структуры, похожей на губку.

Уменьшение напряжения, необходимого для деформации геля на 100% при нагреве, позволяет рассматривать гель как энтропийную эластичную сетку (число сегментов в сетке уменьшается от $6,6 \cdot 10^{21}$ сегм/см³ до $1,0 \cdot 10^{21}$, когда температура увеличивается от 90 до 118 °С).

Узлы метки должны состоять, по крайней мере, из 20 цепей, причем только наиболее длинные молекулы вовлекаются в сетку, короткие молекулы выталкиваются в окружающий растворитель.

Молекулярная масса цепей в сетке геля должна быть выше, чем в среднем для всей массы молекул. Причиной разрушения геля при превышении температуры является недостаточность очень длинных молекул в геле. Свойства геля обусловлены не простыми узлами сетки, а сочленением, представляющим ассоциат молекул. Такой агрегат, естественно, не может быть простым зацеплением. По своей природе зона сочленения не является кристаллитом и возможно образование жидкокристаллической зоны, но она имеет высокую температуру растворения. Образующийся при охлаждении раствора гель представляет собой высокопористую систему пространственно связанных складчато-цепных ламелей. Если гель получен при повышенной скорости формования или фильерной вытяжкой, между ламелями наблюдаются тонкие фибриллы, ориентированные в направлении формования. При высоких скоростях формования ламелярная морфология переходит в систему параллельных шпик-кебабов.

Большую роль в достижении высоких прочностных показателей имеют условия формования гель-волокон и, в частности, скорость формования. При скорости формования 10 м/мин отмечается значительное падение прочностных показателей. Растягивающие усилия, возникающие на стенке фильерного канала, приводят к генерированию завихрений в потоке. Если в раствор добавляется до 1% стеарата алюминия, формование может осуществляться на скоростях до 270 м/мин, что связано с резким снижением адсорбции ПЭ-молекул на стенках канала.

Вне зависимости от условий кристаллизации, был ли раствор изотропным или при охлаждении подвергался значительным сдвиговым нагрузкам, важно, чтобы образующийся гель был способен к большим кратностям вытягивания. Если такое растяжение возможно, то прочие свойства геля второстепенны.

Модуль и прочность увеличиваются соответственно до 120 и 3 ГПа при кратности вытяжки — 30 (полимер с молекулярной массой $1,2 \cdot 10^6$). Для геля, содержащего растворитель, на зависимость E^+ от кратности вытяжки температура практически не оказывает влияние. Максимальная степень растяжения и максимальный модуль E^+ волокон при температуре воздуха в вытяжной камере 110 °С, то есть в области температуры растворения монокристаллов.

Предельная кратность вытяжки и свойства вытянутого волокна зависят от концентрации исходного раствора. Например, гель из 2%-ного (по массе) раствора СВМПЭ в парафиновом масле легко вытягиваются до кратности ~ 30 . Увеличение исходной концентрации до 50% снижает предельную кратность до ~ 5 , то есть величины, характерной для расплавных волокон. При уменьшении концентрации до 0,1% раствор при охлаждении не дает устойчивого геля и вытяжка невозможна. Максимальная кратность при вытягивании геля

$$\lambda_{\max} = \lambda_{\max} \cdot C^{-1/2},$$

где λ_{\max} — зависящая от температуры максимальная кратность расплавного ПЭ; C — концентрация.

Фактором, ограничивающим предельную растяжимость, является возникающая в растворе сетка зацеплений, которая сохраняется при образовании геля во время кристаллизации при охлаждении.

При вытягивании твердых полимеров роль зацеплений заключается в двух противоречащих друг другу моментах: при вытягивании зацепления являются узлами сетки, передающими усилия; в конце вытягивания зацепления становятся препятствием и останавливают деформацию.

Для СВМПЭ с молекулярной массой $6 \cdot 10^6$ критическая концентрация составляет 0,4 г/100 мл декалина.

При получении геля из раствора низкой концентрации (0,1 г/100 мл), слабо перекрывающиеся статистические клубки макромолекул кристаллизуются в ламелярные кристаллы с наибольшим значением величины большого периода (1220 нм). При концентрации 0,6 г/100 мл раствор представляет систему, содержащую большое число взаимопроникающих клубков, которые образуют большое число зацеплений. Молекулярные цепи не могут образовывать большие ламели и возникают малые ламелярные кристаллы, имеющие наименьшее значение большого периода (1060 нм) и связанные между собой фибриллоподобными образованиями.

Дополнительные изменения в числе зацеплений, вносимые отжигом геля, полученного при критической концентрации (0,4 г/100 мл), показали, что отжиг до 130 °С приводит к увеличению напряжения вытягивания от 5–7 до 12 МПа. Если отжиг проходил менее 15 мин, то максимально достигаемая кратность вытяжки соответствовала $\lambda = 300$, при отжиге более 15 мин способность к вытяжке значительно уменьшается из-за чрезмерного увеличения числа зацеплений и кратность достигала лишь 50.

Морфологически исходный гель представляет собой систему связанных ламелей с сеткой зацеплений. Гель, формуемый при высоких скоростях, образует структуры, идентифицируемые как шиш-кебабы [57]. Аналогичные по морфологии структуры появляются и в процессе деформирования исходного изотропного геля. В процессе вытяжки шиш-кебабные структуры разрушаются и при предельных кратностях трансформируются в ровные фибриллы.

При деформировании шиш-кебабных структур в процессе вытяжки деформация геля уже до кратности 1,35 сопровождается значительным увеличением межламелярных расстояний. При более высокой деформации ($\lambda = 3$) ламели группируются в пучки, в пределах которых межламелярные расстояния остаются неизменными. При кратности выше 8,7 ламели оказываются связаны большим числом межламелярных фибрилл и при максимальной кратности вытягивания ($\lambda = 27,7$) ламели исчезают, наблюдаются ровные слегка агрегированные фибриллы.

На основе измерений продольной вязкости как функции температуры и кратности вытяжки (рис. 3.23) рассмотрены механизмы перестройки шиш-кебабной структуры.

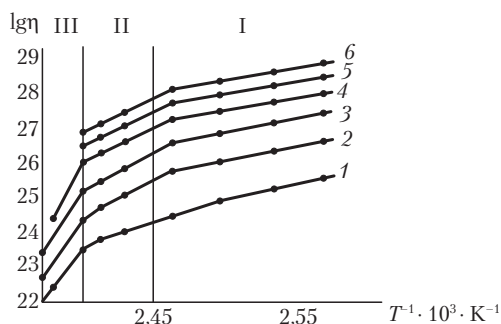


Рис. 3.23. Зависимость логарифма кажущейся продольной вязкости $\lg \eta$ от обратной температуры T^{-1} при различных кратностях вытяжки [57, 58]: 1 – $\lambda = 10$; 2 – $\lambda = 15,5$; 3 – $\lambda = 20,4$; 4 – $\lambda = 25,6$; 5 – $\lambda = 30$; 6 – $\lambda = 35,7$; I–III – области с энергией активации 50, 150, 300–600 кДж/моль соответственно

До температуры 133 °С процесс структурной перестройки осуществляется с энергией 50 кДж/моль и этот процесс связан с течением отдельных фибрилл и блоков ламелярных кристаллов. В температурном диапазоне 133–143 °С энергия активации увеличивается до 150 кДж/моль и не зависит от кратности вытягивания (происходит плавление ламелей и возникают фибриллярные агрегаты). Увеличение температуры до 143–148 °С приводит к реализации процессов с энергией активации 300–600 кДж/моль и сильной зависимостью от кратности вытяжки. В этой области подвижности молекул достаточны для проскальзывания отдельных агрегатов фибрилл через кристаллическую решетку. Движение топологических дефектов вдоль фибрилл способствует увеличению размеров кристаллитов вдоль цепи.

Рассмотренные молекулярные перегруппировки схематически представлены на рис. 3.24. Деформационный процесс на микроуровне осуществляется очень неоднородно. Чтобы уменьшить неоднородность вытяжку осуществляют при 144 °С. Пористость при этом уменьшается и возникает большой период в 4,0–4,5 нм. Большой период остается неизменным вплоть до кратности $\lambda = 10$ (малоугловая рентгенография).

Инвариантность большого периода указывает, что из-за больших времен релаксации молекулярная конформация в глобулярных агрегатах, возникающих в исходном геле при высоких температурах, существенно не меняется в процессах вытяжки. Растяжение цепи является локализованным процессом, в который вовлекается только часть молекул.

По анализу распределения межламелярных расстояний и диаметров фибрилл выявлено, что ламели остаются сгруппированными в пачки.

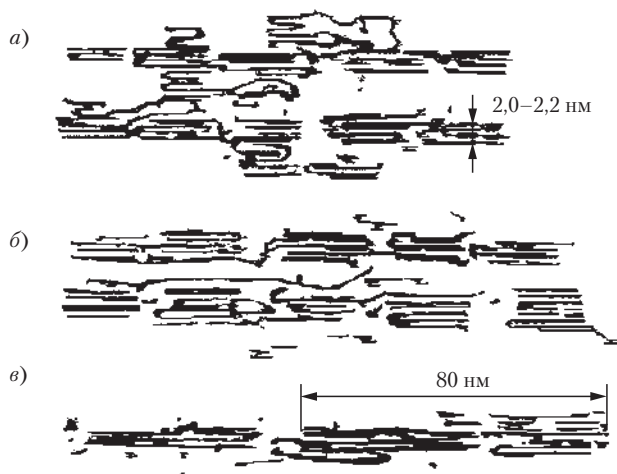


Рис. 3.24. Модель деформационного механизма горячей вытяжки в трех (а, б, в) температурных областях с различной кажущейся энергией активации [58]: а – $T = 100\text{--}133\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_a = 50$ кДж/моль; б – $T = 133\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_a = 150$ кДж/моль; в – $T = 143\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_a = 300\text{--}600$ кДж/моль

Согласно электронно-микроскопическим измерениям, средний диаметр фибрилл до кратности вытяжки $\lambda = 7$ изменяется мало по сравнению с исходными и остается на уровне 20–22 нм. Межламелярные фибриллы сохраняются в процессе вытяжки, а диаметр вновь образуемых фибрилл подобен тем, что были в исходном образце. Такой процесс моделируется схемой, представленной на рис. 3.25.

Модель позволяет описать экспериментально наблюдаемые параметры процесса деформации геля.

В результате деформационного воздействия в процессе вытяжки исходная структура слабо связанных ламелей через стадию образования «шиш-кебабов» трансформируется в фибриллярную высококристаллическую систему, отличающуюся высокой степенью совершенства.

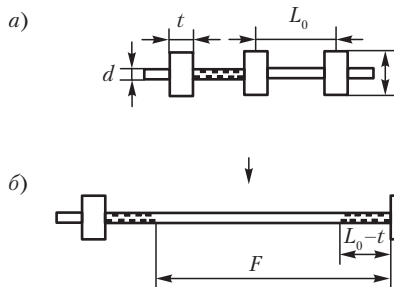


Рис. 3.25. Морфологическая модель вытяжки шиш-кебабных фибрилл (трансформация ламели в фибриллярный сегмент) [58]:

а — исходная структура; б — структура после вытяжки; L_0 — межламелярные расстояния в невытянутом шиш-кебабе; t — толщина ламели в направлении фибрилл; D — диаметр ламели; d — диаметр межламелярных фибрилл; a — длина фибриллярного сегмента, в который трансформируется ламель; F — длина первоначальной межламелярной фибриллы; P — длина вновь образованного фибриллярного сегмента, $P = (L_0 - t)t_0$

Возникающая система кристаллитов существенно отличается от обычно наблюдаемых кристаллитов в ориентированном расплавленном полимере.

Для плавления кристаллов из гибких макромолекул характерным является размытость фазового перехода, ширина интервала которого достигает несколько десятков градусов. Для кристаллов в высокоориентированных системах, полученных через гель-состояние, отмечается уникальное явление: интервал плавления составляет всего 0,05 К и температура плавления равна равновесной термодинамической температуре плавления ПЭ ($T_{пл} = 415 \pm 0,2$ К).

3.1.3.2.3. Технологические схемы получения волокон из СВМПЭ через гель-состояние

Исследования в области получения волокон из гель-состояния начаты с середины 1970-х гг. в Голландии, США, Англии, Японии. Основная задача этих работ — получить волокна, которые по прочности в 3–10 раз, а по модулю упругости в 5–20 раз превышают показатели, характерные для промышленных полимерных волокон. Процесс формирования волокон через гель-состояние рядом фирм положен в основу практически реализованных технологических схем.

Фирма *Elleid Fabers* (США) с 1985 г. производит ПЭ-волокна *Spectra*. фирма *Mitcui Petrochemical* ПЭ-волокна *Thekmilon*. Фирмы *DSM* (Голландия, первый разработчик технологии получения волокон через гель-состояние) и *Toyoto* (Япония) создали общество *Dyneema* для производства и реализации одноименных волокон. Схема процесса получения волокон по гель-технологии включает стадии растворения полимера, формирования гель-волокна, формирования ксерогельного волокна, ориентационного вытягивания [56]:

1. *Требования к исходному СВМПЭ*: молекулярная масса полимера $5 \cdot 10^5$ – $8 \cdot 10^6$ г/моль (технология № 1), $(1-8) \cdot 10^6$ (технология № 2), полидисперсность 3–7; порошок со средним диаметром частиц 1,89 мкм, массой $5 \cdot 10^{-5}$ мг (возможность получения однородного раствора для формирования волокон).

2. *Растворение СВМПЭ.* В качестве растворителей используются алифатические, циклоалифатические, ароматические углеводороды с температурой кипения не ниже 100 °С (октан, нонан, декан, их изомеры, нефтяные фракции с температурой кипения более 100 °С, например декалин, галогенированные углеводороды, для получения волокон *Spectra 900*, 1000 используют 6–20%-ные растворы СВМПЭ *Alathon 7050* в смесях легколетучих растворителей с трифтортрихлорэтиленом, *n*-гептаном), парафиновые масла, воски, алифатические соединения с $T_{пл} = 40–120$ °С (карбоновые кислоты, их амиды и эфиры, спирты, меркаптаны).

Главное требование — растворитель должен быть нелетучим в условиях проведения процесса, чтобы поддерживать постоянство концентрации растворителя в растворе и предотвращать неравномерное распределение жидкости в гель-волокне. Предпочтительно, чтобы давление пара растворителя было не более 20 кПа (около 20% атмосферного) при температуре растворения. При приготовлении растворов СВМПЭ используют высокотемпературное растворение при 200–240 °С (ниже температуры деструкции ПЭ в раствор вводят термостабилизаторы до 0,5% от массы полимера, 2 %масс. 2,6-ди-*тпет*-бутил-*n*-крезола в СВМПЭ *Hercules 1900*), в том числе с использованием экструдера. Оптимальная температура растворения обеспечивает полное растворение полимера и превышает температуру гелеобразования более чем на 20 °С. Экструдер для растворения СВМПЭ при 200–240 °С имеет смешивающую и транспортирующую зоны и работает со скоростями сдвига 30–2000 с⁻¹.

В процессе получения волокон из СВМПЭ через гель-состояние можно использовать растворы с концентрацией до 50%, но выбор концентрации определяется молекулярной массой полимера и влияет на свойства волокон (обычно от 1–5 до 5–8% для СВМПЭ с молекулярной массой ~ 10⁶). Большинство промышленных методов получения СВМПЭ-волокон предполагает получение гелей охлаждением 2–4%-ных растворов.

При видоизмененных технологических схемах процесс растворения выносят из технологической цепочки получения волокон. При этом предварительно приготовленные растворы ПЭ в декалине, ксилоле, тетралине с концентрацией меньше 1% постепенно охлаждают. В процессе охлаждения выпадают кристаллы ПЭ. В дальнейшем эту суспензию отделяют от остаточного раствора и высушивают. Полученный кристаллический порошок ПЭ подвергают экструзии и вытяжке, в результате чего получают листы с модулем >110 ГПа и прочностью >3,5 ГПа. Возможно также использование 2–8%-ных растворов СВМПЭ, которые охлаждаются постепенно до 60 °С (затем резко) с образованием сферолитных гелей, которые отфильтровывают и сушат замораживанием. Получаются сферолитные образования диаметром 50–100 мкм, пригодные к формованию волокон путем экструзии, либо путем вторичного растворения.

3. *Формование гель-волокон.* Получение высококонцентрированных гомогенных растворов СВМПЭ и последующее формирование волокон из них представляет определенные трудности. Растворы (концентрация 1–20 %масс.) СВМПЭ при 129–130 °С используют для получения гель-волокон, формируя их в фильерных установках с диаметром формовочных отверстий 0,5 мм, с последующим охлаждением при пропускании через водяную ванну с температурой 20 °С до температуры гелеобразования.

Гель-волокна формируют и из гелей (концентрация СВМПЭ около 6%) после охлаждения растворов и отделения геля от растворителя. Вытяжка при охлаждении не должна превышать двухкратную.

4. *Формирование ксерогельного волокна.* Охлажденные волокна толщиной 0,7 мм, содержащие до 98% растворителя, пропускают сквозь трубчатую печь (при использовании растворителей парафинового ряда) или предварительно в узел экстракции. Полученный гель экстрагируют вторым растворителем так, чтобы замещение первого растворителя вторым происходило без изменения в структуре геля. Наиболее предпочтительным вторым растворителем является хлористый метилен. Гель, содержащий второй растворитель, сушат так, чтобы при удалении второго растворителя не повреждался твердый полимерный каркас. При этом образуется ксерогель. По данному способу получения высокопрочных волокон вытяжку можно выполнить на гель-волокне после охлаждения или после экстракции. Вытяжку проводят в интервале температур 135–150 °С. Формование волокон из 1–20%-ных растворов СВМПЭ в растворителях парафинового ряда с невысокими температурами кипения проводят непосредственно в испарительной трубе для частичного или полного удаления растворителя. Вытяжка осуществляется при температуре выше температуры плавления низкомолекулярного компонента. Степень вытяжки $> 3:1$, если экструзия проводится одновременно с вытяжкой, или $> 10:1$, если экструдат не подвергается вытяжке.

5. *Ориентационное вытягивание.* Важная роль в достижении высоких показателей волокон принадлежит стадии ориентационного вытягивания. В этом направлении предложены различные способы деформационного воздействия на исходную структуру ПЭ-волокна. Наряду с одностадийным способом вытягивания с кратностью вытяжки 10, предлагается двухстадийная вытяжка. На первой стадии вытягивание осуществляется в > 10 раз (это составляет 70–90% максимально возможной кратности вытягивания) при скорости подачи 0,2–10 м/мин; вторая стадия вытягивания проводится при скорости 0,1–3 м/мин. Суммарная кратность вытягивания > 20 . Для получения волокна с прочностью 5,72 ГПа и модулем 210 ГПа используется многостадийная вытяжка (более 4 стадий), при которой гель-волокно вытягивается в 5 раз при 80 °С; в 5 раз при 120 °С; в 2,6 раза при 135 °С и в 2 раза при 148 °С, обеспечивая суммарную кратность вытягивания в 130 раз.

При проведении ориентационной вытяжки наряду с классическими электронагревателями предлагается для повышения производительности и улучшения однородности свойств волокон вытягивать или термообрабатывать их в диэлектрическом поле, то есть использовать цилиндрические микроволновые устройства, специальные вытяжные головки в виде сопла с диаметром 0,15–0,9 диаметра нити и углом входа не менее 60°, ультразвуковые устройства. Формирование волокон из СВМПЭ требует создания новых технологических приемов и специального оборудования (рис. 3.26).

Учитывая высокую прочность получаемых волокон и необходимость приложения достаточно больших механических усилий при вытягивании, особенно при использовании в качестве растворителя твердых парафинов, предлагается осуществлять экструзию расплава с фильерной вытяжкой в диапазоне 2–50 раз, после чего охлажденный экструдат подвергается пластификационной вытяжке при 60–140 °С с кратностью 3–50. Вытяжка волокна может также осуществляться в ванне с *n*-деканом или *n*-гептаном.

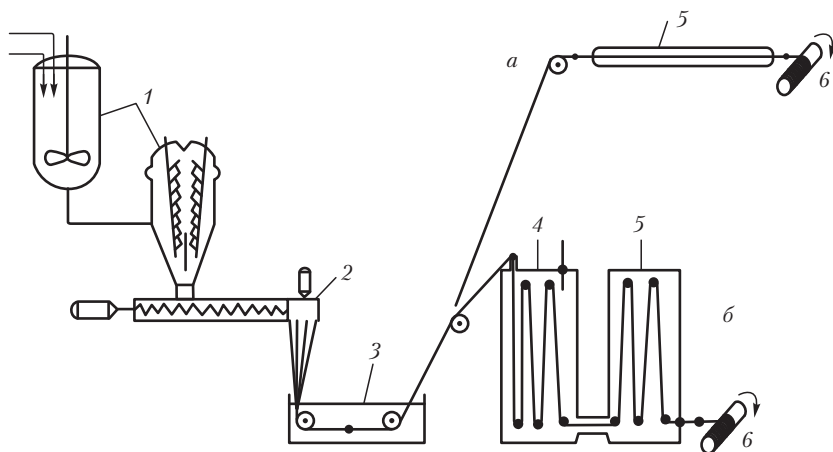


Рис. 3.26. Схема получения волокон из СВМПЭ по гель-технологии фирм *Stamicarbon BW* (Голландия) и *Ellaid Corp* (США) [56–58]: а — с испарением растворителя; б — с экстракцией высококипящего растворителя на стадии ксерогеля.

1 — узел растворения; 2 — экструдер головки (температура прядильной головки ~ 156 °С, фильера 40/0,8 мм, длина 8 мм); 3 — охлаждающая ванна (формование гель-волокна); 4 — узел экстракции (формирование ксерогельного волокна); 5 — узел сушки (б), трубчатая печь (а); 6 — вытяжка

3.1.3.2.4. Морфологическое строение СВМПЭ-гель-волокон

Гели СВМПЭ образуются при охлаждении растворов СВМПЭ в различных растворителях. По своим внешним признакам гели СВМПЭ весьма подобны типичным полимерным студням, то есть поликомпонентным системам, состоящим из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющим способность к высокой обратимой деформации при практическом отсутствии текучести. Однако чрезвычайно высокая скорость кристаллизации ПЭ обуславливает специфичность морфологии пространственной сетки геля СВМПЭ [58].

В условиях изотермической кристаллизации из очень разбавленных растворов всегда образуются единичные ламелярные кристаллы, габитус которых заметно зависит от температуры кристаллизации. При изменении условий кристаллизации (тип растворителя, степень переохлаждения) возможен переход от одной морфологической формы к другой: от монокристалла к промежуточной между единичным кристаллом и сферолитом. От степени переохлаждения существенно зависит длина складки в ламелярном кристалле. С уменьшением степени переохлаждения длина складки увеличивается в соответствии с кинетической теорией образования складки. Складывание цепей происходит вдоль растущих граней кристалла ПЭ таким образом, что направление складки оказывается различным на разных гранях кристалла и последний состоит из структурно-различных секторов доменов. Таким образом, в пределах одного единичного кристалла сосуществуют различные структуры. Разные сектора обладают и разными физическими свойствами: они могут плавиться при различных температурах, могут проявлять различное поведение при деформировании.

При кристаллизации из полуразбавленных растворов морфология в значительной мере зависит от термической и реологической предыстории раствора. Из спокойных, термостатированных при высокой температуре растворов СВМПЭ кристаллизуется в виде ламелей. Гель СВМПЭ в таком случае представляет собой слабосвязанные ламельные кристаллы. В тех же случаях, когда раствор перед гелеобразованием перемешивается, гель состоит из перепутанных фибриллярных образований шиш-кебабной структуры.

При гелеобразовании возможны два крайних случая:

- пространственная сетка геля образована фибриллами «шиш-кебабной» структуры; гель является открытой пористой структурой;
- гель представляет собой систему частично закрытых ячеек, образованных пластинами беспорядочно выросших кристаллов; структура геля имеет сходство с губкой.

Шиш-кебабную морфологию гель-волокон СВМПЭ считают типичной для случая формования по методу гель-технологии при сравнительно высоких скоростях формования. Структуры «шиш-кебаб» возникают из своеобразных «заготовок», развившихся еще в полимерном растворе в процессе его течения через канал фильеры. Эти «единицы течения» можно представить как чередование «пучков» растянутых макромолекул и кластеров из сильно перепутанных цепей. «Пучки» могут кристаллизоваться уже в поле течения при высоких температурах, так как из-за натяжения конформационная энтропия молекул, входящих в «пучки», сильно снижена. Поперечный размер фибриллы хребта шиш-кебабных структур гель-волокон обратно пропорционален скорости деформации в процессе формования, а не является следствием исключительно кристаллизации. Зависимость структуры «единиц течения» от скорости течения (высокая скорость течения генерировалась, если осуществлялось вытягивание экструдата) схематически представлена на рис. 3.27.

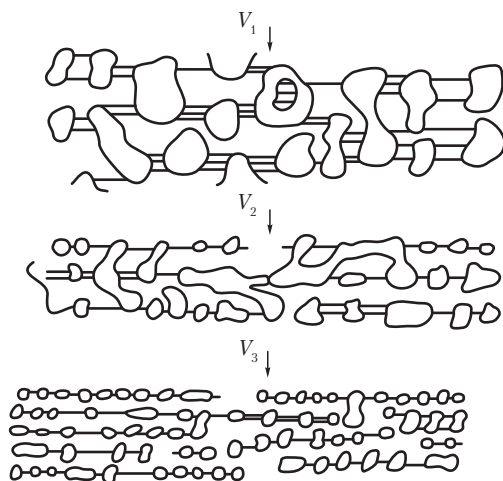


Рис. 3.27. Схема изменения морфологии «единиц течения» от скорости течения раствора, задаваемой скоростью приемки; $V_1 < V_2 < V_3$ [58]

Чем выше скорости приемки гель-волокна при формовании, тем заметнее «предориентация» геля. Такая морфология неблагоприятна для дальнейшего термического вытягивания.

В случае заметной предориентации формируется большое число фибриллярных кристаллов, которые имеют более высокую температуру плавления, нежели ламелярные, и для вытягивания которых необходимо более высокое напряжение. Вследствие этого прилагаемая при вытягивании нагрузка в основном будет восприниматься фибриллярными кристаллами, что вызовет концентрацию напряжений в волокне. При высоких напряжениях вытягивания может быть реализована возможность проскальзывания, приводящая к увеличению эластически неэффективных цепей, что в большей степени затрудняет совершенное упрочнение молекул и снижает прочность. Причина снижения прочности не всегда привносится ориентацией. Она может быть вызвана слишком высокой пористостью, что может привести к формированию при вытяжке макроскопических трещин. Для детализации представлений о процессе вытягивания исследовали изменение пористости и прочности в процессе вытяжки. На начальных стадиях вытягивания ($\lambda < 10$) наблюдается заметное снижение пористости (структурные превращения, трансформацией ламелей в фибриллярные кристаллы). Благодаря доменной структуре в ламелях они не деформируются однородно, а разрушаются на блоки, которые затем трансформируются в фибриллы. Осевая ориентация, достигаемая при $\lambda \sim 10$, невелика, если судить по сравнительно низкой прочности волокон с этой кратностью. При $\lambda > 10$ наблюдается заметное возрастание прочности. Повышение ориентации достигается за счет дальнейшего разворачивания цепей. Однако процесс сопровождается нарастанием пористости, по-видимому, из-за ярко выраженной фибриллизации образца.

Для получения высокопрочных и высокомодульных волокон необходимо создать оптимальную исходную структуру и найти оптимальные условия ее ориентационного упрочнения.

Морфология достаточно термовытянутых волокон кажется одинаковой безотносительно к условиям формования. Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о наличии четкой фибриллярной структуры готовых волокон. Высокая степень фибриллизации в волокнах из СВМПЭ прослеживается не только при исследовании морфологии поверхности, но об этом свидетельствуют и сильно фибриллизированные поверхности разрушения при обрыве. Фибриллованный вид поверхности разрушения указывает на механизм разрушения, согласно которому трещины формируются путем «прорезания» сквозь фибриллу в слабом месте, то есть в дефектной области, после чего трещина легко растет далее вдоль границы фибриллы, пока не встретится дефектная область в соседней фибрилле и т. д. Дефектные области в фибриллярной структуре — области с высокой концентрацией дефектов, таких как петли зацеплений и концы цепей. Эти топологические дефектные области в фибриллярных единицах зарождаются из единиц течения, формирующихся в прядильном растворе в процессе гель-формования.

Специфичной чертой СВМПЭ-волокон является интенсивное протекание процессов сбросообразования при термическом вытягивании. Полосы сброса развиваются на начальных стадиях термического вытягивания, когда имеет место сложный процесс, включающий тепло- и массоперенос. В этих условиях в волокне могут генерироваться термические и механические напряжения дополнительно к приложенному напряжению вытягивания, которые приводят к вытяжке путем сдвига концентрических цилиндрических слоев, в результате чего и формируются полосы сброса. Этот эффект тем ярче выражен, чем толще филамент. Полосы сброса ответственны за инициирование трещин в нагруженном образце, это объясняет зависимость прочности волокна от диаметра $\sigma = f(D^{1/2})$.

Механизм роста механических свойств волокон по мере увеличения молекулярной ориентации заключается в том, что на первоначальной стадии вытяжки после формирования СВМПЭ гель-волокон происходит дробление ламелей на отдельные кристаллические блоки, связанные внутри- и межфибриллярными проходными молекулами (ВФПМ и МФПМ). Процессы образования обоих типов протекают одновременно на различных гранях образующихся кристаллических блоков.

После образования в образце фибриллярной структуры дальнейшее растяжение приводит к вытягиванию ВФПМ, причем этот процесс заканчивается при $\lambda = 10$, о чем свидетельствует неизменность L при $\lambda > 10$. Увеличение λ выше 10 происходит за счет сдвига микрофибрилл и выпрямления МФПМ, что увеличивает число связей между микрофибриллами. В дальнейшем МФПМ полностью разворачиваются и выталкиваются из кристаллических блоков, что увеличивает объемную долю МФПМ и уменьшает долю ВФПМ. С этих позиций становится понятным неизменность L и падение l за счет уменьшения доли материала с чередующейся аморфно-кристаллической структурой. Получает объяснение и изменения поперечных размеров кристаллитов. При $\lambda < 5$ перестройка ламели в фибриллу уменьшает эти размеры; по мере увеличения λ они изменяются за счет выталкивания макромолекул из кристаллита, а при $\lambda > 40$ доля микрофибрилл настолько мала, что определяются размеры только межфибриллярных образований вытянутых молекул.

Сопоставление данных, полученных при изучении плавления, усадки и рентгеноструктурного анализа вытянутых волокон, показало, что в результате высокотемпературной вытяжки предельно ориентированный материал состоит из фибрилл, образованных последовательно вытянутоцепных орторомбических кристаллических блоков (длина блока 70 нм) и неупорядоченных дефектных областей (длиной ~ 4 нм), содержащих перехлесты и концы молекулярных цепей.

Структурные исследования СВМПЭ, полученного методом твердофазной деформации [59], показывают высокую степень ориентации кристаллов. Поперечный размер кристаллита составляет примерно 10 нм, продольный размер ~ 50 нм для степени вытяжки $\lambda = 30$. Образцы показывают двухточечную малоугловую картину даже при высоких λ , хотя интенсивность рефлексов сильно понижена по сравнению с образцами более низкой степени вытяжки. Величина большого периода L составляет 20–30 нм и почти не зависит от λ , но зависит от температуры вытяжки. Чередующиеся блоки кристаллического и некристаллического материала при высоких λ связаны межкристаллитными мостиками. При случайном расположении этих мостиков вероятность связывания « n » соседних кристаллических блоков « P_n » описывается параметром « p »: $P_n = p^{n-1}(1 - p)$.

Параметр « p » может быть соотнесен со средней длиной кристаллита, определяемой из интегральной ширины рефлекса 002. Данные темнопольной электронной микроскопии и гелепроникающей хроматографии для образцов, обработанных HNO_3 , а также данные комбинационного рассеяния света подтвердили распределение длин кристаллов, предсказанное моделью беспорядочных межкристаллитных мостиков. Хотя имеется немного больших кристаллов, основная часть кристаллов в 2–3 раза больше, чем L . Спектры ЯМР показывают три компонента, которые можно соотнести с ориентированным кристаллическим материалом, подвижным «аморфным» материалом и ориентированной некристаллической фракцией (рис. 3.28).

Структурные исследования волокон из СВМПЭ способствуют совершенствованию технологии получения волокон со все более высокими упругопрочностными свойствами [61, 62].

3.1.3.3. Ассортимент и свойства волокон из СВМПЭ

Промышленные технологические схемы обеспечивают реализацию 2-х главных теоретических представлений о формировании структуры высокопрочных и высокомодульных волокон из гибкоцепных полимеров с использованием гелей, получаемых охлаждением раствора СВМПЭ с последующим формированием волокон и вытяжкой:

1) выращивание непрерывного массива «шиш-кебабных» кристаллов, в которых большая часть молекул располагается в сердцевине «кебаба» в высокоориентированном состоянии (образование фибрилл);

2) деформация сферолитной (даже монокристаллической) структуры в условиях, когда макромолекулы ориентируются и вытягиваются между 135 °С (плавление пластинчатых кристаллов) и 155 °С (переход орторомбической формы кристаллов в гексагональную). Свойства промышленных волокон из СВМПЭ представлены в табл. 3.45–3.48.

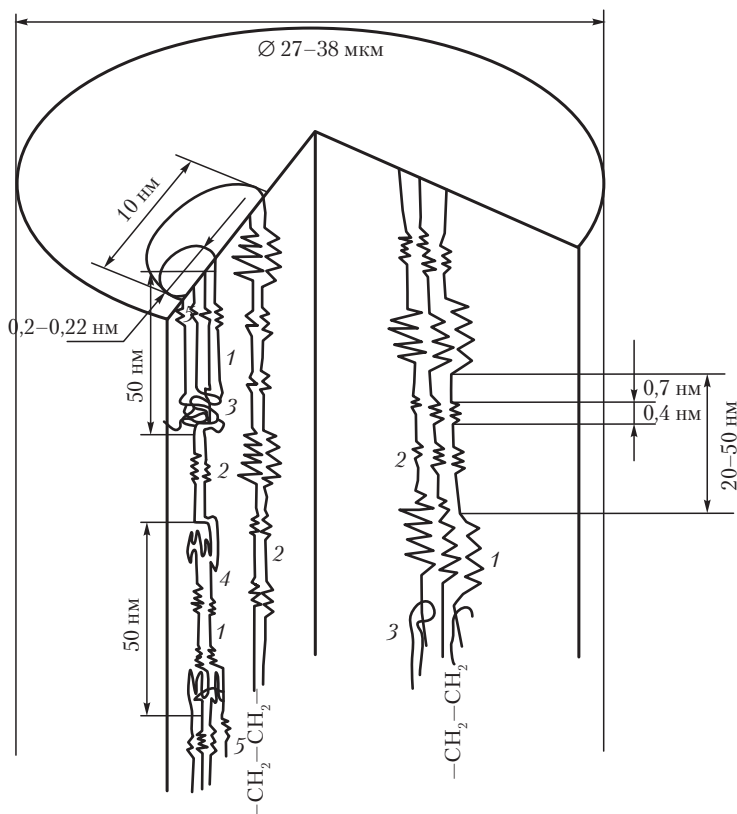


Рис. 3.28. Морфологическая структура СВМПЭ гель-волокон типа *Spectra* [59]:

1 — кристаллиты СВМПЭ-фибриллы «шиш-кебабной» структуры (L 50 нм, \varnothing 10 нм); 2 — последовательность (\varnothing 0,20–0,22 нм) вытянутоцепных орторомбических кристаллических блоков (0,7 нм) и неупорядоченных дефектных областей (0,4 нм); 3 — дефекты, концы молекулярных цепей, перехлесты; 4 — внутрифибриллярные проходные цепи (97%); 5 — межфибриллярные проходные цепи

Таблица 3.45. Свойства волокон из СВМПЭ [60]

Тип волокна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %
<i>Spectra</i> 900 ¹⁻⁵ , <i>Allied Corp.</i> ,	0,96	2,65	120	<5
<i>Spectra</i> 1000, <i>Allied Corp.</i>	0,96	3,12	—	—
<i>Tekmilon</i> ⁶ , <i>Mitsui Perochemical</i>	0,96	1,5–3,5 ⁸⁾	60–100	6–4 ⁸⁾
<i>Dyneema SK-60</i> ⁷ , <i>Toybo, Mitsui; DSM</i>	0,97	2,0–3,5	50–125	3–6
СВМПЭ, Россия	0,98	3	до 120	5

¹ Из 6–20%-ных растворов в смесях легколетучих растворителей с трифтортрихлорэтиленом, п-гептаном, затем выпаривание и вытяжка геля.

² Трещиностойкость КМ *Spectra* + эпоксидная матрица (после плазменного травления) в 3 раза выше, чем у эпоксидного стекловолокнита.

³ СВМПЭ растягивают в расплаве между 135 °С (плавление пластинчатых кристаллов) и 155 °С (температура перехода орторомбической формы кристаллов в гексагональную).

⁴ А900 получают из ПЭПВ *Alathon* 7050.

⁵ Из расплава — $E^+ = 100$ ГПа, по гель-технологии — E^+ до 250 ГПа, теоретический $E^+ = 316$ ГПа.

⁶ Выпускаются волокна *Tekmilon* 5, 20, 100 денье; жгуты типа 1000/2000, 500/60 (денье на число сложений); ленты 1,3 см × 40 мкм, 30 см × 100 мкм; $T_{\text{эк}}$ выше 100 °С.

⁷ Волокна *Dyneema* прочнее стали в 10 раз, прочнее *Kevlar* на 40%, стойкость к баллистическому удару выше на 25% стойкости кевларовой брони, которая в 1,5 раз тяжелее; с 2008 г. увеличение производства компанией *Royal DSM N.Y* в г. Гринвилл, США.

⁸ Соответственно для 100 и 5 денье.

Волокна из СВМПЭ используют:

- для изготовления тросов, канатов, рыболовных сетей, парусины, брезента. Устойчивость к истиранию и гибкость канатов и тросов из СВМПЭ в 20 раз выше, чем показатели у аналогичных изделий из полиамидов. Благодаря низкой плотности СВМПЭ волокна являются единственными, которые при высокой прочности и малом водопоглощении обладают плавучестью. Канаты из СВМПЭ-волокон (160 000 текс) выдерживают нагрузку в 54 т (такого же диаметра стальные — 5,9 т, полиамидные из *Kevlar* — 31 т, из углеродных волокон — 27 т, из капрона — 15 т);
- для изготовления эффективных кордовых нитей и тканей для автомобильных шин;
- для изготовления нетканых и тканых материалов (благодаря гибкости, высокой прочности в узле и петле, хорошей устойчивости к истиранию волокна хорошо перерабатываются на различных типах текстильных машин), фильтровальных тканей, устойчивых к агрессивным средам, защитной одежды, парашютов (заданная прочность при низкой массе);
- для изготовления органопластиков с более высокими удельными упругопрочностными свойствами по сравнению с органопластиками на основе волокон *Kevlar*, СВМ;
- для изготовления броневых материалов. Удельное поглощение энергии при высокоскоростном высокоэнергетическом ударном проникающем воздействии при однократном испытании почти в 2 раза выше, чем у полимерной брони на основе *Kevlar*, СВМ.

Таблица 3.46. Сравнительные свойства волокон [57]

Волокна	Свойства волокон					
	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм	σ^+ , ГПа	σ^+/ρ , км	E^+ , ГПа	E^+/ρ , км
<i>Spectra</i> 900 ¹	0,96	38	2,65	276	119	1239
<i>Spectra</i> 1000 ¹	0,96	27	3,10	342	175	1824
<i>Kevlar</i>	1,43	12	2,80	212	133	932
S-стекло	2,47	7	4,65	204	99	367
Высокомодульное углеродное	1,78	7	2,45	149	385	2160

Таблица 3.47. Свойства волокон *Tekmilon* (плотность 0,96 г/см³, температура эксплуатации > 100 °С) и текстильных форм из него¹ [57]

Свойства	Волокно при денье			Жгуты		Ленты	
	5	20	100	1000/200 ²⁾	500/60 ²⁾	1,3·40 ³⁾	3·100 ³⁾
σ^+ , ГПа	3,5	2,5	1,5	3	2,5	1,5	1
E^+ , ГПа	100	80	60	100	90	100	60
ϵ , %	4	5	6	3	3	4	4

¹ Получают по технологии фирмы *Mitsui Petrochemical*.² Денье/число сложений.³ Ширина, см; толщина, мкм.

Таблица 3.48. Прочность волокон различного типа в узле и петле [57]

Тип волокна	Прочность в петле		Прочность в узле	
	Н/текс	% ¹⁾	Н/текс	% ¹⁾
<i>Dyneema</i>	1,3–2	40–65	1,1–1,7	35–55
<i>Kevlar</i> 49	0,9–1,5	40–75	0,6–0,8	30–40
Углеродные	0,01	~ 1	0	0
Полиэфирные (ПЭТФ)	0,6–0,7	70–75	0,4–0,5	50–60
Капридные	0,6–0,7	70–75	0,5–0,6	60–65
Полипропиленовые	0,6–0,7	85–95	0,4–0,5	60–70

¹ Сохранение прочности в % от прочности «нетрунотого» волокна.

3.2. Материалы на основе полимерных волокон

Наряду с широким использованием полимерных волокон для изготовления различных текстильных форм (нити, ленты, ткани, нетканые материалы бытового и технического назначения) на их основе разработан большой ассортимент материалов, в которых полимерные волокна обеспечивают ценный комплекс технологических и эксплуатационных свойств, прежде всего — высокие показатели удельной прочности и модуля упругости, выступая в качестве важнейших компонентов полимерных материалов (ПКМ).

При использовании высокопрочных высокомодульных волокон из полиарамидов СВМ, Русар, *Kevlar*, волокон из жесткоцепных полиариленов и полигетероариленов, волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ *Spectra* в качестве усиливающих, армирующих компонентов волокнистых ПКМ (ВПКМ) на основе термореактивных (эпоксидных, эпоксифенольных и др.) и термопластичных связующих получают органопластики (Органи-ты, кевларопластики), многофункциональные (конструкционные, диэлектрические, тепло-изоляционные, теплозащитные) ВПКМ.

Специфическая структура высокомодульных полимерных волокон (прежде всего, СВМ. *Kevlar*), их низкая поверхностная энергия (γ_f 20–40 эрг/см²), микрофибриллярность, микрокомпозиционность (высокоориентированная структура волокнообразующего полимера в волокне с оболочкой из аморфного полимера с более высокими диффузионными характеристиками, проницаемостью по отношению к компонентам термореактивных связующих), реакционная способность, водопоглощение, анизотропия упругопрочностных и теплофизических свойств требует и специфического подхода к организации взаимодействия между компонентами в полимер-полимерных композициях (органопластиках) для повышения коэффициентов реализации свойств волокон в органопластиках.

Выбор термореактивных связующих для органопластиков ограничен необходимостью обеспечения таких условий переработки полуфабрикатов (получаемых пропиткой наполнителей из полимерных волокон растворами или расплавами, в том числе с использованием пленочной технологии, клеевых пленок), которые не вызывают дезориентацию макромолекул волокнообразующего полимера [14–19].

Выбор термопластичных связующих для производства органопластиков ограничен, что связано с высокой вязкостью расплавов высокомолекулярных линейных полимеров, высокими температурами перехода в вязкотекучее состояние, плохой смачиваемостью расплавами термопластов низкоактивных поверхностей полимерных волокон [12, 15, 63].

Полуфабрикаты ВПКМ, сформированные из слоев наполнителей и пленок термопластичных полимеров (пленочная технология, расплавы с $\eta \leq 10^2$ Па·с при температуре перехода в вязко-текучее состояние ниже T_c волокнообразующего полимера выполняют роль связующего, после стеклования, кристаллизации термопласта-матрицы), используют для изготовления изделий из термопластичных органо-, угле-, стекло-, гибридных пластиков различными технологическими приемами (штамповка и др.) [124].

Для изготовления изделий из термопластичных ВПКМ с использованием пленочной технологии в качестве связующих (матриц) используют термопластичные полимеры с упругопрочностными свойствами, отвечающими условиями монолитности композиций [19, 64], которые предполагают согласование упругопрочностных свойств матриц и высокопрочных, высокомодульных волокон. Реологические свойства расплавов таких полимеров должны

обеспечивать при пропитке контакт между связующим и волокнами (при вязкости расплавов 10^2 – 10^3 Па·с без межфиламентной пропитки), который необходимо сохранить после стеклования, кристаллизации матричного термопласта. Наиболее эффективно применение пленок из жесткоцепных термопластичных полимеров (ПФС, ПЭЭК, ПЭИ, полисульфоны, жидкокристаллические полиэферы), матрицы из которых имеют упруго-прочностные свойства более высокие, чем свойства отвержденных термореактивных матриц, и способны эффективно перераспределять напряжения от внешних нагрузок на усиливающие, армирующие наполнители. Перспективность термопластичных ВПКМ стимулировала разработку полуфабрикатов с использованием волокон вместо пленок из термопластичных полимеров.

В волоконной технологии используют полуфабрикаты, сформированные из волокон, которые в материале выполняют роль усиливающих, армирующих (наполнители), и волокон, которые после расплавления выполняют роль связующего (после стеклования, кристаллизации волоконобразующего полимера — роль матрицы).

Требования к полимерам матричных волокон аналогичны требованиям к матричным пленкообразующим полимерам. Волоконная технология изготовления термопластичных ВПКМ и изделий из них на примере композиций, использующих в качестве матричных волокон поликапрамидные (ПКА) [18, 19], показала необходимость тщательного подбора компонентов термопластичных ПКМ.

При использовании нитей, лент, тканей с текстурами, в которых усиливающие и матричные (из полифениленсульфида, полиэфирэфиркетона, жидкокристаллических термотропных ароматических полиэфиров, полисульфонов) волокна максимально приближены друг к другу при соблюдении определенных условий возможна межфиламентная пропитка волокнистых наполнителей низковязкими расплавами матричных волокон.

Вязкость расплавов ЖК ароматических полиэфиров аномально низка, что вызвано вторичными и третичными структурами полимеров в ЖКП — состоянии (с увеличением до определенного предела содержания мезогенных блоков вязкость расплавов ЖКП снижается более чем на две десятичных порядка и может составлять при $T_{пл}$ 10–100 Па·с). В ЖК-полимерах образуются домены в виде скопления молекул. Внутри каждого домена существует высокая степень упорядоченности. При достижении определенной концентрации мезогенных групп вязкость расплава резко снижается, происходит разделение структуры расплава на две фазы — изотропную гибкую внешнюю фазу (матричная фаза) и жесткую анизотропную. При высокой концентрации мезогенных групп происходит обращение гетерогенной системы, внешней матричной становится жесткая анизотропная фаза, что приводит к возрастанию вязкости системы.

Качественная пропитка и использование матричных волокон на основе полимеров с высокими упругопрочностными свойствами (волокна из ЖКП *Vectran* имеют σ^+ 2,9 ГПа, E^+ до 80 ГПа, объемные ЖК-термопласты *Vectra A950, B950* σ^+ 1,25 ГПа, E^+ до 8–15 ГПа, для полной реализации свойств армирующих волокон с $\sigma^+ > 3$ ГПа требуются матрицы с σ^+ 0,4–1 ГПа, σ^+ отвержденных эпоксидных матриц обычно 0,15–0,25 ГПа) позволяет получать термопластичные ВПКМ, конструкционные свойства которых выше, чем у эпоксидных ВПКМ.

Специфическим типом термопластов являются молекулярные композиционные материалы.

Макромолекулы термотропных жидкокристаллических полимеров имеют форму жестких выпрямленных цепей (стержнеобразных) и вследствие такого строения в расплаве

обеспечивается ближний порядок, благодаря параллельному расположению макромолекул в микроскопически малых объемах. Если подобные ЖК-расплавы подвергать течению при сдвиге или растяжении, как это имеет место в процессах переработки термопластов, то макромолекулы упорядочиваются и в макроскопических объемах. Специфическая морфология ЖК термотропных полимеров фиксируется в твердом состоянии, обеспечивая образование гетерофазной системы (матричной композиции), состоящей из матрицы и протяженных ориентированных макромолекул (молекулярные «волокна») одного химического состава (молекулярные композиты, МК, самоусиливающиеся полимеры, самоармированные полимеры).

Молекулярный термопластичный ПКМ состоит из жестких стержнеобразных макромолекул (выполняют роль наполнителя), которые диспергированы на молекулярном уровне в полимерной матрице, построенной из статистических клубков. В МК на основе термотропных ЖК-полимеров достигается высокая концентрация молекулярных «волокон» без нарушения фазовой однородности системы (в отличие от физической смеси двух полимеров). Разработаны технологические процессы изготовления волокон, пленок, объемных изделий (например, методами экструзии, литья под давлением), позволяющие достигать требуемую степень ориентации усиливающей (армирующей) компоненты.

Молекулярные композиты имеют определенные преимущества перед ПКМ, наполненными волокнами. Усиливающая компонента в МК — жесткоцепные волокнистые структуры с минимальными морфологическими дефектами, обычными для волокон, используемых в качестве наполнителей ВПКМ. Требования высокой адгезии усиливающих компонентов к матрице не являются необходимыми, так как усиливающая компонента и матрица имеют один химический состав. Усиливающая компонента имеет высокое соотношение длины к диаметру и $l < l_{\text{крит}}$. Использование МК устраняет ряд технологических операций — подготовка поверхности наполнителя, процессы совмещения волокон со связующим, а их прочностные свойства близки к свойствам термопластов с 25–30 % об. дисперсных (короткие волокна) наполнителей.

Эффект самоусиления полимеров имеет место в некоторых полиариленях (ЖК ароматические полиэфиры) и полигетероариленях (полибензимидазолы и др.).

3.2.1. Полимерные композиционные материалы с полимерными волокнами в качестве наполнителей (органопластики, кевларопластики)

Органопластики (ОП) — полимерные КМ на основе высокопрочных высоко-модульных волокон типа СВМ, *Kevlar*, Русар с σ^+ до 3 ГПа, E^+ до 180 ГПа, волокон из СВМПЭ с σ^+ 2–2,5 ГПа, E^+ до 200 ГПа, волокон из полиариленов, полигетероариленов *Ekonol* с σ^+ 3,5–4,2 ГПа, E^+ до 130–140 ГПа, ПЭЭК с σ^+ до 1,5 ГПа, E^+ до 160 ГПа, *PBZ* с σ^+ 3,0–4,5 ГПа, E^+ до 300–400 ГПа, ПФБТ с σ^+ 2,7–5,6 ГПа, E^+ до 200–330 ГПа (табл. 3.36), имеют высокие значения удельной прочности и жесткости при растяжении, высокую усталостную и длительную прочность, трещиностойкость, устойчивость к механическим и абразивным воздействиям. ОП обладают высокими электро-, тепло- и звуко-

изоляционными свойствами, достаточно стабильны в условиях длительного воздействия различных климатических факторов.

На основе высокопрочных высокомодульных полимерных волокон получен широкий ассортимент армирующих наполнителей для изготовления ОП различного назначения: нити, жгуты, ленты, маты, холсты, нетканые материалы, бумаги.

Органопластики технологичны и перерабатываются всеми способами, ранее разработанными для стеклопластиков.

Органопластики — многофункциональные материалы. В зависимости от состава и структуры они могут применяться для изготовления изделий различного назначения: конструкционного, электро- и радиотехнического, теплоизоляционного, для защиты от механического и баллистического поражения, воздействия агрессивных сред и др.

Органопластики отличаются от типичных представителей ПКМ полимерной природой обоих компонентов — волокна и матрица. ОП, наполненные волокнами из гибкоцепных полимеров, материалы, в которых наиболее выгодно используются свойства этих волокон (высокие диэлектрические и теплофизические свойства, химическая стойкость, трибологические характеристики) [14, 15]. ОП с высокопрочными, высокомодульными волокнами являются конструкционными материалами, отличающимися низкой плотностью ($1,3 \text{ г/см}^3$), высокой удельной прочностью при растяжении до 260 км и удельной жесткостью до 12 300 км. Для материалов этого типа характерна многофункциональность — сочетание высокой несущей способности с высокими диэлектрическими, теплофизическими, теплозащитными свойствами. Совершенствование существующих и создание новых органопластиков связано как с использованием волокон с σ^+ до 5,5 ГПа, E^+ до 160–180 ГПа на основе модифицированных полиарамидов (ВМН-88), карбо- и гетероциклических полимеров (например, поли-*n*-фениленбензбифталязы, ПФБТ), в том числе жидкокристаллических (*Ekonol*, *Vectran*, полифениленсульфидных, ПЭЭК, на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (*Spectra 900*, *1000*, *Dyneema*, *Tekmilon*), так и связующих с оптимальными упругопрочностными свойствами.

Прочность однонаправленных ОП на основе нитей и жгутов СВМ, Армос и Терлон в зависимости от степени наполнения достигает соответственно 2,5–2,8; 2,7–3,3 и 1,4–2,2 ГПа. Модуль упругости однонаправленных ОП на основе нитей и жгутов данного класса составляет 85–100 ГПа.

Имея более низкую плотность, эпоксидные ОП превосходят по удельной прочности стеклопластики почти в 2 раза, а по удельному модулю уступают только углепластикам (табл. 3.49). Сравнительно низкие показатели σ ОП повышаются в поливолоконистых (гибридных) органо-стекло-, органоуглепластиках. Для повышения $\tau_{\text{сд}}$ (40–60 МПа в ОП, 80–100 МПа в стеклопластиках) органопластиков необходимо учитывать специфическую структуру полимерполимерного КМ при организации взаимодействия компонентов в ОП и оптимизации состава и структуры межфазного слоя.

Таблица 3.49. Сравнительные свойства различных конструкционных материалов

Свойства	Металлы	Керамика	ПМ	ВПКМ		
				стеклопластики	углепластики	органопластики
ρ , г/см ³	1,8–7,85	1,9–4,9	0,9–1,8	1,6–2,2	1,3–1,9	1,2–1,35
σ^* , МПа	130–2000	140–370	0,9–200	340–1700	780–1700	780–1500
τ , МПа	100–690	30–300	2–60	60–120	10–50 (100)	60–70
E^+ , ГПа	40–340	90–420	0,5–17,5	13–70	120–220	60–120
G , ГПа	13–40	1–20	0,8–2,5	1,2–20	10–15	2,5–15
ε^+ , %	0,5–40	1–15	0,2–200	0,5–2,8	0,4–1	2–7
σ/ρ , км	4–53	2–100	0,1–30	30–100	33–100	66–110
E/ρ , км	2200–3600	4700–13500	100–1000	1100–3340	10800–12000	5000–12000
α_k , кДж/м ²	30–790	0,2–30	0,6–520	20–700	25–85	160–1900
μ	0,01–0,4	0,13–0,3	0,16–0,4	0,13–0,25	0,22–0,29	0,35
ВП, %масс.	–	0,0001	0,005–7	0,05–6	0,12–3	3–18
$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	1,5–32	0,1–50	4–550	3,5–30	0,5–5,75	0,6–5,3
C_p , кДж/кг·К	0,1–2,3	0,01–4,2	0,5–2,9	0,7–4,2	0,6–1,5	1,4–2,3
λ , Вт/м·К	16–418	0,11–208	0,09–1,1	0,14–0,65	58–100	0,11–0,37
$a \cdot 10^3$, м ² /с	36–460	0,85–38	0,1–15	0,3–1	130–190	0,2–0,55

3.2.1.1. Организация взаимодействия между компонентами в органопластиках

При степени наполнения ПКМ 60 %об. волокнами (филаментами диаметром 7 мкм) в 1 см³ ПКМ поверхность контакта составляет 3400 см² [65]. Протяженность межфазного слоя составляет 30–60 нм, его свойства во многом определяют свойства ПКМ и требуют целенаправленного подхода к организации его состава и структуры. На стадии совмещения компонентов ПКМ в зоне контакта полимерный (реактопласт или термопласт) расплав (или раствор) имеют определенную вязкость, макромолекулярность, широкое молекулярно-массовое распределение, что влияет на скорость достижения равновесной структуры адсорбционного (межфазного, пограничного) слоя. Структура адсорбционного слоя усложняется многокомпонентностью состава жидкой фазы, кристаллизацией, стеклованием полимера или отверждением смеси олигомеров в составе связующего на поверхности наполнителя, а затем охлаждением до температуры ниже T_c полимерного связующего.

Равновесная структура реактопласта в межфазной зоне формируется быстро, но для термопластичных композиций требуется несколько дней контакта (отсюда низкие коэффициенты реализации свойств волокон, нестабильность показателей свойств изделий, получаемых с использованием быстрых процессов, например, пултрузии).

На прочность контакта волокон с матрицей влияет усадка матрицы при отверждении, стекловании (повышение вклада фрикционной составляющей в значение τ_{cd}), эффект избирательной сорбции компонентов связующих, структура волокна (участие в образовании

межфазного слоя аморфизированных оболочек волокон СВМ, *Kevlar*, *Spectra*). Полимерная природа и высокая анизотропия структуры и свойств химических волокон предопределяет их принципиальное отличие от стеклянных и углеродных как в механизмах их взаимодействия (γ_f 10–20 эрг/см², γ_f волокон *Spectra* 35–38 эрг/м²) со связующими, так и в процессах совместного реагирования волокна и матрицы в составе органопластика на внешнее воздействие механических нагрузок и окружающей среды. Поверхностная энергия волокон низка и они плохо смачиваются термореактивными и особенно термопластичными связующими. Структура арамидных волокон определяют их высокую сорбционную активность и проницаемость для жидких и газообразных сред. В сорбционном процессе арамидных волокон принимают участие активные функциональные группы волокнообразующего полимера (концевые NH₂, COOH и внутримолекулярные –CO–NH–), способные сорбировать и удерживать в дефектных и аморфных областях полимера до 4–6% воды. Полиарамидные волокна имеют поры размером 1,50–20 нм и трещины длиной 10–500 нм.

Сорбция воды приводит к снижению σ^+ и E^+ арамидных волокон на 5–7%. Результатом взаимного влияния компонентов являются синергические эффекты, которые выражаются в изменении свойств органопластика по сравнению с уровнем, ожидаемым по закону аддитивности. На контакт полимерного волокна и полимерного связующего влияют: термодинамическое сродство (характеризует способность перехода компонентов связующего из раствора в волокно), энтропия процесса, скорость и глубина процесса диффузии. Для органопластиков характерна развитая межфазная область микрогетерогенной структуры.

При выборе связующих для высокопрочных органоволоконитов наряду с требованиями монолитности необходимо учитывать ряд специфических факторов, обусловленных особенностями химического состава и структуры полимерного армирующего наполнителя.

Органические волокна структурно неоднородны [66]. Многие из них состоят из ориентированного ствола с высокой степенью кристалличности и аморфной оболочки, толщиной до 1000 нм. В оболочку полиарамидного волокна диффундируют низкомолекулярные компоненты связующих, пластифицируя полимер в оболочке, создавая в объеме релаксационные эффекты [67]. Скорость диффузии в аморфных областях полимеров линейного строения значительно выше, чем в кристаллических. Компоненты связующих проникают в поверхностные слои волокон, заполняя микродефекты и взаимодействуя с функциональными группами волокнообразующего полимера, при этом нарушается межмолекулярное взаимодействие в полимере, что может привести к изменению структуры и снижению уровня свойств органических волокон.

Степень изменения структуры и механических свойств органических волокон, находящихся в контакте с низкомолекулярными компонентами отверждающих связующих, зависит от продолжительности этого контакта, температуры и химической активности компонентов [68–80].

При переработке органоволоконитов продолжительность пребывания органического наполнителя в контакте с неотвержденным связующим, температура и длительность отверждения композиции в процессе формования изделия имеют решающие значения. Помимо разнообразных химических реакций, которые могут происходить между органическими волокнами и компонентами связующего, высокая температура отверждения последнего и длительная выдержка материала при этой температуре могут вызвать дезориентацию макромолекул волокнообразующего полимера, а следовательно, и снижение упругопрочностных

свойств волокон в пластике. Этому способствует и набухание волокон в компонентах связующего (давление набухания может превышать 70 МПа).

Для предупреждения процесса дезориентации целесообразно применять связующее, температура отверждения которого ниже температуры стеклования волокнообразующего полимера, или связующее с высокой скоростью отверждения. С этой точки зрения наиболее пригодны эпоксидные связующие.

Диффузия компонентов связующего в волокно, химическое взаимодействие между ними и высокие сорбционные свойства полимерных волокон, поглощающих газообразные продукты, растворенные в связующем, способствуют формированию в органоволокнистых дефектной структуры межфазного слоя. Но по сравнению с другими композиционными материалами в органоволокнистых меньше пор и трещин, как на границе раздела фаз, так и в объеме связующего. Пористость органоволокнистых не превышает 1–2%, в то время как содержание пор в других композиционных материалах может достигать 10–20%.

При нагружении органопластиков их разрушение начинается с расщепления волокон и отрыва оболочки от ядра.

Для повышения свойств ОП, прежде всего $\tau_{\text{сд}}$, используют различные виды обработки поверхности волокон для повышения адгезионного взаимодействия в системе полимерное волокно–полимерная матрица (хотя адгезионная прочность в этой системе выше прочности волокон в поперечном направлении и разрушения на границе раздела компонентов обычно не наблюдается).

Для повышения $\tau_{\text{сд}}$ органопластиков используют плазменную обработку поверхности волокон [81], обработку в коронном разряде (повышение $\tau_{\text{сд}}$ эпоксидного волокниста с волокнами *Spectra* с 25 до 57 МПа), ионное травление, методы, для которых используют термин «аппретирование» (аппретирование — процесс, направленный на снижение поверхностной энергии, используется при обработке волокон с высокой поверхностной энергией — минеральных, керамических, металлических) [82, 83], прививку изоцианатов, эпоксидных соединений, резорцинальдегидных олигомеров с использованием активности водорода в группах NH–CO, сополимеров стирола с дивинилбензолом, акрилонитрила, поливинилпиридина [84–86], набухание в ДМФА, нанесение активных барьерных слоев толщиной 20–35 нм (используют 15%-ные растворы фурфурола и резорцина в ацетоне, растворы М-ФДА и малеинового ангидрида) для защиты от диффузии компонентов связующих в волокно, обеспечения химического взаимодействия поверхность волокна–матрица (повышение K_{σ} и K_E волокон на 20–30% по сравнению с незащищенными волокнами СВМ и Ариמיד в полиимидных органопластиках) [87].

Для снижения абразивного износа (истирания) на поверхность нитей и ровницы из *Kevlar* наносят шлихтовочные составы на основе растительных масел (D1–7), полиуретанов, полиэфирных смол, на поверхность канатов и веревок — покрытия Т-961, 968 [117].

Качественный контакт между компонентами органопластика, оптимальный состав и структура межфазного объема (обеспечивается не использованием аппретов, а специальной обработкой поверхности полимерных волокон, например, тлеющим разрядом, нанесением барьерных покрытий и др. после удаления текстильных замасливателей) позволяет повысить прочность сцепления полимерных волокон в органопластиках с матрицей до 50–60 МПа ($\sigma_{\text{сд}}$, $\tau_{\text{сд}}$ стеклопластиков около 100 МПа).

3.2.1.2. Термореактивные органопластики

3.2.1.2.1. Термореактивные органопластики на основе полиарамидных волокон

Арамидные волокна отличаются хорошей способностью к текстильной переработке. Сохранение прочности арамидных волокон после ткачества составляет 90% исходной прочности, что дает возможность применять их в качестве тканых армирующих материалов. В зависимости от соотношения волокон в основе и утке ткани могут обладать анизотропией механических характеристик и варьироваться от равнопрочных до кордных (основных и уточных), в которых основная масса волокон ориентирована в направлении основы (основные) или утка (уточные).

Практическое применение армирующие арамидные волокна получили в виде нитей, жгутов, лент, тканей, а также в виде крученых и плетеных изделий.

Отечественной и зарубежной промышленностью выпускаются ткани на основе арамидных волокон, имеющие различное переплетение, когда каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу пересекающихся нитей. Широко распространенным является сатиновое переплетение, когда каждая нить проходит поочередно сверху, а затем снизу пересекающей ее нити. Более сложным является саржевое переплетение, при котором каждая нить основы и утка проходит поочередно сверху и снизу двух и четырех пересекающих ее нитей. При этом на поверхности ткани образуется структура диагональных линий. Возможны и другие типы переплетений, например, трехмерные.

Незначительное снижение механических свойств арамидных волокон при текстильной и других видах переработок послужило причиной широкого применения метода намотки при изготовлении изделий из органопластиков на типовом оборудовании для намотки. При разработке режимов пропитки наполнителя связующим и формирования материала учитывают температурно-временные параметры процесса, оказывающие влияние на конечные свойства материала.

Упругопрочностные свойства термореактивных органопластиков

На основе различных текстильных форм из полиарамидных волокон и термореактивных (в основном, эпоксидных) связующих разработан большой ассортимент органопластиков (табл. 3.50): однонаправленных, перерабатываемых в изделия прессованием (табл. 3.51), намоткой (табл. 3.52–3.54), пултрузией (табл. 3.55); органотекстолитов (табл. 3.56–3.58); композиций с дисперсными наполнителями (табл. 3.59).

Таблица 3.50. Состав, условия переработки и эксплуатации Органитов

№	Тип органита	Наполнитель в Органите	Связующее в Органите (50–55 %об.)	Рекомендуемая технология	Условие формования (Т, °С; Р, МПа)	Рабочие температуры, °С
1	5Т, Т _с	Сатин 8/3 из нитей СВМ 14,30; 29,4 текс саржа 2/2: нить 29,4 текс	ЭП-2МК	Прессование, вакуумное формование	120–160 0,3–0,5	–60 ÷ +150
2	6Н	Нить СВМ 14,3; 29,4 текс ($\sigma^+ > 10^4$ Н/50мм) ⁵	ЭДТ-10	Жидкофазная (ж. ф.) намотка	160, 20–25% [σ] нити	–60 ÷ +80
3	6НА	Нить СВМ ⁵	ЭДТ-10	То же	–/–	–/–
4	6ТЗ	Многослойная ткань СВМ	ЭДТ-10		160–170, 5 ч	Для ТЗ
5	6ТКС	Кордная ткань Т-39 ¹	ЭДТ-10	Прессование	160; 0,5	–60 ÷ +80
6	7Т	Сатин СВМ 8/3 артикль 56313 ⁴	5-211-БН	Прессование, вакуумное формование	150; 0,3–0,5	–60 ÷ +100
7	7ТО	Однонаправленное полотно ТО-6 ³	5-211-БН	Твердофазная (т. ф.) намотка	150, 25% от [σ]	–60 ÷ +100
8	7Н	Нить СВМ N34 ⁵	5-211-БН	То же	150, 25% от [σ]	–60 ÷ +100
9	7ТКС	Т-39	5-211-БН	Прессование	150; 0,5	–60 ÷ +100
10	7ТКС/42	Т-42/1-76 ²	5-211-БН	То же	150; 0,5	–60 ÷ +100
11	8ТКС	Т-39	ДЕН-6	Пропитка под давлением	180; 0,6	
12	10Т	Ткань СВМ арт. 56313 ⁴	УП-2227	Автоклавное формование (а. ф.)	70–80, 30 мин 120–130, 45 мин 150, 5 ч, 180	–60 ÷ +150 87% σ^+ при 150 °С
13	10Т	–/–	УП-351	Твердофазная намотка, прессование, а. ф.	150, 25% от [σ]	60% σ при 150 °С, 70% $\sigma_{\text{ви}}$ при 150 °С
14	11Т	–/–	Клей ВК-36Р	Прессование	175, до 0,5	–60 ÷ +80
15	12Т, 12Т(М)	–/–	ЭДТ-69Н(М)	Прессование, а. ф.	125, 3 ч	
16	12ТКС/42	Т-42/1-76 ³	ЭДТ-69Н	То же		
17	12ТО	Однонаправленное полотно ТО-6 ³	ЭДТ-69Н	То же		
18	15Т, ТМ, ТМО		ФП-520			–60 ÷ +60
19	16Т		ВС-2526			

Примечание. Органопластики, использующие в качестве наполнителей различные текстиль-ные формы из волокон ароматического полиамида СВМ: Т — органотекстолиты, ТКС — гибри-дные внутрислойные органостеклотекстолиты, Н — однонаправленные органоволокниты.

- ¹Стеклоорганоткани в ТКС для повышения σ^- органитов: Т-39 (40% ВПМ-500, 60% СВМ).
²Т-42/1-76 — сатин из 50% СВМ 58,8 текс (одна сторона) и 43% ВМПС 40 текс (другая сторо-на), для оболочек сотовых панелей, предотвращение провисания в ячейки.
³Однонаправленная кордная ткань из нитей СВМ 14,3; 29,4; 58,8 текс.
⁴Ткань СВМ артикль 56313 — атлас 8/3 из комплексных нитей СВМ линейной плотности 14,3 текс.
⁵Нить СВМ N34, σ^+ 3,0–3,5 ГПа, E^+ 125–135 ГПа.

Таблица 3.51. Упрочностные свойства однонаправленных эпоксидных прессованных органоволокнитов (60 %об. нитей) [74]

Свойства	Тип наполнителя					
	СВМ	Армос	Терлон СБ Терлон СБК	Kevlar 149	Углеродное волокно*	Стеклово- локно*
ρ , кг/м ³	1330	1350	1200–1330	1300–1350	1500–1600	1960–2100
$\sigma_{ }^+$, МПа	2440–2800	2500–3300	1460–2200	1400–1900	1300–2000	1200–1600
σ^+/ρ , км	183–210	185–225	122–165	104–126	90–125	61–85
$E_{ }^+$, ГПа	85–95	95–100	90–100	78–93	130–200	55–62
$E_{ }^+/\rho$, км	6390–7140	7040–7410	7500–7520	5750–6900	9000–10 000	280–3250
$\sigma_{ }^-$, МПа	250–350	300–500	–	240–280	700–1500	600–800
$\tau_{сд}^+$, МПа	38,5–41,0	39,0–40,0	11,7–13,3	до 84	до 100	до 100
Коэффициент Пуассона, μ	–	0,38	–	0,34	0,25	0,30
$G_{сд}^+$, МПа	2200	2430	–	1900–2100	3500–5500	5000

* Для сравнения.

Таблица 3.52. Свойства намоточных эпоксидных органоволокнитов [17]

Тип наполнителя	Плотность материала, г/см ³	Содержание связующего, %об.	σ^+ , МПа	$\tau_{сд}^+$, МПа	E^+ , ГПа
243	1,31	44,6	561	36	40,8
281	1,29	36,0	499	35	25,9
285	1,28	32,5	500	31	27,3
328	1,34	54,4	370	20	20,3
1050X	1,28	32,1	512	32	25,6
1033X	1,30	38,6	374	29	24,4

Таблица 3.53. Сравнительные свойства органо- и стеклопластиков, используемых для намотки сосудов высокого давления [17]

Свойства	Наполнитель, 65 %об.	
	<i>Kevlar</i> 49	<i>S</i> -стекло
ρ , г/см ³	1,22–1,34	1,67–1,82
σ^+ , ГПа ²⁾	1,54	1,36
σ^+/ρ , км	1,29	0,72
σ^+/ρ , относительная ¹⁾	1,78	1,0
E^+ , ГПа	91,0	60,7
E^+/ρ , км	76,2	32,5
E^+/ρ , относительный ¹⁾	2,34	1
Относительная усталостная прочность при напряжении ¹⁾ :		
90% от разрушающего	10	1
60% от разрушающего	> 3	1
Относительная долговечность при напряжении ¹⁾ :		
80% от разрушающего	209	1
90% от разрушающего	1	Разрушается

¹ Свойства относительно стеклопластиков (показатели приняты за 1).

² $\tau_{\text{сд}}$ слабо коррелирует с σ^+ под действием внутреннего давления в сосудах, получаемых намоткой.

Волокно *Kevlar T-981* имеет более высокую σ^+ , чем *Kevlar T-969* (ранее *Kevlar 49*), что повышает прочность конструкции (корпус РД, намотка, эпоксидный органоволокнит, связующее *UFX 82-17*) [17].

Работоспособность баллонов высокого давления оценивают величиной радиального разрушающего напряжения, зависящего от адгезии волокна к матрице, степени реализации прочности волокна K_{σ} в КМ и характеристикой PV/W (P – внутреннее давление; V – объем; W – масса) [17]:

Тип волокна <i>PV/W</i>	Содержание связующего, %об.	σ^+ , ГПа (лента)	σ^+ , ГПа (пластик)	K_{σ} , %	ПКМ
<i>T-969</i>	35	3,74	2,54	68	26,2
<i>T-981</i>	35	4,07	3,55	87	35,8
<i>T-981</i>	30	4,07	3,50	86	38,9

σ^+ органита с волокнами *Kevlar T-981* на 10% выше, чем σ^+ органита с волокнами *Kevlar T-969*, $\tau_{\text{сд}}$ на 30% выше.

Таблица 3.54. Свойства однонаправленных органоволоконитов (Органиты Н, образцы изготовлены намоткой)

Свойства	Тип органита Н ²		
	6Н	6НА	7Н
ρ , г/см ³	1,27	1,25	1,34–1,35
σ^+ , МПа	От 2500 (1600–2800) до 1700 (1400–1800) ¹⁾	2500	2000–2200
E^+ , ГПа	От 60 до 85	95	70–95
σ^- , МПа	280 (200–350)	320	400
$\sigma_{\text{ви}}$, МПа	560–700	760	730
ϵ^+ , %	2,2	–	2,5–5
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	25–60	–	25–29
a_k , кДж/м ²	740	–	250–350 ³⁾
Водопоглощение, %масс., 24 ч/30 сут	0,4/1,7	–	0,11/1,5

¹⁾В зависимости от вида намотки в скобках — значения свойств при перекрестной намотке под углом 90° при соотношении слоев 1:1. Высшие значения при намотке нитью, низшие — при намотке жгутом.

²⁾ σ^+/ρ 108–147 км, E^+/ρ 4300–5900 км, состав см. в табл. 3.50.

³⁾Толщина образцов 3 и 10 мм.

Таблица 3.55. Сравнительные свойства однонаправленных профилей круглого сечения (диаметр 9,5 мм), изготовленных пултрузией [17]

Свойства	Тип волокна (60% об.)	
	<i>Kevlar</i> 49	Стекло <i>E</i>
$E_{\text{ви}}$, ГПа	66,2	39,3–43,4
Масса 1 м профиля, г	92–96,0	148–149
E^+ , ГПа	69,6	43,4
σ^+ , ГПа	1,4	–

Профиль из органоволоконита с волокнами *Kevlar* -49 легче на 38% профиля из стекловолоконита.

Для профилей, изготовленных из Органитов Н ρ 1,35 г/см³, σ^+ 2000 МПа, E^+ 11 000 МПа, σ^- 350 МПа, $\sigma_{\text{ви}}$ 1000 МПа, $\tau_{\text{сд}}$ 80 МПа.

Таблица 3.56. Свойства эпоксидных и полиэфирных органотекстолитов (ткани 181 и 120 из волокон *Kevlar* 49) [17]

Свойства	Состав органотекстолита		
	Ткань 181 Эпоксидное ¹	Ткань 181 Полиэфир ²	Ткань 120 Полиэфир ³
Объемная доля наполнителя, %	50	40	37
ρ , г/см ³	1,33	1,30	–
σ^+ , МПа	517	414	440
E^+ , ГПа	31	24	23
ϵ^+ , %	1,7	–	–
ϵ^- при $\epsilon = 0,2\%$, МПа	83	–	–
E^- , ГПа	31	–	–
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	345	207	220
$E_{\text{вт}}$, ГПа	27,6	20	19
$\sigma_{\text{вт}}$ при $\epsilon = 0,02\%$, МПа	172	97	–
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	32–55	21	23
$G_{\text{сд}}$, ГПа	2	–	–

¹Эпоксидное связующее ВР-907 (автоклавное формование).

²Олигоэфир *Coresin*.

³Олигоэфир *Atlac* 382-05, отверждение МЭК при 20 °С.

Таблица 3.58. Свойства эпоксидных органотекстолитов на основе тканей из волокон РУСАР [108]

Свойства	Типы органотекстолитов	
	Органит 12Т(М)-РУС ¹⁾	Органит 18Т-РУС ²⁾
σ^+ , МПа 20 °С	877	820/650 ⁴
80 °С	805	790/590 ⁴
E^+ , ГПа, 20 °С	34,5	38,5–40,0/30 ⁴
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа, 20 °С	467	490–510/490 ⁴
80 °С	365	400/400 ⁴
70 °С, 98% Н ₂ О, 8 недель	–	505($T_{\text{исп}}$ 20 °С)
20 °С, 98% Н ₂ О, 30 сут	46	500
80 °С, 98% Н ₂ О, 30 сут	310	360
$E_{\text{вт}}$, ГПа, 70 °С, 98% Н ₂ О		
8 недель	–	23,5/20,6 ⁴
20 °С	–	27–28,4/24,5 ⁴
Водопоглощение, %масс, 20 °С:		
70 °С, 98% Н ₂ О, 30 сут	0,93 ³⁾	0,95/1,2 ⁴
70 °С, 98% Н ₂ О, 180 сут	2,32	2,15/2,82 ⁴

¹ Ткань из волокон Русар, связующее ЭДТ-69Н(М).

² Ткань из волокон Русар, связующее ЭНФБ-2М.

³ При 70 °С – 1,8 %масс., органит 12Т(М), ткань СВМ – 3,4 %масс.

⁴ Данные для Органита 18Т (в знаменателе).

Таблица 3.57. Свойства органотекстолитов (Органиты Т)

Свойства	Типы Органитов Т, связующие и наполнители в Органитах Т														
	3Т ¹⁾	5Т ²⁾	6ТЗ ¹⁾	7Т ²⁾	7ТО (1:10)	7ТО (1:1) ²⁾	9Т	10Т	11Т	12Т	15Т	15ТМ	15ТМО	16Т	
	ФН	ЭП-2МК	ЭТД-10	5-211- БН	5-211-БН		Поли- эфирное	УП- 2227	Клей ВК-26Р	ЭТД- 69Н	ФН- 520	ФП- 520	ФН- 520	ВС- 2526	
	Сатин ⁵⁾ СВМ	Сатин СВМ	Много- слойная ткань из СВМ	Сатин СВМ	Однонаправлен- ное полотно ТО-6 из СВМ		Сатин СВМ	Сатин СВМ	Сатин СВМ	Сатин СВМ					
ρ, г/см ³	1,25	1,3	1,3	1,25	1,25	1,25	1,33	1,25	1,31		1,15	0,85	0,45		
σ ⁺ , ГПа	0,6	0,5	0,32	0,5–0,7	1,3 ³⁾ –1,5 ⁴⁾	0,647	0,42	0,60– 0,74	0,66	0,67	0,53	0,40	0,8	0,73	
E ⁺ , ГПа	34	24,3–30	13	30	65 ³⁾ –78 ⁴⁾	34	18	31–34	31		26	21	32	34	
σ [–] , ГПа	0,156	0,165– 0,17	0,19	0,19–0,21	0,24	0,175	0,085	0,175– 0,24	0,19– 0,21	0,225	0,14	0,11	0,2	0,235	
σ _{вн} ⁺ , МПа	430	310–380	260	410	600	33,4	180	420	400		300	200	40		
τ _{сл} ⁺ , МПа		26–27		21–33	26		10	30–40	46					30	
μ				0,35	0,33	0,345									
a _к , Дж/м ²	240		155	152	170										
Водопогло- щение, 24 ч, %масс.	0,6			0,6	0,43										
ε ⁺ , %	3,5	3		2,4	1,05	2,4									

Примечания:

¹⁾ Пропитка под давлением.

²⁾ Вакуумное формование, прессование.

³⁾ Ткань из волокон с σ^+ 2,5 ГПа.

⁴⁾ Ткань из волокон СВМ с σ^+ 3,5 ГПа.

⁵⁾ Сатин СВМ 8/3, арт. 56313.

Механические свойства – в направлении нитей основы ткани.

Таблица 3.59. Сравнительные свойства пресс-композиций с дисперсными волокнами

Свойства	Типы пресс-композиций		
	СВМ, эпоксифенольное связующее	<i>Kevlar</i> 49[17] 42 текс, 12,7 мм	Стекло <i>E</i> [17] 12,7 мм (композиция ЕМ-7302)
Содержание волокон, % об.	50	50	47
ρ , г/см ³	1,35	1,32	1,86
σ^+ , МПа	120	196,5	100
$\sigma_{\text{вр}}^+$, МПа	250	245	200
E^+ , ГПа	20	20	15
$E_{\text{вр}}^+$, ГПа	25	19	16
a_k	90 кДж/м ²	0,928 кДж/м	1,013 кДж/м

Сравнение конструкционных свойств эпоксидных органопластиков при статическом нагружении (рис. 3.29, 3.30, табл. 3.60–3.62) показывает, что они эффективны для несущих конструкций. Органопластики в течение 1000 ч выдерживают воздействие нагрузок, составляющих 90% от разрушающего напряжения при растяжении.

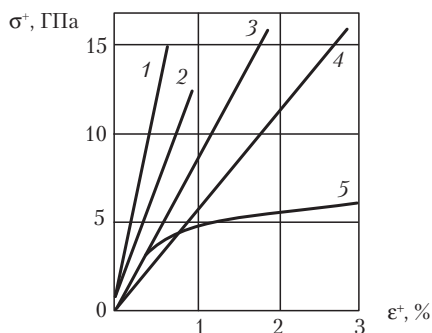


Рис. 3.29. Деформационные зависимости однонаправленных эпоксидных волокнитов при растяжении вдоль волокон (65 %об.) [17]: 1 — бороволокнит; 2 — углеволокнит (высокопрочные волокна *HTS*); 3 — органоволокнит (*Kevlar* 49); 4 — стекловолокнит (стекло *S*); 5 — алюминиевый сплав 7075-T6 (для сравнения)

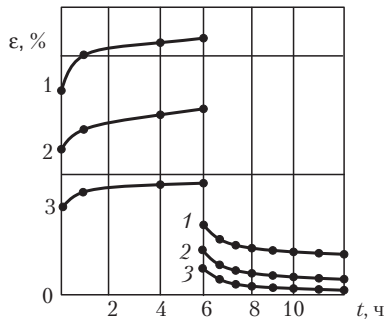


Рис. 3.30. Кратковременная ползучесть органотекстолита при [17,21]:
 1 – $\sigma = 400$ МПа; 2 – $\sigma = 300$ МПа; 3 – $\sigma = 200$ МПа

Первоначально высокая скорость роста деформации стабилизируется во времени, и при снятии нагрузки после длительного нагружения деформация образцов резко сокращается. При повторном длительном нагружении снижается как скорость, так и общий уровень ползучести, что свидетельствует о значительной роли вязкого течения в материале.

Таблица 3.61. Устойчивость конструкционных материалов к ползучести [17,21]

Свойства	Тип волокнистого наполнителя		
	Kevlar 49	E-стекло	Углеродный
ρ , г/см ³	1,38	2,08	1,52
σ_{\parallel}^+ , МПа	1380	110	1240
σ_{\perp}^+ , МПа	27,6	34,5	–
σ_{\parallel}^- , ГПа	0,28	0,59	1,10
σ_{\perp}^- , МПа	130	137,9	–
E_{\parallel}^+ , ГПа	82,5	39,5	131
E_{\perp}^+ , ГПа	5,52	8,36	–
$\tau_{cr\parallel}^+$, МПа	44-69	83	96
$\tau_{cr\perp}^+$, МПа	96	82	–
μ	0,34	0,3	0,25
G , ГПа	2,07	3,45	–
σ^+/ρ , км	100	54	83
E^+/ρ , км	5600	1900	8800

Длительная прочность органопластиков при статическом нагружении составляет 0,7–0,9 σ^+ . При длительном воздействии достаточно высоких нагрузок в органопластиках развивается ползучесть (рис. 3.30, табл. 3.62). Ползучесть органопластика при растяжении возрастает при повышении температуры и влагосодержания материала. При повышении температуры до 150 °С органопластики выдерживают за 1000 ч 80% от разрушающей нагрузки при конечном удлинении 0,2%.

Таблица 3.60. Сравнительные свойства ПКМ конструкционного назначения

Свойства	КМУ-11Э ¹	КМУ-11Э-0,08	КМУ-11Л	КМУ-11 ТР	КМУ-4Э	КМУ-7ТР	Органит 11Т	Органит 10Т	Органит 12ТКС/42	СТ-69Н ²	А1 (сравнение)
$\sigma_{\perp}^+ / \sigma_{\perp}^+$, МПа	1050/ 24	1060/ 22	935/ 26	630/ 600	900/ 23	600/ 570	670/ 530	670/ 530	925/ 325	630/ 350	260
$E_{\perp}^+ / E_{\perp}^+$, МПа	143000/ 7000	143000/ 9300	210000/ 8300	70000/ 69000	120000/ 7500	67000/ 66000	30000/ 23000	31000/ 29000	31000/ 13900	29500/ 19600	70000
$\mu_{\parallel} / \mu_{\perp}$	0,3/–	0,32/–	0,319/–	0,07/ 0,06	0,29/–	–/–	0,081/ 0,109	–/–	0,17/ 0,065	0,17/ 0,115	
$\sigma_{\perp}^- / \sigma_{\perp}^-$, МПа	1110/ 24	1100/ 21	915/ 26	600/ 600	1000/ 23	600/ 580	210/ 210	225/–	231/ 325	550/ 350	
$E_{\perp}^- / E_{\perp}^-$, МПа	107000/ 5В00	112000/ 7300	198150/	57300/ –	120000/ 7600	–/–	–/–	13700/ –	12600/ 10520	п/7500	
$\tau_{1,3\parallel} / \tau_{1,3\perp}$, МПа	74/–	77/–	74/–	65/–	80/–	–/–	46/–	30/–	39/34	69/64	
$\tau_{1,2\parallel} / \tau_{1,2\perp}$, МПа	–/–	3,5/–	–1–	97/–	–/–	–/–	–/–	75/–	–/–	146/–	
$G_{1,2\parallel}$, МПа	4300	3800	4960	6180	–	–	–	–	–	9800	
Толщина моно- слоя, мм	0,11	0,08	0,13	0,22	0,11	0,22	0,15	0,15	0,22	0,25	
Температура экс- плуатации, °С	–60 +80	–60 +80	–60 +80	–60 +80	–60 +150	–60 +150	–60 +120	–60 + 150	–60 +80	–60 +80	

¹ КМУ — композиционный материал углеродный (см. главу 4).² Стеклотекстолит (связующее — ЭДТ-69Н).

Таблица 3.62. Сравнительные свойства однонаправленных прессованных эпоксидных волоконитов (60 %об. волокон) [17]

Материал	σ^+ , ГПа	Нагрузка, % от σ^+	Долговечность, 20 °С, ч
Однонаправленный эпоксидный стекловолконит (60% стекло <i>S</i>)	1,83	85 60	0,01 60
Однонаправленный эпоксидный кевлароволконит (60%, <i>Kevlar</i> 49)	1,41	80 70	2 150
Однонаправленный углеволокнит эпоксидный (60% УВ «AS»)	1,41	60	10 ⁴
Ортотропный углеволокнит эпоксидный (60% УВ «HT», 120 °С)	0,58	80 90	>1000 455
Алюминиевый сплав 7075-T6	0,49	96 93	100 350

Предельная величина деформации при повторно-статическом нагружении органопластиков в режиме «растяжение–нагрузка», при которой образуются только мелкие дефекты, полностью закрывающиеся в результате релаксации и вязко-упругого поведения материала после снятия нагрузки является функцией поврежденности материала $\Phi(\epsilon_s)$ (рис. 3.31).

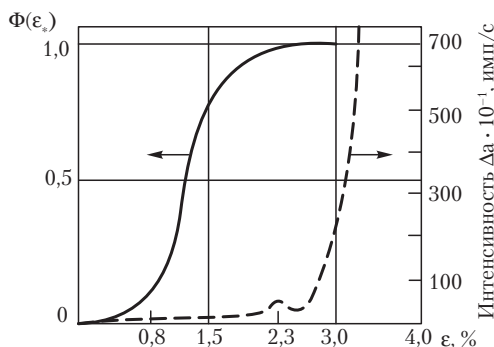


Рис. 3.31. Зависимость функции поврежденности $\Phi(\epsilon_s)$ и интенсивности сигналов акустической эмиссии от уровня деформации эпоксидного органотекстолита [21]

При повторно-статическом нагружении органотекстолит (связующее эпоксианилинофенолоформальдегидные типа 5-211-Б) при деформации до 0,8% практически не накапливает дефектов [21].

Деформирование в пределах 0,8–1,5% сопровождается стабилизацией процесса накопления остаточной деформации и уравниванием количества вновь образующихся при растяжении и исчезающих при разгрузке дефектов. С дальнейшим ростом деформации начинается лавинообразное объединение мелких дефектов в более крупные, что приводит к разрушению материала. Сопоставления функции поврежденности $\Phi(\epsilon_s)$ и интенсивности сигналов акустической эмиссии (рис. 3.31) позволяют получать информацию о безопасном диапазоне де-

формаций при эксплуатации органопластиков в нагруженных конструкциях не только при статическом, но и при различных видах динамического нагружения.

При действии растягивающих нагрузок для органопластиков характерно сочетание высокой прочности (до 2,8–3 ГПа) со сравнительно высокой деформативностью (2,5–4%). Диаграмма σ – ϵ высокопрочных намоточных органопластиков из некрученных арамидных нитей практически прямолинейна вплоть до разрушения, однако в общем случае диаграмма деформирования однонаправленных органопластиков по аналогии с исходными арамидными волокнами и вследствие эффекта разнотолщинности волокон в технологическом полуфабрикате состоит из двух прямолинейных участков, зона перехода между которыми характеризует смену упругой деформации упругоэластической (рис. 3.32).

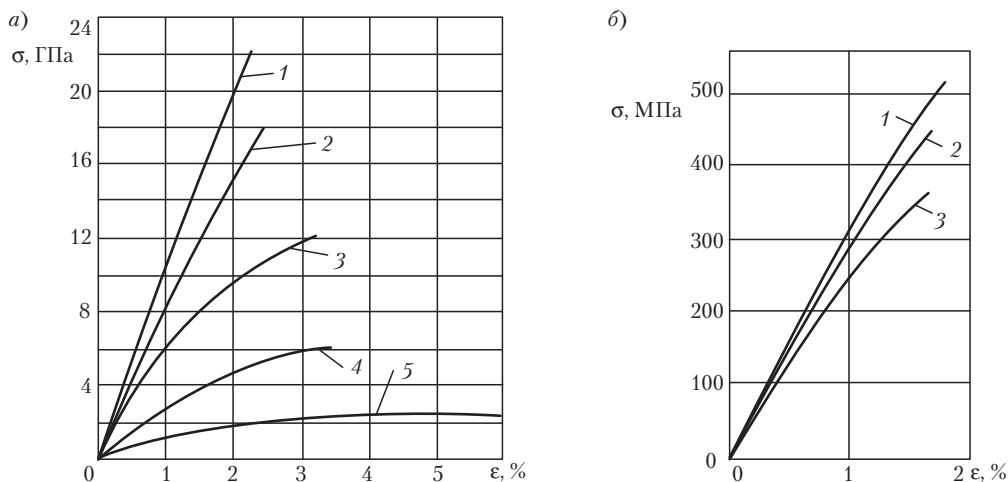


Рис. 3.32. Диаграммы σ – ϵ органопластика в зависимости от структуры армирования [21]:

а) 1, 2 – однонаправленные органопластики, полученные намоткой нитью СВМ (1) и ленточным препрегом (2); 3, 4, 5 – органотекстолиты на основе тканей однонаправленной (3) и равнопрочной (4, 5) структуры в направлении основы (3, 4) и под углом 45° к основе (5); б) скорости нагружения при растяжении образцов органотекстолита в режиме $\sigma = \text{const}$: 1 – $\sigma = 12\,700$ МПа/с; 2 – $\sigma = 4000$ МПа/с; 3 – $\sigma = 0,1$ МПа/с

Диаграмма деформирования органотекстолитов характеризуется нелинейностью, что во многом связано с особенностями структуры и поведения под нагрузкой тканей из высокомодульных арамидных волокон. При действии нагрузки конструкция тканого армирующего наполнителя в составе композита позволяет нитям частично ориентироваться вдоль направления усилий и таким образом включить в работу практически всю систему механических связанных нитей, перераспределяя напряжения между ними и тем самым содействуя полимерной матрице в реализации ее важнейшей функции. О переориентации нитей в ткани при деформации органотекстолита свидетельствует, в частности, упруго-пластический характер деформирования материала под углом 45° к направлению основы (коэффициент Пуассона $\mu_{\pm 45} = 0,718$, рис. 3.32, а).

Деформативные и прочностные свойства органопластиков весьма чувствительны к влиянию скорости нагружения, что свидетельствует о проявлении вязких эффектов и накопления поврежденности (рис. 3.32, б).

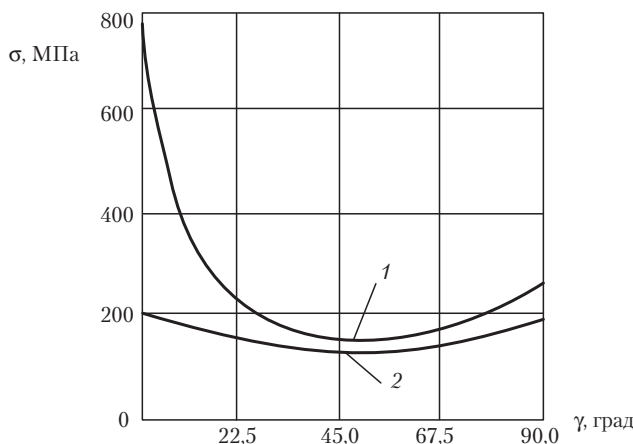


Рис. 3.33. Зависимость $\sigma^+(1)$ и $\sigma^-(2)$ органотекстолитов от направления действующей нагрузки [21]

Полимерная природа и высокая степень анизотропии арамидных волокон определяют низкое сопротивление органопластиков сжимающим нагрузкам. Для однонаправленных органопластиков $\sigma/\sigma^+ = 0,1-0,2$; для органотекстолитов $\sigma/\sigma^+ = 0,2-0,4$. Диаграмма σ – ϵ при сжатии органотекстолитов нелинейна при напряжении > 100 МПа; $E = 13-16$ ГПа (рис. 3.33).

Характерной особенностью органотекстолитов является ярко выраженная анизотропия значений σ^+ в плоскости листа и, наоборот, практически полное отсутствие таковой для значений σ^- .

Под действием изгибающих нагрузок органопластики (особенно при малой толщине образца) способны наподобие металлов проявлять пластичность, не подвергаясь при этом хрупкому разрушению, причем вследствие разномодульности нейтральная ось образца сдвигается в сторону растянутого слоя.

Поведение органопластиков при межслойном сдвиге определяется слабой межфибриллярной прочностью волокон. Высокая ориентация структуры и анизотропия свойств арамидных волокон приводят к перемещению наиболее слабого звена органопластиков из межфазной зоны (как в ПКМ с непроницаемыми волокнами) в межфибриллярное пространство армирующего волокна. $\tau_{сд}$ органотекстолитов обычно равно 42–46 МПа, однонаправленных — 60–80 МПа. Тонкие листовые органопластики при нагружении сдвиговыми нагрузками имеют сдвиговую прочность в плоскости листа 45–55 МПа, что в два раза превосходит значение этой характеристики для углепластиков. Высокие значения прочности и вязкости разрушения органопластиков при сдвиге в плоскости листа в сочетании с высокими упруго-прочностными свойствами этих материалов при растяжении предопределяет эффективность

их использования в качестве тонких обшивок сотовых панелей, широко применяемых в различных конструкциях. При правильном проектировании таких панелей низкая прочность органопластиков при сжатии не снижает эффективную реализацию комплекса свойств этих материалов в слоистых сотовых конструкциях.

Упругопрочностные свойства термореактивных органопластиков при динамическом нагружении находятся на уровне соответствующих показателей стеклопластиков. Для арамидных волокон по сравнению с другими высокопрочными волокнами характерны высокая усталостная прочность и незначительная ползучесть (0,2%). Эти особенности арамидных волокон определяют усталостные характеристики и ползучесть органопластиков. При усталостных испытаниях на базе 10^7 циклов показатели прочности органопластиков на 25% выше, чем показатели стеклопластиков.

Органопластики обладают высокой усталостной прочностью (рис. 3.34). Предел выносливости при малоцикловом растяжении составляет $0,75-0,9 \sigma^+$. Усталостная прочность органотекстолитов на базе 10^7 циклов составляет 240 МПа, при этом скорость роста трещины усталости 0,05 мм/килоцикл, что в десятки раз ниже, чем для алюминиевых сплавов при σ_{\max} 120 МПа. Сочетание высокой усталостной прочности и активного демпфирования колебаний обеспечивает высокую вибропрочность (в несколько раз выше, чем у алюминия, табл. 3.63). Акустическая выносливость комбинированных материалов (Алоров) на порядок выше, чем у алюминия (см. главу 7).

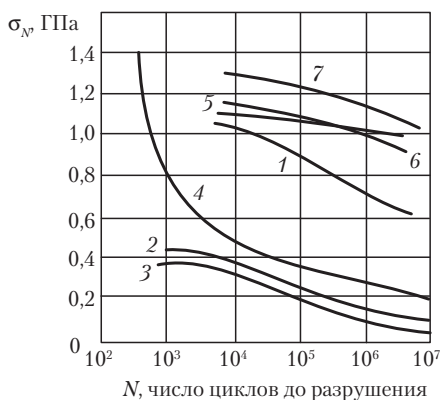


Рис. 3.34. Зависимость σ_N конструкционных материалов от числа циклов нагружения [17]:

1 — МКМ В/А; 2 — алюминиевый сплав 2024-ТЗ; 3 — стеклопластик (стекло E); 4 — стеклопластик (стекло S); 5 — боропластик (кernовые волокна В/в); 6 — кевларопластик; 7 — углепластик; 3–7 — однонаправленные эпоксидные прессованные волокниты

Таблица 3.63. Сравнительные свойства Органитов и алюминиевого сплава Д16 [21]

Материалы ²	Свойства						
	ρ , г/см ²	σ^+ , МПа	σ^+/ρ , км	E^+ , ГПа	E^+/ρ , км	σ^- , МПа	Вибропрочность $\sigma_N\theta$, МПа
Однонаправленный Органит 7Н (твёрдофазная намотка, нить СВМ)	1,35	2000	148 ¹	80	5900 ¹	400	600
Прессованный органотекстолит 7Т (ткань СВМ, сатин 8/3, арт. 56313)	1,25	560	45	30	2400	190	700
Прессованный органотекстолит гибридный внутрислойной 7ТКС (ткань Т-39, кордная 40% ВМП- 500, 60% СВМ)	1,40	1120	80	61,5	4400	400	630
Алюминий Д16	2,78	450	16	69	2400	—	180

¹ σ^+/ρ до 260 км, E^+/ρ до 12 300 км.

² Связующее в Органитах — эпоксифенольное 5-211-БН (смесь ЭД-20, анелинофенолоальдегидной смолы СФ-341А, бромосодержащего эпиксидного УП-631, поливинилбутирала — «бутвара»).

Усталостная прочность органопластиков при растяжении практически не зависит от предварительного воздействия повышенных температур и слабо зависит от содержания влаги в материале. Усталостная прочность при изгибе и сжатии существенно зависит от степени увлажнения материала. При водопоглощении в 5 %масс., σ_N при изгибе уменьшается в 10 раз по сравнению с исходной прочностью. Нагрев существенно снижает σ_N при растяжении, сжатии, изгибе.

Органопластики устойчивы к термоциклированию. Снижение прочности намоточного органоволокна на основе эпиксидного связующего ЭДТ-10 после 2190 термоциклов ($-25^\circ\text{C}/2\text{ ч}$, $25^\circ\text{C}/2\text{ ч}$) составляет 9%.

Коэффициент затухания свободных колебаний $R = A_N/A_{N+1}$, характеризующий демпфирующие свойства материалов среди ВКПМ, наиболее высок у органоволокнитов ($150\text{--}160 \cdot 10^{-4}$, угле- и стекловолокониты $\sim 30 \cdot 10^{-4}$) [21].

Трещиностойкость органопластиков

Специфическая структура полиарамидных волокон и межфазного слоя органоволокнитов определяет высокую трещиностойкость органопластиков, в том числе при воздействии ударных нагрузок, высокоэнергетического высокоскоростного проникающего воздействия («баллистический» удар).

Удельная ударная вязкость a_k (кДж/м², по Шарпи, ударная нагрузка перпендикулярна волокнам) однонаправленных эпиксидных ПКМ составляет: 315 (органопластик), 85 (боропластик), 10–45 (углепластик), 580 (стеклопластик), 460 (алюминий). a_k (кДж/м²) эпиксиорганотекстолитов (в скобках — волокна, использованные для тканого наполнителя): 650 (полиэфирные, диолон), 160 (вискоза), 1950 (Naylon 6), 650 (Perlon), 320 (Kevlar 29), 540 (Kevlar 49) [17, 19, 21]. Ударная вязкость по Изоду эпиксидных пресс-композиций с дискретными волокнами Kevlar 49 (49, 42 текс, 12,7 мм, 50 %об.) — 0,928 кДж/м (с 47 %об. стеклянных волокон — 1,013 кДж/м) [17]. Органопластики сочетают высокую выносливость при усталостном нагружении и способность к значительному накоплению повреждений до разрушения,

что обеспечивает высокую эрозионную стойкость к воздействию пылевых и дождевых потоков, высокую несущую способность конструкции из них при пульсирующем растяжении после эрозионного воздействия (в 10 раз выше способности стеклопластиков). При нагружении конструкций из органопластиков их структура способствует реализации нескольких механизмов торможения (создания барьеров на пути трещин) роста трещин за счет:

- аксиального расщепления полиарамидных волокон СВМ, Русар, *Kevlar* при растяжении, фибриллярного расщепления арамидных волокон по плоскостям с минимальной поверхностной энергией;
- участия межфибрилярного взаимодействия в перераспределении механических напряжений между структурными элементами волокна (в разной степени напряженных пучков фибрилл внутри одного макронеоднородного волокна) и межфазной областью;
- ветвления трещин преимущественно в аксиальном направлении, в результате чего поверхность разрушения арамидных волокон в сотни раз превосходит площадь их поперечного сечения, образуется развитая поверхность разрушения, что приводит к высокой работе (табл. 3.64) и энергии (табл. 3.65) разрушения;
- участия межфазной области в перераспределении и релаксации напряжений, предотвращение развития трещины вдоль границы раздела волокно–матрица;
- затупления вершины трещины вследствие многостадийного протекания релаксационных процессов;
- демпфирования и релаксации напряжений при контакте растущей трещины с поверхностью волокна благодаря низкому значению модуля упругости волокон в трансверсальном направлении и низкой чувствительности волокон к концентраторам напряжений;
- взаимодействия систем трещин, развивающихся в органопластике при нагружении.

Анизотропия структуры арамидных волокон и специфическая структура межфазного слоя в органопластиках приводят к тому, что накопление дефектов в них на первом этапе идет отдельно в матрице и волокне (в матрице органопластика заданной структуры образуется преимущественно хаотичная система трещин, внутри волокон накапливаются аксиальные трещины и локальные обрывы фибрилл). Обмен энергиями между этими двумя системами трещин выражается в том, что при продольном расщеплении и проскальзывании структурных элементов волокна относительно друг друга волокно частично выполняет функции матрицы, участвуя в перераспределении напряжений между несущими компонентами органопластика. Объединение двух систем трещин наступает в момент разрыва фибрилл отдельного филамента. Такие очаги разрушения накапливаются по всему объему материала в местах расположения перенапряженных волокон и их пучков. Только после поглощения значительной энергии объединение очагов разрушения завершается формированием магистральной системы трещин.

Таблица 3.64. Сравнительные характеристики трещиностойкости текстолитов [14, 17, 21]

Показатели	Органотекстолиты*		Полиэфирный стеклотекстолит
	эпоксидный	полиэфирный	
ρ , г/см ³	1,28	1,25	1,7
Работа разрушения при растяжении, кДж/м ²	915	1340	560
ϵ^+ , %	4-5	6-7,5	2,5
Импульс, поглощенный при ударном изгибе, кДж/м ²	0,014	0,088	0,010
E^+ , МПа	500	830	720
Работа разрушения при раскрытии трещины, кДж/м ²	370	856	-
Максимальное раскрытие трещины, мм	1,95	3,75	-

*Наполнитель саржа 2/2 (нить СВМ 29,4 текс), масса 1 м² 155 г, толщина ткани 0,27 мм, разрывная нагрузка ≥ 3924 Н/50 мм, ϵ^+ по основе $\leq 12\%$, по утку $\leq 10\%$. Температура отверждения < 90 °С.

Таблица 3.65. Энергия разрушения и относительные показатели вязкости разрушения однопроволочных эпоксидных волокон [17]

Тип ВПКМ, 60 %об. волокон	Энергия разрушения при ударной нагрузке, Дж/см ²	Относительный показатель вязкости разрушения (углеволокнит – 0)
1. Стекловолокнит (стекло <i>E</i>)	2,44	0,4
2. Углеволокнит (волокна <i>HS</i>)	0,081	0
3. Волокнит с волокнами <i>AB-312</i> (60% Al_2O_3)	0,835	0,47
4. Кевлароволокнит (<i>Kevlar 49</i>)*	2,66	1,6

Примечание. Толщина образцов 2,8–3,8 мм.

*Органопластики с волокнами *Kevlar T-981* имеют вдвое большее сопротивление удару по сравнению с органопластиковыми на основе волокон *Kevlar 49 (T-969)* и в 10 раз большее, чем эпоксидные углеволокниты.

Множественность актов разрушения органопластиков зафиксирована акустической эмиссией, уровень которой более чем в три раза выше по сравнению с углепластиковыми. Разброс энергии отдельных импульсов при разрушении органопластиков достигает нескольких порядков, что не наблюдается при разрушении других ПКМ.

Оценка трещиностойкости различных конструкционных материалов представлена в табл. 1.23, 1.24, 3.66.

Таблица 3.66. Коэффициенты интенсивности напряжения K_c и K_q конструкционных материалов [21, 88]

Материалы	K_c , МПа·м ^{0,5}	K_q , МПа·м ^{0,5}
Алюминиевые сплавы Al-2024-T6/Al-7075	79,5/29,4	—
Нержавеющая сталь	108,9	—
Титановый сплав Ti-6 Al-4V	213,4	—
Объемная корундовая (Al ₂ O ₃) керамика	4,3	—
Эпоксидный углеволокнит [0,90,+45]	23,9	—
Эпоксидный стекловолокнит (E) [0,90,+45]	15,2	17,4
Эпоксидный кевлароволокнит (Kevlar 49) [0,90,+45]	25,0	32,7
Эпоксидный кевларотекстолит (ткань 181, сатин)	20,7	25,0

Водопоглощение и старение органитов

Органопластики на основе арамидных волокон имеют высокое водо-, влагопоглощение, высокую сорбционную активность по отношению к воде и водяному пару.

Предельная равновесная сорбция составляет при 20 °С во влажной атмосфере около 16 %масс., в водной среде — 25 %масс. Время достижения этих значений равняется нескольким годам. Для конструкционных эпоксидных стеклопластиков значение водо- и влагопоглощения не превышают, как правило, 1–2 %масс.

Результаты испытаний органопластиков на воздействие водной среды и высокой относительной влажности воздуха при различных температурах на механические характеристики показывают, что основное снижение прочности наблюдается в первые 5–10 сут, при этом потери прочности для однонаправленных органоволокнитов значительны. Снижение прочности вследствие влагопоглощения при влагосодержании 5% составляет 40%. Высокая чувствительность органопластиков к температурно-влажностным воздействиям связана со сравнительно высокой полярностью полимерного наполнителя (большое количество полярных функциональных групп) и с особенностями структуры композиционного материала — наличием развитой системы внутренних пор и капилляров. Сорбционная способность по отношению к воде и ее парам у органитов на основе волокон Армос существенно ниже, чем у органопластиков на основе волокон СВМ. Это связано с менее полярной природой полимера, используемого для получения волокна Армос, а также с большей степенью кристалличности структуры этого волокна. Органопластик на основе волокон Армос, имеет меньший объем пор, доступных для влаги (7 %об. против 10 %об. у материала на основе СВМ).

Прочность при изгибе $\sigma_{\text{вн}}$ органопластиков на основе жгута Армос снижается при водо- и влагопоглощении при обычной температуре в той же степени, что и у материала из СВМ. При повышенной температуре в сочетании с влажностью органиты с волокнами Армос превосходят по стабильности свойств органопластики на основе СВМ.

Температура и особенно влажность в сочетании с температурой существенным образом влияют на длительную прочность органопластика. σ^+ после экспозиции образцов в течение 7 сут при относительной влажности 98% и температуре 80 °С в 1,6 раза, $\sigma_{\text{вн}}$ в 10 раз ниже исходной.

Удаление сорбированной влаги при высушивании приводит к существенному восстановлению на 75–80% физико-механических характеристик органо-волокон. Доля необратимой потери прочности возрастает при повышении температуры испытаний, переходе от влажной атмосферы к водной среде, при увеличении продолжительности испытаний. σ^+ менее подвержен температурно-влажным воздействиям по сравнению с $\sigma_{\text{вн}}^+$, отражающим свойства полимерной матрицы и границы раздела.

Ускоренные климатические испытания, имитирующие воздействия климатических факторов в течение 5, 10, 15 и 17,5 лет в условиях складского хранения показали, что изменения основных физико-механических свойств органо-пластиков не превышает 5%. Изменение некоторых упругопрочностных свойств органо-волокон при старении представлены в табл. 3.67–3.70.

Таблица 3.67. Изменение $\sigma_{\text{вн}}$ органо-волокон различного типа при старении [89]

Продолжительность, сут	Составы однонаправленных органо-волокон											
	Жгут СВМ + ЭДТ-10				Жгут Армос + ЭДТ-10				Жгут Армос + УП-318			
	φ		вода		φ		вода		φ		вода	
	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%	$\sigma_{\text{вн}}^+$	%
	МПа	от исх.	МПа	от исх.	МПа	от исх.	МПа	от исх.	МПа	от исх.	МПа	от исх.
Исх.	520	100	520	100	499	100	499	100	556	100	556	100
3	474	91,2	486	93,5	—	—	—	—	—	—	—	—
5	506	97,3	504	96	422	88,6	438	87,7	516	92,8	505	90,8
10	487	93,6	437	88,0	433	86,8	448	89,7	503	90,5	406	82,7
20	491	94,4	502	96,5	459	91,9	437	87,5	446	80,2	427	76,8
30	470	90,4	426	82,0	452	90,5	460	92,2	450	80,9	414	74,5
60	470	90,4	386	74,3	437	87,5	426	85,4	453	81,5	420	75,5
T = 40 °C												
Исх.	520	100	520	100	472	100	472	100	551	100	551	100
3	430	83,0	468	90,0	—	—	—	—	—	—	—	—
5	475	91,3	467	90,0	434	92,0	409	86,7	478	86,8	503	91,3
10	364	70,1	422	81,2	458	97,1	454	96,2	484	87,8	417	75,7
20	438	84,3	373	71,7	410	85,9	400	84,7	427	77,5	442	80,2
30	344	68,0	301	57,9	456	96,6	429	90,9	458	89,1	420	76,3
60	325	62,5	310	59,6	370	78,4	372	78,8	405	73,5	368	66,8

Примечание. φ — воздух с влажностью 98%.

Таблица 3.68. Зависимость $\sigma_{\text{вн}}$ однонаправленного прессованного органоволокнита (жгут СВМ+ ЭДТ-10) от продолжительности выдержки при 70–90 °С [89]

Условия выдержки, продолжительность, ч/Т, °С	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	Сохранение $\sigma_{\text{вн}}$, % от $\sigma_{\text{вн}}$ при 20 °С
исходное	520	100
72/70	488	93,8
120/70	490	94,2
240/70	490	94,2
480/70	496	96,0
720/70	483	93,0
1440/70	496	96,0
72/90	483	93,0
120/90	453	87,2
240/90	479	92,0
480/90	491	95,5
720/90	509	98,0
1440/90	476	91,0

Таблица 3.69. Зависимость $\sigma_{\text{вн}}$ однонаправленного органоволокнита (жгут СВМ+ +ЭДТ-10) от продолжительности выдержки при 20–75 °С при равновесном водопоглощении [89]

Продолжительность выдержки, годы	$\sigma_{\text{вн}}$ при температурах, °С			
	20	40	60	75
0	520	520	520	520
0,1	381	322	209	165
0,2	319	256	158	132
0,5	231	175	124	—
1,0	173	138	—	—
2,0	138	121	—	—
5,0	118	—	—	—

Деформационная теплостойкость органопластиков определяется их составом и использованием теплостойких связующих (тетрафункциональные эпоксидные, отверждаемые ароматическими аминами, ангидридами; малеинимидные) позволяет эксплуатировать органопластики до 160–200 °С (табл. 3.70). В интервале температур от –253 °С до 200 °С при растяжении образцов органоволокнитов такого состава наблюдается линейная зависимость деформации от напряжения (возможность использования органопластиков в криогенных конструкциях).

Таблица 3.70. Упругопрочностные свойства (% сохранения σ^+ и E^+) органоволоконитов на основе СВМ в интервале температур 20–300 °С [89]

Температура выдержки и испытания, °С	Органоволокониты на основе связующих ЭХД и УП			
	% сохранения σ^+		% сохранения E^+	
	ЭХД-МД	УП-352	ЭХД-МД	УП-352
20	100	100	100	100
80	87	93	93	97
100	80	91	90	90
150	64	82	75	78
200	53	73	55	67
250	38	64	41	57
300	25	50	28	50

Теплофизические свойства органопластиков

Коэффициент теплопроводности арамидных волокон в 3–7 раз ниже стеклянных, а их удельная теплоемкость в 1,5–2 раза выше, что предопределяет высокие теплоизоляционные свойства органопластиков (табл. 3.71, 3.72). Органоволокониты обладают сравнительно низкой теплопроводностью, которая в 2–3 раза ниже теплопроводности стекловолоконитов. Коэффициент температуропроводности (табл. 3.72) органоволоконитов в 1,5–2 раза ниже коэффициента стекловолоконитов.

Таблица 3.71. Теплофизические свойства однонаправленных прессованных эпоксидных кевлароволоконитов (60 %об., Kevlar 49, 157,7 текс) [21]

Теплофизические свойства	Температура, °C							
	–50	–25	0	25	50	75	100	175
$\alpha \cdot 10^{-6}, 1/^{\circ}\text{C}:$								
вдоль волокон	–3,8	–3,8	–3,9	–4,0	–4,7	–6,6	–	–
поперек волокон	61	66	66	79	87	150	214	214
$\lambda, \text{Вт/м} \cdot ^{\circ}\text{C}:$								
вдоль волокон	2,62	2,84	3,05	3,22	3,31	3,34	–	–
поперек волокон	–	0,27	0,33	0,35	0,37	–	–	–
$C_p, \text{Дж/кг} \cdot ^{\circ}\text{C}$	840	930	1020	1120	1190	1300	–	–

Для волокон Kevlar 49: $\alpha_{\parallel}^{0-100^{\circ}\text{C}} = -2 \cdot 10^{-6}, 1/^{\circ}\text{C}; \alpha_{\perp}^{0-100^{\circ}\text{C}} = +59 \cdot 10^{-6}, 1/^{\circ}\text{C};$

$\lambda_{\parallel}^{20^{\circ}\text{C}} = -4,826 \text{ Дж} \cdot \text{см/см}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}; \lambda_{\perp}^{20^{\circ}\text{C}} = 4,11; C_p^{20^{\circ}\text{C}} = 1420 \text{ Дж/кг} \cdot ^{\circ}\text{C}.$

Для эпоксидных текстолитов на основе волокон Kevlar 49 (46 %об.), λ 0,22 Вт/м·К (поперек слоев) — 0,91 Вт/м·К (параллельно основе), КЛТР — около нуля К^{–1}.

Таблица 3.72. Теплофизические свойства однонаправленного органоластика на основе СВМ (1000 текс) и эпоксидного связующего [21]

Характеристики	Величина показателя
Коэффициент теплопроводности при 293 °К, Вт/м·К	$0,17 \pm 0,02$
Коэффициент температуропроводности, м ² /с	$(0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
Коэффициент линейного термического расширения поперек/вдоль волокон, 1/град, в интервале: от 293 К до 383 К	$0,8 \cdot 10^{-5} / -0,75 \cdot 10^{-6}$
от 383 К до 403 К	$0,3 \cdot 10^{-5} / -1,2 \cdot 10^{-5}$
от 403 К до 453 К	$-1,1 \cdot 10^{-5} / -3,0 \cdot 10^{-5}$
Средняя удельная теплоемкость, кДж/кг·К	$1,40 \pm 0,15$

Характер теплового расширения (сжатия) органоластиков определяется их составом, структурой и температурой эксплуатации. Регулируя состав и структуру органоластиков, можно в широких пределах изменять их параметры теплового расширения (сжатия).

Диэлектрические свойства органоластиков

Диэлектрическая проницаемость ϵ арамидных органоластиков (3,2–3,6) близка к ϵ стеклопластиков на основе полых волокон E , $\text{tg} \delta$ 0,012–0,016 и диэлектрические свойства в целом характеризуются высокой стабильностью при увлажнении. Сохранение у арамидных волокон ρ_s на уровне $1\text{--}5 \cdot 10^{11}$ Ом при увлажнении приводит к тому, что при более высоком равновесном влагопоглощении органоластики (по сравнению со стеклопластиковыми) после равновесного влагопоглощения имеют более стабильные диэлектрические свойства.

Органоластики превосходят стеклоластики по значениям диэлектрической проницаемости ϵ и тангенсу угла диэлектрических потерь. Типичные диэлектрические свойства эпоксидных кевларотекстолитов (48–58 %об. *Kevlar*): ϵ перпендикулярно основе при 10 ГГц – 3,3, при 1 МГц – 4,1; параллельно основе при 10 ГГц – 3,7; $\text{tg} \delta$ соответственно 0,01; 0,024; 0,013; электрическая прочность 24,4 Вт/мм; $\rho_e = 5 \cdot 10^{13}$ Ом·м, $\rho_s = 5 \cdot 10^{13}$ Ом, дугоустойкость 125 с [17].

Радиационная стойкость органоластиков

Эпоксидные органоластики и органоластикотекстолиты сохраняют упругопрочностные свойства после поглощенной дозы ионизирующего излучения в 100 Мрад при 20 и 150 °С при использовании связующих с высокой концентрацией ароматических циклов (тетрафункциональные типа ЭХД, отверждаемые ароматическими аминами или ангидридами). Нагрев до 150 °С при поглощенной дозе 300 Мрад приводит к резкому снижению $\sigma_{\text{вн}}$ (табл. 3.73).

Таблица 3.73. Радиационная стойкость эпоксидных органопластиков [89]

Поглощенная доза, Мрад	Значения σ^+ , МПа и E^+ , ГПа для органопластиков (наполнитель/связующее)				
	жгут АРМОС + ЭХД-МК		жгут АРМОС + ЭХД-МД		ТКАНЬ 56334 ИЗ СВМ + УП-376
	σ^+	E^+	σ^+	E^+	$\sigma_{\text{ш}}^{1)}$
0	2250	86	2300	85,8	168/171
1	—	—	2300	84,3	165/170
10	2300	91,5	2300	87,0	170/140
100	2300/2300 ¹⁾	90,4/85,0 ¹⁾	—/2300 ¹⁾	—/85,5 ¹⁾	173/140
300	—	—	—	—	196/90

¹⁾Числитель при 20 °С, знаменатель при 150 °С.

3.2.1.2.2. Термореактивные органопластики на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

При использовании в производстве композиционных материалов самым важным свойством волокон из СВМПЭ является их высокий удельный модуль, иногда в сочетании с высокой удельной прочностью при растяжении и разрывном удлинении. В конструкциях со статической нагрузкой особенно большое значение имеет удельный модуль, так как именно это свойство обеспечивает экономию массы. Использование волокон из СВМПЭ позволяет создавать более крупные однослойные конструкции, которые дают более высокую экономию по сравнению с ребристыми и слоистыми конструкциями. ВПКМ с волокнами из СВМПЭ, имеют высокую трещиностойкость и устойчивы к хрупкому излому.

Однонаправленные эпоксидные СВМПЭ-волокниты имеют относительно низкие свойства при осевом сжатии, поперечном растяжении и сдвиге, но высокую ударную прочность и прочность при осевом растяжении.

Основной проблемой при разработке полимерных композиционных материалов на основе волокон из СВМПЭ является активация поверхности волокон. Прочность при сдвиге $\tau_{\text{сд}}$ при трансверсальном растяжении, осевом сжатии органоитов с необработанными волокнами СВМПЭ ниже, чем у кевларопластиков (СВМ).

Линейный СВМПЭ (молекулярная масса $6 \cdot 10^6$) образуют микрофибриллы (МФ) при кристаллизации выше $T_{\text{пл}}$ при соответствующей вытяжке. МФ имеют круглое сечение и гладкую поверхность. Изменение структуры поверхности этих МФ под действием тепловой обработки исследованы методами электронной микроскопии, ДСК, дифракции рентгеновских лучей. При тепловой обработке при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$, длина большого периода в направлении ориентации увеличивается от 500 до 800 Å. Кристаллиты на поверхности высокоориентированных МФ растут в направлении, параллельном направлению ориентации, в то время как кристаллиты в меньшей степени ориентированных МФ дезориентируются с уменьшением скорости и степени вытяжки. В поверхностном слое этих слабоориентированных МФ наблюдались неровности. Большая площадь поверхности таких МФ является результатом неровности в поверхностном слое.

Поверхность волокон СВМПЭ активируют различными способами. Плазменное (аргон, кислород, кислород-гелий, аммиак) травление повышает адгезионную прочность волокна

к эпоксидному связующему с 0,5 до 4,9 МПа. Обработка коронным, тлеющим разрядом генерируют в ПЭ группы СО, –СООН, –ОН, С=С, –ООН с концентрацией соответственно 110, 110, 60, 53, 47 на 10⁴ повторяющихся звеньев. Плазменное травление волокон *Spectra* 1000 позволяет получать эпоксидные пластики (связующее *Araldite* 6010, *Epon* 828, отвердитель *An-camine K54*) с $\tau_{сд}$ 17,24–22,48 МПа (разный состав и режимы обработки, $\tau_{сд}$ с волокнами без травления — 9,36 МПа).

Адгезионное взаимодействие в органопластиках с СВМПЭ-волокнами повышают использованием сополимера этилена (3 %мол.) и акриловой кислоты (5,5 %мол). Реализация свойств волокон составляет 26,5–39%.

Свойства эпоксидных органопластиков с СВМПЭ-волокнами представлены в табл. 3.74.

Таблица 3.74. Свойства однонаправленных прессованных эпоксидных¹ органо-волокнитов (55% об. волокон из СВМПЭ) [90–92]

Свойства органоволоконитов	Органоволокниты на основе волокон ²	
	<i>Spectra</i> 900 (<i>d</i> 38мкм; ρ 0,96 г/см ³ ; σ^+ 2,65 ГПа; E^+ 120 ГПа)	<i>Spectra</i> 1000 (<i>d</i> 27мкм; ρ 0,965 г/см ³ ; σ^+ 3,1 ГПа; E^+ 175 ГПа)
$\sigma_{ }^+$, ГПа	1,127 (38,5) ³ /0,4 ⁴	1,215/0,39 ⁴
$E_{ }^+$, ГПа	31,5 (26,5) ³ /4,6 ⁴	51,1/2,9 ⁴
μ	0,32	0,28
σ_{\perp}^+ , ГПа	0,84	0,70
E_{\perp}^+ , ГПа	36	98
σ_{\perp}^- , ГПа	0,8/0,1 ⁴⁾	0,73
$\tau_{сд}^+$, МПа	24,5	17,5
$\sigma_{сд}^+$, МПа	1470	700
A^5 , Дж·м ² /Г/кДж/кг	24,5/110	—

¹ Эпоксидное связующее *Epon* 826 (отверждение 120 °С, 3 ч, 150 °С, 24 ч).

² Разработаны также по гель-технологии волокна с σ^+ 3,88 (до 4,55) ГПа, E^+ до 250 ГПа ($E_{теор}^+$ 316 ГПа); ϵ^+ 2,5%, ρ 0,977 г/см³ и ткани различных текстур.

³ Процент реализации свойств волокон в органопластиках.

⁴ Данные для органотекстолитов.

⁵ Удельное поглощение энергии при ударе 110 кДж/кг, что в 2 раза выше, чем у алюминия и на 20% выше энергии, поглощенной углепластиком (*Epon* 826 + *A54*). Трещиностойкость органо-пластиков с СВМПЭ-волокнами 24,5 Дж·м²/г в 3,5 раза выше, чем у углепластиков.

Органопластики с СВМПЭ-волокнами имеют высокие диэлектрические свойства: ϵ = 2,3, $tg\delta$ = $4 \cdot 10^{-4}$ (показатели для *E*-стекла, полималеинатов, кремнийорганических полимеров, фенольных полимеров, полиамида 66 соответственно 6,3, 3,4, 3 и (60, 90, 30, 400, 130) · 10^{−4}).

Эффективность высокомодульных волокон *Spectra* проявляется в поливолоконистых (гибридных) пластиках (см. табл. 6.19).

3.2.2. Полимерные композиционные материалы с полимерными «матричными» волокнами

Относительная экономичность и экологичность термопластов и материалов на их основе привлекает все большее внимание к термопластичным композиционным материалам [12, 18, 110, 124], которые в своем совершенствовании прошли несколько этапов, а организация производства полимерных волокон на основе жесткоцепных полимеров с высоким уровнем конструкционных свойств стимулировала развитие волоконной технологии производства термопластичных ВПКМ и изделий из них. В волоконной технологии расплавы полимерных волокон на технологических стадиях выполняют роль связующего, а после стеклования, кристаллизации полимерных расплавов — роль матрицы.

3.2.2.1. Тенденции развития термопластичных композиционных материалов (ТКМ)

Наполнение термопластов дисперсными (порошки, волокна) наполнителями и волокнами органической (полимерной) природы, наряду с дисперсными и волокнистыми наполнителями минеральными, металлическими и др. давно используется для модификации свойств термопластов (упругопрочностных, диэлектрических, электрофизических, теплофизических и др.) [15].

На первом этапе разработки наполненных термопластов из-за высокой вязкости их расплавов и низкоконцентрированных растворов термопласты наполняли порошками и дискретными волокнами (длиной от нескольких мм до нескольких см) с ограничением объема наполнения до 30–40 %об. Введение даже 20 %об. рубленых волокон из арамидов (*Kevlar*, СВМ), которые не измельчаются в экструдерах и литьевых машинах, сохраняя длину $l > l_{\text{крит}}$, существенно улучшает свойства термопластичных органопластиков (табл. 3.75).

Таблица 3.75. Упругопрочностные свойства термопластичных пластиков, наполненных дисперсными волокнами *Kevlar* 49 (20%об.) [17]

Типы связующего	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %
Иономер	119–158/12,5	5–8,9/0,162	2–3/17
Полиэтилен	74–132/22,4	5–10,6/1,07	2,3/13
ПА-12	107–152/42,7	4,2–8,6/1,25	2,8–5,9/12
Поликарбонат	116–163/61,5	5–9,8/1,93	2,1–3,0/6,2
ПММА	182–207/73,1	7,8–11/2,63	2–3/4,6

Примечание. В знаменателе σ^+ , E^+ , ϵ^+ ненаполненных термопластов.

Ограничения при штамповке многослойных металлополимерных материалов (Алор), использующих в качестве полимерных слоев термореактивные органопластики, стимулировали разработку Алор с полимерными слоями из термопластичных органопластиков (табл. 3.76).

Таблица 3.76. Свойства связующих для органопластиков, используемых в полимерных слоях Алоров [19, 21, 88]

Тип связующего ¹	Адгезионная прочность в системе металл–связующее, МПа	ε ⁺ , %	α · 10 ⁻⁴ , °C ⁻¹
1. Фенолальдегидное	21	0,4-0,5	75
2. Эпоксифенольное	36,5	2,0-9,0	53
3. Полиэфирмалеинатное	7,9	1,0-5,0	83,4
4. Кремнийорганическое	2,9	0,3-0,5	87,2
5. Поливинилхлоридное	6,6	10-15	80
6. Полиамидное	7,6	60	80
7. Иономерное	9,8	80	80

¹1–4 – термореактивные; 5–7 – термопластичные; 7 – иономер, сополимер этилена с винилацетатом.

Таблица 3.77. Свойства прессованных однонаправленных углеволоконитов (50 %об. углеродных волокон *Celion*) на основе *LCP*-матрицы [109]

Свойства	Условия испытаний	Показатели свойств
σ _{вт} , МПа	20 °С: сухие	1550
	влажные*	1480
	120 °С: сухие	875
	влажные*	875
E _{вт} , ГПа	20 °С: сухие	10,8
	120 °С: сухие	10,1
	влажные*	10
σ, МПа	20 °С: сухие	915
τ _{сд} , МПа	20 °С сухие	57

*После равновесного водопоглощения, равного 0,2%.

Однонаправленные кевлароволокниты с 20 %об. непрерывных нитей *Kevlar* 49 и термопластичных связующих используются в электротехнике и электронике и эффективны в качестве полимерных слоев в металлополимерных материалах (Алор, *Arall*). Их прочность при сдвиге τ_{сд} зависит от типа термопластичной матрицы (27,6 МПа — полиэтилены, иономеры, 37–39 МПа — алифатические полиамиды, поликарбонат, 42 — ПММА) [17].

Исследованы свойства полиэтиленовых органоволоконитов с непрерывными СВМПЭ-волокнами (поверхность волокон ускоряет кристаллизацию матричного ПЭВП) [93].

Но такие ТКМ не могут конкурировать по конструкционным возможностям с термореактивными полимерными материалами, упругопрочностные свойства которых существенно выше благодаря использованию в качестве наполнителей непрерывных волокон и текстильных форм из них (нити, жгуты, ленты и др.) со степенью наполнения до 60–70 %об. и возможностью конструирования структуры ПКМ с требуемой анизотропией свойств под конкретные условия эксплуатации.

На втором этапе использовали жидкофазное совмещение компонентов термопластичных композиций (ТКМ), используя для получения полуфабрикатов (препрегов) технологии,

традиционные для термореактивных ПКМ, то есть пропитку наполнителей (нитей, жгутов, лент, матов, тканей) растворами или расплавами термопластов. Низкая концентрация высоковязких растворов и высокая вязкость расплавов термопластов (особенно при использовании для связующих ТКМ жесткоцепных полимеров) не обеспечивала требуемую степень совмещения компонентов (пропитку) даже при повышении давления до уровня, близкого к нарушению целостности армирующих волокон (табл. 3.77, 3.78).

Таблица 3.78. Упругопрочностные свойства термопластичных прессованных углеволокнитов [17]

Свойства	Типы связующих углеродных волокон, $V_{ув}$, %об.							
	Полиэфирэфиркетон, APC-2, AS, 56 %об.	Полифениленсульфид, AS, 61 %об.	Полиимидное связующее F-178 ¹ , T300, 65 %об.		Полисульфон Udel, ПСН			
					ПСН-439, AS, 70 %об.		ПСН 3004, AS, 66 %об.	
	20 °С	20 °С	20 °С	180 °С	20 °С	180 °С	20 °С	180 °С
$\sigma_{ }^+$, МПа	2130	1260	1080	1049	1401	1291	1295	1231
$E_{ }^+$, ГПа	134	125	140	135	126	130	112	121
$\sigma_{ }^-$, МПа	1100	—	1240	827	1420	1134	703	621
$E_{ }^-$, ГПа	—	—	125	141	129	132	119	127
$\sigma_{\text{вт}}^+$, ГПа	1880	1470	1406	1234	1564	1232	1319	932
$E_{\text{вт}}^+$, ГПа	121	—	116	127	127	119	123	13
$\tau_{\text{сн}}^+$, МПа	88–110	77	102	70,3	938	67,5	79,9	57,9
σ_{\perp}^+ , МПа	80	—	19,4	20,5	37	26,3	34,6	39,1
E_{\perp}^+ , ГПа	—	—	10,3	7,9	9,6	7,5	7,9	7,37+

¹ Маленимидный реактопласт (для сравнения).

На третьем этапе освоено «твердофазное» совмещение компонентов ТКМ, когда:

1. Термопластичное связующее в виде порошка наносится на поверхность наполнителей (используются технологии ультразвукового и вибрационного воздействия, наполнение в электростатическом поле, газопламенное с фиксацией матричных частиц в объеме полуфабриката).
2. Термопластичное связующее используется в виде пленки, чередованием пленок и слоев наполнителей в виде тканей, лент, нитей собираются заготовки требуемого состава и структуры с последующим уплотнением и формованием изделий (пленочная технология).
3. Термопластичное связующее используется в виде волокон. Полуфабрикаты получают совмещением волокон из термопластов, предназначенных для использования в качестве связующего на стадии переработки, в качестве матрицы — при эксплуатации (отсюда название — «матричные» волокна) и армирующих волокон любой природы (минеральные, углеродные, полимерные) ткачеством, плетением, при совместной протяжке через формующие устройства, намоткой или укладкой армирующих

и матричных волокон на оправку, с последующим уплотнением и формованием изделий (волоконная технология).

К технологическим преимуществам ТКМ относятся: длительная жизнеспособность компонентов и полуфабрикатов, сокращение цикла формования изделий, применение традиционных для термопластов способов — штамповка, термоформование, послойное комбинирование листовых заготовок для получения ТКМ с требуемой анизотропией свойств, гибка, сварочная сборка, ремонтпригодность, возможность вторичной переработки, экологичность.

До разработки и организации производства материалов на основе жесткоцепных термопластов у эпоксидных и эпоксифенольных реактопластов не было конкурентов с точки зрения комплекса технологических и эксплуатационных свойств ПКМ на их основе.

Полиарилены, полигетероарилены (полисульфоны, полифениленсульфиды, полиэфирэфиркетоны, термотропные жидкокристаллические ароматические полиэфиримиды) при теплостойкости 200–300 °С имеют σ^+ до 300 МПа, E^+ до 0,3 ГПа, трещиностойкость G_{Ic} 1–2 МДж/м², огнестойкость КИ 30–60, низкое водопоглощение (2–5 %масс.). Использование «матричных» пленок и волокон, полученных из таких полимеров, позволило перейти ко 2-му и 3-му этапам производства ТКМ.

Для производства термопластичных ТКМ авиационного назначения наиболее полно отвечают требованиям авиационных правил полифениленсульфиды типа *Fortron* (фирма *Ticona*, материалы сертифицированы в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в январе 2005 г.), полиэфирэфиркетон *Victrex* (*ICI, Victrex*), полиэфиримид *Utem* (*GE, Amoco*), полисульфоны (ПСН, *Udel P1700*), полиэфирсульфоны.

Пленки жесткоцепных полимеров ПФС, ПЭС, ПЭИ, ПЭЭК, в том числе из гранул ПФС *Fortron 0214C1*, изготавливает фирма *Lipp-Terler GmbH* (Австрия). Фирма *Victrex (Thorn-ton Cleveleys, Великобритания)* производит из ПЭЭК пленки шириной 1,5 м и толщиной 750 мкм [120]. Фирма *Victrex* (США) выпускает липкие ленты с подложкой из ПЭЭК толщиной от 0,05 мм (сохраняют свойства после поглощенной дозы ионизирующего излучения в 1000 Мрад) [121]. Термопластичные препреги по пленочной технологии изготавливает фирма *Royal Ten Cate* (Нидерланды).

Несмотря на сложности переработки ПЭЭК ($T_{тек}$ 380–400 °С), благодаря высоким упругопрочностным свойствам, трещиностойкости (G_{Ic} 1000 Дж/м²), теплостойкости (250 °С) «матричные» пленки ПЭЭК используют для изготовления препрегов с волокнами *AS4, IM7X* (σ^+ 5,6 ГПа, E^+ 308 ГПа, ϵ^+ 1,6%) [123, 124].

3.2.2.2. Волоконная технология ТКМ

Волоконная технология использована для получения термопластичных органопластиков (матричные волокна из ПЭ, ПП, ПВДФ, упрочняющие волокна — Фенилон, СВМ, Терлон, Армос, см. табл. 1.43), стеклопластиков (упрочняющие Al-B-Si и Mg-Al-Si-волокна, матричные волокна — ПКА, ПФА, ПЭТФ), углепластиков (упрочняющие углеродные наполнители УКН, Кулон), матричные волокна — ПКА, ПФА, ПЭТФ, ПБТФ, ПСН, ПФО, ПФС, ПЭЭК, ПЭИ, ЖКП [12, 18, 63, 94].

В качестве матричных волокон в ТКМ используют волокна на основе линейных полимеров, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к матрицам полимерных композиционных материалов.

1. Высокие упругопрочностные свойства, согласованные с упругопрочностными свойствами армирующих волокон.

2. Обеспечение физико-химической (смачивание наполнителя связующим) и деформационной совместимости компонентов (обеспечение условий монолитности, трещиностойкости, использование матриц и наполнителей с конкретно задаваемым соотношением упругопрочностных свойств, см. главу 1).

3. Наличие в молекулах волокнообразующего полимера функциональных групп, определяющих взаимодействие на границе термопластичная матрица–наполнитель.

4. Обеспечение вязкости расплавов матричных волокон $\leq 10^2\text{--}10^4$ Па·с, что необходимо для пропитки армирующих волокнистых текстильных форм наполнителя, вплоть до межфиламентной.

5. Наличие достаточно широкого интервала между температурой формования изделий и температурной начала термодеструкции волокнообразующего полимера.

6. Сохранение вязкости расплава матричных волокон на требуемом уровне в течение времени, необходимого для пропитки, достижения равновесного состава связующего в межфазном объеме и формования изделий из волокнистого полуфабриката.

7. Высокие значения температуры плавления (для кристаллических), стеклования (для аморфных), деформационной теплостойкости матричных волокнообразующих термопластичных полимеров.

8. Специальные свойства (химостойкость, огнестойкость, радиационная стойкость, минимальное водопоглощение и др.).

При выборе матриц для ПКМ и ТКМ особое место отводится соотношению механических свойств матриц и наполнителей (волокон). Так, при использовании армирующих волокон с σ^+ до 7 ГПа, E^* 500–700 ГПа, ϵ^+ 1,5–5,0% вклад адгезионного взаимодействия между фазами (матрица–наполнитель) может в 1,5 раза превышать вклад когезионной прочности и в 3 раза — модуля упругости матрицы.

Совершенствование ПКМ связано с разработкой и использованием полимерных матриц с σ^+ до 250 МПа (в перспективе — до 500 МПа, что необходимо для реализации в ПКМ свойств высокопрочных и высокомодульных волокон), матриц с деформационной теплостойкостью HDT/A , T_{18} до 200–300 °С, высокой огнестойкостью (по $UL\ 94\ V0$, $KI > 8$, категория не ниже самозатухающей), с низким водопоглощением (не более 1 %масс., при водопоглощении 5–8 %масс. σ^+ и E^* снижаются на 15–20%, T_g на 50–100 °С, ухудшаются диэлектрические свойства), высокой трещиностойкостью (энергетический параметр G_{Ic} для средненагруженных конструкций до 500 Дж/м², для сильнонагруженных конструкций не менее 1 Дж/м²).

Возможности реализации свойств компонентов в ПКМ во многом определяется технологическими свойствами связующего, его смачивающей и адгезионной способностью по отношению к наполнителю. Гарантацией смачивания наполнителя связующим является условие $\gamma > \sigma_{\text{пов}}$, то есть необходимое соотношение поверхностных энергий наполнителя и связующего.

Контактируя с поверхностью наполнителя, полимерные связующие претерпевают в пограничном (межфазном) слое существенные структурные изменения, оказывающие заметное влияние на его свойства. Градиент изменения плотности матрицы, T_g полимерной матрицы зависят от свойств поверхности наполнителя и условий перевода связующего в твердое состояние (кристаллизация, стеклование, отверждение).

Качество пропитки наполнителей определяется вязкостными характеристиками связующих на стадии совмещения (пропитки) компонентов ПКМ. Вязкостные (реологические) свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров формирования и на организацию технологического процесса изготовления изделий.

Повышенный уровень вязкости расплава связующего затрудняет процесс уплотнения, монолитизации ПКМ. Если с точки зрения процесса уплотнения для термопластичных связующих вязкость расплавов 10^2 – 10^4 Па·с близка к оптимальной, то для жесткоцепных полимеров — полиариленов и особенно полигетероариленов с вязкостью расплава при 300–350 °C 10^4 – 10^5 Па·с для пропитки, уплотнения и формования необходимо применять внешнее давление.

Среди термопластов конструкционного назначения перспективно использование полиариленов — полисульфонов, полиэфирсульфонов, полиэфирэфиркетонов, полифениленсульфидов, термотропных жидкокристаллических ароматических полиэфиров, полиамидимидов, полиэфиримидов.

Матричные волокна из ЖКП *Vectran* с σ^+ 2,9 ГПа, E^+ до 80 ГПа позволяют, используя расплавы с вязкостью 10–100 Па·с при 300–350 °C, обеспечить качественную пропитку волокнистых накопителей и сформировать после кристаллизации ЖКП термопластичную матрицу с σ^+ до 1,25 ГПа, E^+ 8–15 ГПа (показатели для объемных ЖК-термопластов *Vectra A 950, B 950*). Матричные волокна из ПЭЭК после расплавления и охлаждения расплава могут обеспечивать матрицам σ^+ до 150 ГПа, E^+ 3,8 ГПа, ϵ 23%, G_{1c} 1500 Дж/м², волокна из ПЭИ *Uitem* соответственно 105; 3–3,3; 60; 2000. Столь же высоки свойства матриц, сформированных из расплавов волокон ПЭС *Fortron* (для сравнения: σ^+ эпоксидных матриц при 20 °C 75–150 МПа, E^+ 3,2 ГПа, ϵ 4,8%, при 180 °C соответственно 60–80; 2–2,3; 3,3). Различными вариантами волоконной технологии с использованием матричных волокон из жесткоцепных полимеров получены ТКМ, эксплуатационные свойства которых по многим параметрам превосходят свойства термореактивных (эпоксидных) ВПКМ.

Свойства матрицы на основе ПЭЭК ($\sigma^+ \geq 150$ ГПа, $E^+ \geq 3,8$ ГПа, $\epsilon^+ \geq 20\%$) наиболее близки к рассчитанным показателям матрицы, способной эффективно перераспределить напряжения в нагружаемой композиции с усиливающими волокнами, имеющими σ^+ 2–3 ГПа, E^+ до 400 ГПа [95].

Разработано несколько вариантов волоконной технологии.

1. Технология с использованием наполнителей *LDF System* (полуфабрикаты в виде пряжи из длинных дискретных волокон).
2. Технология *Heltra* с использованием пряжи, лент, тканей объемной структуры *Filmix* из нитей, сформированных сочетанием длинных дискретных стеклянных, кварцевых, SiC, кевларовых, ПЭЭК, углеродных волокон (армирующие) и матричных волокон из ЖКП, ПФС, ПЭИ, ПП, ПА;
3. Технология с использованием однонаправленных гибридных лент из углеродных и ПЭЭК-волокон (препреги *SUPrem*).

Технология изготовления текстильных форм из непрерывных нитей с различными значениями относительных удлинений достаточно сложна. Фирмой *Courtaulds Advanced Materials* разработан технологический процесс *Heltra* изготовления пряжи *Filmix*, состоящий из волокон ПЭЭК (из *Victrex PEEK 150G*, фирма *ICI*) и углеродных волокон *Hysol Grafil XAS*. Технология *Heltra* включает получение из непрерывных нитей волокон длиной 10–20 см, каждое

из которых вытягивают и совместно прядут. При этом обеспечивается относительное удлинение обоих типов, оптимальное для ткачества, вязания, плетения и последующего формирования (например, штамповкой) изделий.

Снижение σ^* и E^* углеродных волокон в пряже *Heltra 2/20 XAS* по сравнению с исходными *Standart XAS12K* составляет 16% (с 4,24 до 2,95 ГПа) и 3% (с 229 ГПа до 221 ГПа) соответственно [96, 97].

Процесс *Heltra* используется для изготовления материалов на основе углеродных, стеклянных, полиарамидных *Kevlar*, кварцевых, SiC-волокон и матричных волокон ПЭЭК, полиэфирамида, полифениленсульфида, нейлона, полипропилена, жидкокристаллических полимеров [97].

В качестве препрегов (*filmix*) с матричными волокнами из *PEEK 150G* используют пряжу *Filmix*, ленты и ткани (70–400 г/м²) с однопроводным и перекрестным расположением углеродных волокон [96, 97].

Препреги *SUPrem* представляют собой однопроводные гибридные (по терминологии разработчика) ленты из углеродных волокон (*Celion G-30-500*, ровница из 8000 филаментов диаметром 7 мкм, 61 %об.) и волокон из ПЭЭК [98].

Термопластичные препреги на основе ПЭЭК выпускаются в виде жгутов, лент, тканей, листов (например, листы размером 1х3 м препреги *APC2/AS4* фирмы *Victrex*). Препреги на основе ПЭЭК, наполненные различными текстильными формами из непрерывных волокон, перерабатывают прессованием, термоформованием, штамповкой, формованием с использованием диафрагмы, термокомпрессионным формованием эластичным пуансоном, методами, наиболее целесообразными для переработки ПКМ с термопластичными матрицами.

Оптимизация процесса прессования препрегов проведена с использованием компьютерных программ и данных, полученных на модельных технологических установках [99].

Типичные условия прессования препрегов *APC2*: 1) уплотнение (380 °C; 0,14 МПа; 10 мин); 2) прессование (380 °C; 0,7 МПа; 5 мин); 3) охлаждение до 150 °C под давлением 2 МПа в течение 5 мин [100].

Фирма *Victrex* разработала технологию изготовления крупногабаритных деталей из препрегов ПЭЭК, обеспечивающую значительное снижение стоимости изделий. Ленты или листы препрега укладывают между тонкими алюминиевыми пластинами в виде трехслойной конструкции, которую помещают на оправку и формуют при 390–400 °C под давлением или в вакууме. Изделие охлаждают со скоростью 15–30 °C/мин для достижения максимального уровня кристалличности матрицы. Весь процесс занимает 30–40 мин. Конструкционные элементы из ПКМ на основе ПЭЭК получают намоткой (фирма *Westlands*), пултрузией (фирма *Victrex*), послойной укладкой пакетов, компрессионным формованием, формованием диафрагмой [101]. Прессованием, пултрузией, роллтрязией получают профильные изделия (U-образные, тавровые и др.), детали интерьера для авиационных конструкций.

При формовании с диафрагмой перед зажатием в рамке материал помещают между двумя слоями полиимидных пленок *Kapton-H*, фольги из пластичного алюминия. В прессе или вакуум-камере заготовке придают требуемую форму. Давление формования поднимают за 10 мин до 345–690 кПа для уплотнения материала. Продолжительность полного цикла, включая охлаждение, составляет от 5–10 до 20–100 мин (в среднем 30–40 мин). Диафрагма

обычно сильно деформируется и вторично не применяется (разработаны эластичные материалы многократного использования типа *Upilix-R*).

Разработан способ формирования изделий (*Therm-X SM*) с использованием автоклава, внутри которого давление воздействует на заготовку материала при помощи полуформы и термостойкой резиновой прокладки, расширяющейся при нагревании. При этом применяют специальный свободно-текучий порошок термостойкого эластомера (кремнийорганическая резина с высоким коэффициентом теплового расширения), а не блочную резину, что исключает появление градиентов избыточного давления.

Внутри рабочей камеры имеются нагревательные устройства, стабилизирующие температуру заготовки и эластомера. Заготовку изделия для защиты поверхности от механического контакта с рабочей средой обертывают в пленку. Режим нагрева регулируется компьютерной программой. Автоклав диаметром 5 м обеспечивает нагрев до 815 °С, давление до 210 МПа.

Эксплуатационные свойства композиций на основе наполненных ПЭЭК (прежде всего упругопрочностные) определяются степенью кристалличности ПЭЭК-матрицы, морфологией кристаллов, особенно в межфазных слоях, которые, в свою очередь, зависят от температуры формования, скорости охлаждения композиций в процессе переработки, толщины образцов, коэффициента теплопередачи материала формы (оснастки).

Углеволокниты на основе полуфабрикатов *LDF-System* имеют высокие сдвиговые характеристики и упругопрочностные свойства в трансверсальном направлении (табл. 3.79).

Свойства углеволокнитов на основе препрегов, изготавливаемых по различным вариантам волоконной технологии, определяются типом углеродных волокон и при использовании волокон *Celion* практически аналогичны свойствам углеволокнитов, получаемых из препрегов по расплавной и пленочной технологиям. Однонаправленные прессованные углеволокниты на основе пряжи *Filmix* (55 %об. матричных волокон из *PEEK Victrex 150G* или *180G*, армирующие волокна *Hysol Grafil XAS 12K*, процесс *Heltra* фирмы *Courtaulds*) имеют E^+ 50,3 ГПа, $E_{\text{вн}}$ 35 ГПа, σ^+ 570 МПа, $\sigma_{\text{вн}}$ 790 МПа [96].

Однонаправленные волокниты на основе лент *U. D. Filmix Apollo 53-750/PEEK 150* (52 %об. углеродных армирующих волокон в виде нитей из 12 000 филаментов (12к) или пряжи *GrafiteX* 80 текс, 2 сложения, σ^+ 3,5–4,2 ГПа, E^+ 228–235 ГПа, ρ 1,8 г/см³, матричные волокна из полиэфиркетона *PEEK 150*) имеют следующие свойства: σ^+_{\parallel} 1,2 ГПа, σ^+_{\perp} 82 МПа, E^+_{\parallel} 162 ГПа, E^+_{\perp} 8,5 ГПа, коэффициент Пуассона μ 0,84, $\sigma_{\text{вн}}$ 1,09 ГПа, $E_{\text{вн}}$ 130 ГПа, σ^- 675 МПа, E^- 127 ГПа, $\tau_{\text{сд}}$ 99 МПа, $G_{\text{сд}}$ 11,8 ГПа, пористость менее 0,5% [97].

Таблица 3.79. Свойства однонаправленных углеволоконитов (58 %об. волокон)¹ на основе препрегов различных типов [102]

Свойства	Однонаправленный углеволоконит на основе препрега	
	<i>LDF-System</i> ²	<i>PEEK 150G/AS4</i> ³
σ_{\parallel}^+ , МПа	1610	1675
E_{\parallel}^+ , ГПа	123,5	130
μ_{\parallel}	0,35	—
σ_{\perp}^+ , МПа	90	75
E_{\perp}^+ , ГПа	10,3	8,3
σ_{\parallel}^- , МПа	1260	1390
E_{\parallel}^- , ГПа	110	120
$\sigma_{\text{вн}}^+$, МПа	1655	1930
$E_{\text{вн}}^+$, МПа	124	128
$\tau_{\text{сн}}^+$, МПа	146	142
$G_{\text{сн}}^+$, ГПа	5,5	5,5
$G_{\text{ис}}^+$, кДж/м ²	1,4	1,6

¹Прессование: 370 °С, 2 МПа, 60 мин.

²Жгуты из однонаправленных углеродных волокон ограниченной длины (*LDF-Long Discontinuous Fiber*), пропитанные расплавом *PEEK*.

³Препреги из *AS4*, пропитанные расплавом *PEEK 150G*.

Углеволокониты на основе гибридных тканей (лент) из армирующих волокон *Celion* и матричных ПЭЭК-волокон имеют более высокие упругочные свойства, чем углеволокониты на основе препрегов из волокон *Celion*, пропитанных суспензией или расплавом ПЭЭК, и углеволокониты с эпоксидными и полифениленсульфидными связующими (табл. 3.80, 3.81). Органоволокониты со связующим полиэфиркетонкетонным (ПЭКК) на основе пряжи, изготовленной по технологии *LDF* фирмы *Du Pont*, превосходят свойства аналогичных материалов на основе ароматического полиамида *J-2* (табл. 3.82) и сохраняют упругопрочностные свойства после выдержки при 80 °С и влажности 80% в течение 250 ч (табл. 3.83).

Основными недостатками термопластичных углепластиков являются сравнительно низкая ударная вязкость при расслоении и низкая стойкость к ударным нагрузкам в направлении, перпендикулярном плоскости материала. Разрушение их при изгибе носит хрупкий характер и имеет место в слоях, подвергающихся сжатию и сдвигу.

Таблица 3.80. Свойства однонаправленных прессованных термопластичных углеволоконитов [98]

Свойства	Связующие в углеволоконитах, %об волокон <i>Celion G-30-500</i>				
	ПЭЭК ¹ , 61	ПФС ¹ , 61	ПЭЭК ² , 56	ПФС ² , 56	Эпоксидное 5208 (для сравнения), 62
σ^+ , МПа	1840	1820	1520	1790	1590
E^+ , ГПа	145	117	—	—	131
$\sigma_{\text{вр}}^+$, МПа	2170–2275	1770	1550	1500	1750
$E_{\text{вр}}^+$, ГПа	131	131	124	130	120
σ^- , МПа	1080	630	—	—	1300
E^- , ГПа	131	131	—	—	—
$\tau_{\text{сд}}^-$, МПа	89,6	62	69	80	75

¹Препреги для материала *SUPrem* — гибридная однонаправленная лента из углеродных волокон *Celion G-30-500* (ровница из 8000 филаментов диаметром 7 мкм) и волокон ПЭЭК или из полифениленсульфида ПФС (прессование при 400 °С и 20 МПа для получения образцов с ПЭЭК-связующим, при 345 °С и 20 МПа с ПФС-связующим; волоконная технология с использованием гибридных лент при изготовлении образцов размеров 31,8×31,8×12,5 см.

²Пропитка углеродной ленты водной суспензией порошков ПЭЭК или ПФС.

Таблица 3.81. Свойства прессованных углетекстолитов [98]

Свойства	Связующее в углетекстолитах (61% об. наполнителя)		
	ПЭЭК ¹	ПЭЭК ²	Эпоксидное 5208 (для сравнения) ³
σ^+ , МПа	780	—	630
E^+ , ГПа	63	68	68
$\sigma_{\text{вр}}^+$, МПа	930	780	780
$E_{\text{вр}}^+$, МПа	65	67	67
σ^- , МПа	580	—	550
E^- , ГПа	60	—	60
$\tau_{\text{сд}}^-$, МПа	89	—	59

¹Волоконная технология. Использована гибридная ткань из волокон *Celion G-30-500* и ПЭЭК-волокон.

²Волокна *Celion G-40-700*, связующее-пленка ПЭЭК или пропитка водной суспензией ПЭЭК.

³Эпоксидный препрег с тканью из углеродных волокон.

Таблица 3.82. Свойства однонаправленных органоволоконитов на основе полиариленов [52]

Свойства	Типы органоволоконитов	
	ПЭЭК/ <i>Kevlar</i>	<i>J-2/Kevlar</i>
σ^+ , МПа	579	530–575
E^+ , ГПа	36,5	36–41
$\sigma_{\text{вт}}^+$, МПа	362–448/180–235 ¹⁾	427–489
$E_{\text{вт}}^+$, МПа	31,3–32,5/23,9–25,5 ¹⁾	34–37
$\tau_{\text{сд}}^+$, МПа	18,6–24,8/12,4–14,5 ¹⁾	35–41
$G_{\text{лс}}^+$, кДж/м ²	1	1

*В зависимости от температуры прессования при 310–325 °С. Испытания вдоль волокон основы; числитель при 20 °С, знаменатель — при 180 °С. Технология *LDF* фирмы *Du Pont*. Наполнитель — лента из 275 филаментов волокон *Kevlar*, 8-ми ремизный сатин (60 %об.).

Для конструкций из термопластичных ВПКМ морского назначения используют полуфабрикаты в виде «гибридной» ткани фирмы *Knytex*, изготовленной переплетением углеродных волокон и волокон полиэтилентерефталата (*PET* фирмы *Allied's Concepts*) [104].

Комплексные непрерывные нити *Comfil-G* фирмы *Johns Manville* из армирующих стеклянных и матричных полимерных (используются ПЭ и другие волоконнообразующие полимеры) волокон используют в производстве пултрузией, штамповкой, намоткой изделий различного назначения (контейнеры, спортизделия, электроприборы, детали автомобилей [105].

Таблица 3.83. Свойства органоволоконитов (*Kevlar* /ПЭЭК) структуры $[\pm 45/0/90]_{8s}$ [103]

Свойства	Условия испытаний, T , °С			
	Сухие, 25 °С	Сухие, 105 °С	После выдержки при 80 °С влажности 80% в течение 250 ч	
			25 °С	105 °С
σ^+ , МПа	220	195	228	200
E^+ , ГПа	22,8	22,8	22,8	20,7
σ , МПа	157	162	—	—

3.3. Применение материалов на основе полимерных волокон

В современной технике находят широкое применение как материалы, изготовленные только из полимерных волокон (канаты, тросы, кабели, в том числе оптоволоконные, конвейерные ленты, рыболовные сети, различные виды бронезащиты) на основе текстильных

материалов из высокопрочных, высокомодульных волокон — «мягкие» бронежилеты, труднопрорезаемые перчатки для различных профессий, теплоизоляционная огнестойкая одежда и др., так и композиционные материалы на основе полимерных волокон, используемых в качестве усиливающих, армирующих наполнителей (органопластики, Органиты, кевларопластики) и «матричных» (при переходе от пленочной технологии изготовления полуфабрикатов ВПКМ к волоконной технологии), многофункциональные материалы конструкционного, диэлектрического, тепло- и звукоизоляционного, теплозащитного назначения, в том числе поливолоконистые ВПКМ с полимерными волокнами (органостекло-, органоуглепластики), многослойные металлополимерные Алоры, комбинированные структуры керамика-органопластик, металлоорганопластик («жесткая» керамикополимерная, металлополимерная бронезащита).

Материалы на основе полимерных волокон используются в авиакосмической технике, электротехнике, радиотехнике, судостроении, резинотехнической промышленности, производстве спортивных изделий.

Эффективность органопластиков как конструкционных материалов определяется высокими показателями удельной прочности и удельного модуля упругости при растяжении, высокой усталостной прочностью (скорость роста трещин в десятки раз ниже, чем у сплавов алюминия) и активным демпфированием колебаний, что обеспечивает высокую вибропрочность, высокой вязкостью разрушения (обеспечивает накопление повреждений до разрушения), высокой несущей способностью, устойчивостью к виброакустическому, абразивному, ударному воздействиям, низкой чувствительностью к концентраторам напряжений, длительной статической прочностью при растяжении (до 0,7–0,9 от разрушающего напряжения), сочетающийся с высокой деформативностью (ϵ^+ односторонних органоволокнитов 2,5–3%, органотекстолитов 3–4%). Недостатки конструкционных органопластиков (ОП): низкая σ^- (соотношение σ^-/σ^+ для органоволокнитов 0,1–0,2, для органотекстолитов 0,2–0,4), анизотропия σ^+ в плоскости листа (зависит от угла армирования, определяется малой межфибриллярной прочностью волокон АПА, СВМПЭ, для которых $\sigma_{\parallel}^+ 2,0\text{--}3,8$ ГПа, σ_{\perp}^+ около 45 МПа; для значений σ^- анизотропия не наблюдается), во многом устраняются в поливолоконистых ВПКМ (σ^- органостекловолоконитов может быть повышена на 40% с повышением σ^+). Более высокие показатели E^+ , σ^- , a_k , $\sigma_N \cdot \theta$, G_{cd} имеют органоуглеволокониты по сравнению с показателями органоволокнитов. Алоры нечувствительны к концентраторам напряжений, имеют высокую устойчивость к локальным повреждениям, усталостным трещинам, поверхностным дефектам (органопластики в Алорах являются стопперами усталостных трещин благодаря длительной прочности, низкой скорости роста трещин) и позволяют повысить ресурс конструкций в условиях динамического нагружения более чем в 5 раз.

Особенности поведения органопластиков при воздействии различных видов механического нагружения позволяют рекомендовать их для изготовления изделий, испытывающих критические растягивающие нагрузки: нагруженные комбинированные конструкции (в сочетании с углепластиками); защитные экраны для комбинированной броневой защиты; баллоны высокого давления (в том числе металлические баллоны со стенками упрочненными намоточными органоволокнитами, для снижения массы баллона и обеспечения безосколочного характера разрушения); корпуса РДТТ, ускорителей; тонкие оболочки мало- и средненагруженных сотовых панелей, устойчивых к виброакустическим, абразивным, ударным воздей-

ствиям (элементы планера ЛА, внутренние конструкции — перегородки, бортовые, оконные, половые, потолочные панели, снижение массы до 50%).

В конструкциях ГТД органоластики используют для изготовления: 1) оболочек сотовых панелей «холодного» тракта (воздухозаборник, капот, кок, гондолы и др.); 2) защитных кольцевых экранов от скоростных осколков лопаток вентилятора (скорость 300–400 м/с, энергия 30–50 кДж/м²), удерживающих их в пределах габаритов поврежденного двигателя; 3) широкополосных звукопоглощающих конструкций градиентного типа из органоластиков с различной плотностью. Тонкие аэроупругие саблевидные лопасти винто-вентиляторных двигателей из органоластика, длительно работающие при статическом и усталом нагружении в режиме растяжения, способны саморазгружаться при воздействии изгибающих нагрузок от аэродинамического потока. Они эффективны при скоростях полета до 800 км/ч, обеспечивая повышение КПД и снижение шума в салоне и на местности.

Использование ОП в обшивках хвостовых секций несущих винтов вертолета повышает (при замене секций из стеклопластиков) ресурс в 10 раз благодаря высокой устойчивости ОП к интенсивным воздействиям акустических, вибрационных, знакопеременных и ударных нагрузок.

В средненагруженных деталях и агрегатах ЛА используют поливолоконистые ВПКМ с небольшим содержанием углеродных волокон. Из таких органоуглепластиков изготовлены обтекатели стыка крыла и фюзеляжа, панели задней и передней кромок крыла и стабилизатора, крышки смотровых люков; створки шасси в самолетах *Boeing 767, 767*, Аэробусах *A-310*. Руль высоты *A-310* представляет собой безнервюрную конструкцию кессонного типа треугольного сечения. Лонжерон и боковые панели выполнены в виде трехслойных конструкций с оболочками из эпоксидного органоуглестеклопластика и сотами *Nomex*. Из органо(кевларо)углепластика в *A-310* изготовлены: носок руля высоты (уменьшение числа деталей на 50%, экономия массы 20%, 45 кг по сравнению с конструкцией из алюминия), обтекатель стойки главного шасси, шарнирные створки шасси (межслоевые углеорганоластики, соты *Nomex*).

Для высоконагруженных элементов конструкций используют межслоевые гибридные ВПКМ (внешние слои из ОП для повышения ударной прочности). При содержании 12–15 %масс. волокон *Kevlar 49* в углеорганопластике прочность узлов крепления повышается на 15%. ТКМ со связующими и на основе жесткоцепных термопластов используют в ряде конструкций авиакосмической техники. Датская фирма *Fokker Special Products* разработала технологию изготовления агрегатов несущей части крыла (между фюзеляжем и двигателем) для *Airbus A-340-500* и *A-600* на основе ПФС *Fortron*. Для конструкций *A-380* (ПКМ в конструкции 40 %масс.) используют ТКМ на основе стеклянных (*GFC*) и углеродных (*CFC*) волокон и пленочного связующего из *Fortron 0214C1*. Изделия для *A-380* из ТКМ *Zetex* (элерионы, киль, элементы крыла длиной до 15 м, передняя кромка крыла) из пленочных препрегов на основе *Fortron* прессуют при 300 °С и используют при сборке аэробусов. Из углепластиков на основе нитей *AS4, IM7X* и пленок ПЭЭК прессованием изготавливают оболочки и силовой набор стабилизатора вертолета *AH64A Apache*. На МКС смонтирован манипулятор Канада Арм-2 (длина 17,6 м, масса 1640 кг) из ТКМ (углепластик с ПЭЭК-матрицей, G_{lc} более 1 МДж/м², в 4 раза выше G_{lc} эпоксидного углепластика, E' 200 ГПа, сохранение свойств после поглощенной дозы в 10 000 Мрад, 5 лет в ближайшем космосе без солнечных вспышек, малое испарение веществ, загрязняющих оптические элементы МКС). Примеры применения термопластичных ВПКМ приведены в главе 4.

Замена стеклопластиков на органопластики повышает ресурс многих авиационных конструкций в 1,5–10 раз, снижает массу на 20–30%, замена алюминия на органопластики снижает массу самолетных конструкций на 12–26%, вертолетных — на 20–30% (при замене 90% обшивок планера вертолета на органопластиковые снижение массы на 14%). Некоторые примеры использования материалов на основе полимерных волокон в авиакосмических конструкциях приведены ниже.

1. Элерон самолета *L-1011* (фирма *Lockheed Aircraft*): уменьшение числа деталей с 227 до 45, снижение массы на 22% (по сравнению с использованием углепластика), снижение стоимости на 21% (металлический аналог); трехслойные конструкции: оболочки из органопластика (*Kevlar 49*, *Thornel 300*, эпоксидное связующие *E715*); соты *Nomex*, 0,064 г/см³.

2. Отсек центральной секции кабины транспортного вертолета *CH-53D*: обшивка — органо-текстолит (ткань 281 из *Kevlar 49* + эпоксидное связующие, $T_{\text{отб}}$ 120 °С, автоклавное формование).

3. Трубы широкого ассортимента (фирма *Westinghouse Electric*) со стабильными характеристиками в интервале от +180 °С до –210 °С (эпоксидные циклоалифатические связующие *ERL-4221*, *DER-330*, волокна *Kevlar 49*, намотка).

4. Широкий ассортимент длинномерных полос, уголков, труб профилей сложных сечений 50×100 мм для заделки швов, стыков, для стрингеров (пултрузия, скорость с микроволновым нагревом до 30 см/мин).

5. Трехслойные панели интерьера *L-1011* высотой 6,3–25,4 мм с обшивками из органо-текстолитов (ткани 181, 281, 326 из *Kevlar 49*) и сотами *Nomex*; потолочные панели 2,3×1,0 м, толщиной 9,5 мм, панели потолков 1,4×0,5 м×1,02 мм.

6. Панели пола вертолета *CH-47* (вместо магниевового сплава, 138 кг, 25% от массы всех несилowych конструкций, замена через 460 летных часов) — трехслойные панели с обшивками из органо-текстолитов, снижение стоимости в 3–5 раз, снижение массы на 10–15%.

7. Конструкции пола (дорожка) самолета «*Desh-7*» — верхняя обшивка — 3 слоя ткани 281, соты *Nomex* 3,2×12,7 мм, ρ 1,8 кг/м³; нижняя обшивка — по 1 слою тканей 281 и 220, толщина панели 13,7 мм, масса 1 м² — 2,73 кг (металлической — 4,8 кг/м²).

8. Конструкции крыла хвостового оперения *L-1011* (снижение массы на 454 кг) в *L-1011*–500 общая масса органопластиков 1089–1134 кг.

9. Хвостовой стабилизатор (снижение массы за счет ОП и ОУП с 390 до 290–310 кг, стоимости на 15%) и киль (2,7×7,6 м, масса 290 кг, экономия массы 9 кг, 83% массы ОУП) самолета *L-1011*; снижение расхода топлива на 1 самолет при среднем налете 3000 ч (12,7 кг).

10. Планер беспилотного ЛА массой 100 кг, длиной 1,98 м, размах крыльев 3,9 м.

11. Интерцептор *B-737* 0,6×1,2 м (оболочки — органо-текстолит, соты из алюминиевой фольги, снижение массы — 15%), закрылки, опорные детали баков для горючего, подставки, перегородки, обшивки створок грузового люка.

12. Оболочки в трехслойных конструкциях *B-777* — створки главного шасси, обтекатели в зоне стыка крыла с фюзеляжем (зализы), конструкции кессона крыла и хвостового оперения;

13. Конусообразный приборный отсек фюзеляжа (длина 1,22 м, диаметр 1,01 и 1,78 м). Трехслойная стенка толщиной 9,15 мм (органо-текстолит, ткань 281, соты *Nomex*, 0,056 г/см³, 4,76×7,9 мм), экономия массы 30% (обшивки — стеклотекстолит).

14. Секции закрылков 1680×590×76 мм самолета «Citeishen III» (трехслойные панели, органотекстлит 0,5 мм, соты *Nomex*, высотой 6,35 мм), продольные лонжероны и накладки из УП, экономия массы 57% (по сравнению с металлическими).

15. Монококовая конструкция гондолы длиной 9,24 м из эпоксидного кевларопластика дирижабля *AD 500*, трехслойные панели пола, перегородок, потолка гондолы (соты *Nomex*), коническая носовая часть.

16. Обшивки хвостовой части фюзеляжа (112 кг кевларопластика) вертолета *S-76* фирмы *Sikorsky Aircraft*, увеличение дальности полета в 2 раза, повышение скорости на 25%, снижение расхода топлива на 50%, затрат на техническое обслуживание — на 40%.

17. Несущие конструкции вертолета *BO-105* из ОУП: лонжерон хвостовой балки (кольцевая намотка), обшивки хвостового оперения (снижение массы 21,6%), грузовые двери (40–55%), общее снижение массы за счет органопластиков 11%.

18. Рамы остекления кабины, хвостовая балка, стабилизатор, обшивки фюзеляжа, из ОУП (20% *Kevlar 49*) вертолета *CH-53D*; носовой антенный обтекатель, панели пола кабины и салона из ОСП 210 кг ОП в конструкции.

19. Лопасти несущего винта (концевая часть) вертолетов *UH-60A*, *S-76*, *AH-10*, *AH-64*, скорость концов лопастей 0,9 Мах, увеличение подъемной силы лопасти; трехслойные конструкции, соты *Nomex*.

20. Гибридные ПКМ с ОП для лопаток вентилятора ГТД *F-103 (CF-6-50)*, исключение бандажного обода, увеличение аэродинамической эффективности на 1–2%.

21. Гондола ГТД самолета *DC-9 «Super 80»*; снижение массы ГТД *DC-10* на 220 кг (10% массы двигателя с гондолой и пилоном в металлическом исполнении).

22. Опорный конус антенны спутника связи «*NATO III*», диаметр 508–127 мм, толщина стенки из эпоксидного кевлароволокнита (ткань 143) 2,03–8,13 мм.

23. Крупногабаритные рефлекторы диаметром 3,7 м (до 9 м) на спутнике связи *SATCOM* фирмы *RCA* (США).

24. Крупногабаритные рефлекторы, поддерживающие конструкции, крестовины для спиральной выдвижной антенны КК «*Viking*».

25. Трубопроводы продувки и слива (снижение массы системы на 398,6 кг), перегородки, топливный бак, конструктивные элементы внутреннего набора ВКС «*Space Shuttle*».

26. Внешние слои баллонов высокого давления (диаметр 0,5–1,0 м, давление 13–34 МПа, 1000 циклов) ВКС «*Space Shuttle*», снижение массы на 25% (180 кг); отношение произведения рабочего давления сосуда на его объем к массе — удельная характеристика металло(сплав инконель)кевларопластикового баллона диаметром 635 мм составляет 21,3 км, с оболочкой из титана 15,2 км. При толщине слоя кевларопластика 0,76–0,81 мм достигает 40,7 км (на 30% выше, чем со слоем из стеклопластика).

27. Корпуса РДТТ: для ВКС (диаметр 2,3 м); межорбитального буксира *JVS*; 3-й ступени ракеты «*Scont*» (диаметр 0,77 м, длина 1,89 м), вторая ступень МБР *MX*.

28. Корпуса 3-х ступеней ракеты «*Traydent-1*» *C-4* (диаметр до 760 мм, длина цилиндрической части 1900 мм, глубина днищ 260 и 390 мм, намотка); масса на 35% меньше стеклопластиковой.

Для арамидных волокон характерно сочетание высокого выхода кокса (энергия активации деструкции 260–270 кДж/моль, $T_{\text{дестр}} \sim 500$ °С, коксовое число СВМ 53–59%, Терлона 37%) с большим объемом низкомолекулярных (водород, газы со средней молекулярной мас-

сой 15,6) газообразных продуктов деструкции. При использовании органопластиков в абляционной теплозащите формируется единый коксовый слой, состоящий из коксовых структур арамидного волокна, скрепленных между собой коксовым остатком матрицы, с низкими внутренним давлением газообразных продуктов и скоростью разрушения коксового слоя. При оптимальных режимах абляции органопластика скорость уноса массы в 4–6 раз меньше, теплопередача от набегающего потока в 2 раза меньше, масса конструкции на 30% легче по сравнению со стеклопластиком на основе кремнеземных и кварцевых волокон.

Высокое разрывное удлинение в сочетании с высоким энергопоглощением делает пластики на основе СМВПЭ-волокон привлекательным для изготовления листовых и спиральных рессор, автоклавов, труб и т. д. В рессорах такие материалы способствуют поглощению и ослаблению энергии давления на рессору. При использовании в автоклавах и подобной им продукции повышается надежность, устойчивость к повреждениям от ударов.

Однонаправленные эпоксидные СВПМЭ-волокниты обладают высокой прочностью при ударе и осевом растяжении. Такие ВПКМ применяют для изготовления легких тонкостенных сосудов для работы под давлением, шасси вертолетов, корпусных деталей «черных ящиков» (при решении проблемы огнестойкости СВМПЭ-пластиков).

Органоволокниты с арамидными волокнами применяются в конструкциях высокооборотных роторов различного назначения, в частности накопителей механической энергии — маховиков (удельная энергоемкость e_w маховиков из ОП составляет 315 МПа·см³/г).

Важной областью применения полиарамидных волокон является резинотехническая промышленность (армирование шин). Применение волокна в качестве шинного корда дает ряд преимуществ: меньший вес, хорошая устойчивость при высоких скоростях качения, малое выделение тепла при пробеге, большая долговечность. Прочность корда из АПА-волокон в 2 раза выше стеклянного и в 5 раз выше стального.

Для производства шин и других подобных изделий большое значение имеет еще одно важное преимущество арамидных волокон — сохранение свойств при повышенных температурах.

Высокие значения σ и E , низкая плотность являются основными требованиями к материалам, применяемым в производстве корпусов судов, особенно спортивных: катеров, глйсеров, океанских гоночных яхт, парусных шлюпок, байдарок, каноэ. Эти же свойства обусловили широкое применение кевларопластиков в производстве разнообразного спортивного инвентаря: клюшки для игр в гольф, луки, весла, теннисные ракетки, удочки, лыжи, оборудование беговых дорожек и спортивных арен.

Благодаря высоким электрическим характеристикам органопластики находят применение в качестве обмоточных лент роторов электродвигателей; для защитных элементов конструкций крупногабаритных электрогенераторов. В широком диапазоне частот от 1 кГц до 10 ГГц они имеют низкую (~4) диэлектрическую проницаемость и используются для изготовления легких корпусов параболических антенн, антенных обтекателей (особенно, когда имеют место повышенные требования по радиопрозрачности в узком диапазоне длин волн).

Высокие диэлектрические характеристики в сочетании с отрицательным КЛТР обусловили широкое использование ОП в производстве электронных плат с регулируемой жесткостью (высокая стабильность размеров плат, сопротивление раздиру, несминаемость). Так как они существенно легче стеклопластиковых, им отдается предпочтение в производстве электронной аппаратуры для систем управления (авионики) ЛА. Легкие тонкие листовые мате-

риалы на основе тканей и войлока (органогетинаксы) используются в производстве динамиков радиоприемников, магнитофонов (вследствие высокого E/ρ достигается значительное усиление звука), в производстве деталей радио- и телевизионных приемников.

Для органопластиков характерна высокая поглощающая способность механической вибрации и звука [21]:

Материалы	Коэффициент ¹ поглощения·10 ²
Однонаправленный кевлароволокнит эпоксидный <i>SP-360</i> (связующее <i>PR-268</i> фирмы <i>ЗМ</i>)	0,86
Эпоксидный кевларотекстолит (ткань 181): связующие <i>F-161</i> фирмы <i>Hexcel</i>	0,84
связующие <i>F-155</i> фирмы <i>Hexcel</i>	0,74
Отвержденный ненаполненный полиэпоксид <i>Epon 815</i>	1,17–1,93
Стекло (<i>E</i>) волокнит (эпоксидное связующие 1002)	0,16–0,42
Алюминиевый сплав 2024-Т3 (для сравнения)	0,02–0,09

¹0,5 тангенса угла механических потерь при частоте 40–70 Гц.

Органопластики с арамидными волокнами и фенолкаучуковыми связующими эффективно заменяют асбестофенопласты во фрикционных накладках дисковых тормозов грузовых автомобилей, автобусов, поездов. В тормозах для грузовых автомобилей срок службы накладок увеличен в 5 раз по сравнению с асбестовыми, срок службы барабана повысился вдвое. Переоборудование автобусов в ФРГ снизило износ (всего 1 мм после 20 000 км дорожных испытаний) тормозного барабана. Многослойные пакеты тканей оптимальной текстуры из полиарамидных волокон и СВМПЭ-волокон, органопластики на их основе (благодаря сочетанию высокой прочности, работы и вязкости разрушения) эффективно работают в качестве ударостойких экранов для защиты от высокоскоростного инденторного внедрения (полимерная «мягкая» тканевая броня, комбинированные броневые экраны).

Литература

1. Структура волокон. Под ред. Д. Херга / Пер. с англ. — М.: Химия, 1969. — 305 с.
2. Фурне Ф. Синтетические волокна. — М.: Химия, 1970. — 155 с.
3. Кларе Г. и др. Синтетические полиамидные волокна. Технология и химия / Пер. с нем. — М.: Мир, 1966. — 683 с.
4. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. — М.: Химия, 1969. — 219 с.
5. Волокна из синтетических полимеров / Под ред. Пакшвера. — М.: Химия, 1970. — 328 с.
6. Гетце К. Производство вискозных волокон. — М.: Химия, 1975. — 495 с.
7. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. — М.: Химия, 1976. — 272 с.
8. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. — М.: Химия, 1979. — 320 с.
9. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. — М.: Химия, 1985. — 274 с.
10. *Fibre reinforcement for composite materials*, Ed. R.A. Bunsel, Amsterdam, 1988, 520 p.
11. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я. Армирующие химические волокна для ПКМ. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
12. *Thermoplastic composite materials*. Ed. L.A. Carisson, Elsevier Scientific Pub. Co., 1990, 360 p.
13. Наполнители для ПКМ. Справочное пособие / Пер. с англ.; под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия. — С. 295–369.
14. Машинская Г.П. Пластики конструкционного назначения. — М.: Химия, 1974. — С. 266–300.
15. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1975. — С. 14–41.
16. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. / Под ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1980. — 240 с.
17. Справочник по КМ: в 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина. — М.: Машиностроение, 1988. — Кн. 1. — С. 340–393.
18. Головкин Г.С. и др. Волоконная технология переработки термопластичных КМ. — М.: МАИ, 1993. — 232 с.
19. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина и В.М. Семенова. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — С. 268–305.
20. Машинская Г.П. Волокнистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы. — М.: Наука, 1976. — С. 171–176.
21. Машинская Г.П. Анализ свойств и опыта применения органопластиков в зарубежных ЛА. Техника, экономика, информация / Серия «Техника». — М.: ВИМИ, 1982. — Вып. 5. — 64 с.
22. Зябицкий А. Технические основы формирования волокон. — М.: Химия, 1979. — 502 с.
23. Вольф Л.А., Меос А.Н. Волокна специального назначения. — М.: Химия, 1971. — 222 с.
24. Волокна с особыми свойствами / Под ред. Л.А. Вольфа. — М.: Химия, 1980. — 240 с.
25. Михайлин Ю.А. Ароматические полиамиды и их применение / ИБ «Полимерные материалы». — 2001. — № 3 (22). — С. 2–4; № 4 (23). — С. 6–8; № 6 (25). — С. 4.
26. Михайлин Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. / ИБ «Полимерные материалы». — 2003. — № 6 (49). — С. 22–24; № 7 (50). — С. 16–19.
27. Watkins K., *J. Crem. and Eng. News*, 2001. — V. 79. — № 42. — p. 18.

28. Peen L., *J. Mater. Sci.*, — 1979. — V. 11. — № 1. — P. 190, 191.
29. *Polymer Communication*, 1989. — V. 30. — № 6. — P. 184–186.
30. Herlinger H. et al., *Applied Polymer Symposium*, 1973. — № 21. — P. 215–224.
31. Дуброва А.К. и др. // Химические волокна, 1979. — № 4. — С. 9–15.
32. Гусева М.А. и др. // ЖВХО. — 1979. — № 5. — С. 17–22, 443–450.
33. Hancock T. A., *J. Applied Polymer Sci.*, 1977. — V. 21. — № 5. — P. 1227–1247.
34. Химические волокна, 1981. — № 5. — С. 2–12.
35. Цобкалло Е.С. и др. // Химические волокна, 1998. — № 3. — С. 30–33.
36. Проспект ОАО «Каменскволокно», 2001.
37. Справочник по пластмассам / Под ред. В.М. Катаева, Б.А. Попова, Б.И. Сажина. — Т. 2. — М.: Химия. — 1975. — С. 292–311.
38. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. — М.: Химия, 1984. — С. 394–434.
39. Hillermeier K., *Plastica*, 1977, v. 30, № 11, h. 374–380.
40. Машинская Г.П. / НТС ВИМИ «Техника». — 1982. — Вып. 5. — 64 с.
41. Проспект «Kevlar», фирма *Du Pont*, 12, 1993, 28 с.
42. Ott J., *AWST*, 1984, v. 121, № 22, p. 53.
43. Yang D. K., *J. Polymer Sci.*, 1989, v. 27B, № 9, p. 1837–1851.
44. Ueda K., *J. Soc. Fiber Sci. and Technology*, 1987, v. 43, №4, p. 135–138.
45. Волохина А.В. // Химические волокна. — 1986. — № 3. — С. 7–11.
46. Fritz B. A., *Int. Defense Review*, 1982, v. 15, № 11, p. 1587.
47. Гусева М.А. и др. // Химические волокна. — 1986. — № 4. — С. 13–15.
48. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. — М.—Л.: Химия, 1964. — С. 15–62.
49. Проспект фирмы *Borealis*, 1999.
50. Михайлин Ю.А. / ИБ «Полимерные материалы», 2003. — № 3, 4, 6, 7.
51. Проспекты фирмы *Ticona*, 2000.
52. Майер Э.А. и др. // Пластические массы, 2003. — № 8. — С. 3, 4.
53. *Jap. last. Int. Annual*, 1987. — V. 30. — P. 69–92.
54. Kirschbaum R., *J. Soc. Fiber Sci. and Technology*, 1987. — V. 43. — № 4. — P. 139–142.
55. Smith P., *Colloid. Polymer Sci.*, 1981. — V. 259. — № 11. — P. 1070–1080.
56. Митрофанова Т.Г. и др. / Обз. инф. НИИТЭХим. — Серия «Химическая промышленность за рубежом», 1983. — Вып. 8. — С. 2–11.
57. Wang X. Y., *Appl. Polym. Sci.*, 1987. — V. 34. — № 2. — P. 593–599.
58. *Kunststoffe*, 1981. — V.71. — № 3. — S. 144, 145.
59. Ward J. M., *Brit. Polymer J.*, 1986. — V. 18. — № 4. — P. 216–220.
60. Будницкий Ю.М. и др. // Пластические массы, 1997. — № 2. — С. 31–33.
61. El Maaty M. I., *J. Mater. Sci.*, 1999. — V. 34. — № 9. — P. 1975–1989.
62. Tan Guan hong, *J. China Text. Univ.*, 2000. — V. 26. — № 26. — P. 91–93.
63. Головкин Г.С. // Пластические массы. — 2005. — № 1. — С. 39–43.
64. Михайлин Ю.А. и др. Требования к матрицам конструкционных ПКМ; учебное пособие. — Уфа: УГАТУ, 1996. — 70 с.
65. Тростянская Е.Б. Конструкции из КМ / МНТЖ/ГУП ВИМИ, 2000. — Вып. 1. — С. 11–20.
66. Penn L., Larsen F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979. — V. 23. — № 1. — P. 59–73.
67. Завадский А.Е. и др. // Химические волокна. — 1992. — № 8. — С. 7–11.

68. *Eagles D. B., J. Appl. Polym. Sci.*, 1979. — V. 20. — № 2. — P. 435–448.
69. Перепелкин К.Е. и др. // Механика КМ. — 1980. — № 2. — С. 201–204.
70. Евдокимов А.М. и др. // Механика КМ. — 1981. — № 6. — С. 982–987.
71. Будницкий Т.А. // Химические волокна, 1981. — № 2. — С. 11–15.
72. Дудина А.А. и др. // Доклады АН СССР, 1982. — Т. 263. — № 2. — С. 379–382.
73. Кузьмин В.Н. и др. // Химические волокна, 1984. — № 1. — С. 36, 37.
74. Перепелкин К.Е. и др. // Химические волокна, 1987. — № 2. — с. 38, 39.
75. Ульяненко С.Н. и др. // Пластические массы, 1987. — № 1. — С. 39, 40.
76. Добровольская И.П. и др. // Химические волокна, 1988. — № 5. — С. 43, 44.
77. Ульяненко С.Н. и др. // Пластические массы, 1988. — № 1. — С. 24, 25.
78. Ефремова А.Н. и др. // Механика КМ, 1988. — № 6. — С. 1001–1004.
79. Юрченко Н.А. и др. // Пластические массы, 1989. — № 7. — С. 36–39.
80. *Kalantar J., J. Mater. Sci.*, 1990, v. 25, № 10, p. 4194–4202
81. *Cooke T. F., J. Polymer Eng.*, 1987, v. 7, № 3, p. 197–204.
82. *Vanghan D. J., Polym. Eng. and Sci.*, 1978, v. 18, № 2, h. 167–169
83. Морозова Е.М. и др. // Пластические массы, 1987. — № 5. — С. 21, 22.
84. Юрченко Н.А. и др. // Пластические массы, 2003. — № 10. — С. 43.
85. *Takayanagi M., Polym. J.*, 1987, v. 19, № 5, h. 467–474.
86. *Jyengw Y., Polymer Sci.*, 1978, v. 22, № 3, p. 801, 802.
87. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А. и др. // Пласт. массы, 1980. — № 6. — С. 21, 22.
88. Румянцев А.Ф. и др. Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ / Под ред. Е.М. Каблова. — Вып. 2002 г.
89. Материалы ОАО «Химволокно», 2000.
90. *Chang H.W., Lin L.C.*, 31 *Int. SAMPE Symposium*, 1986, v. 31, p. 859–866.
91. *SAMPE Journal*, 1986, v. 22, № 6, p. 11–16.
92. *Lin L.C., J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, v. 34, № 2, p. 593–599.
93. *Lacroix F.V., Polymer*, 1999, v. 40, № 4, p. 843–847.
94. *Harper R.L., SAMPE Journal*, 1992, № 2, № 3, p. 9–17.
95. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. — М., Наука, 1999. — 540 с.
96. *Ives P.J.*, 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 33, p. 858–869.
97. *Coldicott R.J.*, 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1989, v. 34, p. 2206–2216.
98. *Karger J. C., Vodermayr A. M., Kunststoffe*, 1999, v. 89, № 11, p. 132–136.
99. *Bruce J. A.*, 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1989, v. 34, p. 1952–1963.
100. *Spamer G. T.*, 33 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 33, p. 284–295.
101. *Boyce G., Reinforced Plastics*, 1994, № 7/8, p. 7.
102. *Pratte J. F.*, 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1989, v. 34, p. 2229–2242.
103. *Kham S.*, 35 *Int. SAMPE Symposium*, 1990, v. 35, p. 1579–1592.
104. *Plastics Technology*, 1985, v. 31, № 7, p. 121–125.
105. НБ «Полимерные материалы», 2003. — № 10 (53). — С. 28.
106. Проспекты ОАО «Каменскволокно», 13-я Международная выставка химической промышленности «Химия», 5–6 сентября 2005 г.
107. *Fortron PPS for Fiber Applications, Filament and Nonwoven presentation, Ticona GmbH*, may 2004, 37 p.

108. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М. / Сборник статей ВИАМ. — 2002. — № 3. — С. 29–36.
109. Circle P.L., Carrol I.R., *Materials and Society*, 1984. — V. 8. — № 2. — P. 351–376.
110. Головкин Г.С., Дмитренко В.П. Научные основы производства изделий из термопластичных КМ. — М.: РУСАКИ, 2005. — 472 с.
111. ИБ «Полимерные материалы», 2006. — № 2.
112. Киселев В.И. // Химические волокна, 2005. — № 5. — С. 41–43.
113. Случин И.В. и др. // Химические волокна, 2006. — № 1. — С. 17–19.
114. Михайлова М.П. и др. // Химические волокна, 2004. — № 2. — С. 42–44.
115. Волохина А.В. // Химические волокна, 2000. — № 4. — С. 3–5.
116. Проспект «Номекс», фирма *Du Pont*, апрель 1997. — 4 с.
117. Проспект «Кевлар в кабелях связи», фирма *Du Pont*. — 52 с.
118. Ziegmann G., *Kunststoffe*, 2007, № 4, S. 106–115.
119. Буряк В.П. ИБ «Полимерные материалы», 2007, № 5, с. 16–24.
120. *Kunststoffe*, 2007, № 10, S. 34, 35.
121. *Kunststoffe*, 2006, № 5, S. 103.
122. Baleg C., *JEC Composites Magazine*, 2007. — № 37. — P. 34–36.
123. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб: Профессия, 2006. — 624 с.
124. Михайлин Ю.А. Термопластичные КМ, ИБ «Полимерные материалы», 2007, № 7, с. 6–11; № 9, с. 12–15; № 10, с. 28–33.
125. *The Chemical Journal*, 2007, № 3, p. 51.

4. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе

Для производства материалов с высокими упругопрочностными свойствами, особенно с высокими показателями удельной прочности σ/ρ и жесткости E/ρ , наиболее перспективно использование структур на основе легких элементов, в первую очередь на основе углерода (органические полимеры, углеродные материалы), так как теоретическая прочность материала зависит от радиуса атома R , образующего первичную (химическую) связь.

Прочность первичных связей (в кДж/моль) составляет 110–350 для металлических связей, 590–1050 — ионных, 160–940 — ковалентных, до 1000 — донорно-акцепторных.

Радиус атома углерода $R_C = 0,071$ нм, ковалентные радиусы одинарной связи $C-C$ 0,077 нм (длина связи $C_{ал}-C_{ал}$ в полимерах 0,1415–0,154 нм). Теоретическая прочность связи в полиэфирах 25–30 ГПа, в ПВХ, ПАН, ПЭТФ, целлюлозе 15–20 ГПа, в ПЭ, ПП — 10–16 ГПа, энергия диссоциации связи $C_{ал}-C_{ал}$ 410–540 кДж/моль. Ковалентный радиус двойной связи $C=C$ 0,067 нм (длина связи без сопряжения 0,134 нм, длина связей $C_{ар}-C_{ар}$ $0,1387 \pm 0,002$ нм). Прочность π -связей в карбо- и гетероциклах 210–290 кДж/моль, энергия диссоциации связи 420–613, до 710 кДж/моль.

Так как по ЛУМР $\sigma_{теор} = 1/a_0^{0.5}$, a_0 — расстояние между элементами (межатомное расстояние), образующими структуру материала, а $a_0 = f(R_{атома})$, то органические полимеры, различные аллотропные модификации и переходные формы углерода имеют высокие теоретические значения упруго-прочностных свойств:

Углеродсодержащие материалы	$\sigma_{теор}^+$, ГПа	$E_{теор}^+$, ГПа
Органические полимеры	26,5–39,2	40–350
Карбин (кристаллы)	220–230	—
Алмаз	200	1220
Графит (идеальные кристаллы с теоретической плотностью 2,27 г/см ³)	140	1060
Стеклоуглерод	300	1000
Высокопрочные углеродные волокна <i>HT</i>	70	500
Высокомодульные углеродные волокна <i>HM</i>	25	1060
Сверхвысокомодульные углеродные волокна типа <i>UHM</i> из ЖК-пеков	25	980*
Однослойные нанотрубки*	45	1280–1800
Многослойные нанотрубки*	7	600

* Показатели для промышленных образцов.

Практическое значение упругопрочностных показателей (особенно значения прочности) материалов на основе углерода существенно ниже теоретически рассчитанных. Механизм разрушения углеродных волокон (УВ) определяется не параметрами ЛУМР. Длина реальных дефектов в УВ на порядок ниже (50 нм) критической длины трещин a_0 , которая могла бы быть ответственной за снижение σ^+ . Очагом разрушения являются разориентированные кристаллы. Параметрами, определяющими прочность и упругость УВ, является длина кристаллов L_c , их толщина L_c и угол их разориентации α (рис. 4.7). Атомные слои в УВ не плоские. Это трубчатые графитовые структуры (турбостратный углерод), кривизна и дефектность которых определяются условиями термообработки.

Углерод образует различные аллотропные модификации (алмаз, графит, карбин), в которых реализуются различные виды гибридизации электронных облаков валентных электронов (рис. 4.1).

Анализ диаграммы состояния углерода (рис. 4.2) показывает (в координатах «давление–температура» зафиксированы области стабильности различных фаз углерода), что при обычных температурах и давлениях графит термодинамически устойчив, а алмаз при $T > 1300$ К превращается в графит (при $T < 1300$ К скорость превращения алмаз в графит) при атмосферном давлении практически равна нулю, при $T = 3650$ °С углерод из твердого состояния переходит в газообразное (сублимация).

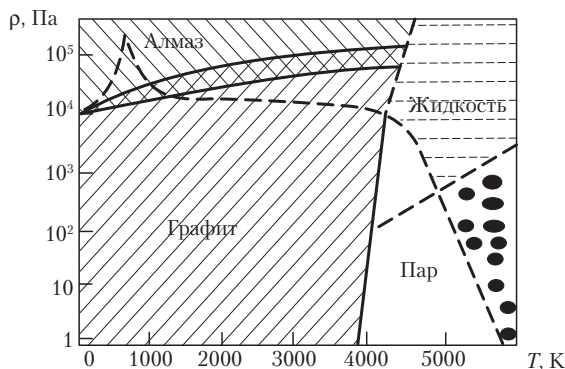


Рис. 4.2. Диаграмма состояния углерода [3, 4]

Исследование условий равновесия между различными фазами, термодинамических параметров, при которых устойчивы кристаллические модификации углерода определило области температур и давлений, где стабильна та или иная форма углерода.

Переходные формы углерода (гомогеннонеграфитизирующиеся формы — углеродные волокна, гомогенно-кристаллизующиеся графитизирующиеся формы — графитизированные волокна, аморфные и частично кристаллизующиеся формы — пироуглерод, пирографит, стеклоуглерод, сажи, коксы), полимерные углеродные структуры высшего порядка (фуллерены, нанотрубки, астралены — фуллероидные многослойные углеродные наночастицы и др.) широко используются в современной технике. Особое место занимают углеродные волок-

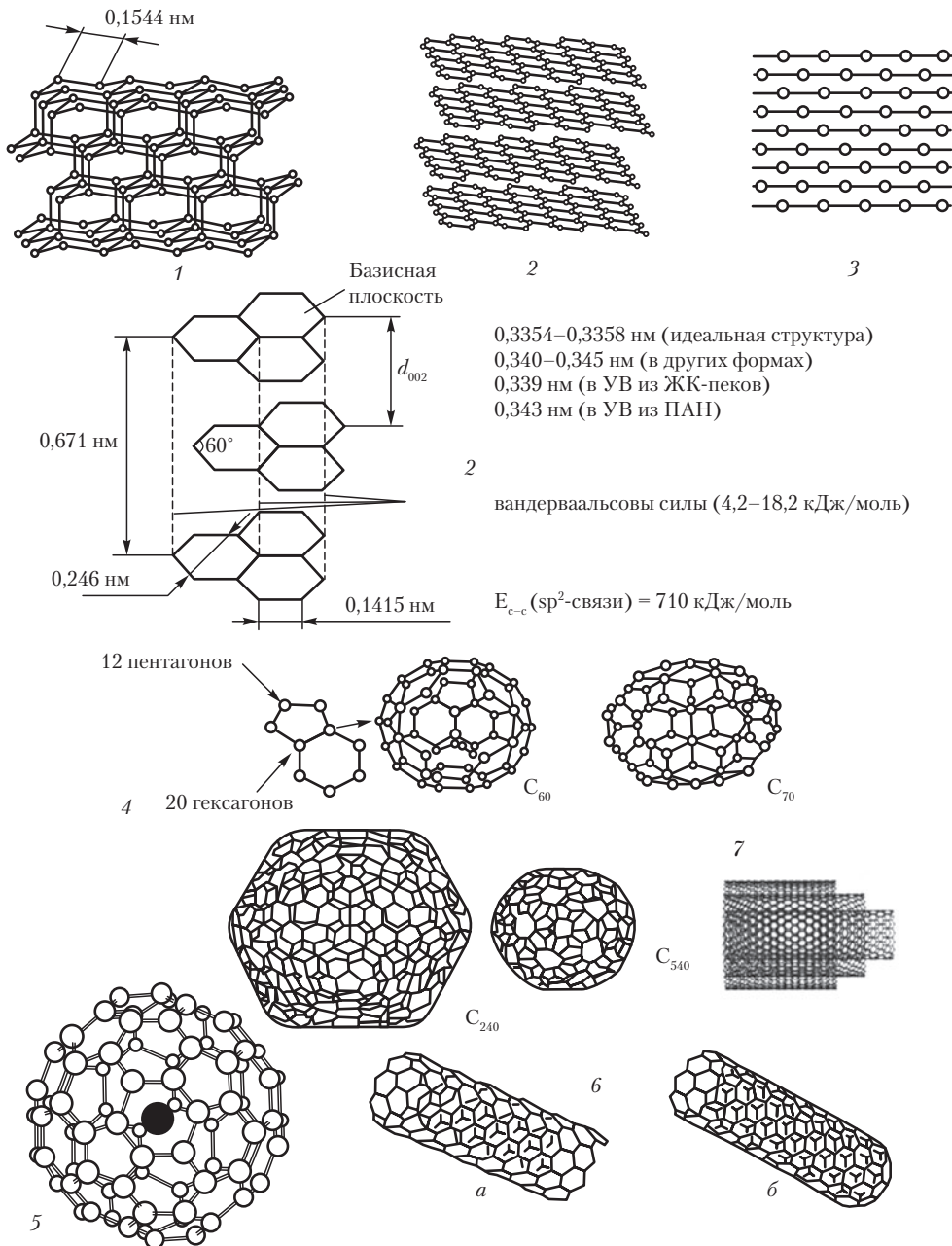


Рис. 4.1. Аллотропные модификации углерода [1–3, 10–18]:

1 – алмаз; 2 – графит; 3 – карбин; 4 – фуллерены; 5 – эндометаллфуллерен Me_xC_{82} ; 6 – однослойные нанотрубки (а – открытая, б – закрытая с одной стороны); 7 – многослойные нанотрубки MW-CNT (диаметр 10–15 нм, длина 1–150 мкм)

на и различные текстильные формы из них (нити, жгуты, ленты, ткани), при использовании которых в качестве наполнителей разработаны композиционные материалы многофункционального назначения (углепластики конструкционного, теплозащитного, радиотехнического назначения; УУКМ).

Токопроводящие углеродные материалы (технический углерод, графиты, сажи, углеродные и графитизированные волокна, в том числе металлизированные) используют в качестве наполнителей, поглощающих и экранирующих электромагнитную энергию радиодиапазона материалов. Нанотурбулярные формы углерода (нанотрубки, нановолокна) — эффективные компоненты наноэлектроники и наноматериалов (раздел 4.1.4).

4.1. Аллотропные и переходные формы углерода [1–18, 21, 115]

В аллотропных модификациях углерода реализуются различные виды гибридизации электронных облаков валентных электронов. Переходные формы углерода реализованы в волокнах анизотропной фибриллярной структуры, в структуре некоторых фуллеренов и нанотрубок.

4.1.1. Алмаз (sp^3 -гибридизация)

Алмаз — пространственный полимер с тетраэдрическим расположением валентных связей, кубическая гранецентрированная ($a = 0,35597$ нм) трехмерная сетка ковалентных тетраэдрических (sp^3 -гибридных) связей с расстоянием C–C $0,15445$ нм ($\sigma_{\text{теор}} = 20$ ГПа, $E_{\text{теор}}^+ = 1220$ ГПа, рис. 4.1, 1)

4.1.2. Графит (sp^2 -гибридизация)

Графит — «паркетный» полимер, состоящий из атомов углерода sp^2 -гибридизации, расположенных в одной плоскости (решетка двухмерная, гексагональная упаковка, $\rho_{\text{теор}} = 2,27$ г/см³). Имеет высокий модуль упругости ($E_{\text{теор}}^+ = 1050$ – 1060 ГПа, $\sigma_{\text{теор}}^+ = 140$ ГПа) благодаря высокой (710 кДж/моль) энергии связи C–C в плоскости атомных слоев (ковалентные связи в базисных плоскостях). Длина связи C–C $0,1415$ нм. Между плоскостями — физические связи ($E_{\perp} = 35,7$ – $36,5$ ГПа, $G_{\text{сд}} = 4,5$ ГПа). Кристалл может быть легко изогнут (турбостратный углерод) из-за смещения ориентации базисных осей (рис. 4.3). Дефекты повышают $G_{\text{сд}}$, но являются зародышами трещин. В плоскостях — делокализация валентных π -электронов (полупроводник, см. рис. 4.1, 2).

Межплоскостное расстояние в турбостратных кристаллографических участках углеродных волокон составляет $0,340$ – $0,345$ нм (в «совершенном» кристалле — $0,335$ нм) и ориентация плоскостей относительно оси волокна существенно ниже. С увеличением степени ориен-

тации графитовых плоскостей, обладающих высокими механическими свойствами благодаря сомкнутым в циклы углерод–углеродным связям, при уплотнении этих плоскостей возрастают продольные свойства волокон; с увеличением степени ориентации волокон возрастает их модуль упругости.

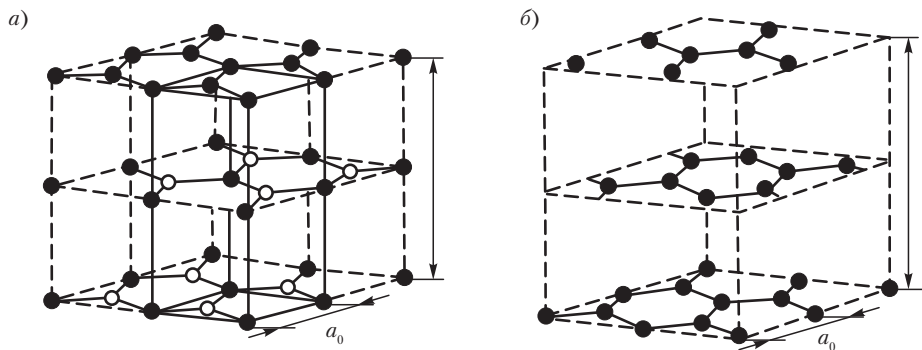


Рис. 4.3. Кристаллографическая структура идеального кристалла (а) и графита с турбоэстратной структурой (б) [8, 9]

4.1.3. Карбин (sp-гибридизация)

Карбин — полимер с линейными (длина 50–250 нм, до 2000 атомов углерода) цепочками полиинового $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ и (или) кумуленового $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$ типа $\sigma_{\text{теор}}$ до 230 ГПа. При $T = 2800^\circ\text{C}$ в аргоне превращается в графит (ρ 1,9–2,2 г/см³, рис 4.1, 3).

4.1.4. Углеродные наноструктуры

Уникальная природа углерод–углеродных связей позволила реализовать полимерные углеродные наноструктуры высшего порядка с переходными формами углерода — фуллерены, фуллериты (фуллерены в кристаллическом состоянии), астралены (фуллероидные многослойные углеродные наночастицы), одно- и многослойные нанотрубки, нановолокна.

4.1.4.1 Фуллерены

Фуллерены (букиболы) [11–13, 16, 17, 21] — кристаллические турбоэстратные структуры (ядерная часть пакета — sp^2 -гибридизация) и аморфные фракции углерода (атомы с sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизацией химически связаны между собой и образуют полимерные структуры высшего порядка лентообразной формы), из слоев поликонденсированного ароматического углерода (ядро структуры полимерного скелета), связанные между собой цепочками аморфного углерода (периферия структурных единиц, см. рис. 4.1, 4, 5). В 1985 г. для получения фуллеренов использован метод, основанный на применении высокоэнер-

гетического сфокусированного лазерного луча для создания горячей углеродной плазмы. Фуллерены — семейство шарообразных (сферических усеченных икосаэдров) замкнутых полых (20–26% объема) молекул разных размеров. Их поверхность состоит из соприкасающихся шестиугольников (гексаэдров) и пятиугольников (пентаэдров), в вершинах которых расположены атомы углерода. Фуллерены — устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Число атомов углерода в таком кластере произвольно, а подчиняется определенной закономерности. Согласно геометрическому расчету, для построения такого многогранника необходимо, чтобы число пятиугольных граней было равно двенадцати, число же шестиугольных граней может быть произвольным. Такому условию отвечают кластеры с числом атомов $N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 78, 80, 82, 84$ и т. д.

В структуре сажи, полученной лазерным пиролизом бензола, присутствуют сферические и полигональные частицы (астралены), подобные фуллеренам с многослойными стенками (двойная сфера, диаметром 1,4 нм, C_{60} внутри C_{240} ; тройная сфера, диаметром 2 нм C_{60} в C_{240} , C_{80} в C_{240} — в C_{560}). После прокалки сажи в вакууме при 1600 °С в ней обнаружены фуллерены диаметром 0,81 нм (C_{80}) и 1,19 нм (C_{180}) и сверхфуллерены, подобные присутствующим в карельском минерале «шунгите». Фуллеренами называются изолированные молекулы Sp , фуллеритами — фуллерены в твердом состоянии (кристаллические и пленочные материалы на основе фуллеренов), в том числе полимеризованные фуллереновые структуры (плотность 1,3–1,5 г/см³, $T_{пл} > 360$ °С, растворим в бензоле)

Наиболее изучена структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60} , который состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными sp^2 -гибридными связями. Каждый атом связан в молекуле с тремя соседними атомами одной короткой (0,139 нм) и двумя длинными (0,1493 нм) связями. Фуллерен C_{60} обладает оксаэдрической симметрией.

Атомы углерода в молекуле C_{60} расположены в среднем на расстоянии 0,3512 нм от центра усеченного икосаэдра. Длина связи в ребре, соединяющем два пятичленных цикла, 0,1388 нм. Радиус молекулы около 0,07 нм. Фазовый переход у фуллерена наблюдается при 257,1 К. Величина изменения энтальпии фазового перехода $2710 + 60$ Дж/моль. Высокотемпературная фаза имеет кубическую пространственную группу (гранецентрированный куб). При температурах ниже 660 К C_{60} образует молекулярные кристаллы. Кристаллы высокой чистоты (99,98%) и миллиметровых размеров могут быть выращены из газовой фазы. Фуллериты C_{60} в кристаллическом состоянии при температуре 300 К образуют решетку ГЦК (K12), в узлах которой размещены молекулы фуллерена, между которыми действуют слабые вандерваальсовы связи. С понижением температуры до 255 К происходит фазовый переход ГЦК решетки в простую кубическую решетку (K6), т. е. фуллерит обладает несколькими полиморфными модификациями. По теоретическим расчетам в решетке C_{60} существуют неперекрывающиеся зоны валентных электронов, по-разному занятые электронами. Эти зоны и характер их заполнения электронами определяют электрические и другие свойства фуллеритов. Фуллерен C_{60} (кластер углерода диаметром 0,14 нм) — гипермолекула с низкой реакционной способностью. Из кластеров C_{60} могут быть построены структуры, представляющие собой поверхностный и объемный кристалл; это форма существования конденсированного углерода, которая используется для получения новых материалов и химических соединений с уникальными свойствами (твердость, радиационная стойкость и т. д.).

В фуллерите C_{60} , ведущим себя как полупроводник, ширина запрещенной зоны по теоретическим оценкам равна 1,5–1,8 эВ. Примеси (атомы, ионы, молекулы разной природы) могут размещаться в фуллеритах в центре полых фуллеренов, на их поверхности, замещая атомы углерода, то есть образовывать растворы замещения и внедрения и вести себя как доноры и акцепторы. Фуллерен C_{60} имеет электрофизические свойства, близкие к свойствам арсенида галлия. Центр искосаэдра C_{60} свободен от атомов и представляет собой свободный объем, в котором могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей. В фуллеренах больших размеров в этом объеме могут размещаться даже молекулы, в том числе молекулы других фуллеренов малых размеров. Легированные металлами фуллерены называют эндометаллофуллеренами (рис 4.1, 5).

Одним из методов синтеза эндозеральных фуллеренов является метод, основанный на реакции ядерных превращений. В этом случае валентные электроны металла передаются фуллереновой оболочке. В результате внутри фуллерена оказывается положительный ион. От валентности внедренного иона зависят электрические свойства и тип магнитных свойств.

Получены десятки разновидностей фуллеренов с интеркалированными соединениями ($La@C_{82}$, $Sc_2@C_{66}$), трехмерные (или кристаллические) решетки из C_{60} с нестандартными механическими и электрическими свойствами. Расширяя решетку монокристаллов C_{60} интеркаляцией молекул $CHCl_3$, $CHBr_3$, получают органические сверхпроводники с приемлемыми для практического использования температурами перехода в сверхпроводящее состояние (кристалл $CHCl_3/C_{60}$ с $T_{крит} = 80$ К, $CHBr_3/C_{60}$ с $T_{крит} = 117$ К — рекорд $T_{крит}$ сверхпроводящего перехода в фуллеритах; $T_{крит}$ пленок $TlRb/C_{60} = 43$ К, $T_{крит} CS_2RbC_{60} = 33$ К, $T_{крит} C_{60} = 18$ К). C_{60} с интеркалированным калием K_3C_{60} — проводник (образуются ионы C_{60}^{-3}).

Из фуллерена C_{60} при 200 атм и 2500 °С получены кристаллы из алмазных стержней длиной 1 мкм и диаметром в несколько нм. Модуль объемного сжатия поликристалла на 11% выше, чем у алмаза. Фуллерены — эффективные катализаторы превращения графита в алмаз и процесса графитизации углеродной матрицы при получении УУКМ.

4.1.4.2. Углеродные нанотрубки [14, 15, 18, 21, 115]

В углеродных нанотрубках реализована особая форма углерода — нанотурбулярная.

Углеродные нанотрубки, нанотурбулены диаметром от пяти до нескольких десятков нм состоят из 2–50 коаксиальных графеновых полых цилиндров, стенки которых образованы свернутыми графеновыми слоями. Нанотурбулены — квазиодномерная (1D) форма углерода (нанопроволоки) в ряду форм углерода различной размерности: алмаз (3D), графит (2D), фуллерен (0D). Нанотрубки могут быть однослойными (ОНТ, *Single Wall Nano Tubes*, *SWNT*) и многослойными (МНТ, *Multi Wall Nano Tubes*, *MW-CNT*) [116].

Однослойные и многослойные нанотрубки могут быть как открытыми с концов, так и замкнутыми, когда цилиндры конечной длины содержат на обоих концах «шапки» — концевые структуры различной топологии, замыкающие нанотрубку (обычно 0,5 фуллерена).

В простейшем случае трубки можно представить как свернутый в цилиндр лист графита монокатомной толщины, в которой атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. Они различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине нанотрубки. Основным структурным элементом нанотрубок является графеновый слой (рис. 4.4, 1). Стенки НТ образованы шестиугольными циклами атомов углерода (гексагональными C_6),

тип упорядочивания которых совпадает с таковым в графеновой сетке. При этом гексагоны могут образовывать как замкнутые циклы, где связи С–С перпендикулярны оси цилиндра, так и формировать различного рода геликоидальные структуры со спиральным типом атомной геометрии вдоль оси турбуленов (углеродные нанотрубки с кресельной, зигзагообразной, винтовой хиральностью; рис. 4.4, 2) [21].

Простейшая МНТ — система коаксиальных ОНТ (так называемая «русская матрешка»), сохраняющая цилиндрическую форму. ОНТ расположены друг от друга на расстоянии, близком к межслоевой дистанции графита (примерно 0,344 нм), что является типичным для углеродных материалов с турбостратной структурой.

Известны сложные конфигурации МНТ, различающиеся по структурам как поперечного, так и продольного сечения (призматические, свиткообразные МНТ, нановилки).

Нанотрубки получают лазерным испарением графита, дуговым способом, химическим осаждением паров углерода [21]. Нанотрубки диаметром 10–20 нм длиной 100 нм получают лазерным испарением в аргоне при 1200 °С графитовой мишени, содержащей катализаторы (Co, Ni), зародыши образования нанотрубок при осаждении атомов углерода на охлаждаемую медную подложку.

Нанотрубки диаметром 1–5 нм, длиной 1 мкм дуговым способом получают, используя углеродную дугу, образующуюся в потоке гелия при давлении 0,66 МПа и напряжении 20–25 В при разнесении углеродных электродов диаметром 5–20 мм на расстояние около 1 мм, осаждением на отрицательном электроде. Положительный электрод содержит каталитические количества Co, Ni, Fe при получении однослойных нанотрубок (диаметр 1–5 нм, длина 1 мкм). Без использования катализатора получают многослойные нанотрубки.

Непрерывный процесс получения нанотрубок пиролизом при 1100 °С метана (катализатор — железо) наиболее перспективен для промышленной реализации (смесь 2–5-слойных нанотрубок диаметром 3–9 нм, длиной нескольких мкм, РХТУ им. Д.И. Менделеева, нанотрубки *Baytubes* фирмы *BMS*, Германия).

Нанотрубки диаметром 16–100 нм получены 1) каталитическим пиролизом бензола (катализаторы FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$) при 950 °С в аргоне, 2) пиролизом толуола (катализаторы силицилат железа, диэтилдитиокарбонат никеля) при 700 °С, 3) пиролизом метана (катализатор Ni + оксиды металлов), 4) электрохимическим синтезом (ВГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова), 5) пиролизом поли-*n*-фениленвиниленов с использованием самосборки (набор, соединение, построение из отдельных атомов и молекул требуемых структур) и селективного взаимодействия с полисопряженными полимерами [120], 6) из газообразных продуктов дегидрополиконденсации углеводородов (смеси C_{60} , карбинов, нанотрубки диаметром 0,6–2,2 нм, ИТЭС ОИВТ РАН, Санкт Петербург) в скрещенных молекулярных пучках.

С 1999 г. фирма *ULVAC* (Япония) серийно производит многослойные (конические, диаметр от нескольких нм до сотен нм) нанотрубки методом плазменного (источник — микроволновый генератор) эпитаксиального (тонкослойного) осаждения углерода из газовой (CH_4 , H_2) фазы (серия *CN-CVD* с использованием стеклянных диаметром 25,4, 100, 200 мм подложек с напыленным металлическим катализатором, Fe, Co, Ni,) и методом непрерывной химической газовой эпитаксии (разложение CH_4 в СВЧ-поле, осаждение на подложки размером 294×210 мм, цилиндрические нанотрубки серии (*GN-CVD-300*). Образующиеся в этих условиях активные радикалы углерода растворяются в металле на подложке и образующиеся нанотрубки прорастают вверх, поднимая частицы металла катализатора [21].

Механизм роста нанотрубок в присутствии металлов вероятно заключается в том, что атомы металла катализатора присоединяются к атомным центрам на открытом конце трубки и обегая ее по краю, способствуют захвату атомов углерода из паровой фазы и встраиванию их в графеновую цилиндрическую или коническую стенку трубки (на концах трубок зафиксированы металлические наночастицы). Механизм формирования нанотрубок, таким образом, не связан со сворачиванием графеновых плоскостей, но тип закрученности (хиральность) полициклов в стенках трубок определяет (наряду с диаметром трубок) их электрофизические свойства. Обычно получают смесь нанотрубок со свойствами полупроводников (2/3 трубок винтообразной и зигзагообразной хиральности) и проводников с металлической проводимостью (1/3 трубок с кресельной структурой стенкой). Для их разделения пучки нанотрубок осаждают на кремневую подложку, напыляют металл и при подаче высокого напряжения «металлические» нанотрубки испаряются [21]. Углеродные нанотрубки имеют уникальные упругопрочностные, тепло- и электрофизические свойства.

E^+ однослойных нанотрубок диаметром 10–20 нм, длиной 100 мкм (получены трубки диаметром 1–150 нм, длиной 1–500 мкм) 1,28–1,8 ТПа (1280–1800 ГПа, ТПа = 10^{12} Па, ГПа = 10^9 Па, сталь 0,21 ТПа). E^+ многослойных трубок диаметром 200 нм – 600 ГПа (по данным, приведенным в работе [115], E^+ может составлять 500–5000 ГПа). σ^+ однослойных нанотрубок – 45 ГПа, многослойных – 7 ГПа (сталь 2,0–2,2 ГПа).

При высокой жесткости углеродные нанотрубки (цилиндры с толщиной стенки около 0,34 нм в однослойных нанотрубках) упруги при изгибе ($\epsilon_{\text{н}} \sim 10\%$) благодаря малой дефектности полициклической структуры в слоях и деформации 6-звенных циклов (sp^2 -перегибридизация С–С связей). Удельная поверхность 500–1500 м²/г, теплопроводность нанотрубок вдоль оси 500–5500 Вт/м·К (в 2 раза выше λ алмаза; кремний – 150, медь 400 Вт/м·К), удельное сопротивление ρ_v (в зависимости от хиральности) $5 \cdot 10^{-6}$ –0,8 Ом·см (медь $1,67 \cdot 10^{-6}$ Ом·см). Многостенные трубки *CN-CVD* позволяют получать плотность тока 100 мкА/см² при напряженности электрического поля в несколько В/мм, нанотрубки кресельной хиральности – до 1 млрд А/см² (медь в этих условиях плавится) [21].

Углеродные наноструктуры различных типов за рубежом производят фирмы: *Chevron Texaco* (молекулярные алмазы, фуллерен C_{60} , наносажи), *Degussa* (наносажи *Erorax* для наполнения резин, *Printex* с 5%масс. наночастиц диаметром 20 нм для антистатических и радиоэкранирующих полимерных материалов), *NEC* (нанотрубки, нановолокна с E^+ более 1000 ГПа), *Hyperion Catalytic Inc.* (США), *Nanocyl* (Бельгия), *Nanoleedge* (Франция) – нанотрубки [111].

Промышленное производство углеродных нанотрубок (однослойных диаметром 40 нм, многослойных диаметром до 120 нм, стоимость *CNT* – 1000 евро/кг, *Carbon Nanotubes «Baytubes»*) освоено на пилотной установке (30 т/год, строительство в 2007 г. промышленной установки мощностью 3000 т/год) компанией *BMS (Bayer Material Science, Bayer Technology Services, Германия)* [111, 114, 116, 117].

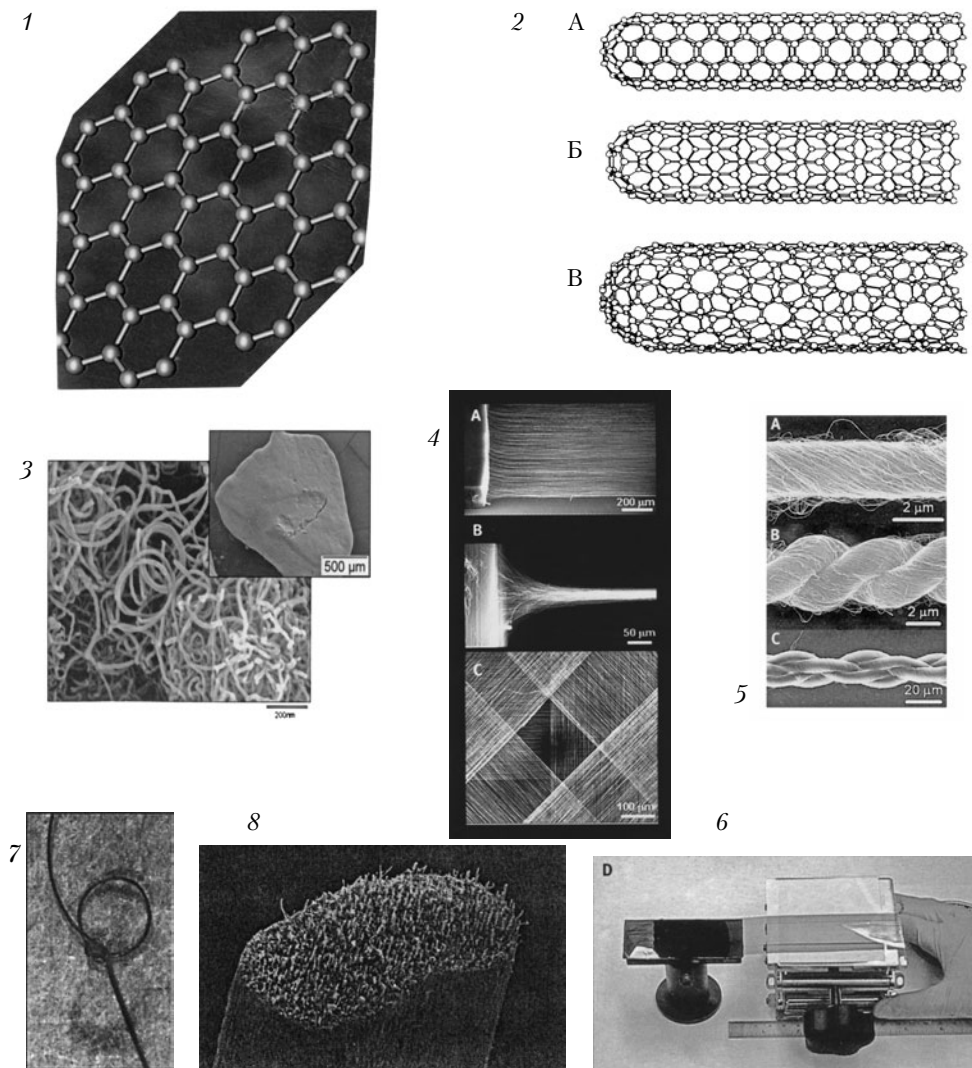


Рис. 4.4. Углеродные наноструктуры:

- 1 — пленка графена толщиной, равной диаметру атома углерода [113];
 2 — углеродные нанотрубки с различной хиральностью: кресельной (А), зигзагообразной (Б), винтовой (В) структуры [21];
 3 — агломерат многостенных углеродных нанотрубок *Baytubes* длиной 5 мм–3,5 м [114];
 4 — волокна из углеродных нанотрубок (А, В) и наноткань (С) [118];
 5 — нити из углеродных нанотрубок (А, В, С) [118];
 6 — углеродная наноткань (D) [118];
 7 — непрерывные углеродные нановолокна *CNF* [116, 117];
 8 — углеродные волокна из ПАН, наполненного нанотрубками [112]

4.1.4.3. Углеродные нановолокна

Компания *Carbon Nanotechnologies* получает нановолокна пиролизом углеводородного сырья при 1000 °С, используя металлосодержащие катализаторы. Нановолокна, сформированные из нанотрубок диаметром 2–3 нм, компания *IBM* использует в производстве наноскопических электронных цепей транзисторов в качестве межслойных электрических контактов. Фирма *Chemical Vapour Deposition* производит нановолокна (*Carbon-Nano Faser, CNF*) стоимостью 1000 евро/кг (лабораторные образцы) со снижением стоимости до 250 евро за кг при промышленном производстве [116].

Из углеродных нанотрубок, формирующихся перпендикулярно к кремниевой подложке, вытягивают несколько метров (с площади 1 см²) нановолокон, состоящих из сотен тысяч нанотрубок. Из пучков нановолокон сплетают нити (при диаметре 20 мкм прочность нитей в 5 раз больше прочности нитей *Kevlar* такого же диаметра). Электропроводная прозрачная ткань из углеродных нанонитей (рис 4.4, 4, 5, 6, изготовлена в 2006 г. в США, *The University of Texas*) при толщине 50 мкм имеет массу 1 м², равную 30 мг, и удельную прочность более высокую, чем у стали. Наноткань предназначена для использования в гибких дисплеях (нанотрубки электролюминисцируют) и стеклообогревателях [20, 118].

В техническом институте сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (г. Троицк) синтезированы углерод-азотные нановолокна, диаметром 70–120 нм (более эффективны в холодных катодах, чем однослойные углеродные нанотрубки и алмазоподобные пленки; перспективны в качестве светоизлучающих элементов дисплеев) [119].

Пиролизом волокон из ПАН, наполненных нанотрубками, получают высококомодульные и высокопрочные углеродные волокна (рис. 4.4; 8) [112].

4.1.4.4. Углеродные наноструктуры в нанотехнологии

4.1.4.4.1. Нанотехнология

Интенсивные исследования (начиная с 1996–1998 гг.) строения вещества и процессов в нанометровом и наносекундном диапазонах привели к переходу исследований на микроуровне к наноуровню, что открыло новые возможности в области фундаментальных наук и новейших технологий. Возникло множество научных направлений, связанных с изучением наноструктур и нанопроцессов, объединенных термином «нанотехнология» [21, 121–125].

Нанотехнология — область знания, занимающаяся процессами и явлениями, происходящими в мире, измеряемом нанометрами (нано, греч. ναννος — карлик) совокупность методов и способов, направленных на создание материалов и систем со свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов. Нанотехнологии базируются на понимании того, что частицы размером менее 100 нм придают сделанным из них материалам новые свойства и поведение, а нанобъекты демонстрируют новое физическое и химическое поведение, зависящее от размера частиц (размерные эффекты). Изменяются электронные структуры проводимости, реакционная способность, температуры фазовых (например, $T_{пл}$) и релаксационных переходов, механические свойства. Размерные эффекты позволяют конструировать материалы с новыми свойствами (из тех же исходных атомов), более прочные и легкие конструкционные материалы, изделия нанoeлектроники, нанооптоэлектроники, использовать наноструктуры в качестве катализаторов.

100-нанометровая граница раздела между микро- и наносистемами достаточно условна, являясь характеристическим размером, отмечающим начало проявления свойств, не присущих системам с микро- и макроразмерами.

Наноструктурированные материалы имеют по сравнению с микроструктурированными новые свойства и необычные характеристики, так как с каждым свойством вещества связана характеристическая (критическая) длина. Так, электросопротивление вещества возникает в результате рассеяния электронов проводимости на колеблющихся атомах или примесях. Оно характеризуется длиной свободного пробега (средним расстоянием, пролетаемым электроном между двумя отклонениями от прямолинейной траектории). Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне. Это проявляется в изменении механических, сегнетоэлектрических, ферромагнитных и других свойств. Зависимость электронных свойств от размера приводит к существенным изменениям колебательных характеристик, определяющих оптические свойства. Свойства наноструктур, наночастиц определяются законами квантовой механики, а не классической ньютоновской физики. Свойства определяются свойствами атомов и молекул на поверхности наночастиц с высоким отношением площади поверхности к объему. При размерах наноструктурных единиц меньше длин волн видимого света некоторые материалы становятся прозрачными, диэлектрики — проводниками, резко повышаются упругопрочностные, химические, сорбционные свойства. В наноразмерных объектах и системах атомы ведут себя иначе, чем в микро- и макрообъектах и системах, а явления и свойства определяются закономерностями квантовой механики, обуславливающих: 1) доминирование явлений самоупорядочения, самоорганизации; 2) высокую «полевую» (электрохимическую, магнитную) активность, каталитическую (химическую) избирательность поверхностей, формирующих специфические границы раздела; 3) особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда, концентрационных изменений с низким энергопотреблением и высокой скоростью.

Причинами этого являются изменение отношения вклада в различные процессы поверхности частиц по отношению к их объему, энергетическая, полевая неравновесность поверхности, охватывающая значительные объемы наночастиц, усиление роли различных видов размерных эффектов.

Индивидуальные наночастицы обычно состоят из не более 10^6 атомов, свойства которых отличаются от таких же атомов, образующих макрообъемные вещества. Наночастицы — образования из связанных атомов или молекул (кластеров) с размерами менее 100 нм. Кластер радиусом 1 нм содержит примерно 25 атомов, причем большинство из них находится на поверхности кластера (многие молекулы, особенно молекулы биологического происхождения, состоят более чем из 25 атомов, например, гем-молекула $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$, основа гемоглобина, состоит из 75 атомов).

Наночастица как часть объемного материала — это кластер с размерами меньше характерных длин некоторых явлений (расстояние тепловой диффузии, средняя длина свободного пробега — длина рассеяния).

К объектам с наноразмерами обычно относят наночастицы (1–100 нм), кластеры (1 нм), молекулы (0,5 нм), коллоидные частицы (3–100 нм), вирусы (100 нм); для сравнения: человеческий волос (10–15 мкм), клетка крови (5–10 мкм), бактерии (1 мкм), частицы дыма, пигментов (10 нм–1 мкм), атомы (диаметр атома углерода 0,142 нм, кремния — 0,234 нм),

элементарная ячейка арсенида галлия — $0,180 \text{ нм}^3$ (в нм^3 22 атома Ga и 22 атома As), нанокластеры железа (40 нм , 10^6 – 10^7 атомов, получение из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в сверхсильных световых полях при воздействии рентгеновских лазерных импульсов), нанослой аморфного углерода (10 – 30 нм , воздействие сверхкоротких лазерных импульсов, для нанoeлектроники, оптоэлектроники, упрочнение поверхности материалов).

В зависимости от размеров структурных элементов, образующих объемные вещества различной химической природы, различают:

- 1) квантовые ямы — структуры, состоящие из элементов с размерами в одном измерении, лежащими в нанометровом диапазоне, а в двух других имеют большие размеры;
- 2) квантовые нити, проволоки — структуры с размером в двух измерениях, лежащими в нанометровом диапазоне, в третьем измерении имеющими большие размеры;
- 3) квантовые точки (*Q-dot*) — структуры с размерами в трех измерениях, лежащих в нанометровом диапазоне; термин «квантовый» используют для того, чтобы подчеркнуть, что в области нанометровых масштабов имеет место изменение, прежде всего, электронных свойств квантовомеханической природы.

Наночастицы демонстрируют разнообразные структурные образования: нульмерные (квантовые точки, до 5 нм), одномерные (квантовые нити, нанотрубки, нановолокна, «усы», линейные полимеры), двухмерные (квантовые ямы, графен, пленки Ленгмюра–Блоджетта толщиной в несколько атомов, адсорбированных на поверхности, сверхрешетки, нанопористые пленки, биомембраны), трехмерные ($0D$ -, $1D$ -, $2D$ -, $3D$ -структуры, фуллерены, фуллероиды, астралены, пластины наноглин, дендромеры, $3D$ — фотонные кристаллы, мицеллы, биоорганические полимеры, композиционные наноматериалы), фрактальные («снежинки») и всевозможные их комбинации.

Многообразие структур определяется квантовым характером наносостояния и особыми статистическими законами наномира. Наносистемы далеки от равновесия из-за наличия развитой поверхности. Положения (и свойства) атомов вблизи поверхности геометрически и физически отличны от положений атомов внутри объема.

Глубина изменения структуры может простирается на несколько моноатомных слоев. Наноматериалы — вещества и композиции, включающие структурные элементы с нанометрическими характеристическими размерами, с особым проявлением взаимодействий, обеспечивающих возникновение специфических свойств.

Скачкообразное изменение свойств материалов с нанофазами размером $0,2$ – 300 нм (особенно при размерах нанофазы менее 10 нм) определяется высоким соотношением величины поверхности нанофазы к ее объему. Одним из критериев, отличающих наночастицы, является соотношение количества атомов, находящихся на их поверхности, к общему количеству атомов в частице. В наночастице диаметром $0,7$ – $0,8 \text{ нм}$, содержащей не более 12 атомов, все они находятся на поверхности. Величина поверхности может превышать $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а некомпенсированность валентных возможностей атомов, находящихся на поверхности, приводит к высоким значениям поверхностной энергии (выше $370 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}/\text{см}^2$) [130].

Квантовые наноструктуры формируют с помощью каталитических химических реакций (фуллерены, астралены, нанотрубки, графеновые пленки), самосборки (самопроизвольное образование связей между молекулами и металлической подложкой с образованием упорядоченных структур на ее поверхности — спонтанное агрегирование), литографией (получение электронно-лучевой литографией 10 -нанометровых структур) [126, 127]. Уже в 1970-х гг.

в компаниях *Bell Laboratories* и *IBM* созданы двумерные квантовые ямы посредством «выращивания» тонких (эпитаксиальных) пленок, позволяющих формировать одноатомные слои полупроводников, затем промышленные методы получения нуль-мерных квантовых точек.

Углеродные нанотрубки, другие углеродные наноструктуры, расслоенные интеркалированием слоистые алюмосиликаты (наноглины) использованы в качестве наполнителей термо- и реактопластов в полимерных композиционных наноматериалах.

Переход к нанотехнологиям стимулировал совершенствование средств, обеспечивающих исследование и измерение на наноуровне, переход от использования растровой электронной микроскопии (РЭМ) к сканирующей зондовой и атомно-силовой микроскопии.

Проникновение в наномир стало возможным после создания Г. Рехером и Дж. Биннингом (*IBM Corp.*) в 1981 г. сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, *STM*, с помощью которого всю имеющуюся на Земле информацию порядка 1 млрд Гб можно разместить в одном грамме вещества), который позволяет наблюдать отдельные атомы на поверхности образца, затем атомного силового микроскопа (АСМ, *AFM*). Зондовые СТМ и АСМ используют для изучения соответственно электропроводящих и электроизоляционных материалов. Наноразмерные элементы фиксируются методами просвечивающей электронной микроскопии (изучением рассеяния на них света), масс-спектроскопией. Наноструктуры, поверхность нанопаз анализируются методами дифракции высокоэнергетических электронов, ионно-полевой микроскопии, сканирующей микроскопии, инфракрасной, рамановской, фотоэмиссионной, рентгеновской спектроскопии, магнитного резонанса (исследование микроволновых и радиочастотных переходов), электронного парамагнитного (ЭПР), ядерного магнитного (ЯМР) резонанса.

Нанотехнологии относятся к ключевым направлениям развития науки и техники, мировой оборот продукции, базирующейся на них, составил в 2005 г. 100 млрд евро (к 2010 г. — 220 млрд евро, к 2015 г. — до 1 трлн евро) [128].

Только в области нанополимерных материалов финансирование в 2006 г. составило 300 млн долл. США, на 2009 г. запланировано израсходовать 1,5 млрд долл. США [134].

Наномодифицированные термореактивные и термопластичные связующие перспективны при разработке нового поколения ВПКМ конструкционного и специального назначения.

В США в 1999 г. принята федеральная программа «Национальная нанотехнологическая инициатива» (объем финансирования в 2002 г. 600 млн долл.). Разработкой, исследованием (по 1000 направлений) и применением нанотехнологий и наноматериалов занимаются более 400 исследовательских центров и компаний с объемом финансирования свыше 4,1 млрд долл (2006 г.), в Европе соответственно 175 и 1,9 млрд долл., в Японии исследования по 300 направлениям проводят около 100 компаний.

Около 30% от мировых инвестиций в нанотехнологию приходится на США, 20% — на Японию, 15% — на Европу.

Из мирового объема производства наноматериалов и наноустройств в 2007 г. на США приходилось 40–45% рынка, 15–20% на ЕС, 25–30% — на Японию.

Объемы использования нанотехнологий в различных областях составляет: 9% — биотехнологии, 15% — устройства хранения данных, 18% — полупроводники, 2% — оптика, 3% — электрохимия, 30% — новые материалы, 8% — наномодифицированные полимеры и полимерные материалы.

Объемы применения полимерных нанокомпозитов растут от 18 до 25% в год (автомоблестроение, упаковочные материалы, наноэлектроника).

В Европе одним из семи направлений шестой рамочной программы *FP6*, учитывающей основные тенденции мирового научно-технологического развития, является направление «Нанотехнологии и нанонауки» с финансированием в 2002–2006 гг. 1,3 млрд евро.

В декабре 2003 г. в г. Триесте прошел симпозиум по нанотехнологиям «ЕвроНаноФорум» с докладами о развитии нанотехнологий в Японии, России, США, Европе. ЕС на нанотехнологии выделяет 12% из 17,6 млрд евро на научные программы, которые используются на исследования в микроэлектронике, биотехнологии, биоинженерии, энергетике, робототехнике, оптике, фармацевтике (например, для диагностики и терапии онкологических заболеваний на ранних стадиях).

29.9–1.10.2004 г. в г. Халле (Германия) состоялась XI международная конференция по полимерным материалам, на которой наряду с информацией о различных направлениях исследований в области полимерного материаловедения было уделено внимание (в секции «D») проблемам синтеза и технологии получения структуры и свойств сферических наночастиц и нанокомпозитов. Были рассмотрены принципы построения нанокомпозитов, в том числе с повышенной огнестойкостью, оценка углеродных нанотрубок в качестве наполнителей, их механических и электрических свойств, создание многослойных структур, применение электронной микроскопии и рентгенографии для изучения нанокомпозитов.

Исследования в области микро- и нанoeлектроники, сенсорики, нанотехнологии в России проводят: Институт физики полупроводников (Новосибирск), Институт проблем технологий микроэлектроники (Черноголовка), Физико-технический институт, Физический институт, Институт общей физики (Москва), Физико-технический институт им. Иоффе (Санкт-Петербург), организации различных отраслей (ГНПП «Исток», Фрязино, ЗАО ГНПП «Робот», ГНПП «Алмаз», Саратов и др.).

В 2003 г. рядом научных и производственных фирм образован консорциум «Промышленные нанотехнологии России», в 2008 г. — Государственная корпорация нанотехнологий «Роснано» с финансированием 130 млрд руб.

В марте 2007 г. прошла 2-я Всероссийская конференция по наноматериалам (г. Новосибирск), в июне 2007 г. — НТК «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты» (г. Нальчик).

По результатам анализа, проведенного в США к 2015 г., потребуется около двух миллионов специалистов, профессионально работающих в сфере нанотехнологий (для России — 20 тысяч специалистов).

В ряде ведущих вузов России созданы кафедры для подготовки специалистов в области нанотехнологий и наноматериалов: МГУ (факультет наук о материалах), МХТИ, МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского и др., научно-образовательные наноцентры (МИФИ, МИЭТ).

4.1.4.4.2. Применение углеродных наноструктур

Перспективными направлениями развития нанотехнологий являются:

- 1) разработка нового поколения дисперсно-наполненных наноразмерными наполнителями из веществ различной химической природы композиционных материалов (нанокомпозитов);
- 2) разработка элементной базы электроники с предельной (наноразмерной, молекулярного и атомного уровня) миниатюризацией (структуры и изделия нанoeлектроники, нанооптоэлектроники).

Применительно к полимерному материаловедению нанотехнология развивается в 2-х основных направлениях:

1. Синтез полимеров с требуемыми свойствами, реализуемыми на молекулярном уровне (макромолекулы имеют наноразмеры) традиционными для химии полимеров способами (получение полимеров с использованием различных химических реакций различного состава, структуры, морфологии (линейные, разветвленные, гиперразветвленные, сетчатые с различной структурой сеток, с боковыми и концевыми группами различного состава, жидкокристаллические, электроактивные, блок-сополимерные и др.).

Сополимерные макромолекулы из чередующихся жестких и гибких блоков способны образовывать гетерофазные структуры с выделением фазы с высоким соотношением (l/d) при диаметре в несколько нм (молекулярные композиты, самоупрочняющиеся полимеры).

Одним из направлений синтеза полимерных наноматериалов является получение макромолекул, способных к самоорганизации, присущей биополимерами (вирусы, рибосомы, белковые волокна, мембраны, ферментные комплексы). В их основе лежит молекулярное распознавание и упорядочение составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет вандерваальсовых, электростатических, водородных связей.

Например, белковые макромолекулы образуют геометрически молекулярные структуры (спирали, кольца и др.), которые упаковываются в плоские слои, трубки.

Синтезированы макромолекулы, способные к самосборке в надмолекулярные трубчатые структуры, которые преобразуются в упорядоченную двухмерную или колончатую жидкокристаллическую фазу [21].

В зависимости от условий проведения реакции анионной сополимеризации стирола и бутадиена проходит направленная самоорганизация макромолекул с получением блок-сополимеров (*Styrolux*) или сополимеров с чередующимися звеньями (*Styrolflex*) с различной морфологией (размеры надмолекулярных структур, доменов, соответственно, 0,1 и 0,5 мкм) и свойствами [128].

С точки зрения химии полимеров термин «нанотехнология», по словам американского химика нобелевского лауреата Рояльда Хоффмана, «современное название для того, чем занимается традиционная химия».

2. Получение наполненных композиций, состоящих из двух или более фаз с четкой межфазной границей и со средним размером одной из фаз менее 100 нм — полимерных нанопозиционных материалов (нанокомпозитов).

Квантовые эффекты, изменяющие свойства гетерофазных материалов с наноразмерными компонентами, проявляются в композициях с компонентами различной химической природы — неорганическими (металлическими, керамическими), органическими (см. раздел 5.1.2), углеродными.

Наноструктурированные материалы в различных областях нанотехнологии, имеющей междисциплинарную природу (физика, химия, химическая технология, материаловедение, наноэлектроника, нанооптоэлектроника и др.), используют получаемые различными способами нанокластеры: *металлические* (лазерное испарение атомов с конденсацией их в наночастицы при охлаждении; высокочастотный индукционный нагрев; химические методы — синтез металлосодержащих полимеров, например, ионным обменом с использованием олигометиленилфениленов [132], каталитическое восстановление, разложение метал-

лорганических соединений, их термоллиз, импульсные лазерные методы; нанопорошки, получаемые помолом в наномельницах в жидкой среде в присутствии ПАВ, нановолокна, усы); *керамические* (стеклянные наночешуйки, хлопья, пластины нанослюды, наночастицы кремневой кислоты, оксидов кремния, алюминия, цинка, индия, карбида вольфрама; органо-модифицированные слоистые силикаты, бентониты со структурой монтмориллимита, «наноглины» (*Nano-Clay*), нанотрубки галлуазита и других минералов, нанопластины, оптически прозрачные хлопья толщиной менее 5 нм); *полимерные* (элементоорганические полимеры с ионно-кластерными, ионно-доменными размером 1–100 нм наночастицами, образующимися в процессе синтеза; разветвленные звездообразные дендримеры, гиперразветвленные наномолекулы; наномолекулы с внутренней электропроводностью, например, допированной политиофен; нановолокна из природных фибрилл льна, конопли; нановолокна из лестничного полиэдрального силсесквиоксана, повышающие радиационную стойкость нанокмппозитов, эффективных для защиты от радиации электронных и оптических устройств (по результатам испытаний на внешней поверхности МКС в течение 14 месяцев); *углеродные* (фуллерены, фуллериты, астралены, однослойные нанотрубки ОНТ с различной хиральностью (кресельной, зигзагообразной, винтовой) графеновых стенок, многослойные нанотрубки МНТ, углеродные нановолокна (НВ, *Carbon Nano Faser, CNF*), наносажи, молекулярные алмазы).

Технология получения нанокмппозиционного материала зависит от типа наночастиц, которые вводят в полимер. Специфические свойства наночастиц создают определенные сложности для совмещения их с полимерами. Высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к их агрегированию, слипанию, они химически активны и при взаимодействии с другими веществами утрачивают свои уникальные свойства.

Получить нанокмппозиционный полимерный материал традиционными технологиями наполнения полимеров сложно.

Нанокмппозиционные материалы (нанокмппозиты) — материалы с непрерывными полимерными, керамическими, металлическими, углеродными матрицами и дискретными (или непрерывными) наночастицами различного состава и структуры: конструкционные, для высокоэффективной сепарации и избирательного катализа, устойчивые к экстремальным факторам (термоустойчивые, хим- и радиационноустойчивые), интеллектуальные самодиагностирующиеся и адаптирующиеся конструкционные и функциональные, для электронных и фотонных информационных систем, для медицины и биотехнологии, радиопоглощающие, с низкой эффективной отражающей способностью в оптическом диапазоне длин волн, с максимальным эффективным энерговыделением (в том числе импульсным), с требуемым уровнем триботехнических свойств [21].

В традиционных ПКМ фаза наполнителя имеет микронные размеры (диаметр минеральных, углеродных волокнистых филаментов 10–15 мкм), в полимерных нанокмппозиционных материалах — наноразмеры.

При одинаковой объемной доле количество наночастиц в наполненной ими композиции в 10^9 раз больше, чем микрочастиц, и большая часть непрерывной фазы (связующее, матрица) оказывается в сфере влияния поверхности наноразмерного наполнителя с удельной поверхностью 20–600 м²/г, причем наночастица композиции может образовывать скелетную структуру.

Высокая удельная поверхность (отношение площади поверхности к объему) наночастиц и структур из них (кластеров) приводит к существенному отличию их физических, электрон-

ных, механических, оптических свойств от свойств материалов со структурными элементами, имеющими микронные и субмикронные размеры.

Наполнение полимеров наноразмерными наполнителями (даже при их содержании в композиции в количестве 1–5 %об.):

1) повышает упругопрочностные свойства, деформационную теплостойкость, трещиностойкость, стабильность размеров изделий;

2) позволяет создавать материалы с требуемыми электрическими, магнитными, оптическими свойствами, с регулируемой скоростью диффузии газов и жидкостей;

3) используется при разработке тиксотропных лаков, эмалей, клеев, полимерных пленок и покрытий с высокой твердостью, износостойкостью, токопроводностью, оптической прозрачностью, барьерными свойствами, способностью к самоочищению (наноструктурированные гидрофобные покрытия на основе дендримеров с «лотос»-эффектом); полимерных мембран из полиэлектrolитов с пониженной набухаемостью; наномодифицированных структур, гидрофильных и гидрофобных поверхностей, покрытий, в том числе защитных для изделий электроники, сенсорики.

Полимерные нанокмпозиционные материалы получают совмещением различными технологическими способами дисперсных наполнителей различной химической природы (углеродных, керамических, металлических), имеющих наноразмеры, и термопластичных или терморективных связующих, выполняющих роль матриц в сформированном нанокмпозиате. В зависимости от состава нанокмпозиаты характеризуются высокими упругопрочностными свойствами, более высокой деформационной теплостойкостью, огнестойкостью, низкой газопроницаемостью, высокой тепло- и электропроводностью.

Полимерные нанокмпозиаты разработаны на основе полипропилена, алифатических и ароматических полиамидов, полиэфиримидов, полиимидов, ПЭЭК, полисульфонов, полистирола, поликарбоната, ПММА, ПАН, полиэтиленгликоля, полиуретанов, поливинилиденфторида, полибутадиена, жидкокристаллических термотропных полиэфиров, эпоксидных связующих.

Углеродные наноструктуры используют для получения конструкционных, электропроводящих, антистатических, радиоэкранирующих полимерных нанокмпозиатов, для модификации традиционных ВПКМ (углепластиков), элементной базы нанoeлектроники.

Высокая активность поверхности углеродных наночастиц нарушает их нанодисперсность, приводит к образованию ассоциатов (фуллеритов), состоящих из 15–20 структурных единиц диаметром 10–13 нм, что требует их диспергирования (C_{60} — в растворе бензола, нерастворимых астраленов — в суспензиях при введении ПАВ, в том числе с применением ультразвукового воздействия).

E^+ эпоксидного нанокмпозиата с 5 %об. углеродных нанотрубок повышается на 20%, E^- — на 25%. σ^+ Полистирола с 1 %об. нанотрубок повышается на 25%. Кстати, высокие упругопрочностные свойства нанотрубок существенно повышают прочность металлов. Расчеты показывают, что σ^+ стали с 30 %об. нанотрубок диаметром 10 нм, длиной 100 мкм может быть повышена в 7 раз, σ^+ алюминия с 10 %об. нанотрубок — в 6 раз. Скорость горения ракетного топлива с 60 %об. наночастиц алюминия размером менее 100 нм — 160 мм/с, с 20–40% микро-частиц алюминия только около 10 мм/с.

Квантовые эффекты изменяют реологические свойства расплавов наполненных наночастицами термопластов. При введении 1–5 %об. наночастиц размером 50–300 нм в полибу-

тилентерефталат (ПБТ, *Ultradur High Speed*) с 30% об. дискретных стеклянных волокон вязкость композиции при 260 °С снижается на 50% [130].

Наполнение полимеров углеродными наночастицами (наносажи, трубки) резко повышает их электропроводность. Концентрационный порог протекания перколяции (перенос электронов) достигается при введении в полимер около 1 %об. наночастиц. При использовании технического углерода он достигается при степени наполнения в 20 %об.

Наносажа *Ecorax (Degussa)* используется для упрочнения резин (5 %масс.), сажа *Printex XE* (5 %масс. наночастиц диаметром 20 нм) — в антистатических и экранирующих ЭМЭ-материалов.

Электропроводящие полимерные нанокомпозиты с углеродными нанотрубками *NorylGTX* (сплав полифениленоксида с ПА-6, фирма *GE Plastics*), *Fibril* (связующие ПЭТФ, ПБТФ, полифениленсульфид, ПК, ПП, фторсодержащие эластомеры, фирма *Hyperion Catalis*), *NTC (Nanotube Compounds)*, связующие ПА-6, ударопрочный полистирол, ПФА, ПБТ, ПФС, ПЭЭК, ПЭИ, сплавы ПК с ударопрочным ПС и ПБТ, фирма *PT Company*), *Aurum CNT Grade* (термопластичный полиимид, *Mitsui Chemicals Inc.*, Япония; *Hyperion Catalis Int.*, США), материалы компании *Nanocyl S.A.* (Бельгия, лидер производства и применения нанотрубок) используют в автомобилестроении (токопроводящие лаки и эмали, упрощающие сушку покрытий, антистатические покрытия топливных трубопроводов, уплотнительные кольца, прокладки). По данным фирмы *Hyperion Catalis*, более 60% автомобилей, изготавливаемых в США, используют материалы, содержащие углеродные нанотрубки.

Применение фуллеренов, астраленов, углеродных нанотрубок в качестве наполнителей сдерживается высокой их стоимостью. Более экономически оправдано их использование в качестве модификаторов традиционных ПКМ, ВПКМ, например, углепластиков. В ПКМ углеродные наночастицы способны «залечивать» дефектные зоны полимерной матрицы, изменять ее морфологию и структуру межфазного объема. Высокая удельная поверхностная энергия углеродных наночастиц приводит к их активному взаимодействию с компонентами связующего и между собой. В порошкообразном состоянии нарушается их дисперсность. Ассоциат фуллерена C_{60} (фуллерит) состоит из 15–20 структурных единиц размером 10–13 нм.

Растворы фуллерена C_{60} в ароматических углеводородах и устойчивые суспензии астраленов в ацетоне, воде, стабилизированные ультразвуковым воздействием, использованы для обработки поверхности углеродных наполнителей (лента ЭЛУР-П, жгутовая ткань УТ-900-2,5) при получении эпоксидных (связующее ЭХД, отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон, ВС-2526) углепластиков КМУ-7эНМ, 7трНМ [129].

При содержании в составе связующего ВС-2526 0,05 %масс. фуллерена T_c повышается на 25 °С, с 2 %масс. C_{60} — снижается вязкость, температура отверждения и повышается скорость реакций отверждения. Введение 3,6% астраленов изменяет морфологию матрицы, формирует высокоориентированные межфазные слои толщиной до 10 мкм.

Углеродные фуллероидные наномодификаторы повышают $\tau_{сд}$ эпоксидных углепластиков на 60% (с 65–75 МПа до 80–120 МПа (соответственно для текстолитов и волокнитов), σ^* соответственно с 590–830 МПа до 710–1140 МПа. Они выполняют в углепластиках и роль стоп-перов, генерируя разветвленную систему мезотрещин — каналов рассеяния энергии нагружения и повышая G_{1c} на 35% (для углеволокнита структуры $[0/\pm 45/90]$ остаточная после удара с энергией 10 Дж σ^+ 0,25 ГПа, σ^- 0,16 ГПа, исходные σ^+ 1,5 ГПа, σ^- 1,25 ГПа). Астралены в со-

ставе эпоксидных углепластиков в 2 раза повышают их тепло- и электропроводность. Тонкослойные электропроводные покрытия (с наномодификаторами концентрационный порок перколяции, протекания фононов и π -электронов при содержании менее 1%) обеспечивают молниезащиту конструкции из углепластиков (сохранение 85% начальной прочности) [129].

Фуллерены, нанотрубки, нановолокна эффективны в устройствах элементов молекулярной и биоэлектроники, компонентов интеллектуальных материалов предельно малых размеров (наноминиатюризация).

Углеродные нанотрубки используют в производстве плоских дисплеев (фирма *Samsung* используется полевая эмиссия электронов с концов трубок при приложении небольшого электрического поля; тонкое покрытие из нанотрубок наносится на слой с управляющей электроникой, покрытый пластинкой или пленкой с люминофором), в переключающих компьютерных полевых транзисторах (нанопроволоки, полупроводниковые нанотрубки с низким электросопротивлением и высокой теплопроводностью позволяют увеличить количество переключателей на чипе и быстродействие), в тонкопленочных конденсаторах интегральных схем, в качестве твердых электролитов гальванических элементов из наполненных нанотрубками полимеров.

Основной целью разработчиков компьютерной техники является увеличение количества переключателей на чипе. Углеродные нанотрубки диаметром 2 нм имеют низкое электросопротивление, что позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Высокая теплопроводность нанотрубок позволяет быстро охлаждать чип. В полевом транзисторе при приложении небольшого напряжения к затвору (рис. 4.5), по нанотрубке между истоком и стоком течет ток. Изменяя напряжение на затворе можно изменить проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз. Время переключения мало, а тактовая частота — терагерцы. Точки пересечения нанотрубок (рис. 4.5, 2) выполняют роль переключателей и на 1 см^2 чипа может быть размещено 10^{12} таких элементов со скоростью переключения в 100 раз более высокой, чем в традиционных чипах.

Углеродные нанотрубки с интеркалированными атомами лития могут быть использованы в конструкциях источников тока (батареек) и топливных водородных элементов, электрохимические ячейки, которых используют отрицательные электроды с покрытием из нанотрубок, поглощающих 6,5 %масс. водорода (рис. 4.5, 3).

Полевой транзистор с полупроводниковой нанотрубкой — чувствительный детектор (химический сенсор) различных газов. Многослойные нанотрубки с интеркалированными атомами металлов — эффективные катализаторы некоторых химических реакций.

Альтернативой кремнию в наноэлектронике являются графеновые пленки толщиной в один атом (двумерные кристаллы, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, г. Черноголовка).

Полупроводящие углеродные нанотрубки с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки в зоне проводимости используют в конструкциях лазеров на квантовых точках для чтения информации с компакт-дисков.

Углеродные нанотрубки перспективны для использования в качестве зондов, в том числе зондов туннельных и атомно-силовых микроскопов, острых катодов.

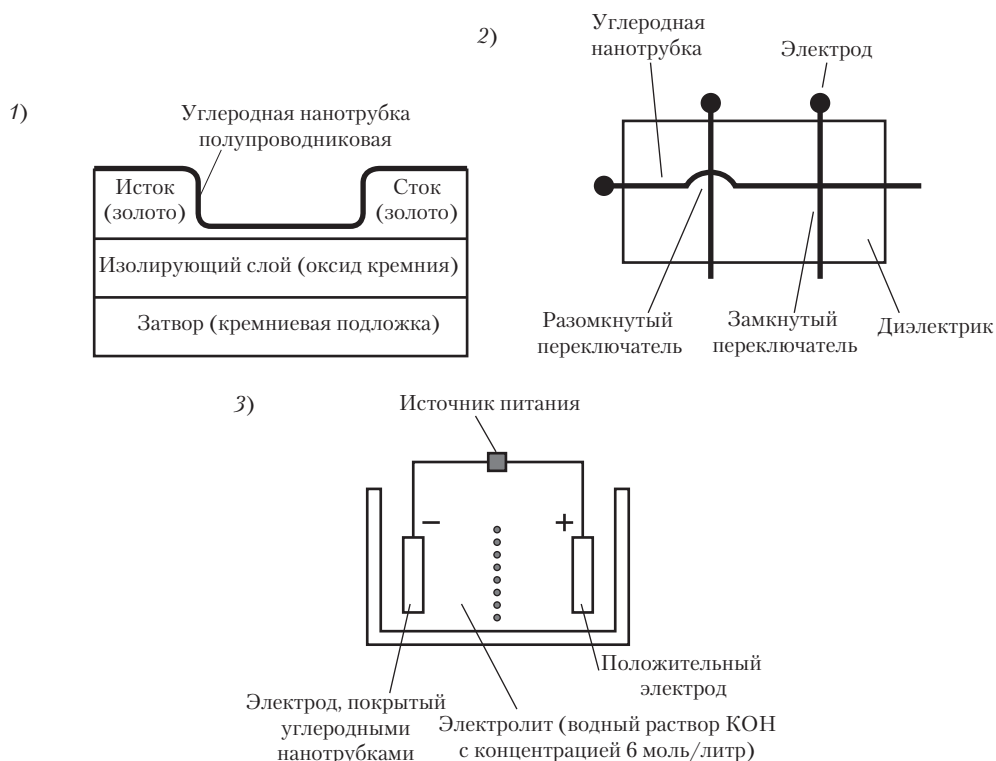


Рис. 4.5. Примеры использования углеродных нанотрубок в нанoeлектронике (1, 2) и в топливных элементах (3) [21]:

1 — схема полевого транзистора; 2 — схема вычислительного переключающего устройства компьютера; 3 — электрохимическая ячейка топливного элемента для введения водорода в нанотрубки

4.1.5. Углеродные и графитизированные волокна

Волокнистые формы углерода (углеродные и графитизированные волокна) получают высокотемпературной обработкой (пиролизом) в тщательно контролируемых условиях (температурно-временные параметры, температура термообработки $T_{\text{то}}$, условия предварительной подготовки, условия ориентации и т. д.) волокон из гидратцеллюлозы (ГЦ), полиакрилонитрила (ПАН), изотропных и жидкокристаллических, каменноугольных и нефтяных пеков (реже используют волокна других составов, например из поливинилхлорида, фенолоформальдегидных олигомеров). Структура углеродных волокнистых материалов наследуется от исходных химических волокон, представляющих собой высокоориентированные, построенные из фибрилл, системы, из которых образуются анизотропные (при использовании олигомеров и изотропных пеков — изотропные) волокнистые переходные формы углерода, многообразие которых обусловлено сочетанием атомов углерода различного гибридного состояния.

Из-за высоких кинетических барьеров углерод в состоянии переходных форм стабилен и в обычных условиях может существовать бесконечно долго. Структурные превращения углерода происходят лишь под воздействием высоких температур.

Углерод переходных форм обладает ценными свойствами и имеет большое практическое значение. Широкий диапазон изменения свойств связан с возможностью набора и сочетания различных гибридных форм и особенностями структуры углерода. К основным элементам его структуры относятся базисные ленты, турбостратные пакеты, аморфный углерод, состоящий из набора различных гибридных форм, и надатомные образования высшего порядка.

Базисные ленты переходных форм углерода по строению аналогичны графитовым плоскостям. Как и в графите, атомы углерода, образующие гексагональную сетку, располагаются в вершинах шестиугольника, а одинарные и двойные связи последовательно чередуются. Особенность плоскостей — большая насыщенность сопряженными связями. Расстояние между атомами углерода в цикле 0,1417 нм, величина угла между ними 60 °С. В зависимости от условий получения углеродных материалов размеры лент могут колебаться в широких пределах, достигая сотен нм.

Высокие упругопрочностные свойства углеродных (и высокомодульных полимерных волокон) во многом определяются наличием фибрилл и кристаллитов, имеющих диаметр соответственно 50 и 5 нм (расстояние между ориентированными макромолекулами лиотропных ЖК ароматических полиамидов — 0,5 нм) [130].

Турбостратная структура углерода и сходна и отличается от структуры графита. Ее основой являются базисные плоскости, строение которых аналогично графитовым плоскостям. Определенное число соединенных между собой плоскостей образует турбостратные кристаллы (пакеты). В отличие от графита, в пакетах отсутствует какая-либо взаимная ориентация плоскостей в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, т. е. они расположены под различными углами друг к другу. В строго кристаллографическом понимании пакеты по структуре нельзя отнести к кристаллам, так как в них отсутствует трехмерная упорядоченность. В каждой плоскости пакета атомы углерода расположены в строгом порядке, поэтому пакеты являются как бы двухмерными кристаллами (турбостратную структуру углерода принято называть кристаллической).

Межплоскостное расстояние в пакетах колеблется в пределах 0,336–0,395 нм, оно значительно больше, чем в графите. Форма и размеры турбостратных пакетов характеризуются параметрами L_a , L_c , d_{002} . Первые два параметра — размеры кристаллов в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям (L_a и L_c — соответственно длина и толщина пакета, рис. 4.7), третий — по аналогии с графитом — межплоскостное расстояние. Значение d_{002} рассчитывается на основании рентгеноструктурных данных. Параметры пакетов зависят от состава исходных продуктов и условий термообработки.

В углероде переходных форм содержится набор пакетов различных размеров, поэтому определенные рентгенографические значения L_a , L_c , d_{002} являются среднестатистическими. В нем сосуществуют кристаллические турбостратные структуры и аморфный углерод. Количественное соотношение этих фракции оценить трудно.

Наименее изученной является аморфная часть углерода. В отличие от ядерной части, структуры (пакетов), состоящей из атомов sp^2 -гибридизации, в аморфной части, возможно, находятся атомы углерода sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации. Число возможных вариантов углерод-

углеродных связей огромно. Они могут отличаться межатомным расстоянием, распределением электронной плотности и энергией.

Кристаллические (пакеты) и аморфные фракции углерода не изолированы, а химически связаны между собой и образуют полимерные структуры высшего порядка, возможно, лентообразной формы. Основу этих элементов составляют слои поликонденсированного ароматического углерода различных размеров (составляющие ядро структуры полимерного скелета), связанные между собой цепочками аморфного углерода, являющимися периферийной частью структурных единиц.

Структурными единицами, которые участвуют в построении структур высшего порядка, могут быть и турбостратные пакеты. Пакеты связаны между собой различными гибридными формами аморфного углерода и образуют пространственный полимер. В процессе формирования ароматических сеток и их воссоединения в турбостратные пакеты на стадии карбонизации возникают пограничные дефекты, в том числе свободные валентности углерода, к которым присоединяются аморфные цепи углерода, связывающие пакеты между собой.

Переходные формы углерода подразделяются на гомогенно-графитизирующиеся и неграфитизирующиеся. Графитизирующиеся материалы отличаются от неграфитизирующихся наличием ориентации пакетов, более слабыми поперечными связями и меньшей пористостью. Механизм собственно графитизации заключается в постепенном азимутальном повороте отдельных слоев из почти параллельных положений в идеально параллельные положения, результатом чего является залечивание пористой структуры. Существует несколько теорий кристаллизации (графитизации) углеродных материалов.

Графитизирующиеся углеродные материалы имеют турбостратную структуру, образующуюся при температуре около 1200 °С. Пакеты этой структуры состоят из небольших идеальных углеводородных слоев, которые хаотично смещены друг относительно друга, как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему. В объеме углеродного тела пакеты кристаллитов окружены аморфным углеродом с разветвленной системой поперечных связей, жестко закрепляющей пакеты турбостратной структуры (см. рис. 4.3). Для протекания процесса графитизации необходимы два условия: слабые поперечные связи в углеродном материале и преимущественная ориентация пакетов турбостратной структуры с разрывом поперечных связей. Скорость графитации (энергия активации равна 82 кДж/моль) мало изменяется для разных углеродных материалов.

Графитовые слои в углеродном материале несовершенны по своей структуре (рис. 4.6). Атомы углерода в слоях смещены как в плоскости слоя, так и вне его, что приводит к искажению (деформации) слоев. Причиной искажения слоев являются оставшиеся при карбонизации промежуточные примесные атомы (неупорядоченные атомы водорода или углерода). Процесс графитизации сводится к удалению примесей и нерегулярностей в элементарном углеродном слое путем последовательного преобразования внутренней его структуры, снятия напряжений и последующей упаковки слоев его структуры.

В соответствии с химической моделью структуры переходных форм углеродных материалов в неграфитизированных и частично графитизированных материалах сочетаются атомы, находящиеся в различных состояниях гибридизации (sp^3 -, sp^2 и sp -гибридизации). В большинстве случаев структура этих материалов характеризуется совокупностью уложенных в пачки параллельных слоев поликонденсированного ароматического углерода, связанных в пространственный полимер боковыми атомными цепочками. В углероде неграфитирую-

щихся форм, монослой ароматического углерода сшиты термически прочными полииновыми ($-C\equiv C-$) или кумуленовыми ($=C=C=C=$) цепочками углерода (с двумя σ -связями и двумя π -связями) в пространственный полимер, неспособный к гомогенной кристаллизации в графитоподобную структуру.

Монослой гомогенно-графитирующегося углерода сшиты термически менее прочными цепочками полиенового типа ($-C=C-$) тремя σ -связями и одной π -связью. При графитации углеродного материала в результате деструкции обеспечивается поворот и укладка углеродных ароматических слоев в графитоподобную структуру. Способность к гомогенной кристаллизации (графитизации) при температуре $> 1900^\circ\text{C}$ с формированием трехмерно-упорядоченной структуры — характерная особенность углерода.

Свойства переходных форм углерода зависят от количественного соотношения атомов в различных состояниях гибридизации (подобно многокомпонентным системам) и их структурных сочетаний.

В процессе превращения органических веществ в углерод при термической обработке можно выделить следующие четыре стадии [5]:

- предварительная карбонизация, науглероживание (пиролиз при $400\text{--}500^\circ\text{C}$);
- карбонизация — образование турбостратной структуры (до 1500°C);
- предкристаллизационная стадия — начало образования поликристаллического графита ($1500\text{--}1900^\circ\text{C}$);
- кристаллизация ($> 1900^\circ\text{C}$).

На первых стадиях выделяются летучие продукты (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 и др.), освобождаются связи, которые замыкаются на углерод. При карбонизации наблюдается увеличение средних размеров L_a , L_c , рис. 4.7, уменьшение межслоевого расстояния d_{002} в пачках параллельных углеродных слоев до $0,343\text{ нм}$ и увеличение плотности.

Гомогенная кристаллизация включает химические реакции термической деструкции боковых цепей, разрушается полимерный жесткий каркас и углеродные слои освобождаются от боковых связей. Слои становятся свободными, сливаются в более крупные слои, образуется трехмерная структура графита. Происходит уменьшение межслоевого расстояния d_{002} до предельного значения $0,3358\text{ нм}$ (особенно при $2000\text{--}2500^\circ\text{C}$).

В процессе графитизации увеличиваются размеры кристаллов. Для карбонизированного материала L_a и L_c равны примерно 10 нм ; на стадии графитизации значения их возрастают, причем максимальная скорость роста L_a и L_c совпадает с максимальным уменьшением d_{002} .

Рассмотренные выше структурные элементы присущи углеродным волокнистым материалам (УВМ). В то же время им свойственна более сложная, особенно для анизотропных волокон, структурная организация (включающая в себя фибриллы, специфические поры), характеризующаяся высокой ориентацией элементов структуры вдоль оси волокна. Поперечное сечение фибриллы (по данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов) колеблется от десятков до сотен нанометров. Каждая фибрилла (рис. 4.7) состоит из лентообразных графитоподобных слоев конденсированного углерода — микрофибрилл с поперечными размерами L_a и L_c (L_c — толщина ленты; L_a — минимальная длина «прямого» участка базовых плоскостей в ленте), разделенных между собой узкими и длинными порами, ориентация которых совпадает с ориентацией микрофибрилл.

В процессе вытягивания происходит перемещение лент относительно друг друга и параллельно оси волокна, что приводит к повышению ориентации микрофибрилл и возрастанию

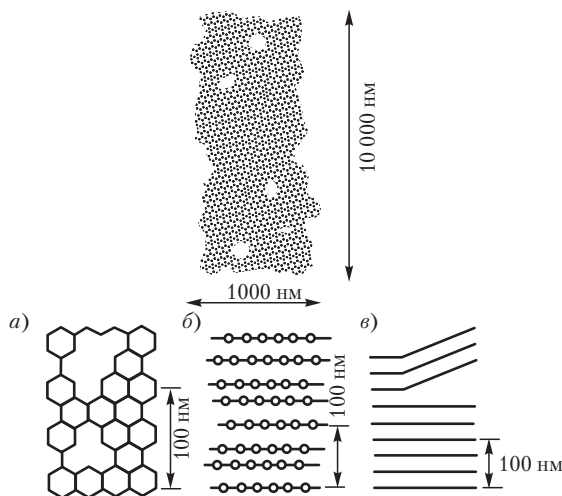


Рис. 4.6. Дефекты графитовых слоев в углеродных материалах [3]: а — дефекты атомного слоя; б — дефекты упаковки слоев; в — дисклинации

модуля Юнга. Отклонение от закона Гука на начальных стадиях деформирования волокна связано с частичным выпрямлением сморщенных участков фибрилл. Помимо природы исходного органического волокна структура УВМ зависит от условий термообработки (рис. 4.8–4.10).

На ранней стадии карбонизации (600–900 °С) происходит ароматизация углерода с образованием базисных плоскостей, которые имеют ограниченные размеры и беспорядочно расположены в массе материала. Большая часть углерода представлена линейными формами различной гибридизации. При температуре термообработки > 1000 °С происходит дальнейшая ароматизация с превращением линейных форм углерода в полисопряженные гексагональные системы.

Уже при 320 °С образуются пакеты, состоящие из четырех слоев L_c , а при 800 °С число слоев в пакете возрастает до шести ($L_c = 1,7$ нм). Графитоподобные структуры образуются при температуре термообработки до 1100 °С, но их количество невелико, и они обнаруживаются лишь после удаления (травления) менее упорядоченных областей (при температуре термообработки 1000 °С пакет состоит из четырех-пяти слоев). Хорошо воспроизводимые значения L_c , L_a , d_{002} достигаются лишь при температуре термообработки > 1800 °С. Размеры кристаллов (L_c , L_a) возрастают при высокотемпературной обработке, причем наиболее интенсивно при температуре термообработки > 1800–2000 °С (рис. 4.8, 4.9). По размеру и скорости прироста L_a превосходит L_c .

Размеры кристаллов не зависят от скорости нагрева и определяются лишь температурой термообработки. Скорость нагревания вносит вклад в процесс структурообразования. При кратковременной обработке (в течение 1 мин) система остается неравновесной, увеличение продолжительности до 90 мин дает возможность получить волокно с более равновесной структурой.

Условия деформации (вытяжки) существенно влияют на параметры кристаллитов. При ориентации на разных стадиях высокотемпературной обработки в условиях свободной усадки $L_a = 17$ нм, а при вытяжке на 23% значение L_a возрастает до 25 нм (температура термообработки ПАН — волокон 2970 °С). Размеры пакетов зависят от скорости деформирования волокон при вытяжке. Значение L_c начинает интенсивно увеличиваться при скоростях деформации выше 0,1 и 0,05 с⁻¹. Влияние фактора времени (скорости деформации) свидетельствует о значительной сопротивляемости системы перестройке структуры, проявляющейся даже при очень высокой температуре.

Межплоскостное расстояние d_{002} является важным параметром кристаллической ячейки. Для гомогенно-графитирующихся материалов по мере повышения температуры термообработки происходит распад боковых радикалов и линейных гибридных форм углерода, сопровождающийся ростом размеров кристаллов, сближением базисных плоскостей с одновременным их азимутальным поворотом и превращением в трехмерно упорядоченную структуру графита. Для этих материалов максимальная скорость уменьшения d_{002} наблюдается при 2000–2500 °С и совпадает со скоростью роста L_c и L_a .

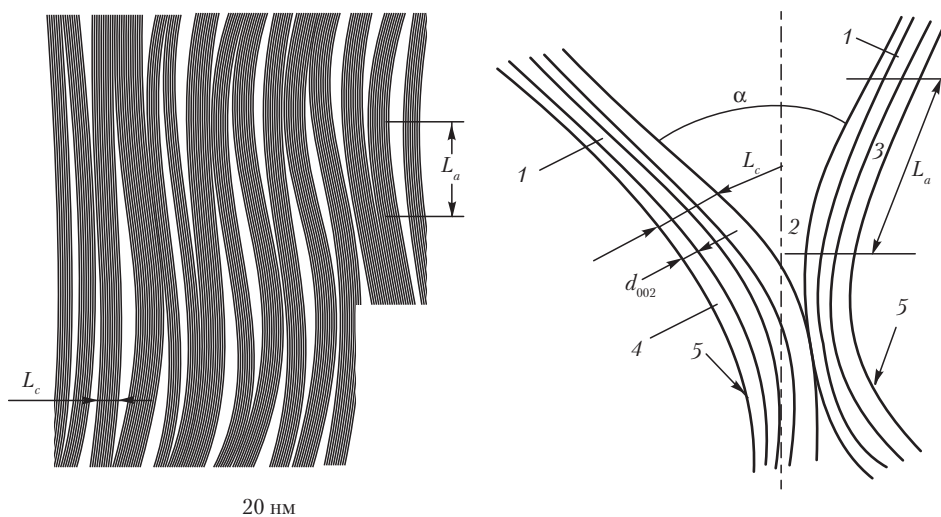


Рис. 4.7. Структурные параметры углеродных и графитизированных волокон [5] (пояснения в тексте)

1. Фибриллы ($L = 10^3$ нм) — пачки параллельных турбостратных кристаллов (пакеты) из базисных плоскостей (лент), $L_{\text{лент}} \gg L_{\text{пакетов}}$.

E_{\parallel}^+ УВ	L_c , нм	Угол разориентации, α , град	Количество слоев турбостратного графита (паркетных плоскостей в микрофибрилле)
40	2	> 12	5–6
275	4	12	13
690	9–11	≈ 0	30

2. Конусообразные поры: $d = 0,1\text{--}2$ нм, $L = 20\text{--}30$ нм.

3. L_a — длина прямолинейных участков (в карбонизированных УВ — 10 нм, в вытянутых при T до 2900°C — 25 нм).

4. Базисные плоскости образуют пачки параллельных турбостратных кристаллов.

5. Аморфные части — нерегулярного строения углеродные цепочки с sp^3 - и sp -гибридизированными углеродными связями, включающими гетероатомы и функциональные группы (ленточные структуры)

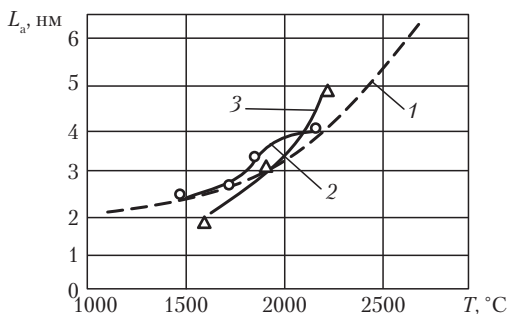


Рис. 4.8. Влияние температуры обработки УВ из ПАН на длину прямолинейных участков микрофибрилл L_a при разной продолжительности процесса [5]: 1 — 1 мин; 2 — 90 мин; 3 — 1 мин (в присутствии бора)

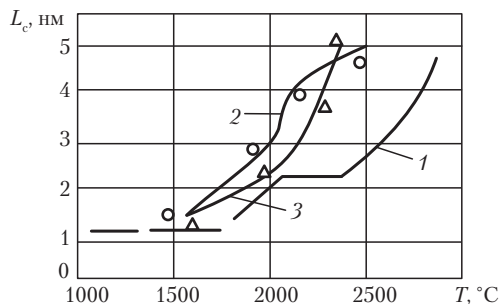


Рис. 4.9. Влияние температуры обработки УВ из ПАН на толщину пакетов из слоев турбостатного углерода L_c при разной продолжительности процесса [5]: 1 — 1 мин; 2 — 90 мин; 3 — 1 мин (в присутствии бора)

В случае некристаллизующихся углеродных материалов d_{002} является одним из параметров, характеризующих степень совершенства структуры. По мере повышения температуры термообработки наблюдается уменьшение d_{002} . До 2400–2500 °С d_{002} уменьшается без заметного укрупнения кристаллов, величина которых начинает резко возрастать лишь при 2500–2900 °С (углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы). Для углеродного волокна на основе ПАН d_{002} мало изменяется при температурах термообработки 1000–2400 °С и только при температуре > 2400 °С заметно уменьшается. Для УВМ минимальное значение d_{002} составляет около 0,34 нм (для графита 0,335 нм).

Ориентация относится к одному из важнейших элементов структуры и является характерной особенностью УВМ. На механические свойства волокна влияют аксиальная (вдоль оси волокна) и радиальная ориентация. Осевая ориентация зависит от природы исходного сырья, температуры обработки, вытягивания в процессе получения углеродного волокна. С повышением температуры термообработки ориентация углеродного волокна возрастает, особенно при температуре > 2000 °С. Вытягивание волокна в процессе термообработки способствует ориентации базисных плоскостей. Для углеродных волокон, полученных при высоких температурах термообработки и вытягивания, характерна необычайно высокая аксиальная ориентация базисных плоскостей.

Элементарные нити неоднородны по поперечному сечению. Радиальная ориентация зависит от тех же факторов, что и аксиальная, поэтому она изменяется симбатно с последней. Эта закономерность особенно четко проявляется для слоев, близлежащих к поверхности волокна. Наиболее типичным показателем радиальной неоднородности является наличие в углеродном волокне ядра и оболочки. С увеличением температуры термообработки и уменьшением скорости нагревания совершенствуется структура и уменьшается градиент радиальной ориентации волокна.

Радиальная ориентация заметно влияет на свойства углеродного волокна. При быстром охлаждении (закалке) волокна появляются напряжения, приводящие к образованию дефектов и уменьшению прочности волокна (рис. 4.10). Влияние радиальной ориентации становится особенно заметно при получении высокомодульного волокна, то есть при высоких температурах термообработки.

Совершенствование структуры (осевой и радиальной ориентации) влечет за собой снижение активности поверхности (химического потенциала), уменьшение смачиваемости волокна связующим и снижение $\tau_{\text{сд}}$ углепластиков.

Углеродные волокна ($T_{\text{то}} < 1700$ °С, $E_{\parallel}^+ < 345$ ГПа) — переходная гомогенно-неграфитизирующаяся форма углерода sp^3 -, sp^2 - (в области сконцентрированных шестичленных ароматических циклов, гексагонов, «паркетные» плоскости, слои), sp -гибридизированных связей C–C с анизотропной фибриллярной структурой. В углероде неграфитизирующихся форм монослои ароматического углерода «сшиты» термически прочными полииновыми –C=C– и кумуленовыми =C=C=C= цепочками углерода (с двумя прочными σ -и π -связями) в пространственный полимер, неспособной к гомогенной кристаллизации в графитоподобную структуру, но базисные плоскости образуют пачки параллельных турбостратных графитовых кристаллов («паркетные» плоскости в микрофибрилле).

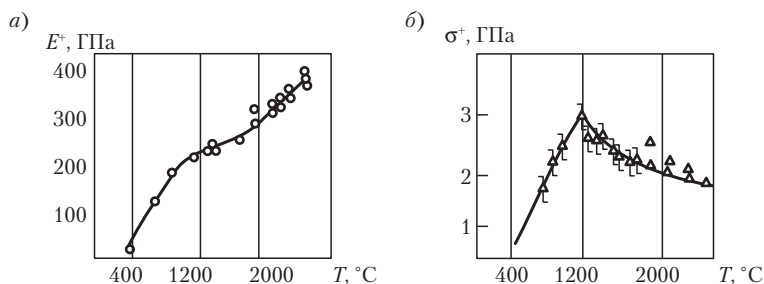


Рис. 4.10. Зависимость модуля упругости E^+ (а) и предела прочности (б) σ^+ при растяжении УВ на основе ПАН от температуры термообработки [2, 4]

Межплоскостное расстояние для монослоев углеродных материалов $d_{002} = 0,343$ нм.

Графитизированные волокна ($T_{\text{то}} > 1700$ °С, $E_{\parallel}^+ > 345$ ГПа). Выше 1900 °С проходит гомогенная кристаллизация, графитизация ($E_{\text{акт}} = 82$ кДж/моль) с формированием трехмерно-упорядоченной структуры. Монослои «сшиты» тремя σ -связями и одной π -связью полиинового типа $-\text{CH}=\text{CH}-$. При графитизации из-за их деструкции происходит поворот монослоев и укладка углеродных ароматических слоев в графитоподобную структуру. Межплоскостное расстояние d_{002} для предельно графитизированного (при 2000–2500 °С) графита составляет 0,3358 нм.

Очагом разрушения волокнистых форм углерода (УВ) часто является не самый крупный дефект, а разориентированные кристаллы с низким модулем сдвига $G = 4,5$ ГПа ($E_{\parallel}^+ = 1060$ ГПа, $E_{\perp}^+ = 36,5$ ГПа). Кристалл может быть легко изогнут, так как G низок (затрудняет сдвиг и повышают G -дефекты, введенные в кристаллическую решетку). Параметрами, определяющими прочность и упругость волокон, является длина кристаллов L_c и угол их разориентации α (см. рис. 4.7). Выход УВ и их качество зависят от типа исходного сырья и технологии:

Исходные волокна	Содержание углерода в исходных волокнах, %масс.	Выход УВ, %масс.
Гидратцеллюлоза, ГЦ, вискоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) _n	30–45 (до 55)	20–25 (до 37)
Полиакрилонитрил, ПАН ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$) _n	60–68	40–45 (до 50–55)
Пеки ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}$) _n	90–95	60 (до 70–75)

Совершенствование углеродных волокон направлено прежде всего на повышение их упругопрочностных свойств:

Год	Исходное сырье*	$T_{\text{то}}$, °С	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ρ , г/см ³
1957	Rayon	1000	275	—	1,3
1959	Rayon	2500	350–1000	40	1,5
1961	PAN	—	550–700	170	—
1965	Rayon hot stretched	2500	1250	170	—
1965	Изотропный пек	1000	—	70	—
1966	PAN-HT	1400	2000	250	1,76

*Rayon — ГЦ; PAN — ПАН; HT — высокопрочные; HM — высокомодульные.

Продолжение табл.

Год	Исходное сырье*	$T_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma^*, \text{МПа}$	$E^*, \text{ГПа}$	$\rho, \text{г/см}^3$
1966	PAN-НМ	2600	1600	480	1,91
1970	Rayon-НТ	2600	2600	520	1,9
1971	Пек Stretched	2500	2000	480	2
1973	Жидкокристаллический пек (ЖП)	2800	1900	380	2
1976	ЖП	3000	2200	700	2,15
1980	PAN	—	4000	300	1,81
1985	PAN-НТ (5 мкм)	—	5000	260	1,8
1986	PAN-НМ (5 мкм)	—	3400	400	1,88
1990	ЖП	3000	2000	840	2,15

За рубежом свыше 50 фирм (Торэ, Тохо бэсурон, Нихон кабон, Асахи нихон кабон, Мицубиси рэен, Сумитомо Кагаку, Куреха кагаку — Япония; *Hercules, UCC, Celenese, Hitoco, Cre-aT Lakes Carbon, Stackpole Carbon Fibers* и др. — США; *Courtalds* — Великобритания; *Serofim* — Франция; *Sirgi*, Германия) производят около 150 типов углеродных волокон (не считая тканей и нетканых углеродных материалов) для использования в конструкционных материалах (углепластики, углеорганопластики и др.). Основные разработчики углеродных волокон в России — НПО «Химволокно» (г. Мытищи), НИИ «Графит», ГУП НИИЭИ (г. Электроугли), производители — АО «Балаковские волокна», АООТ «Челябинский электродный завод». Углеродные волокнистые материалы из ГЦ производит РУП «Светлогорские ПО «Химволокно» (г. Светлогорск, Беларусь).

4.2. Углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы

4.2.1. Целлюлоза

Целлюлоза — полисахарид $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ — один из самых распространенных природных полимеров, главная составляющая часть клеточных стенок высших растений. Содержание целлюлозы в волокнах хлопковых семян 95–98%, в лубяных волокнах (лен, джут) 60–85%, в тканях древесины 40–55%, в зеленых листьях, траве, низших растениях — 10–25%. Техническая целлюлоза — волокнистый полуфабрикат, получаемый очисткой волокон растений от нецеллюлозных компонентов.

Целлюлоза применяется для получения бумаги, картона, для химической переработки в гидратцеллюлозные (ГЦ) волокна. Очищенная от примесей целлюлоза — белое волокнистое вещество фибриллярной структуры. Размеры волокон определяют их практическое использование — длинные (> 20 мм) применяют как текстильные волокна, короткие (< 3 мм) — для производства бумаги, картона, ГЦ, вискозы.

Целлюлоза — линейный полимер β-изомера (одного из двух стереоизомеров) глюкозы. Глюкоза образуется в фотосинтетическом аппарате растений — хлорофильных зернах — из углекислого газа и воды. Молекулы глюкозы соединяются в различного рода цепочки —

линейные, простые или разветвленные, то есть в целлюлозы, крахмал и другие сложные углеводы. Каждый из них или запасается в специальных органах (тканях) растений, или идет на построение клеточных структур.

Целлюлоза является основным структурным компонентом клеточной стенки, ее общее содержание в растениях достигает 40–50%. Синтезируется она одновременно с другими полисахаридами — гемицеллюлозами (в состав входят углеводы различного строения) и инкрустирующим веществом лигнином (продукт полимеризации ароматических спиртов, $C_9H_{8.8}O_{2.4}(OCH_3)_{0.96}$, молекулярная масса ~ 11 000). Клеточные стенки хлопка и льна состоят из одной целлюлозы.

В β -изомере глюкозы первый атом углерода в одной молекуле соединен с четвертым атомом углерода соседней. Каждый остаток глюкозы повернут относительно соседнего на 180° (в отличие от крахмала). Макромолекулы целлюлозы — линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков *D*-глюкопиранозы (ангидридглюкозных звеньев), соединенных между собой 1,4- β -глюкозидными (ацетальными) связями — поли-1,4- β -*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкопираноза, рис. 4.11).

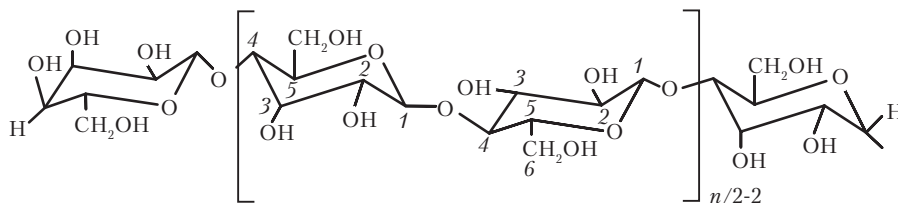


Рис. 4.11. Схема строения молекулы целлюлозы

Скобками на рис. 4.11 ограничена целлобиоза, единичное звено, состоящее из двух остатков глюкозы и повторяющее в молекуле целлюлозы «*n*» раз. Каждый остаток глюкозы повернут относительно своего соседа на 180° , а его пространственная конфигурация соответствует так называемой форме кресла. Степень полимеризации «*n*» в среднем составляет 1000–1200, в вискозном волокне — 30–5500, в хлопке — 1500–14000, древесине — 2000–3000, льне — до 30 000, то есть для целлюлозы характерна высокая полидисперсность с одним максимумом в целлюлозе лиственных древесных пород, с двумя — в целлюлозе хвойных древесных пород, хлопке, льне. Активны и используются для модификации первичные группы OH в CH_2OH (вторичные группы OH малоактивны).

Молекулы технической целлюлозы обычно содержат также остатки других моносахаридов (гексоз, пентоз) урановых кислот.

Целлюлоза — жесткоцепной полимер. Ее макромолекулы обладают высокой степенью асимметрии вследствие циклической структуры элементарного звена, наличия сильнополярных OH-групп и их интенсивного межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе осуществляется как физическими силами с малой энергией взаимодействия (например, вандерваальсовыми), так и водородными связями. В сухой целлюлозе практически все OH-группы участвуют в образовании водородных связей. Целлюлоза и ее полностью замещенные производные — стереорегулярные высокоориентированные ча-

стично кристаллические полимеры. Степень кристалличности целлюлозы в хлопке 70%, древесной целлюлозы около 60%, регенерированной — 40–45%.

Температура плавления целлюлозы выше ее температуры деструкции, температура стеклования аморфной фазы около 220 °С, причем в присутствии низкомолекулярных жидкостей (вода, этиленгликоль) она снижается ниже комнатной. Влажная древесина находится в эластическом состоянии.

Длинные молекулы целлюлозы обычно расположены параллельно друг другу и соединены между собой многими водородными связями в первичные фибриллы. Структура первичных фибрилл неоднородна по их длине, в них есть зоны, в которых молекулы целлюлозы упорядочены (кристаллические зоны) и аморфные.

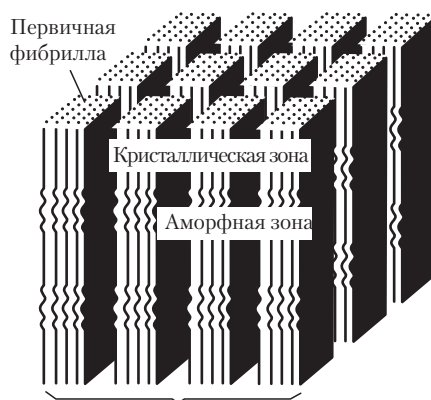


Рис. 4.12. Микрофибриллярная структура целлюлозы в растительных тканях

Первичный элемент надмолекулярной структуры целлюлозы, сформированный из первичных фибрилл — микрофибриллы толщиной 3,5–10 нм, длиной 50–60 нм и выше, имеющие обычно форму спирали. В состав микрофибрилл входит несколько сотен макромолекул. Микрофибриллы образуют агрегаты размером 30×50 нм, расположенные в виде спиралей, образующих слои клеточной стенки древесины или волокон хлопка. Капилляры между первичными микрофибриллами со средней площадью сечения около 1 нм² определяют диффузию и поглощение различных веществ (воды, газов) (рис. 4.12).

Выделение целлюлозы из природных материалов основано на действии реагентов, разрушающих или растворяющих нецеллюлозные компоненты. Для выделения целлюлозы из древесины, содержащей 40–50% целлюлозы, 5–10% других гексозанов, 10–20% пентазанов, 20–30% лигнина, 2–5% смол и других примесей и имеющей сложную морфологическую структуру, применяют жесткие условия обработки. Чаще всего используют сульфитную или сульфатную «варку» древесной щепы.

При сульфитной варке древесину обрабатывают раствором, содержащим 3–6% свободного SO₂ и около 2% SO₂, связанного в виде дисульфита (pH 1,5–2,5) при 135–150 °С в течение 4–12 ч. Происходит сульфирование лигнина и гидролиз гемицеллюлоз до олиго- и моносахаридов, которые переходят в раствор. Сульфитную целлюлозу для производства вязкозных

волокон нейтрализуют обработкой 1–10%-ным раствором NaOH при 20–100 °С, после чего она содержит 95–98% α -целлюлозы.

При сульфатной варке древесину обрабатывают (2/3 целлюлозы в мире получают этим способом) раствором смеси NaOH с сернистым натрием (при этом происходит растворение лигнина, гидролиз гемицеллюлозы, перевод сахаров в кислоты и натриевые соли) при 170–175° под давлением в течение 5–6 ч. После облагораживания и отбелики продукт, содержащий 94,5–96,9% α -целлюлозы, используется для изготовления бумаги. Для изготовления картона используют продукт, содержащий 12–18% лигнина.

При получении сульфатной целлюлозы в сточные воды попадает 60–100 кг органических веществ на 1 т целлюлозы. Затраты на очистку составляют 15–40% от стоимости целлюлозно-бумажных комбинатов. Расход свежей воды на производство 1 т небеленой целлюлозы 70–185 м³, беленой целлюлозы для бумаги — 200–300 м³, для химической переработки целлюлозы в вискозу, эфиры целлюлозы (этролы, лаки, ацетатные волокна), нитроцеллюлозу (этролы, целлулоид) — 285–500 м³.

Вискозная целлюлоза предназначена для химической переработки в вискозное волокно (филаментную нить, кордное и штапельное волокно) и пленку (целлофан). Вискозное кордное волокно применяют для получения углеродных волокон.

Целлюлоза имеет несколько структурных модификаций: природная целлюлоза (Ц-1), гидратцеллюлоза (Ц-2, ГЦ) и другие.

Гидратцеллюлоза и природная целлюлоза, имея одинаковый химический состав, различаются между собой (по рентгеноструктурным данным) тем, что *D*-глюкопиранозные звенья макромолекул у ГЦ лежат в одной плоскости, а у природной целлюлозы они повернуты на 90°. В ГЦ происходит ослабление межмолекулярных водородных связей, а изменение пространственного расположения звеньев макромолекул приводит к образованию (особенно в волокнах и пленках) субмикроскопических каналов, что приводит к повышенным сорбционным свойствам, гигроскопичности до 12–14% (против 6–8% для природной целлюлозы при 20 °С и влажности 65%) и снижению плотности (1,52 вместо 1,56 г/см³ для природной целлюлозы).

Из гидратцеллюлозы (целлюлоза-2, ГЦ) состоят медно-аммиачные и вискозные волокна.

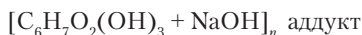
В первом случае приготовление прядильного раствора заключается в растворении химически очищенной хлопковой или облагороженной древесной целлюлозы в медно-аммиачном растворе (гидроокись или основные соли меди, избыток > 25% раствора NH₃). Образовавшееся основание — куприамингидрат $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{OH})_2]^{2+}$, $m < 4$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2 + m\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^{2+} + 2(\text{OH})^-$ диссоциировано на 65–70%, благодаря чему происходит присоединение этих ионов гидроксильными группами целлюлозы через водородные связи с образованием раствора 6–12 %-ной концентрации с вязкостью 1000–1500 Пуаз сложного комплексного соединения $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{OH})_x^- [\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^{2+}_{x/2}$, где x — число OH-групп в 100 звеньях макромолекулы целлюлозы. Формование волокон проводят со скоростью 50 м/мин с вытяжкой 200–300% при 40–50 °С в мягкой воде, содержащей не более 1 г/л NH₃ и 0,5 г/л меди. Затем проводят обработку кислотой для разложения медно-целлюлозного комплекса, промывают водой и сушат, получают текстильные и штапельные нити 0,1–0,3 текс. Медно-аммиачные волокна производятся с 1897 г. (Германия), они дороже вискозных (менее 1% от выпуска химических волокон). Используют волокна 5–10 текс для производства ковров, сукна, трикотажных изделий.

Вискоза (*viscose* — фр., вязкий) — раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном водном растворе NaOH. Для получения прядильного раствора проводят несколько стадий.

1. Обработка исходной целлюлозы водным раствором NaOH для получения щелочной целлюлозы (мерсеризация):

В реакцию вступает 100–110 групп-OH на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы;

20–60 °C, 30–60 мин, раствор с 220–280 г/л NaOH

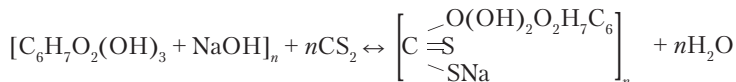


2. Измельчение щелочной целлюлозы.

3. Предсозревание щелочной целлюлозы (окислительная деструкция для снижения молекулярной массы); 8–10 ч при 35–40 °C; 1,5–2 ч при 50–60 °C.

4. Взаимодействие щелочной целлюлозы с сероуглеродом CS₂ (ксантогенирование при 20–30 °C в течение 2,5–3 ч).

5. Растворение ксантогената целлюлозы с образованием вискозы.



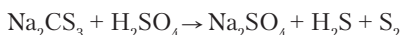
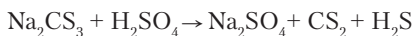
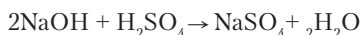
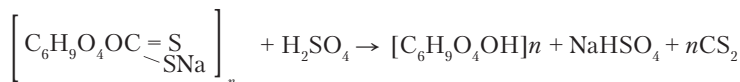
Ксантогенат целлюлозы

(оранжевая Na-соль целлюлозоксантогеновой кислоты)

6. Подготовка вискозы к формированию волокон (фильтрация, удаление воздуха) после растворения ксантогената в водном растворе с 250–280 г/л NaOH (10–12 °C, 1,5–5 ч), 2–3-х фильтратий.

Раствор концентрацией 6,5–9% α-целлюлозы, 6,5–7,5% NaOH (вязкость 30–100 Пз) используется для получения вязкозных волокон (непрерывные нити, кордные текстильные и технические, штапельные длиной 40–120 мм, для высокопрочной и обычной пряжи, извитые, полинозные-хлопкоподобные) и пленок (целлофан) с применением осадительных ванн.

Под влиянием компонентов осадительной ванны (H₂SO₄) ксантогенат целлюлозы высвобождается из раствора в виде нитей, пленок и разлагается до гидратцеллюлозы.



2. Кордные нити получают непрерывным способом с высокой степенью крутки (360–480 витков на 1 м). Применяются самостоятельно и для изготовления кордных тканей полотняного переплетения (15В, 17В, 18В, 22В) для использования в шинном производстве.

3. Штапельное волокно получают с использованием фильер с большим числом отверстий. После формования и вытягивания пучок волокон (жгутик) режут на отдельные пучки волокон (штапельки), смешивают с натуральными или синтетическими волокнами и перерабатывают на оборудовании, применяемом в хлопчатобумажной и шерстяной промышленности.

Важнейшие показатели качества технической целлюлозы: содержание α -целлюлозы; нерастворимой в 17,5 %-ном растворе NaOH при 20 °С в течение 1 ч; β - и γ -целлюлозы, медное число (характеризует степень окислительной и гидролитической деструкции и чистоты); степень полимеризации.

Максимальная химическая чистота и требуемая степень полимеризации целлюлозы достигается удалением всех нецеллюлозных компонентов (в случае древесины — лигнина и гемицеллюлоз) при строго контролируемой деструкции целлюлозы. Так, для получения кордной нити с прочностью 38–55 гс/текс (50–80 МПа, основной вид нити для производства углеродных волокон УТМ-8, УУТ-2, Углен, Урал и других) требуется целлюлоза вискозная (ГЦ) с содержанием 96–97% α -целлюлозы. При использовании новых подходов к температурно-временным и деформационным режимам термообработки гидратцеллюлозных (вискозных) волокон из них могут быть получены углеродные волокна с прочностью до 3 ГПа и модулем упругости до 700 ГПа. Наиболее высокие результаты получают при использовании полинозных волокон и вискозных волокон из высокомолекулярной гидратцеллюлозы.

Производство вискозного волокна — сложный многостадийный процесс. Альтернативой ему является процесс прямого растворения целлюлозы (без химической модификации, ксантогенирования целлюлозы с использованием сероуглерода CS₂) в полярном органическом растворителе N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO), который полностью регенерируется и не образует токсичных продуктов. В волокнах «лиоцелл» (*Lyocell*, с 1988 г. фирма *Courtaulds Fibres UK*, *Tencel*, фирма *Acordis*, 80 тыс. т/год; *Lenzing Lyocell*, *Lyocell LF*, Австрия, 40 тыс. т/год; *Alceru*, *Newcell*, Германия; Орцел, ВНИИИПВ, Мытищи, Россия; сухо-мокрый способ формования волокон экструзией продукта твердофазного взаимодействия при сжатии и сдвиге целлюлозы и кристаллического N-ММО) произведено в 2003 г. 135 000 т, США, Европа, Япония, Израиль, Китай) степень полимеризации целлюлозных макромолекул ($n = 1000\text{--}1200$) снижается на 10–15% (в вискозном производстве до $n = 350\text{--}550$). Степень кристалличности целлюлозы в лиоцелле 50–60% (кристаллы вытянутой формы ориентированы вдоль оси волокон), в вискозе — 40%. σ^+ Вискозы в сухом состоянии 24–26 сН/текс, в мокром 12–13 сН/текс, σ^+ волокон лиоцелла соответственно 40–42 (750 МПа) и 34–36 сН/текс [152].

Модуль упругости E^+ вискозных волокон в сухом состоянии 11,6 ГПа, ϵ^+ 8%, значения для волокон *Lyocell* соответственно 22,3 ГПа и 12% [136].

Высокая молекулярная масса, степень кристалличности, совершенство структуры целлюлозы в волокнах лиоцелл открывает большие перспективы для получения их пиролизом высокопрочных высокомодульных углеродных волокон [109].

Таблица 4.1. Условия формирования и свойства вискозных волокон

Тип волокна	Содержание компонентов осадительной ванны, г/л			Скорость формирования, м/мин	Число отверстий в фильере ¹	Прочность, гс/текс	Относительное удлинение, %	Линейная плотность, текс
	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄					
Непрерывные текстильные нити	120–150	260–320	15–20	70–100	15–100	16–18	18–27	0,278–0,167
Высокопрочные технические нити (корд)	70–115	150–220	80–100	35–55	800–1500	38–55 (550–800 МПа)	12–16	0,167–0,101
Штапельное волокно:								
обычное	110–140	300–340	6–20	60–80	3200–50 000	16–18	20–30	0,167–0,101
извитое	100–105	280–300	15–20	–	То же	–	–	То же
высокопрочное	85–90	140–170	55–70	35–40	–//–	35–45	14–16	–"–
полинозное (хлопкоподобное)	25–80	40–50	0,3–0,6	20		40–70	10–12	–"–

¹В зависимости от назначения и толщины формируемого волокна количество отверстий в фильере составляет:

1–4 — для моноволокна;

10–60 — для текстильных нитей;

800–1200 — для кордных нитей;

3000–80 000 — для штапельного волокна.

4.2.2. Технология получения углеродных волокон из гидратцеллюлозных волокон

УВ из ГЦ получают, используя многостадийный процесс термообработки ГЦ-волокон, на первой стадии прошедших специальную обработку веществами (неорганическими — хлорид аммония, бура, диаммонийфосфат, HCl , H_3PO_4 , смесями неорганических веществ; кремнийорганическими), повышающими их огнестойкость, являющимися катализаторами, повышающими выход и оптимизирующими условия получения УВ.

Использование кремнийорганических катализаторов позволяет проводить процесс пиролиза с одновременным вытягиванием волокна и уже на ранних стадиях получать УВ с достаточно высоким уровнем физико-механических характеристик (УВМ марок УУТ-2, Углен, Урал, Вискум). При использовании смесей неорганических соединений выход УВ повышается в 2 раза (Светлогорское ПО «Химволокно») по сравнению с использованием кремнийорганических катализаторов [21].

Процесс перевода ГЦ-волокон в УВ включает низкотемпературную стабилизацию ГЦ карбонизацию и графитизацию под натяжением. Качество УВ определяется качеством исходного вискозного волокна (наиболее высокие свойства имеет УВ при использовании вискозных волокон из высокомолекулярной ГЦ и полинозных волокон), типом катализатора, замедлителя горения, дегидратации, термостабилизатора, температурно-временными и деформационными режимами на стадиях карбонизации и графитизации, технологической схемой процесса (рис. 4.13). Процесс перехода вискозного волокна в углеродное включает в себя две основные стадии: низкотемпературная обработка до температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и высокотемпературный пиролиз (карбонизация и графитизация) при температурах вплоть до 2800°C . Химические превращения при пиролизе целлюлозы представлены на рис. 4.14.

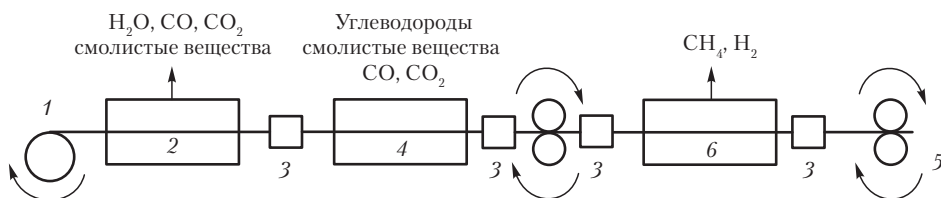


Рис. 4.13. Принципиальная технологическая схема получения УВ из ГЦ [2]:

1 — вискозная лента (полоски из нитей); 2 — окислительная печь для низкотемпературной ($240\text{--}400^\circ\text{C}$) стабилизационной термообработки; 3 — электроды; 4 — печь для карбонизации (1100°C , инертный газ, под натяжением); 5 — система валков для протягивания ленты; 6 — печь для графитизации под натяжением при $T\ 2500\text{--}2800^\circ\text{C}$ в инертной среде

Подготовка ГЦ-волокон к пиролизу. В случае применения в качестве добавок кремний-органических соединений в качестве исходного сырья используют вискозные технические нити с мелкокристаллической ненапряженной структурой. Уменьшение ширины кристаллитов в вискозных волокнах приводит к увеличению прочности и значительному уменьшению хрупкости УВ. Кристаллическая структура исходного волокна оказывает заметное влияние и на структуру УВ. Уменьшение размеров кристаллических образований вискозного волокна обеспечивает получение УВ с более упорядоченной структурой.

Исходные ГЦ-волокна имеют высокую степень упорядоченности трехмерных кристаллов. При степени кристалличности 30–50% кристаллы разделены участками ориентированного аморфного полимера. Микрофибриллярная структура ГЦ-волокон оказывается сходной с аналогичной надмолекулярной организацией в ПАН-волокнах, но связь между ориентированными структурами в исходном и углеродном волокнах неоднозначна.

При термообработке, проводимой при 240–280 °С, кристаллитная структура, а следовательно, и ориентация разрушаются, при нагревании выше 1000 °С вновь происходит ориентация, но она уже не превосходит исходную. Только графитизация под натяжением при высоких температурах придает УВ высокие физико-механические свойства. Структура УВ определяется надмолекулярной структурой исходного вискозного волокна и если вискозное волокно подвергнуть вытяжке на 150%, модуль упругости УВ возрастает в 2–3 раза.

Получение вискозного волокна необходимой структуры требует точного соблюдения определенных параметров формования, к которым, в первую очередь, можно отнести состав целлюлозы, параметры вискозного раствора и осадительной ванны. Любое отклонение от установленных параметров ведет к снижению качества УВ.

Изменение параметров процесса получения вискозной нити, приводя к значительному изменению соотношения аморфных и кристаллических участков, а также их размеров, существенно меняет скорость деструктивных процессов в период максимальных потерь массы при термообработке ГЦ. В некоторых случаях имеется двух- и трехкратное изменение скорости термической деструкции.

Увеличение степени ориентации вискозного волокна и УВ непропорционально степени вытягивания первого на стадии формования (рис. 4.15). Существует некоторая предельная величина степени вытягивания вискозного волокна при формовании, превышение которой приводит к уменьшению всех показателей УВ. Она связана как с нарушением структурной целостности, так и с появлением дефектов на волокне.

Степень вытягивания и соответствующее состояние структуры вискозного волокна оказывает заметное влияние и на характер деформационных процессов при последующем нагревании. При термомеханических исследованиях вискозных волокон установлено, что наиболее сильной термоусадке подвержены волокна с минимальной (10%) степенью вытяжки, а также волокна с вытяжкой (130%), превышающей предельную (рис. 4.16).

В ГЦ-волокнах содержатся неорганические примеси и органические вещества (замасливатели), которые нежелательны, так как ухудшают свойства углеродного материала.

Для удаления органических примесей исходные волокна (ткани) обрабатывают органическими растворителями (бензол, эфир и др.) и/или поверхностно-активными веществами.

Влага относится к примесям, в процессе карбонизации способствующим образованию смолообразных веществ. При их коксовании происходит слипание элементарных волокон,

в результате чего повышается их хрупкость и снижается прочность. Волокна перед карбонизацией сушат при температуре не ниже 100–230 °С в течение 0,5–15 ч.

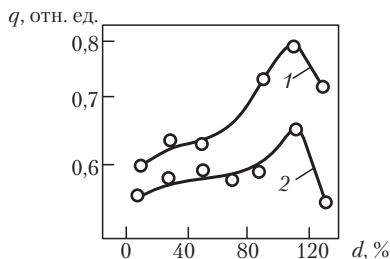


Рис. 4.15. Зависимость степени ориентации вискозного (1) и углеродного (2) волокон от деформации вискозного волокна при формовании d [23]

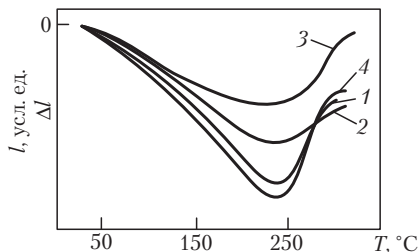
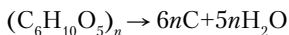


Рис. 4.16. Термомеханические кривые вискозных волокон, полученных с вытяжкой 10% (1), 90% (2), 110% (3) и 130% [23]

Низкотемпературная термообработка ГЦ-волокон. Наличие большого числа гидроксильных групп, их взаимное расположение с другими атомами в элементарном звене и относительно невысокая стабильность к тепловому воздействию приводят к дегидратации целлюлозы в процессе нагрева. Эта реакция имеет большое значение, так как определяет состав продуктов распада и выход углерода.

Если бы пиролиз сопровождался только реакцией дегидратации, распад макромолекулы целлюлозы выражался бы уравнением



Реакция дегидратации начинается при температурах около 200–220 °С. В соответствии с этим уравнением потери массы составляют 55,5%, а выход углерода равен 44,5%. На самом деле наряду с дегидратацией протекают другие реакции. Часть кислорода отщепляется в виде CO , CO_2 и других соединений, в результате чего уменьшается выход углерода. Изменяя температурно-временные условия пиролиза, характер среды, вводя в систему катализаторы, в известных пределах можно регулировать соотношение скоростей дегидратации и других реакций. Относительно типа реакций, приводящих к уменьшению числа гидроксильных групп, имеются различные точки зрения.

При получении УВ процесс необходимо проводить в условиях, при которых преимущественно происходит дегидратация целлюлозы. Критической фазой считается температурный интервал 200–400 °С, когда проходят основные реакции термораспада и начинают образовываться конденсированные ароматические агрегаты. Потеря массы при этом достигает 80%, усадка 30–40%, а содержание углерода в волокне возрастает до 70%.

Потеря основной массы полимера происходит в узкой области температур (200–350 °С). К основным продуктам термического распада целлюлозы относятся низкомолекулярные летучие соединения, смолы и углеродные структуры (углеродное волокно). В летучих продуктах обнаружено большое число соединений, среди которых идентифицированы: H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , ацетон, глиоксаль, гликольальдегид, 5-(гидроксиметил)-фурфурол, формальдегид, акролеин, метилэтилкетон и др.

К нежелательным продуктам распада относятся смолы, в результате разложения которых образуется аморфный углерод, осаждающийся на поверхности УВ и ухудшающий его свойства.

Существенное влияние на термический распад целлюлозы оказывают антипирены, которые изменяют кинетику и характер реакций, позволяют усилить роль дегидратирующих процессов при пиролизе, увеличивают выход углеродных структур (до 70% от теоретического), значительно уменьшают выход левоглюкозана и смол. В присутствии антипиренов разложение целлюлозы начинается при более низкой температуре и распространяется на более широкую область температур. Эффективное действие проявляется при небольшом содержании (1–2 %) антипирена в волокне. С применением антипиренов уже при 250 °С прочность волокна и степень его ориентации достигают минимума.

Деполимеризация с выделением левоглюкозана (из ГЦ — не превышает 9,3%) происходит при температурах выше 250–280 °С. Если начальную стадию термообработки проводить при низкой температуре, то это будет способствовать дегидратации целлюлозы и увеличению выход углерода.

Антипирены, кислоты Льюиса являются катализаторами дегидратации. Дегидратация и деполимеризация являются основными, но не единственно возможными реакциями. При температурах 350–400 °С происходит дегидратация, деполимеризация и более глубокая деструкция с образованием различных продуктов распада. На этой стадии наблюдается наибольшая потеря массы материала, образуются предструктуры, участвующие при более высоких температурах в создании углеродной структуры.

В отличие от антипиренов, кремнийорганические добавки, как правило, не оказывают или оказывают незначительное влияние на химические превращения целлюлозных материалов при нагреве. Они позволяют при низких температурах вытягивать волокна и получать УВ с достаточно высокими физико-механическими показателями на более ранних стадиях термообработки. К недостаткам такого процесса следует отнести малый выход волокна, который в зависимости от конечной температуры обработки достигает 18–25%.

Превращения вискозных волокон в присутствии кремнийорганических соединений в интервале температур до 600 °С (10 град/мин) проходит с двумя основными областями потери массы: при 100–110 и 280–500 °С. Наиболее значительная потеря массы наблюдается в очень узком интервале температур 320–380 °С и достигает 70%. В области температур 280–600 °С происходит наиболее существенное изменение химического состава. Деструкция волокна при этих температурах приводит практически к полной разориентации его структуры. Пара-

метр ориентации при температуре 500 °С по сравнению с исходным волокном уменьшается более чем в 4 раза.

Процессы деструкции волокна практически полностью заканчиваются при температуре 1100–1200 °С и протекают с большим многообразием последовательно и параллельно протекающих химических реакций (рис. 4.14).

При использовании добавок неорганического типа, на начальной стадии происходит пиролиз в аморфных областях, а кристаллические фракции служат сдерживающим каркасом, или матрицей. На второй стадии (выше 320 °С) разрушается кристаллическая фракция и функции каркаса начинает выполнять частично пиролизованная аморфная фракция. Кристаллическая структура целлюлозы исчезает при 280–300 °С.

Термообработка обычно подвергается целлюлоза, содержащая сорбированную влагу. Уже при температурах около 120 °С в незначительных количествах образуются кислые продукты распада, являющиеся катализаторами гидролиза целлюлозы. Процесс гидролиза не сопровождается потерей массы. Термодеструкции подвергается не исходная, а гидролизованная целлюлоза. Другой важнейшей реакцией является дегидратация (начинается при температурах около 200–220 °С). Именно эта реакция во многом предопределяет возможность получения УВ из целлюлозы. Благодаря дегидратации, с одной стороны, повышается термостойкость промежуточных продуктов распада и тем самым сохраняется форма волокна при более высоких температурах термообработки и, с другой, что не менее важно, подавляется реакция деполимеризации. В результате дегидратации образуется промежуточный продукт — дегидроцеллюлоза.

Деполимеризация и дегидратация являются конкурирующими реакциями. Строго их разделить невозможно, и в определенной области температур протекают обе реакции, но дегидратация начинается при более низких температурах, и тем самым создаются благоприятные условия для получения УВМ. Если начальную стадию проводить при низких температурах, соответствующих дегидратации (для этого потребуется длительное время), то значительно повышается выход углерода.

Высокотемпературная обработка (карбонизация и графитизация) ГЦ-волокон. Первая стадия термических превращений заканчивается при ТТО 300–350 °С, при этом получается волокно, содержащее всего лишь 60–70% углерода. На второй стадии (карбонизации) протекают дальнейшие химические процессы и структурные преобразования, приводящие в итоге к получению УВ. Как видно из приведенных ниже данных, с повышением ТТО волокно обогащается углеродом и происходит уменьшение числа других, унаследованных от целлюлозы атомов:

Атомы в составе продуктов ТО	Температура, °С					
	370	420	550	650	750	850
	Состав, %					
Углерод	84,8	88,9	91,8	93,8	95,4	95,8
Водород	4,55	3,69	3,01	2,27	1,40	0,84
Кислород (по разности)	10,65	7,41	5,19	3,93	3,20	3,36

Преимущественно отщепляются низкомолекулярные соединения: H_2O , CO , CO_2 , карбонилсодержащие соединения, насыщенные и ненасыщенные углеводороды.

Начало образования турбостратных пакетов происходит при высокотемпературной обработке (ВТО, выше 900 °С).

Во время карбонизации изменяются физико-химические и механические свойства волокна: одни скачкообразно, другие монотонно во всей области ВТО. В начале пиролиза, при котором преобладают процессы деструкции, σ^+ и E^+ -волокон уменьшаются, достигая минимального значения примерно при 400–500 °С. Последующее возрастание этих величин служит убедительным подтверждением возникновения и совершенствования структуры углеродного волокна. Резкое падение электрического сопротивления служит дополнительным веским доказательством интенсивно протекающей ароматизации и образования базисных плоскостей. Одним из ярких показателей ароматизации углерода служит стойкость волокна к окислению на разных стадиях ВТО. Она резко возрастает при ТТО выше 500 °С и согласуется с изменением электро-физических и парамагнитных свойств волокна.

УВ по степени увеличения их окислительной стойкости можно разделить на три группы, отвечающие различным температурным интервалам получения (600–1000; 1500–1800 и 2200–2400 °С), которые близки к интервалам, где наблюдаются изменения структуры УВ.

Теплопроводность при переходе от ГЦ-волокна к углеродному резко возрастает при температуре выше 600 °С. Теплоемкость на первых этапах снижается, а затем мало изменяется по мере увеличения ТТО (рис. 4.17).

Определяющими условиями карбонизации ГЦ-волокон являются: среда, катализаторы, температурно-временные режимы, условия вытяжки (ориентации).

В качестве защитной среды используют инертные газы (азот, аргон, гелий), среды, обладающие восстановительными свойствами (природный газ, продукты, термического распада целлюлозы, угольные засыпки), вакуум. Проведение процесса в вакууме нецелесообразно из-за технических сложностей, к тому же в этих условиях уменьшается выход УВ. В среде аргона выход увеличивается вследствие более интенсивного протекания дегидратации. Практическое применение находят такие экономически оправданные защитные среды, как азот и природный газ.

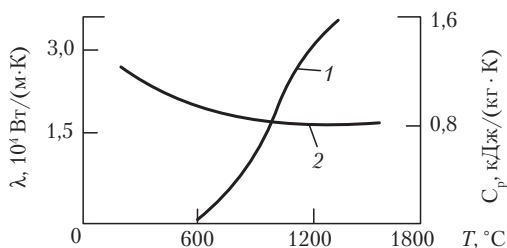


Рис. 4.17. Влияние ТТО на коэффициент теплопроводности (1) и теплоемкость (2) УВ из ГЦ [23]

В процессе карбонизации в реакционную систему вводят добавки, которые подразделяются на две группы: катализаторы и вещества, модифицирующие УВ. При производстве УВ в качестве катализаторов используются антипирены (сульфат аммония, хлорид аммония и др., галогениды переходных металлов периодической системы, пареообразные соединения железа). Перечисленные соединения способствуют повышению выхода УВ и сокращению длительности процесса.

Для изменения теплофизических, электрофизических и других свойств УВ в систему вводят тугоплавкие и термостойкие соединения (соли и оксиды гафния, бора, свинца, магния, кадмия, ванадия, циркония, кремния и др.).

Температурно-временные режимы оказывают влияние на выход, структуру и свойства УВМ. Нижний предел температуры карбонизации составляет 900–1000 °С (до 1300–1500 °С).

Характерной особенностью процесса получения УВ из ГЦ является его длительность. Особенно медленно протекает первая стадия. Общая продолжительность процесса карбонизации может продолжаться в течение 250 ч.

Предварительное окисление ГЦ-волокон позволяет сократить продолжительность процесса и получить УВ с $\sigma^+ = 1,80$ ГПа, $E^+ = 375$ ГПа. Установлено влияние скорости нагревания на последовательность химических реакций. При медленном (ступенчатом) повышении температуры по сравнению с быстрым выход полисопряженных структур повышается, а выход смол уменьшается. Более благоприятные условия при медленном подъеме температуры обусловлены большим влиянием конденсационных процессов по сравнению с деструкцией полимера.

При карбонизации в свободном состоянии происходит усадка волокна в продольном направлении на 20–40%, совпадающая по температуре с максимальной потерей массы полимера. Из-за усадки происходит разориентация структуры. УВ имеют $\sigma^+ = 300$ –500 МПа. Применение вытяжки ГЦ-волокна дает УВ высокого качества.

Графитизация — завершающая стадия технологического процесса, на которой углеродное (карбонизованное) волокно подвергается высокотемпературной обработке при 1800–2500 (3000) °С. Графитизация является энергоемким и сложным процессом, удорожающим волокно, поэтому в зависимости от требований к материалам и областям его применения конечным продуктом могут быть углеродное или графитизированное волокна.

На стадии графитизации происходит обогащение волокна углеродом (до 99%). Потеря массы волокна составляет 5–15 %, и если волокно находится в свободном состоянии, то оно усаживается на 6 %. Основными продуктами деструкции являются углеводороды и СО. В процессе графитизации происходит дальнейшая ароматизация углеродных структур. Свойства волокон зависят от параметров графитизации.

В условиях высоких температур в качестве защитной среды используют азот с минимальным содержанием в нем кислорода.

При 1800–2500 °С физико-химические и структурные превращения завершаются за очень короткое время (несколько секунд).

При проведении карбонизации и графитизации в свободном состоянии УВ имеют несовершенную структуру, приближающуюся к структуре стеклоуглерода ($\sigma^+ = 700$ –800 МПа, $E^+ = 50$ –60 ГПа).

Ориентационное вытягивание волокна в процессе его термообработки относится к одному из основных приемов, направленных на увеличение упругопрочностных свойств углеродных волокон из ГЦ.

При использовании в процессе пиролиза волокон с неорганическими добавками ориентационное вытягивание в основном можно проводить лишь на стадии графитизации при температурах выше 2600 °С. В этих процессах прослеживается четкая зависимость модуля упругости от времени вытяжки волокна и температуры, при которой она проводится.

Область 1500–2000 °С характеризуется значительным увеличением неоднородности структуры УВ. Уменьшение прочности УВ при температурах выше 2200 °С, обусловлено проявлением дефектов различного уровня, происхождение которых связано с дальнейшей перестройкой графитоподобной структуры волокна.

Характер изменения модуля упругости с повышением температуры подтверждает его тесную взаимосвязь с изменением степени ориентации структур УВ. Область температур до 600 °С, отвечающая максимальной термической деструкции, характеризуется минимальными значениями показателя ориентации и модуля упругости, а область максимального структурного совершенства (2600 °С) — наибольшим значением модуля упругости.

Повышение упруго-прочностных свойств УВ достигается вытягиванием волокон на стадии графитизации. При этом уровень свойств и совершенство структуры зависят не только от того, при какой температуре проводится вытяжка, но и от того, какому деформационному режиму подвергалось волокно на стадии пиролиза. Наиболее действенной является двойная вытяжка и на стадии пиролиза и на стадии графитизации (2400 °С), что дает возможность получить волокна с прочностью 2,5 ГПа и модулем упругости 180 ГПа. Вытяжка при таких температурах аппаратно сложна. Достичь высокого модуля упругости можно, нанося на волокно в реакционной зоне добавки, каталитически ускоряющие процесс графитизации. Это позволяет проводить процесс при более низких температурах. При нанесении на пиролизованное с 25%-ной вытяжкой волокно карборансодержащих добавок после его графитации при 2400 °С с вытяжкой получают УВ с $E^* = 500\text{--}600$ ГПа.

Непрерывная технология получения УВ из вискозных волокон с использованием кремнийорганических добавок при пиролизе в зависимости от предъявляемых требований позволяет производить материалы с широким диапазоном свойств.

Технология получения углеродных волокнистых материалов (УВМ) различного текстильного ассортимента предусматривает две схемы:

1) текстильная структура готовится из вискозной технической нити с последующей термообработкой;

2) УВМ (ткани, ленты) изготавливаются непосредственно из углеродных нитей.

Материалы, получаемые по первой схеме, проходят последовательно стадии изготовления текстильной формы из вискозной нити, отмытки от авиважа, обработки раствором кремнийорганической или неорганической добавки, сушки, низкотемпературной термообработки. Такие УВМ, как правило, имеют сильную анизотропию свойств в направлении основы и утка, разброс свойств текстильного материала по ширине (по прочности и модулю упругости соответственно 15 и 20%). Представляет определенную трудность и получение по первой схеме УВМ толщиной более 2 мм из-за разгерметизации входных и выходных затворов печей. Эта схема представляет интерес с точки зрения получения однонаправленных лент и тканей, экономичности процесса (переработка вискозных нитей по сравнению с углеродными дешевле, а производительность аппаратов выше).

Текстильные изделия, получаемые по второй схеме, изготавливаются методами ткачества, вязания и плетения из углеродных нитей, например, типа «Урал-Н», которые в случае необходимости скручивают в несколько сложений.

УВМ с содержанием углерода 95–99,9 % могут выпускаться с различной конечной температурой термообработки и типом поверхностной обработки.

Филаменты УВ из ГЦ диаметром 7,5–8 мкм имеют высокую пористость (ориентированные вдоль оси иглообразные поры длиной 15–25 нм, диаметром 1–10 нм, площадь поверхности 1 см^3 волокна — 800 см^2). Угол разориентации УВ с $E^+ = 35 \text{ ГПа}$ ($\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$) — 25° , УВ с $E^+ = 550 \text{ ГПа}$ ($\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$) — 5° . Такие УВ из ГЦ используют в основном в качестве наполнителей теплозащитных материалов, компонентов химически стойких и адсорбционно-активных материалов и изделий, элементов электронагревательных устройств.

4.2.3. Ассортимент, свойства и применение промышленных углеродных волокнистых материалов (УВМ) на основе ГЦ-волокон

На основе углеродных волокон, получаемых высокотемпературной обработкой ГЦ-волокон, разработан большой ассортимент различных текстильных форм (нити, жгуты, ленты, ткани различной текстуры, в том числе многослойные, объемной текстуры), которые используются не только в качестве наполнителей конструкционных полимерных композиционных материалов, но и в качестве компонентов теплозащитных, адсорбционно-активных, химстойких материалов, используемых при производстве гибких и жестких электронагревателей (см. раздел 4.6.2.3), высокотемпературной теплоизоляции, фильтров для агрессивных сред, носителей катализаторов, изделий антифрикционного назначения (табл. 4.2–4.10), изделий медицинского назначения.

УВМ — эффективные компоненты для эндопротезов и имплантантов (положительный электрохимический потенциал в биоактивной среде равен, как у платины и золота, 0,329–0,350 мВ; малая поверхностная энергия УВ в контакте с плазмой крови, равная 20–30 эрг/см², препятствует образованию тромбов). Для их изготовления используют (НИИГрафит):

1) войлок «Карботекстим» из нетканого иглопробивного полотна «Мтилон-УВМ-МС» ($T_{\text{то}} 2100^\circ\text{C}$, $S_{\text{уд}} 20 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание углерода более 99%);

2) ткань ТГН-2М из вискозы хвойных пород ($T_{\text{то}} 2400^\circ\text{C}$, облучение γ -дозой 2,5 Мрад, обработка ЭХО, для повязок «Карпема»);

3) углеродно-полимерные материалы Интост (Интост-1 из ТГН-2М и волокон полипропилена, Интост-2 из ТГН-2М и полиамида 12, Интост-3 из МПГ-6 и полиуретана).

На основе УВ из ГЦ разработаны [24] медицинские сорбенты АУТ-М (эластичные материалы саржевого плетения для бинтов, повязок) для лечения ожоговых и послеоперационных ран.

Ряд фирм за рубежом (табл. 4.11), после замены вискозного корда в шинном производстве на корд из *Keclar* 29 переориентировались на производство из ГЦ по оптимизированным технологиям углеродных волокон высокого качества.

Таблица 4.2. Свойства углеродных материалов на основе вискозных (гидрат целлюлозных) волокон для теплозащиты, адсорбционно-активных материалов, изделий электротехники (нагреватели)

Марка материала	Форма материала	Содержание углерода, %	Разрывная нагрузка на полоску, кгс/см		Прочность элементарной нити, ГПа
			Основа	Уток	
Урал Т-24 ¹	Ткань, лента	99,5	140	50	1,3
Урал ТР 3/2-15 ³	Трикотаж	95	150	—	1,3
Урал ТР 3/2-22 ^{2,5}	Трикотаж	99,5	150	—	1,0
Урал ТМ/4-22 ^{2,3}	Многослойная ткань	99,5	300	200	1,3
Урал ЛО-22 ^{2,3}	Однонаправленная лента	99,5	—	—	2,0
Урал ЛО-15 ³	Однонаправленная лента	95	—	—	2,0
Урал-С ³	Сетка	99,5	—	—	1,8
Урал-Н ³	Нить текстильная	99,5	—	—	1,5
Урал НШ ³	Нить швейная	99,5	—	—	1,5
Урал ТР-3/2-15Э ³	Трикотаж с поверхностной обработкой	96	159	—	—
УУТ-2 ⁴	Ткань	94,5	140	80	0,8
УТМ-8	Ткань	70	60	20	0,6
Углен, Углен-9 ²	Жгут	94	—	—	0,6

¹ Лента Урал Т-24 обработана в электролите на основе ортоборной кислоты. Ткани Урал Т-10,12,16,18,22 используются в качестве компонентов химически стойких изделий.

² Для электротехнических изделий (нагреватели см. раздел 4.6.2.3).

³ Из нитей Урал-Н, Н-24, НШ изготавливают: ленты Урал-ЛО, -ЛО (ЭХО), С, УВК-1А (содержание углерода 90 %масс.), -2А (99,9 %масс.); ткани, в том числе многослойные Урал Т, ТМ/4, ТНУ-4 (толщина 4 мм из нитей Урал Н-24), Буран (с повышенной термоокислительной устойчивостью), трикотаж Урал ТР, ТР-3/2-15; объемные текстуры ПУМ-2,3,3ТР (ширина ткани 500–600 мм, толщина 4,44–6,97 мм, прошивные углеродные материалы); УВПМ, углеродный вязальнопрошивной материал (основа и уток—нить Урал Н, прошивные нити — вискоза, СВМ).

⁴ Кроме однослойной углеродной упрочненной ткани УУТ-2 производятся также многослойные ткани УУТ-2/4,2/5,2/6,2/6,5/7,2/8,2/9,2/10 (для 2/4,2/5,2/6 соответственно масса в г 1 м² и толщина в мм: 790 и 1,8; 856 и 2,1; 1150 и 2,43).

Таблица 4.3. Исходные продукты, используемые при производстве саржевых углеродных тканей

Тип углеродной ткани	Исходные продукты
УТМ-8	Вискоза
УУТ-2ст	Вискоза
ТМП-4	УУТ-2ст
ТМП-1 ¹	УТМ-8 (с ПУ-покрытием)
ТТН-2М ²	
ТМП-3,2	Вискоза
ТТН-2М	Вискоза
ТКК-2	УУТ-2ст
Урал	Вискоза
ТНУ-4	Вискоза
УТЛ-400	Вискоза

¹Однослойная ткань с пироуглеродным (ПУ) покрытием (толщина 0,6 мм, масса 1 м² 300 г). Коэффициент теплопроводности для ТМП и ТМП-2 соответственно 0,3 и 0,2 ккал/м·ч·°С.

²Однослойная (толщина 0,4 мм, масса м² 250 г, 0,3 ккал/м·ч·°С).

Таблица 4.4. Технические характеристики углеродных саржевых тканей [24]

Технические характеристики	Тип ткани				
	ЛТ-1-15	ЛТ-1-22	ЛТ-2-15	ЛТ-2-22	ЛТ-2У-22
Ширина, мм	40±4	40±4	30±3	30±3	14±2
	140±14	140±14	45±5	45±5	
Толщина, мм	0,2–0,3	0,2–0,3	150±15	150±15	0,3–0,5
			0,3–0,5	0,3–0,5	
Поверхностная плотность, г/м ²	175±35	165±35	300±50	290±50	380±50
Разрывная нагрузка, Н, не менее	200	200	300	300	150
Содержание углерода, %, не менее	95	98	95	98	98
Массовая доля золы, %, не более	1,5	1,0	1,5	1,0	1,0
Количество элементарных нитей в комплексной основе	1270	1270	2540	2540	2540
Диаметр элементарной нити, мкм	7–8	7–8	7–8	7–8	7–8
Число нитей на 5 см	основы	110–120	110–120	110–120	120–130
	утка	65–75	65–75	65–75	65–75
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом/квадрат	—	0,62±0,09	—	0,32±0,05	0,22±0,04

Примечание: для ПКМ, гибких и жестких нагревателей, устойчивых к воздействию большинства химических агрессивных сред, работоспособны на воздухе до 400–450 °С, в инертных средах и в вакууме — до 2500–3000 °С.

Таблица 4.5. Свойства однонаправленных углеродных лент [24]

Технические характеристики	ЛО-1-5	ЛО-2-5	ЛО-1-22	ЛО-1-12, ЭХО	ЛО-1-12Н	ЛО-2-12 ЭХО	ЛО-2-12Н	ЛО-1-15 ЭХО	ЛО-2-15 ЭХО	ЛО-1-22 ЭХО	ЛО-2-22 ЭХО	ЛО-2-22К
Ширина, мм	30±3	27±	42±4	28±3	28±3 42±4	24±3	24±3	28±3	24±3	27±3	23±3	20±3
Разрывная нагрузка, Н, не менее	50	75	200	100	100 200	150	150	140	180	150	200	—
Линейная плотность ленты, г/м	9,5±1,5	12,0±1,5	10,5±1,5	8,0±1,0	8,0±1,0 11,0±1,5	10,0±1,5	10,0±1,5	7,5±1,0	9,5±1,5	7,0±1,0	9,0±1,5	4,0±0,5
Массовая доля золы, %, не более	—	—	2	3	3 3	3	3	3	3	2	2	2
Удельное линейное электрическое сопротивление, Ом/м, не более	—	—	20	—	35	—	25	35	30	30	25	—
Содержание летучих, %, не более	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Адсорбционная активность по йоду, %, не более	—	—	—	—	10	—	10	—	—	—	—	—

Таблица 4.6. Технические характеристики углеродных тканей РУП «СПО «Химволокно» [24]

Технические характеристики		Типы тканей				
		ТМ-4	ТР	Т-1	Т-2	Т 8S-22
Число филаментов нити	основы	5080	2540	1270	2540	1270
	утка	5080	2540	1270	2540	1270
Число нитей / 5 см	по основе	195	98	98	98	140-150
	по утку	120	70	70	65	96-108
Поверхностная плотность, г/м ²		1100±100	335±30	170±20	300±30	290±30
Ширина, см		50±5	50±5	55±5	42±4	53±3
Толщина, см		1,7-1,9	0,35–0,5	0,25–0,35	0,35–0,5	0,3–0,6
Плетение		Полотно	Саржа 2×2	Саржа 2×2	Полотно 1×1	8-ремизный сатин
Разрывная нагрузка, Н, не менее	по основе	2940	981	750	900	700
	по утку	686	343	25	300	200
Массовая доля золы, %, не более		1,0-1,5	1,0–1,5	2,0	1,0–1,5	1,0
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не более		—	0,5	1,0	0,5	0,5
Влажность материала, %, не более		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Примечание. Антистатические и коррозионностойкие покрытия, гибкие и жесткие электронагреватели, высокотемпературная теплоизоляция, фильтры для агрессивных сред, носители катализаторов, наполнители в ПКМ.

Устойчивы к воздействию большинства химически агрессивных реагентов, работоспособны на воздухе до 400–450 °С, в инертных средах и вакууме до 2500–3000 °С.

Ткань ТМ — 4-слойная. Ткани отличаются классами термообработки (предельной температурой ТО ГЦ).

Таблица 4.7. Технические характеристики нетканых материалов из графитизированных ГЦ-волокон [24]

Технические характеристики	Типы материалаов			
	Карбопон 22		Карбопон В-22	
Поверхностная плотность, г/м ²	230	330	290	
Допускаемое отклонение поверхностной плотности	±40	±40	±60	
Ширина, см	40±4	40±4	40±4	48±4
Толщина, мм	1,0–2,5		2,0–4,0	
Разрывная нагрузка в продольном направлении, Н, не менее	50	60	20	
Электросопротивление, Ом, не более	1	1		
Содержание смолы, %, не более	2,0	2,0	2,0	
Объемная плотность, кг/м ³	150–200		100–120	
Теплопроводность при 20°С, Вт/м·°С			0,07–0,1	
Теплоемкость, Дж/(кг·К)			800	

Примечание: фильтрующие и теплозащитные материалы (полотна шириной 350–600 мм), наполнители в производстве углепластиков.

Рабочие температуры в инертной среде до 3000 °С, в кислородсодержащей — до 450 °С.

Сохраняют физико-механические характеристики при воздействии концентрированных кислот и щелочей при высоких температурах.

Устойчивы к электромагнитным, ядерным и космическим излучениям.

Таблица 4.8. Технические характеристики углеродных нетканых активированных материалов [24]

Технические характеристики	Типы материалов		
	Карбопон β-актив	Карбопон-актив	
Поверхностная плотность, г/м ²	200	170	250
Допустимое отклонение поверхностной плотности	±40	±30	±40
Ширина, см	38±4, 46±4	38±4	46±4
Толщина, мм	1,5–3,5	1,0–2,0	
Разрывная нагрузка в продольном направлении, Н, не менее	15	30	40
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см ³ /г, не менее	0,35	0,35	0,35
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	200	200	200
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	105	110	110

Примечание. Материалы в виде полотен шириной 300–600 мм.

Применяются в фильтрах для очистки воды от паров растворителей и других органических веществ, очистки гальванических растворов от органики, для изготовления средств индивидуальной защиты. По скорости сорбции и десорбции превосходят активированные угли в 10–100 раз.

Устойчивы в агрессивных и органических средах, благодаря электропроводимости возможна регенерация за счет электронагрева.

Выдерживают температуру до 1000 °С в инертной среде, а в кислородсодержащей среде работают до 200 °С.

Таблица 4.9. Технические характеристики углеродных трикотажных структуры 3/2 тканей Урал ТР 3/2 [24]

Характеристики для ТР 3/2-15 ЭХО, ТР 3/2-15	Типы тканей Урал ТР		
	А	Б	В
Разрывная нагрузка, Н (кгс), не более	981(100)	78(80)	490(50)
Поверхностная плотность, г/м ² , не более	700	700	700
Массовая доля золы, %, не более	2,0	2,0	2,0
Ширина, см	21±1	Не менее 19	Не менее 17
Электросопротивление, Ом, не более	1,7	1,7	1,7
Влажность, %, не более	11,0	11,0	11,0
Удлинение, %, не менее	5	5	5
Толщина, мм, не менее	1,5	1,5	1,5
Массовая доля углерода, %, не менее	96	96	96

Примечание: используются для изготовления углепластиков, прессовочных текстолитов конструкционного, антифрикционного, электротехнического назначения.

Таблица 4.10. Технические характеристики углеродной активированной сетчатой ткани САУТ-С [24]

Характеристики ткани САУТ-1С	
Ширина, см	85±5
Разрывная нагрузка по основе, Н, не менее	147
Поверхностная плотность, г/м ²	130±20
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	200
Адсорбирующая активность по йоду, %, не менее	105
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см ³ /г, не менее	0,45

Примечание: используется для изготовления холстопршивного защитного – фильтрующего полотна, для специальной защитной одежды, фильтров для удаления вредных органических примесей из технологических растворов и сточных вод, устройств для рекуперации органических растворителей (толуол, дихлорэтан, бензин, ацетон и др.), систем очистки воздуха в замкнутых объемах, бытовых воздухоочистителях и поглотителях запахов, сверхвысокоемких конденсаторов с двойным электрическим слоем.

Таблица 4.11. Углеродные волокна из гидратцеллюлозы [2,4]

Тип волокна, фирма, страна	ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа
<i>Tornel</i> 50, фирма <i>Union Carbide</i> , США ¹	1,67	2200	393
<i>Tornel</i> 75	1,82	2650	524
<i>Carbolon</i> , фирма <i>Nippon Carbone</i> , Япония ² :			
3-2000	1,77	3260	245
3-4500	1,77	3060	235
3-7500	1,77	2950	235
3-9000	1,77	2860	235
<i>L</i>	1,95	2420	380

¹ Пряжа из 720 филаментов в два сложения.

² 1,4–2,5 %масс. эпоксидного «замасливателя».

4.3. Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила

В производстве ВПКМ в качестве компонентов (наполнителей) углепластиков (углеволоконитов, углетекстолитов, гибридных КМ) многофункционального, прежде всего конструкционного назначения ведущие позиции занимают многочисленные текстильные формы (нити, жгуты, ленты, ткани) из углеродных волокон, полученных пиролизом полиакрилонитрила.

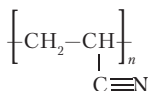
4.3.1. Полиакрилонитрил (ПАН) и ПАН-волокна

Исходный компонент для синтеза полиакрилонитрила — акрилонитрил, АН, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 77,3^\circ\text{C}$, плотность $1,3911\text{ г/см}^3$, вязкость $0,34\text{ сПз}$, $\text{ПДК}_{\text{рз}} 0,5\text{ мг/м}^3$.

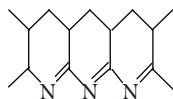
Двойная связь в акрилонитриле активна (в отличие от $-\text{C}\equiv\text{N}$) из-за поляризации группой CN (теплота образования полимера $17,3\pm 0,5\text{ ккал/моль}$). АН получают:

- прямым присоединением ацетилена к синильной кислоте HCN ;
- из окиси этилена и HCN через этиленциангидрин;
- каталитическим (соли сурьмы, висмута, олова) окислением пропилена и NH_3 — окислительный аммонолиз пропилена (наиболее перспективный способ).

ПАН получают радикальной полимеризацией АН в гетерогенных или гомогенных условиях по периодической или непрерывной схеме. Гомогенную полимеризацию АН в водном растворе NaCNS (инициатор — динитрил азодиизомасляной кислоты) применяют при непрерывном «солевом» методе производства ПАН-волокон. Каталитическую полимеризацию АН по анионному механизму в среде нуклеофильных растворителей (тетрагидрофуран, гексан, толуол, ДМФА), применяя как катализатор бутиллитий или катализаторы Циглера (при $50\text{--}80^\circ\text{C}$), используют при получении ПАН-волокон из полимера с узким молекулярно-массовым распределением $(5\text{--}7)\times 10^6$ в растворах ДМФА, ДМАА.



Полиакрилонитрил — труднокристаллизующийся линейный полимер, плотность $1,14\text{--}1,15\text{ г/см}^3$, $T_{\text{с1}} = 86\text{--}96,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{с2}} = 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{разм}} = 220\text{--}230^\circ\text{C}$ с одновременной деструкцией, которая до 200°C сопровождается циклизацией без разрыва цепи и образованием нафтиридиновых структур и хроморфных (черная окраска) групп $-\text{N}=\text{C}<$.



Выше 250°C (воздух, вакуум) происходит быстрая деструкция (энергия активации термической деструкции 130 кДж/моль) с выделением NH_3 , HCN , водорода, винилацетонитрила, димеров, тримеров, тетрамеров.

Для формования ПАН-волокон в промышленности используют два способа синтеза полимера: полимеризация в растворе (ДМФА, ДМАА, водный раствор роданистого натрия NaCNS) и суспензии.

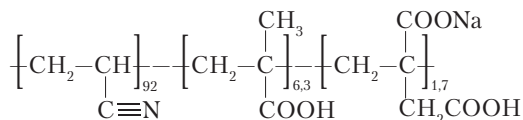
Прядильный раствор по первому способу подвергают демономеризации, очистке, десорбции газов при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ (HNO_3) $50\text{--}80^\circ\text{C}$ (ДМФА, этиленкарбонат ЭК), по второму способу проводят двухстадийную операцию растворения полимера.

При формовании по «сухому» способу высаживание полимера проходит в результате испарения растворителя. При «мокро» методе прядильный раствор продавливается че-

рез фильеры в осадительную ванну с водой. Волокно в виде студня (17–15% полимера) высокопористой структуры (поверхность — сотни м²/г) подвергают вытяжке на 600–1300% при 80–100 °С (волокно содержит при «мокром» формовании до 300% растворителя), сушке (до сушки 150% влаги, после 0,5–2%) и термообработке при 100–160 °С с вытяжкой. На готовое волокно наносятся для смягчения ПАВ (производные полиоксиэтилена) и антистатики (полифункциональные амины).

В технике находят применение акриловые и модакриловые полимеры (из сополимеров с содержанием 40–85% акрилонитрильных звеньев), выпускаемые под различными названиями: Орлон, Акрилан (США), Кашмилон (Япония), Куртель (Англия), Дралон (ФРГ).

В России одним из основных способов получения ПАН-волокон Нитрон 1-8 является технология фирмы *Courtaulds* (Великобритания), когда проводят полимеризацию АН (и в смеси с другими сомономерами) в водном растворе роданистого натрия (51,5% раствор) и затем формируют волокна мокрым способом. Некоторые из волокон являются модакриловыми. Их получают из акрилонитрила (≥85%), метакриловой кислоты (6–12%), и Na-соли итаконовой кислоты (1–2%), например, полимер в волокне Куртель



В качестве ионообменных используются волокна ВИОН на основе модифицированного Нитрон (КН-1, КС-1, АН-1) и сополимера АН и метил-5-винилпиридина (АН-2, АС-1).

В мире выпускается более 50 типов волокон (6% от общего производства волокон разных типов, более 65 установок, более 50 фирм) на основе акрилонитрила и сополимеров акрилонитрила (акриловых, ≥85% АН, и модакриловых, 35–60% АН): Акрибель, Акса, Ацелан, Дралон, Долан, Великрен, Верел, Воннел, Дралан, Кашмилон, Орлон, Торейлон и т. д. (табл. 4.12).

Сополимеры двойные (6–12 %масс. второго сомономера: метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, акриламид, винилпирролидон) отличаются улучшенной растворимостью и придают эластические свойства волокнам, тройные (1–2 %масс., третьего сомономера: стиролсульфонат, аллилсульфонат, винилпиридин, итаконовая кислота) хорошо окрашиваются.

По своим механическим и потребительским свойствам ПАН-волокна близки к шерсти. В этом отношении они превосходят все остальные химические волокна и используются в производстве трикотажа, ковров, искусственного меха.

Волокна их гомополимера ПАН или двойного сополимера с малым содержанием второго сополимера (Беспан ТН, Допан 10, ВФ 1003, Дралон Т100, ультратонкое Дралон XI 60, 0,06 текс, *Bayer*, Германия; Зефран 500, А 507; куртель хлопкового типа 0,13–0,17 текс, *Courtaulds*, Великобритания) [25, 26] являются исходными для получения углеродных волокон прежде всего конструкционного назначения для производства углепластиков и изделий из них.

На стандартном хлопкопрядильном оборудовании перерабатываются нити 0,12–0,177 текс. Для нитей 0,01–0,05 текс (для получения тонких углеродных наполнителей типа ЭЛУР 0,08 и других) необходима более сложная технология прядения.

В России ПАН-волокна различных типов производят: БПО «Химволокно», Саратовское ПО «Нитрон» (нитрон шерстяного типа 0,33 текс, длина 65–102 мм, жгут), Шуйский опытный завод (ПАН хлопкового типа); в Белоруссии Новополоцкое ПО «Полимер» (нитрон 0,22–0,33 текс, длина 32–100 мм; нитрон Д хлопкового типа 0,17 текс, длина 38 мм); особенно сложно производство тонких и ультратонких ПАН-волокон (ООО «Саратов-Оргсинтез», ЗАО «Лукойл-Нефтехим», ФГУП «ВНИИСВ», г. Тверь).

Таблица 4.12. Механические свойства ПАН-волокон

Тип волокна (страна)	Прочность σ^+ , гс/текс	Относительное удлинение, %	σ^{+*}	Прочность в петле, гс/текс	Начальный модуль, МПа
Орлон (США)	27–30	34–28	80	12–16	30
Куртель (Великобритания)	24–29	37–33	85	9–10	15–30
Кашмилон (Япония)	23–25	39–25	82	7–12	30–40
Анилана (Польша)	22–24	35–31	89	9–10	10–20
Нитрон (Россия)	30–35	25–33	80	10–12	30–50

* σ^+ волокна после равновесного водопоглощения, % от σ^+ «сухого» волокна.

Формование ПАН-волокна. Технология [3] при «мокром» способе получения волокон позволяет использовать фильеры в виде пластин, содержащие до 320 000 отверстий, с помощью которых в осадительной ванне может быть сформирован полимерный жгут, состоящий из очень большого числа элементарных волокон (до 32 000).

В случае получения волокон из расплава или сухим способом можно использовать круглые фильеры, содержащие не более 2000 отверстий. В результате этого стоимость волокна возрастает. Однако малое число элементарных волокон в некоторой степени компенсируется более высокой скоростью процесса волокнообразования.

Как сам ПАН, так и его сополимеры формируются в волокна в основном по мокрому способу [2]. По этой технологии полимер растворяется и прядильный раствор, пройдя через фильеру в осадительную ванну, образует волокно. Затем волокно проходит стадию промывки, вытяжки и сушки. Молекулярная структура и свойства волокна в значительной степени зависят от технологии его получения. Результатом процесса мокрого формования является образование ориентированных структур в волокнах ПАН.

Ориентация фибрилл при образовании трехмерной сетки может быть повышена вытяжкой волокна в осадительной ванне (при формовании) и из сополимера в горячей воде. Ориентационная вытяжка повышает механические свойства волокна, но она не должна влиять ни на упорядоченность макромолекул, ни на степень кристалличности. Схема ориентационной вытяжки изображена на рис. 4.18.

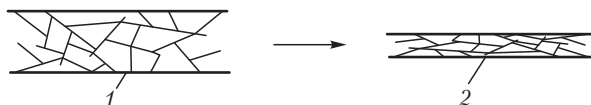


Рис. 4.18. Влияние вытяжки на фибриллярную сетку ПАН-волокна [2]:

1 — исходная фибриллярная сетка; 2 — сетка в вытянутом волокне

ПАН-волокна могут быть получены и методом сухого формования. В этом случае раствор полимера формуется в вертикальную шахту во встречном потоке горячего воздуха, который уносит основную массу растворителя до момента слипания моноволокон. В результате образуется волокно с абсолютно неупорядоченной надмолекулярной структурой.

Достаточно высокая степень ориентации необходима для получения УВ с высокими свойствами. Электронная микрофотография, полученная со свежесформованного волокна, показывает, что молекулы ПАН образуют плотные упаковки фибрилл, которые объединяются в виде трехмерной сетки. Фибриллярная структура наблюдается и при набухании волокон. Она является как бы «заготовкой» для графитовой ламелярной сетки, образующейся после температурных воздействий. Длина исходных ламелей зависит от температуры осадительной ванны. Более низкая температура ванны приводит к увеличению плотности (компактности) сетчатой структуры. Изменяя скорость формования, параметры осадительной ванны и скорость приема волокна, можно влиять на образование надмолекулярной структуры ПАН-волокон.

4.3.2. Технология получения углеродных волокон из ПАН-волокон

Применение ПАН-волокон в качестве сырья для получения углеродных волокнистых материалов (УВМ) характеризуется рядом очевидных преимуществ. ПАН-волокна по объему выпуска занимают одно из первых мест среди химических волокон. Технология их производства достаточно совершенна и позволяет получать разнообразный ассортимент волокнистых материалов. Они имеют определенное преимущество по сравнению с пековыми волокнами; в отличие от пековых, ПАН-волокна обладают высокой прочностью и эластичностью, существенно облегчающей их переработку в УВМ.

Свойства исходного ПАН-волокна оказывают большое влияние на качество углеродного волокна. К числу важнейших показателей ПАН-волокна относятся химический состав, структура, механические свойства, наличие дефектов.

По сравнению с ГЦ волокнами, в ПАН-волокнах при термообработке легче протекают процессы, приводящие к образованию малодефектной углеродистой структуры; это преимущество объясняется следующими причинами:

- для осуществления процесса карбонизации в ПАН-волокнах не требуется деструкции основной полимерной цепи;

- вдоль цепи макромолекулы ПАН регулярно расположены атомы водорода, что приводит в ходе реакции дегидрирования (особенно и присутствии кислорода) к формированию участков с полисопряженной структурой, являющихся в определенном смысле зародышами углеродной структуры;
- такое же регулярное расположение нитрильных групп способствует их полимеризации с образованием шестичленных конденсированных гетероциклов, также обладающих гетероароматической полисопряженной структурой.

Кроме того, слабо выраженная кристалличность, а также дефектность кристаллитов в ПАН-волокне способствует минимизации напряжений, возникающих из-за неравномерности протекания термических превращений в аморфных и кристаллических областях, что в свою очередь приводит к уменьшению дефектности волокна.

Сравнение молекулярного строения ПАН-волокон с графитоподобной структурой УВМ показывает, что ее возникновение и развитие возможно лишь в результате глубокой структурной перестройки, включающей внутри- и межмолекулярные реакции. Характерной особенностью этого процесса является его твердофазная природа, поскольку в ходе термообработки ПАН-волокна сохраняется его волокнистая форма и фибриллярное строение.

Процесс получения УВ из ПАН включает следующие стадии [2, 4, 5]:

- контролируемое низкотемпературное окисление с растяжением, стабилизация при 200–300 °С на воздухе под натяжением;
- карбонизация при 1000–1500 °С в атмосфере инертного газа;
- графитизация при 2500–3000 °С в атмосфере инертного газа.

Углеродные волокна получают по различным технологическим схемам (рис. 4.19–4.21) определяющим, наряду с типом исходных волокон и текстильных форм из них, выход углеродных (графитизированных) УВМ и их качество.

Контролируемое низкотемпературное окисление. Окисление — важная стадия технологического процесса получения углеродных волокон [1]. Предварительное окисление облегчает дегидрирование полимера и, что важно, способствует образованию огнестойкого неплавкого волокна, создает условия для образования предструктуры, обеспечивающей создание оптимальной структуры углерода и приобретение УВ высоких упругопрочностных свойств. Превратить ПАН-волокно в УВ можно, не прибегая к окислению, но практически этот способ неприемлем, так как при этом увеличивается длительность технологического цикла, происходит более глубокая деструкция полимера, сопровождающаяся снижением выхода углерода.

На стадии окисления протекают сложные химические процессы и структурные превращения.

Основными параметрами ПАН-волокна являются температура, продолжительность процесса и ориентационное вытягивание. Температура и продолжительность процесса взаимно связаны и определяются многими факторами.

Окисление ПАН-волокна кислородом воздуха — типичный гетерогенный процесс, поэтому особое значение приобретает полнота окисления всей массы волокна. Во время карбонизации недоокисленного волокна «выгорает» центральная часть с образованием полости, снижающей прочность УВ.

В качестве окислителей опробованы: воздух, содержащий озон, технический кислород, оксиды азота, но практически чаще всего используют воздух. Разнообразные температурные ре-

жимы окисления подразделяются на 3 группы: мягкие — до 200 °С, средние 200–250 °С и жесткие 250–325 °С. С понижением температуры продолжительность окисления возрастает.

Пряжа из ПАН ($\rho_v = 10^8$ Ом·м) после переработки в ПАН-волокно (1 %об. пор) при 160–270 °С подвергается контролируемому низкотемпературному окислению с растяжением (ПАН набирает до 8 %масс. кислорода с последующим соединением параллельно ориентированных макромолекул).

За счет окислительной дегидратации, окисления, циклизации, вытяжки в среде водяного пара ПАН-волокна (диаметр 5–8 мм, плотность 1,38 г/см³, $\epsilon^+ \leq 3\%$) стабилизируются.

В процессе окисления происходит циклизация ПАН в волокнах. Под воздействием температуры как в инертной, так и в кислородсодержащей атмосфере ПАН-волокна изменяют свой цвет. Окрашивание — результат циклизации полиакрилонитрила с образованием полимера лестничной структуры.

Окраска ПАН постепенно меняется, приобретая желтый, красноватый, коричневый и, наконец, сине-черный цвет. При термической обработке ПАН-волокон в присутствии кислорода на первой стадии происходит внутримолекулярная циклизация с образованием нафтиридиновых циклов, которые поглощают кислород и частично превращаются в оксидную форму (рис. 4.22).

Образование лестничных структур в полимерах значительно повышает термическую стабильность материалов за счет образования углеродо-углеродных π -связей. Полициклизация ПАН должна предшествовать карбонизации и по сути она является процессом стабилизации.

Лестничные полимеры, образующиеся при полициклизации, имеют различную химическую структуру, которая существенно зависит от того, в инертной или кислородсодержащей атмосфере проводилась термообработка. При стабилизации ПАН-волокон на воздухе проходит не только реакция циклизации, но и взаимодействие между полимером и кислородом среды.

Обычно исходные волокна ПАН содержат несколько процентов привитых мономеров. В зависимости от их содержания изменяется характер термического разложения волокон ПАН. Наличие примесей приводит к замедлению образования лестничной структуры на стадии окисления волокон или к уменьшению скорости образования полициклической структуры.

Огнестойкость углеродных волокон зависит от содержания привитых мономеров в исходных волокнах ПАН и необходимо выбирать условия предварительной обработки для каждого типа волокон ПАН. Это связано с определенными трудностями, так как термическая обработка влияет на прочность при растяжении и другие характеристики углеродных волокон.

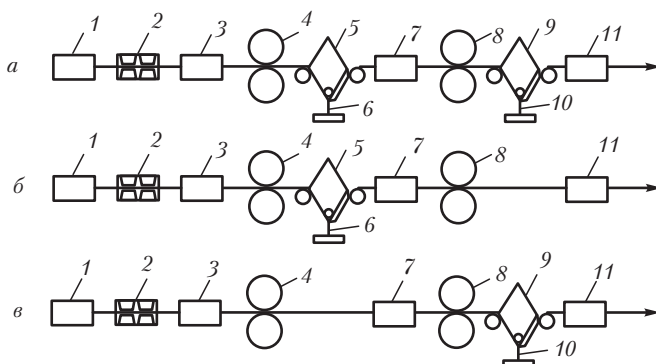


Рис. 4.19. Некоторые схемы карбонизации с различными вариантами вытягивания волокна [4]:

а — вытягивание на второй и третьей стадиях термической обработки; *б* — вытягивание на второй стадии обработки; *в* — вытягивание на третьей стадии; 1 — питающее устройство; 2 — ванна для нанесения катализатора; 3 — первая печь; 4, 8 — тянущие ролики; 5, 9 — направляющие ролики; 6, 10 — грузы; 7 — вторая печь; 11 — третья печь

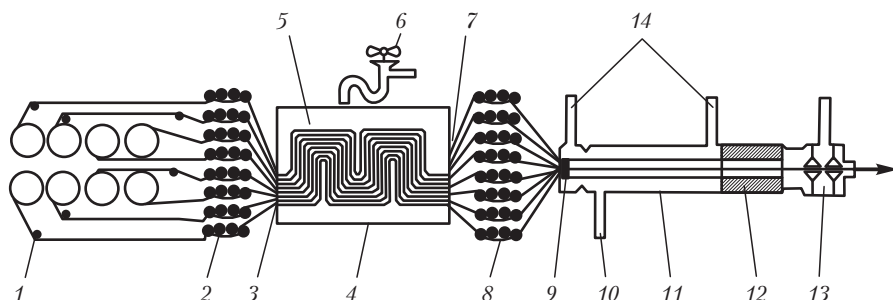


Рис. 4.20. Схема совмещенного окисления и карбонизации ПАН-волокна [4]:

1 — шпулярник; 2 — система питающих роликов; 3 — впускное устройство; 4 — печь окисления; 5 — комплект роликов; 6 — вентилятор; 7 — выпускное устройство; 8 — система тянущих роликов; 9 — приемные валцы; 10 — штуцер для подачи инертного газа; 11 — печь карбонизации; 12 — высокотемпературная зона печи карбонизации; 13 — вакуумная камера; 14 — штуцера для отвода отходящих газов

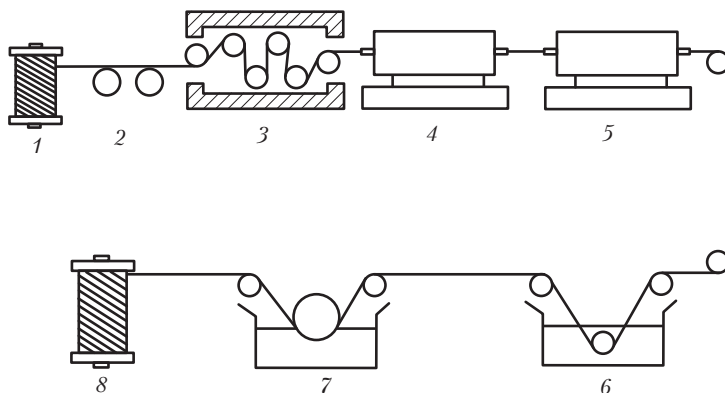


Рис. 4.21. Схема процесса производства углеродных волокон:

1 — исходное ПАН-волокно; 2 — вытяжка ПАН-волокон; 3 — низкотемпературное окисление (термоокислительная стабилизация); 4 — карбонизация; 5 — графитизация; 6 — поверхностная обработка (ЭХО); 7 — шлихтование (нанесение покрытия с использованием эпоксидных смол без отвердителя, поливинилового спирта и др.); 8 — прием готовой продукции

Окисление и циклизация сопровождается большим экзотермическим эффектом, вызывающим локальный перегрев и обрыв элементарных волокон. При большой массе волокна тепло не успевает рассеиваться, происходит перегрев волокна, интенсивная деструкция полимера, сопровождающаяся большой потерей углерода, затрудняется формирование структуры УВ.

Снижение экзотермического эффекта позволяет создать более рациональный технологический процесс окисления ПАН-волокна. Экзотермический эффект зависит от многих факторов. Введение в состав волокна небольших количеств сомономеров благоприятно сказывается на тепловом режиме окисления. Как правило, начало экзотермических реакций сдвигается в область более низких температур, расширяется температурный диапазон экзотермического эффекта и снижается его величина. Существенным является введение в волокно добавок, например кислот Льюиса, или обработка волокна фосфорной кислотой, гидроксиламином и другими соединениями.

Продолжительность окисления является одним из важнейших параметров, определяющих качество УВ. Существует оптимальная продолжительность окисления, соответствующая максимальным прочностям УВ (рис. 4.23). Наличие экстремальных значений свидетельствует, по меньшей мере, о двух противоположно действующих факторах: образование лестничного полимера на первой стадии обработки благоприятно сказывается на прочности УВ; на второй — начинают преобладать деструктивные процессы, приводящие к снижению прочности УВ. Для модуля упругости характерна иная зависимость (рис. 4.24).

В этом случае с ростом глубины окисления (которая оценивалась по плотности волокна) модуль упругости УВ снижается. Такой характер зависимости объясняется возрастанием жесткости волокна при окислении, что затрудняет структурные перестройки в ходе высокотемпературной обработки.

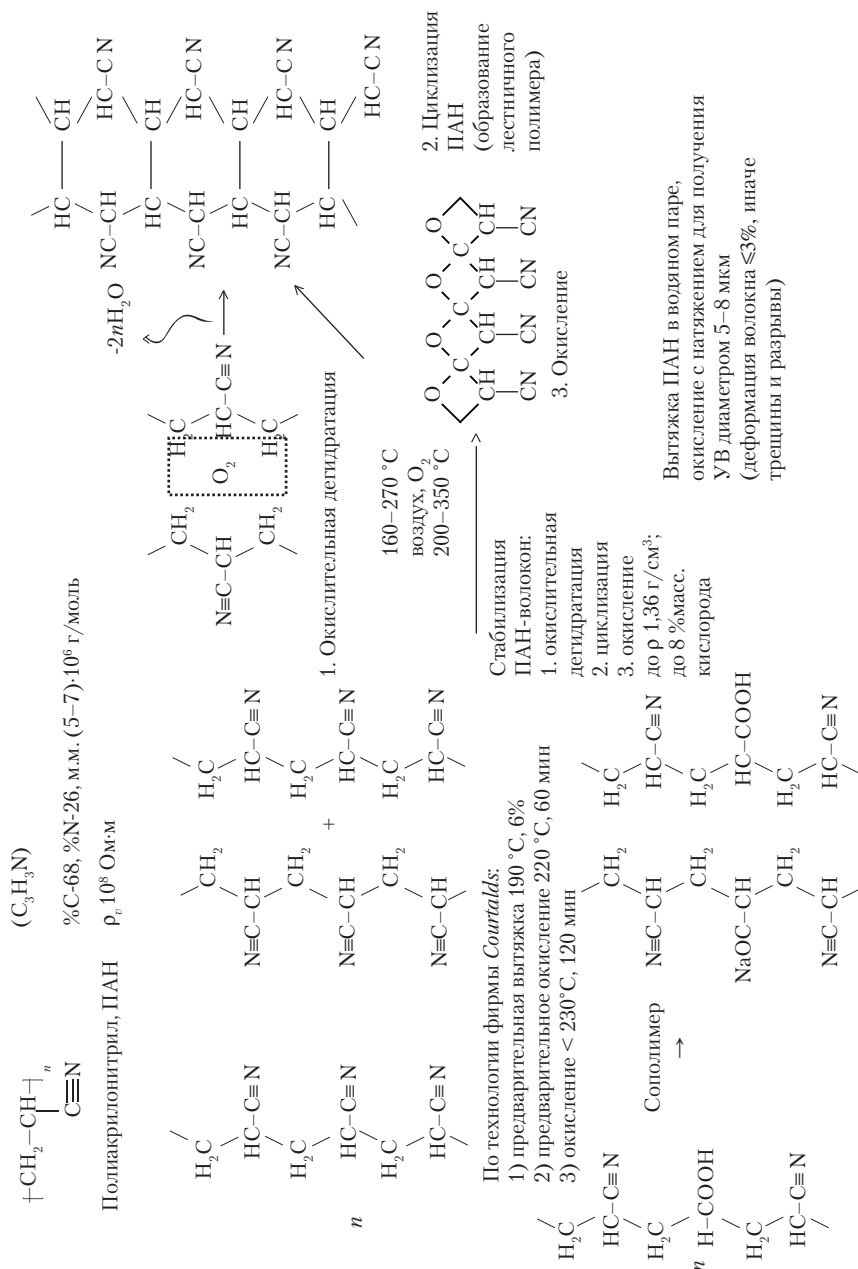


Рис. 4.22. Химические процессы, проходящие на стадии низкотемпературного окисления ПАН-волокон. Молекулярно-структурная модель окисленного ПАН, содержащего до 8 %масс. кислорода (по данным ИКС, элементарного анализа, пространственного моделирования) [2, 4].

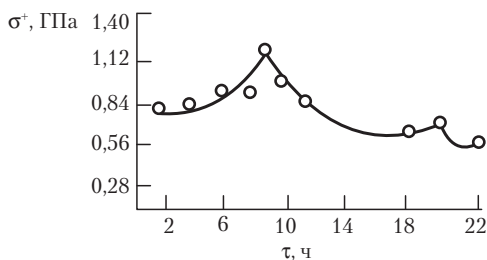


Рис. 4.23. Зависимость прочности УВ от продолжительности окисления ПАН-волокна (температура 225 °C) [1]

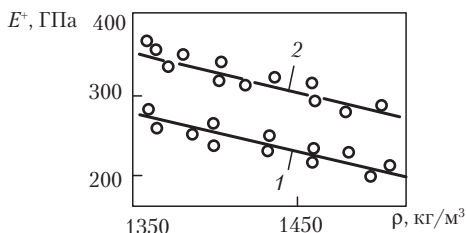


Рис. 4.24. Влияние плотности окисленного ПАН-волокна на модуль упругости полученного из него УВ с температурой обработки: 2400 (1) и 2700 °C (2) [23]

Необходимо также учитывать продолжительность нагрева ПАН-волокна до заданной температуры окисления. Уменьшение скорости нагрева (увеличение продолжительности) приводит к повышению прочности волокна, но влияние на модуль этого фактора менее существенно (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Влияние продолжительности подъема температуры до 205 °C на свойства УВ [1]

Продолжительность разогрева до температуры окисления, мин	σ^+ , МПа	E^+ , МПа
0	910	119
30	1400	126
180	1540	133

В процессе окисления происходит усадка волокна, достигающая 20–40%, вследствие чего наблюдается разориентация структурных элементов волокон. Нарушение ориентации во время окисления отрицательно сказывается на образовании структуры УВ при карбонизации, что приводит к получению малопрочных УВ.

В производстве УВ важнейшим фактором является применение ориентационной вытяжки на разных стадиях превращения химических волокон в углеродные. При получении УВ из ПАН-волокон особое значение имеет вытягивание волокна во время окисления. Именно благодаря этому были получены высокопрочные высокомодульные УВ.

По мере увеличения степени ориентации при окислении возрастает модуль Юнга карбонизованного и графитированного волокон (рис. 4.25), а также прочность УВ. Даже окисление на жесткой паковке, предотвращающее усадку волокна и изменение его длины, обеспечивает

получение УВ высокого качества. Вытягивание способствует ориентации предструктур, возникающих на стадии окисления. В результате получается система, подобная жидкокристаллической, которая выполняет функцию матрицы при формировании структуры углеродного скелета в процессе карбонизации волокна. При вытягивании на стадии окисления последующие операции можно проводить без вытяжки. Вытягивание сильно структурированных волокон приводит к появлению дефектов и к их обрыву.

Окисление является наиболее продолжительной стадией технологического процесса получения УВ. Рассмотренные выше способы снижения экзотермического эффекта дают возможность сократить продолжительность окисления. Представляет интерес применение двухстадийного сокращенного метода окисления с использованием смеси $O_2 + HCl$ или $O_2 + Cl_2$. Наряду с сокращением продолжительности увеличивается выход углерода.

Развитие технологии получения углеродных волокон из ПАН привело к реализации непрерывных процессов, которые проводятся в одной или нескольких последовательно установленных печах (рис. 4.25).

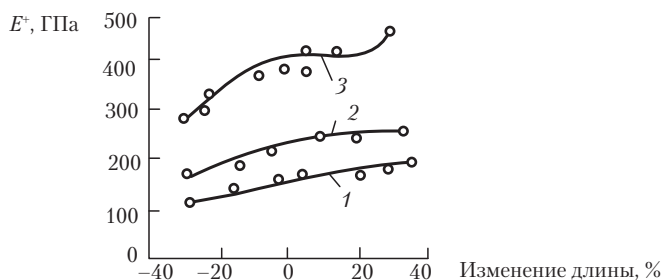


Рис. 4.25. Влияние вытягивания при окислении (220 °C) на модуль Юнга ПАН-волокна, подвергнутого термической обработке при температурах: 1000 (1); 1500 (2) и 2500 °C (3) [1]

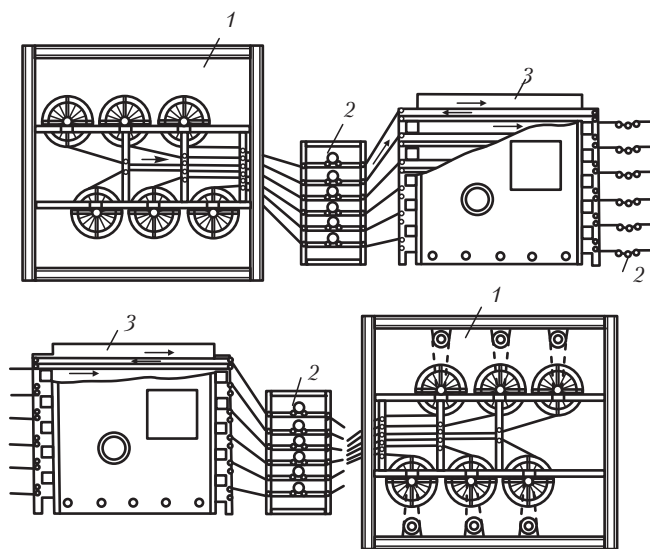


Рис. 4.26. Поточная линия окисления ПАН-волокна [2]:

1 — устройства смотки и намотки; 2 — валцы; 3 — печи термообработки

Поточная линия окисления (рис. 4.26) включает шпулярники для смотки и намотки на крупногабаритные катушки, устройства для транспортирования жгутов с заданными скоростями (вальцы), расположенные до и после каждой печи, и системы роликов для накопления жгутов внутри печей. Обогрев жгутов осуществляется, как правило, рециркулирующим воздухом. Выделение при термообработке летучих продуктов и поглощение кислорода приводят к необходимости удалять часть рециркулирующей смеси и добавлять к ней свежий воздух. Наличие в отходящих газах токсичных продуктов — синильной кислоты, оксида углерода требует оснащения производств аппаратами и установками для обезвреживания вентиляционных выбросов.

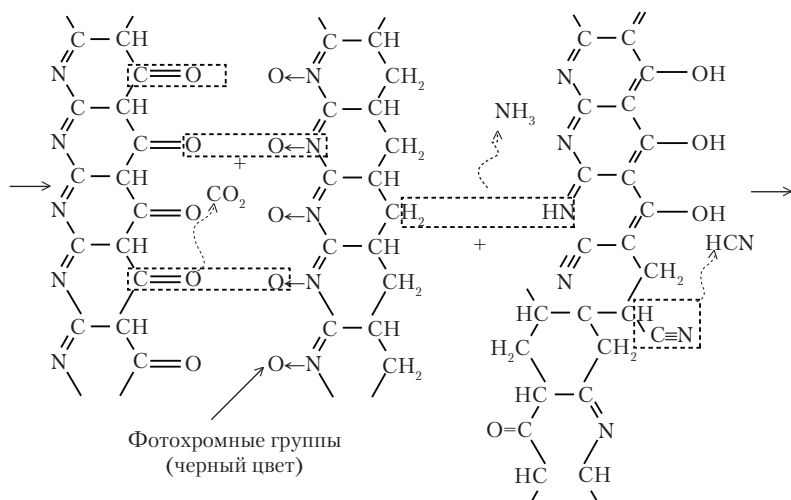
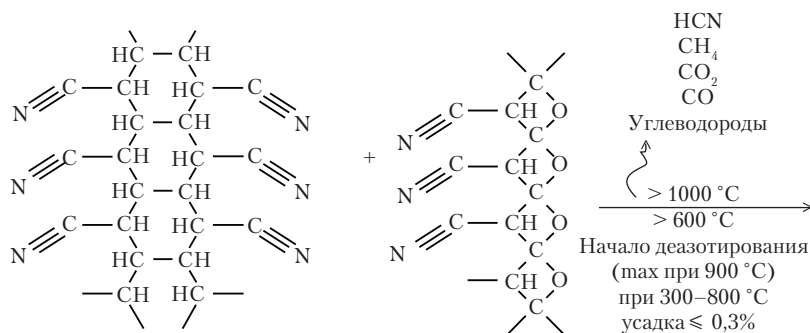
Карбонизация. В процессе высокотемпературной обработки осуществляется переход от органического к углеродному волокну, сопровождающийся сложными химическими и структурными преобразованиями полимера, ароматизацией углерода и формированием структуры углеродного волокна. Одновременно происходит изменение физико-химических и механических свойств материала (рис. 4.27).

Этот сложный переход можно разделить на три основных стадии: при температурах 200–600 °C протекают наиболее важные химические процессы; в интервале 400–1200 °C формируются основные элементы структуры УВ; при температурах выше 1200 °C происходят преимущественно физические изменения, связанные с совершенствованием структуры УВ.

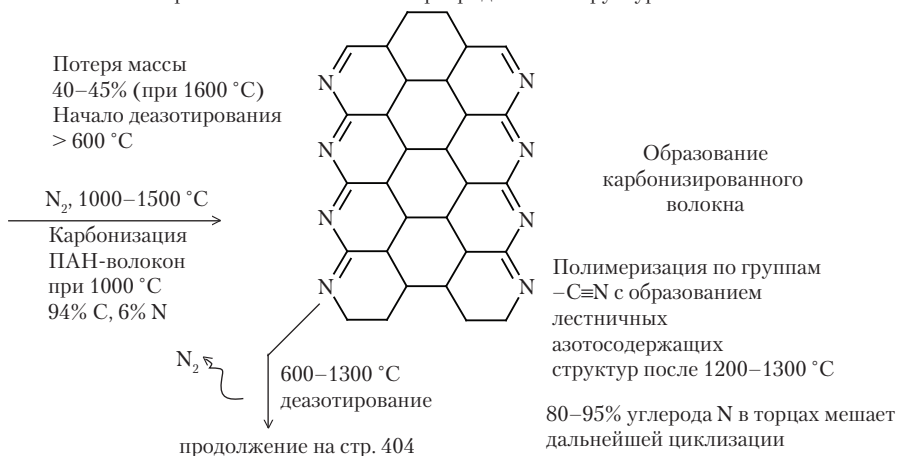
Карбонизация проводится в атмосфере инертного газа при температуре 1000–1500 °C. При этой температуре из волокна удаляются почти все элементы, за исключением углерода. Основная потеря массы на первой стадии наблюдается в довольно узкой области температур (200–400 °C), хотя химические процессы на этом не заканчиваются. Летучими продуктами термического распада являются: NH_3 , HCN , N_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 . Кинетика их выделения в зависимости от температуры показана на рис. 4.28. Отщепление воды в результате дегидратации происходит при температурах 250–600 °C с максимумом около 400 °C. Источником CO является реакция декарбоксилирования, протекающая примерно в том же интервале температур. Максимум образования CO сдвинут в область более высоких температур; CH_4 и H_2 выделяются в относительно небольших количествах. Для NH_3 установлены два незначительно различающихся максимума (первый примерно при 370 °C, второй — около 570 °C). Окисление волокна подавляет выход аммиака. HCN образуется в широком диапазоне температур (300–900 °C) с двумя максимумами (при 350 и 750 °C), причем второй максимум гораздо больше первого. Отщепление азота наиболее активно происходит при температурах, начиная с 600 °C, и максимум его приходится на температуру 900 °C. Даже при 1000 °C его содержание в волокне составляет 6%. При обработке при 1300 °C в материале остается не более 0,3% азота. Азот играет важную роль в формировании электрических свойств УВ.

Для более быстрого удаления газообразных продуктов пиролиза используют плавный подъем температуры (со скоростью ~21 °C/мин) вплоть до 1000 °C. Химический состав волокна после прогрева при 1000 °C включает в себя примерно 94% углерода и 6% азота. Потеря массы m при карбонизации ПАН-волокна показана на рис. 4.29. При 1600 °C теряется 55–60% массы исходного ПАН-волокна. 40–45 %-ное содержание углерода в ПАН является удовлетворительным (по сравнению с ГЦ) и является одной из причин целесообразности использования ПАН-волокна как исходного продукта для изготовления УВ.

Плотность волокна, несмотря на потерю массы, возрастает. К основным параметрам процесса относится состав среды, температура, продолжительность процесса и степень вытяжки (ориентация).



Образование лестничных нафтиридиновых структур



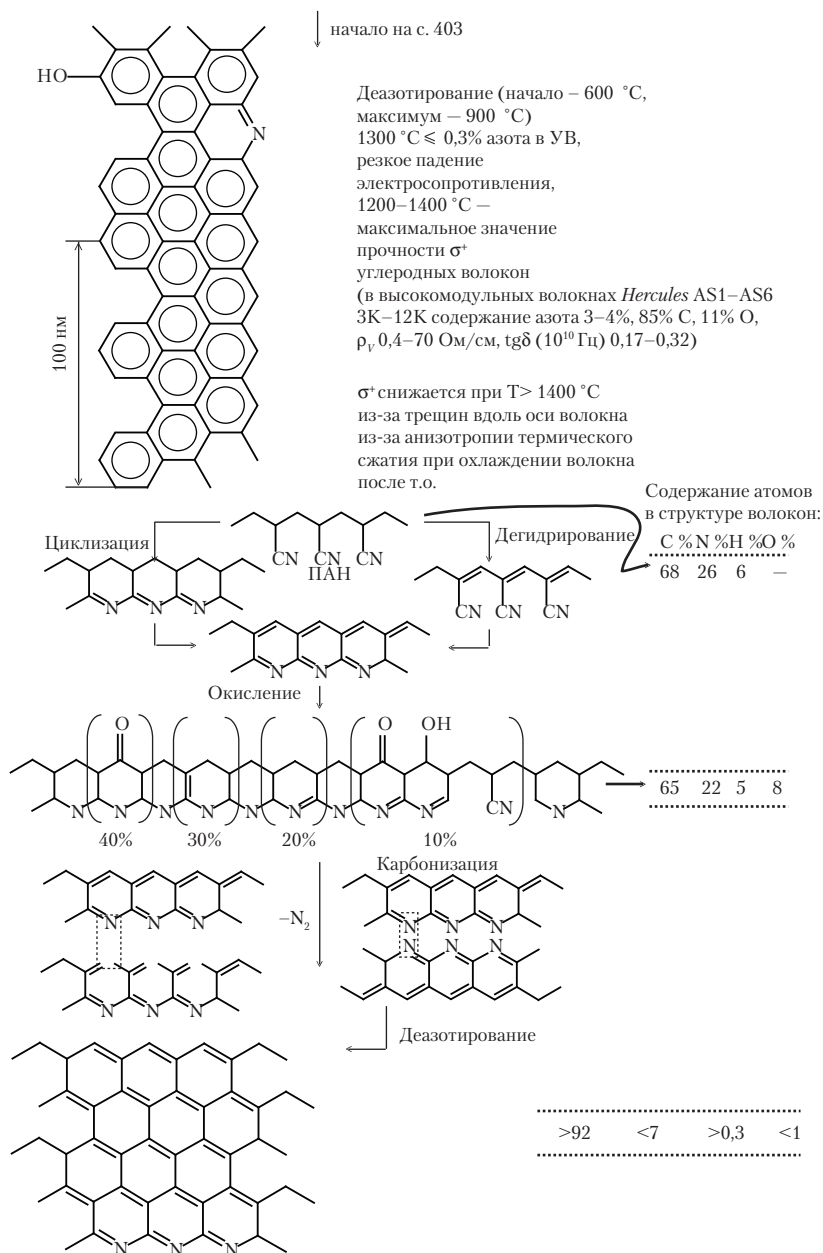


Рис. 4.27. Химические процессы, проходящие на стадии карбонизации ПАН-волокон [2, 4, 108]

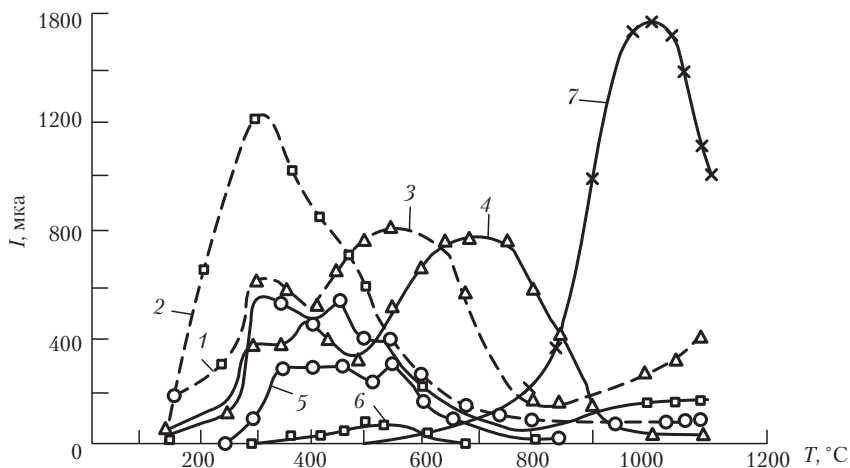


Рис. 4.28. Выделение летучих продуктов при пиролизе окисленного ПАН-волокна [1]:
1 — H_2O ; 2 — CO_2 ; 3 — CO ; 4 — HCN ; 5 — NH_3 ; 6 — CH_4 ; 7 — N_2

Защитной средой при высокотемпературной обработке служит азот.

В условиях высоких температур резко возрастают скорости реакций, поэтому к частоте азота предъявляются высокие требования; содержание кислорода в азоте должно быть минимальным.

Карбонизацию проводят в среде азота при температуре 1000–1500 °С. Под карбонизацией понимают обычно процесс пиролиза стабилизированного ПАН-волокна, при котором происходит его превращение в углеродное волокно. На этой стадии достигаются необходимые эксплуатационные свойства УВ. Высокие физико-механические свойства УВ реализуются за счет формирования ориентированных графитоподобных турбостратных фибрилл и лент.

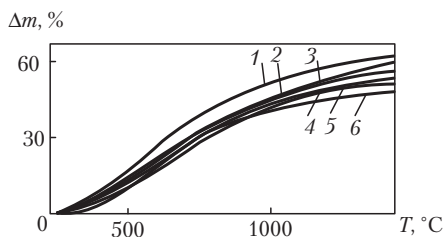


Рис. 4.29. Изменение потери массы Δm от температуры T при различных скоростях нагрева волокна [2]: 1 — 0,5; 2 — 15; 3 — 2; 4 — 4; 5 — 8; 6 — 25 °С/мин

Оптимальная температура прогрева для получения углеродных волокон с высокими прочностью и удлинением составляет 1200–1400 °С. Высокомодульные углеродные волокна получают при более высокой температуре — около 2500 °С. В волокнах, прошедших все стадии температурной обработки, ароматические фрагменты расположены таким образом, что

главные оси полициклов параллельны оси волокон. В процессе прогрева создается натяжение волокон, так что степень их ориентации не снижается.

В процессе карбонизации в результате глубоких химических превращений промежуточных продуктов распада на поверхности УВ осаждается аморфный углерод (снижает $\tau_{\text{сд}}$ углепластиков). Для удаления этого углерода к инертному газу добавляют кислород, окисляющий аморфный углерод. Необходимо соблюдать точную дозировку кислорода, так как при избытке его происходит окисление волокна и ухудшение его свойств, а также уменьшение срока службы нагревателей.

Важнейшим параметром является $T_{\text{то}}$. С ее увеличением изменяются структура и механические свойства волокна. Заканчивая процесс при разных температурах, можно получать углеродные волокна с различными свойствами, предназначенные для разных целей.

С ростом температуры обработки происходит спонтанное совершенствование структуры, в частности, улучшается ориентация полициклов в волокне, способствующая росту модуля Юнга.

Модуль упругости углеродных волокон возрастает с увеличением температуры прогрева. Прочность при растяжении возрастает с ростом температуры прогрева на стадии карбонизации и снижается на стадии графитации (см. рис. 4.10). При 1200–1400 °С достигаются максимальные значения прочности волокон. Прочность волокон при растяжении зависит от их пористости, присутствия примесей, а при $T > 1400$ °С σ^+ снижается из-за трещин вдоль оси волокна, из-за анизотропии термического сжатия при охлаждении волокон после термообработки.

Улучшение свойств в процессе карбонизации связывают с ростом ароматических фрагментов, из которых состоят углеродные волокна, с процессом полициклизации, повышением степени ориентации, усложнением текстуры волокон и другими факторами. Снижение прочности в процессе дальнейшего повышения температуры происходит вследствие поробразования, связанного с выделением газов при реакции неорганических примесных частиц с углеродом. На рис. 4.30 приведены зависимости прочности при растяжении от температуры прогрева для углеродных волокон, полученных из обычных волокон ПАН, в сравнении с углеродными волокнами на основе волокон ПАН, полученных прядением в особо чистых условиях из прядильного раствора, из которого специальным фильтрованием удалены примесные частицы. Примесные частицы сильно влияют на прочность при растяжении углеродных волокон. Используя волокна ПАН, внутри которых не содержится примесных частиц и поверхность которых не загрязнена, можно увеличить прочность углеродных волокон (табл. 4.14).

Прочность при растяжении углеродных волокон в значительной мере определяется наличием дефектов, и поэтому на всех этапах их производства (получения исходных волокон ПАН, термообработки, поверхностной обработки и т. д.) следует предотвращать возможность образования неорганических примесных включений, появление и развитие пор и других дефектов.

Графитизация. Процесс происходит при $T > 1800$ °С до 2500–2800 °С, с катализаторами, после обработки волокон солями металлов — при 2100 °С, в азоте или вакууме при вытяжке до 30 % — при температурах до 2250 °С (рис. 4.31). На этой стадии термообработки происходит переход форм углерода в графитоподобные. Результатом этих превращений является увеличение содержания углерода в волокнах до 90–99,9 %масс., разме-

ров базисных лент (турбостратных кристаллов), совершенствование фибрилл и изменение физико-механических свойств волокна. С этой точки зрения не совсем корректно говорить о графитизации, так как структура графитного кристалла в УВ уже сформирована. Термин «графитизированные» описывает углеродные волокна, содержащие в своем составе около 99% углерода, в то время как карбонизированные (углеродные) волокна состоят лишь на 80–95% из углерода. Содержание углерода в волокне является функцией температуры его обработки.

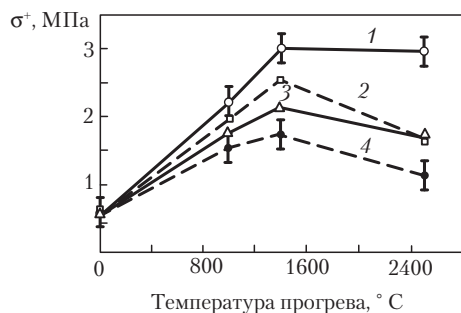


Рис. 4.30. Влияние температуры прогрева на прочность при растяжении углеродных волокон на основе волокон ПАН, полученных при различных условиях прядения из раствора [4]:

1 — прядение из профильтрованного прядильного раствора в особо чистом помещении; 2 — прядение из нефильтованного прядильного раствора в особо чистом помещении; 3 — как 1 в воздухе; 4 — как 2 в воздухе

Таблица 4.14. Сравнительные характеристики углеродных волокон из ГЦ и ПАН

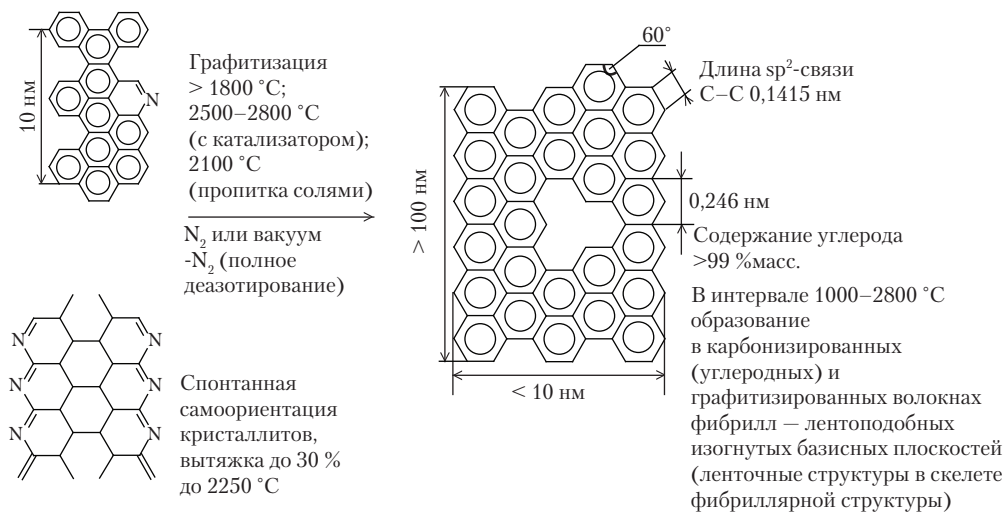
Характеристики	Углеродные волокна из вискозы		Углеродные волокна из ПАН	
E^+ , ГПа	300	320	240	440
σ^+ , МПа	1650	1500	2500	2100
ρ , г/см ³	1,55	1,67	1,75	1,95
Пористость, %	30,5	25,4	19,7	14,3
Параметр $\alpha/2$, град	10	9	11,5	8,0
Элементарный состав, %масс.:				
углерод	99,58	99,61	99,54	99,63
водород	0,42	0,39	0,41	0,37
азот	—	—	1,05	—
Примеси	Ti, Cu, Ca, Al, Mg, F, Si	B, P, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Si	Ca, Si, Cu, Fe, Na, B, Ti, Mg	
Удельная поверхность, м ² /г	0,80	0,60	0,50	0,63
pH	6,5	6,0	6,1	6,3
ρ_{φ} , Ом·см	1,88	1,08	1,16	0,63

В процессах формирования углеродных и графитизированных волокон из ПАН-волокон выделяется две стадии [1].

1. Низкотемпературная; на этой стадии происходят основные химические процессы и наблюдается максимальная потеря массы; подъем температуры должен быть медленный.

2. Высокотемпературная (структурные преобразования); эта стадия должна протекать при быстром подъеме температуры. Чем медленнее протекают процессы на первой стадии получения УВ, тем более благоприятные условия создаются для образования совершенной структуры, определяющей свойства УВ. Слишком медленные процессы невыгодны по экономическим соображениям из-за снижения производительности оборудования. В подобных случаях выбирают разумные временные режимы, обеспечивающие получение продукции высокого качества без снижения производительности оборудования.

Определенные трудности связаны с организацией газовых потоков внутри рабочего пространства печи, поскольку выделяющиеся в ходе термообработки углеродсодержащие газы способны при поступлении в охлажденную зону образовывать пиролитические отложения на волокнах, заметно ухудшать их прочность. Для предотвращения загрязнения волокон в печах используют специальные системы подачи и вывода газа с последующим удалением токсичных компонентов. Высокотемпературную обработку окисленного волокна проводят в нескольких установленных последовательно печах, например, в первой до 600–700 °С, а во второй — до 1200–1400 °С. Когда температура конечной обработки превышает 2000 °С (при получении высокомодульных волокон), предварительно карбонизованные УВ вторично обрабатывают в печах, нагревая прямым пропусканием тока, индукционным нагревом или комбинируя эти методы.



При $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ потеря массы 55–60 %. $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ — резкое изменение электронной структуры в волокне (высокая проводимость базовых графитовых плоскостей после полного деазотирования — удаление атомов азота — «ловушек» электронов). Изменение радиотехнических свойств (радиопоглощение, радиоотражение). Графитизированные волокна отражают радиоволны. Углеродные (карбонизированные) волокна поглощают радиоволны. $\rho_e 0,003\text{--}0,6\text{ Ом}\cdot\text{см}$, $\text{tg } \delta (10^{10}\text{ Гц}) 0,25\text{--}0,33$, $\lambda 83,74\text{--}125,6\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$

Рис. 4.31. Химические процессы, проходящие на стадии графитизации ПАН-волокон [2, 4].

4.3.3. Структура и свойства углеродных и графитизированных волокон из ПАН-волокон

Первые модели представляли углеродные волокна как конгломерат высокоориентированных взаимосвязанных фибрилл субмикронного размера. Углеродные волокна просты по химическому составу, но из-за большого многообразия углерод–углеродных связей и кристаллических структур создаются сложные, трудно поддающиеся изучению надатомные образования высшего порядка — фибриллы, взаимное расположение которых «унаследовано» от исходного полимерного волокна (рис. 4.32).

По одной из моделей [2] структурная микропористость существенно зависит от длины «волны» структуры и ее «амплитуды». При повышении температуры обработки (при графитизации) длина волны возрастает, а «амплитуда» уменьшается, что приводит к уменьшению микропористости. Основу углеродного волокна составляют плоские длинные узкие ленты поликонденсированного ароматического углерода с преимущественной ориентацией вдоль оси волокна. Ленты имеют ширину около 6–10 нм и длину несколько сотен нм. Определенное число пачек углеродных лент (3–7), соединяясь между собой, образует микрофибриллы. Фибрилла построена из 15–20 пачек, каждая из которых состоит из 6–12 монослоев с поперечным размером 5–8 нм. На темнопольных электронно-микроскопических снимках видны контуры большого числа микрофибрилл. В направлении оси волокна чередуются темные и яркие области, вызванные муаровым эффектом, наличие которого свидетельствует о неоднородности структуры микрофибрилл. Последние состоят из прямых участков (яркие области), в которых плоскости хорошо ориентированы в направлении оси волокна, и участков (темные области), в которых фибриллы сморщены вследствие несовершенной упаковки плоскостей в пачках. На границах фибриллы разделены межфибриллярным пространством, представляющим собой вытянутые поры длиной 20–30 нм и диаметром 1–2 нм, которые, так же как и слои, ориентированы вдоль оси волокна. Внутренняя поверхность пор возрастает с температурой обработки, достигая максимального значения ($800 \text{ м}^2/\text{см}^3$) примерно при 2000°C . Общий объем пор колеблется в пределах 5–30% от объема волокна. Для характеристики ленточных структур используют параметры L_c и L_a (см. рис. 4.7, 4.32), определяемые рентгеноструктурными исследованиями. От центра волокна к его поверхности длина и амплитуда «волны» в лентах уменьшаются, а ориентация возрастает. Это связано в первую очередь с тем, что в исходном волокне основные механические свойства определяет оболочка волокна.

Исследования УВ методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и электронов показали, что атомные слои являются не плоскими, а образуют трубчатые графитовые структуры.

Кривизна и дефектность цилиндрических структур определяются условиями термообработки при температуре графитации.

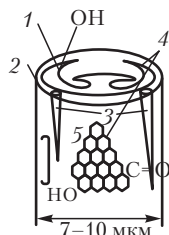
УВ представляет собой гетерогенную систему, состоящую из пор и углерода. В зависимости от температуры обработки происходит изменение размера пор и соотношение между структурными формами углерода. Основными элементами структуры являются турбоатратные кристаллиты, соединенные между собой («конец к концу») в пакеты. Размер пакета составляет 2–11 нм, но преимущественно 6,5 нм, что согласуется со значением L_c . Между кристаллитами расположены иглоподобные поры диаметром менее 1 нм, которые хорошо

видны под электронным микроскопом. В карбонизованном волокне (температура обработки 1000 °С) имеется развитая система межкристаллических связей и большое число мелких пор. С повышением температуры обработки (выше 1900 °С) происходит распад межкристаллических химических связей, вследствие чего уменьшается прочность волокна. Одновременно увеличиваются размеры кристаллитов, и улучшается ориентация базисных плоскостей вдоль оси волокна, поэтому модуль Юнга непрерывно растет. Происходит слияние мелких пор, уменьшение их числа, увеличение размеров пор. Перераспределение пор сопровождается уменьшением внутренней поверхности волокна. Содержание аморфного углерода в карбонизованном волокне составляет 30%, а в волокне, подвергнутом обработке до 2000 °С, снижается до 5%.

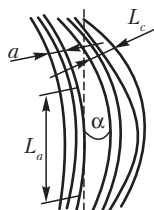
В построении фибрилл могут принимать участие целиком турбостратные кристаллиты, а не только отдельные графеновые слои. Кристаллиты посредством аморфного углерода различных гибридных форм через отдельные базисные плоскости связаны между собой, образуя пространственный полимер. Микрофибриллы представляют собой первичные надатомные структуры, но их нельзя рассматривать как изолированные элементы. Определенное число микрофибрилл, объединяясь, образует структурную систему более высокого порядка. В УВ существует набор микрофибрилл и фибрилл самых различных размеров. Их размеры определяются размерами турбостратных кристаллитов, принимающих участие в образовании микрофибрилл, числом микрофибрилл, входящих в состав фибрилл, соотношением между содержанием аморфного и кристаллического углерода и другими факторами.

Современные модели структурной организации УВ учитывают существование гетерогенных фаз, в том числе фазы кристаллического графита, в строении УВ. Высокомодульное УВ после термообработки при температурах выше 2000 °С содержат по крайней мере две фазы, причем обе состоят из фибрилл с включениями графита. Одна фаза состоит из более широких (L_a до 30 нм) и толстых (L_c до 9–11 нм) лент с повышенной степенью продольной ориентации (α близок к 0), а другая — из более узких ($L_a < 10$ нм), менее ориентированных (α более 10°) и сильно переплетенных лент-фибрилл. Обе фазы содержат большое количество пор, микротрещин и других дефектов. Менее ориентированные фибриллы присутствуют обычно в центральной части волокна, в то время как более совершенные располагаются с внешней стороны. Между этими областями расположен промежуточный слой, содержащий ленты обоих типов.

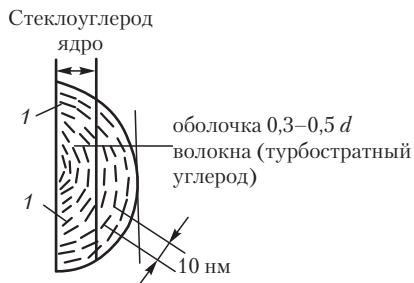
Хотя поверхность волокна является наиболее ориентированной его частью, она содержит как выходящие на поверхность края кристаллов, так и бездефектные основные атомные плоскости. Высокоэнергетичные краевые атомы связаны между собой sp^2 -связями и могут активно хемосорбировать кислород. Образованный углеродно-кислородный комплекс впоследствии может реагировать с молекулами полимера. Поверхностные атомы основных плоскостей, образующие структуру идеальной решетки графита, взаимодействуют за счет более слабых π -связей и обладают значительно меньшей поверхностной активностью. Кроме этого на поверхности волокна могут быть фибриллярные микроструктуры, микропоры, границы кристаллитов, посторонние включения, трещины на границе соседних кристаллов и трещины, являющиеся зародышами разрушения. Все эти факторы могут вносить свой вклад в величину адгезии и каждый из них влияет на характер взаимодействия волокна с матрицей, например, в углепластиках.



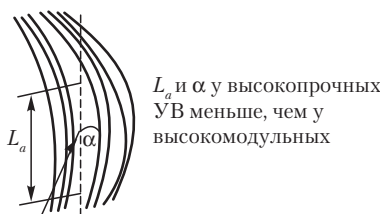
1 — ядро (сердцевина). Фибриллы не параллельны поверхности — стеклоуглерод
 2 — оболочка (шкурка, 0,3–0,5 диаметра волокна), фибриллы параллельны поверхности — турбостратный углерод
 3 — внутренние и поверхностные трещины, поры: l_v до 30 нм, d 0,1–2 нм
 4 — торцы базисных плоскостей
 5 — базисные плоскости



L_c — толщина ленты микрофибриллы графита, число слоев 5–30 (2–9 нм)
 L_a — длина «прямого» участка базовых плоскостей в ленте
 a — расстояние между плоскостями $d_{0,02}$ 0,337–0,345 нм (монокристалл 0,335 нм)
 α — угол разориентации



Стеклоуглерод
 ядро
 1 — волнистые ленты (в «графитизированных» волокнах длина > 100 нм ширина < 10 нм).
 В оболочке волокна длина и амплитуда лент малы — турбостратный углерод.
 В ядре волокна длина и амплитуда велики — стеклоуглерод



L_a и α у высокопрочных УВ меньше, чем у высокомодульных
 Зародыши разрушения — разориентированные относительно оси волокон микрокристаллы со слабой сдвиговой прочностью

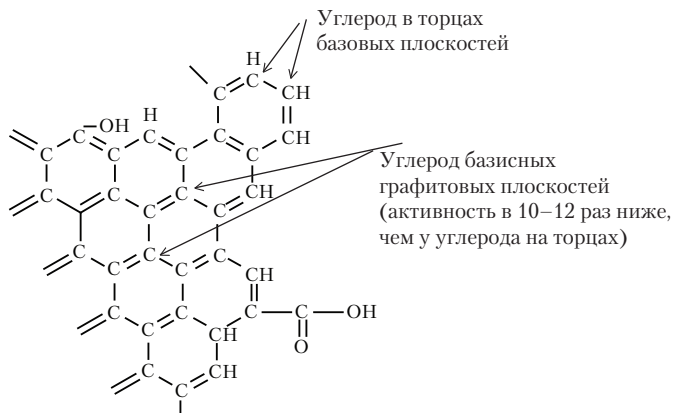


Рис. 4.32. Структура углеродных волокон из ПАИ и параметры, определяющие их свойства [2–5, 7–9]

Анализ различных структурных моделей УВ позволяет выделить специфические особенности строения УВ (рис. 4.32):

1. Атомные слои в УВ не плоские, а представляют собой трубчатые графитовые структуры, кривизна и дефектность которых определяется условиями термообработки.

2. В интервале 1000–1200 °С в карбонизованных (углеродных) и графитизированных волокнах образуются фибриллы, лентоподобные изогнутые базисные плоскости, волнистые ленты (в графитизированных волокнах длиной более 100 нм, шириной около 10 нм) в скелете фибриллярной сетки; толщина лент (2–9 нм) определяется числом слоев (5–30).

3. Графитовые плоскости представляют собой волнообразные ленты. Волокнистые ориентированные ленты из конденсированных углеродных полициклов с малой длиной и амплитудой (изогнутостью) волны (турбостратный углерод, фибриллы параллельны поверхности) присутствуют в оболочке («шкурке», 0,3–0,5 диаметра волокна) углеродного волокна, диаметром 8000–15000 нм. Волнообразные ленты из углеродных полициклов с высокими значениями длины и амплитуды «волны» (стеклоуглерод, фибриллы не параллельны поверхности) присутствует в ядре (сердцевине) волокон.

4. Кристаллиты в УВ имеют турбостратную структуру, в которой базовые графитовые плоскости смещены относительно идеального положения. Межплоскостное расстояние d_{002} в турбостратных кристаллах составляет 0,337–0,345 нм (0,335 нм в идеальном кристалле).

5. Параметрами, определяющими σ^+ УВ, являются длина кристаллов L_c и угол их ориентации α .

6. При термообработке волокон выше 1500 °С σ^+ УВ резко падает из-за дефектов внутри волокна и на его поверхности (неорганические и органические включения, пустоты, иглообразные и цилиндрические поры, возникающие при удалении растворителей и имеющие длину до 30 нм, диаметр 1–2 нм), плоскостные трещины (в основном вдоль оси волокна из-за анизотропии термического сжатия в лентах графитовых плоскостей при охлаждении волокон после термообработки).

7. Активность углерода в базисных графитовых плоскостях в 10–20 раз ниже, чем у углерода в торцах графитовых плоскостей (используется для активации поверхности волокон для повышения γ_F с 20 эрг/см² до $\gamma_F \geq 50$ эрг/см², например, методом ЭХО для повышения $\tau_{сд}$ углепластиков).

8. Упругопрочностные свойства углеродных волокон определяются ориентацией лент по толщине УВ и геометрией поперечного сечения УВ, зависящей от способа получения исходных ПАН-волокон. Модуль упругости E^+ УВ круглого (диаметр около 8 мкм) сечения из ПАН-волокон, полученных «мокрым» способом — 280–415 ГПа, E^+ УВ бобовидного (4×13 мкм) сечения из ПАН-волокон, полученных «сухим» способом, например, УВ «Fortafil SY» — 800 ГПа [2, 4].

С увеличением ТТО плотность УВ резко возрастает, затем начинает убывать, достигая минимума примерно при 1500 °С, то есть на стадии предкристаллизационного состояния, что дополнительно подтверждает разупорядочение структуры волокна в этой области температур, и затем снова возрастает. Если плотность исходного ПАН-волокна 1,2 г/см³, то плотность УВ из ПАН лежит в интервале 1,7–2,1 г/см³ (плотность графита теоретическая 2,26 г/см³).

Азот в составе УВ из ПАН формирует электрические свойства УВ. При $T > 600$ °С начинается деазотирование (см. рис. 4.27), при 900 °С — максимальное выделение азота, при 1000 °С в волокне содержится 6% азота, при 1300 °С менее 0,3% азота. Деазотирование

при 600–1300 °С приводит к резкому падению электросопротивления из-за высокой проводимости базовых графитовых плоскостей (N — ловушка для электронов). При 1750 °С имеет место резкое изменение электронной структуры углерода в волокне (повышение значений относительной поперечной термо-ЭДС, снижение ρ_v , электросопротивление волокон становится равным электросопротивлению нихрома, а теплопроводность УВ в продольном направлении — теплопроводности стали).

Одним из проявлений особенностей анизотропной структуры высокомодульных углеродных волокон является отрицательный коэффициент термического линейного расширения вдоль оси волокна, повышающий уровень остаточных напряжений в высокомодульных волокнистых. У волокна с большим модулем упругости коэффициент выше по абсолютной величине и в более широком интервале температур имеет отрицательное значение (рис. 4.33). Так, у углеродных волокон, изготовленных из ПАН-волокна, максимальное (по абсолютной величине) значение коэффициента наблюдается при 0 °С, а при повышении температуры его знак меняется на обратный (при температуре выше 360 °С у волокна с $E^+ = 380$ ГПа и выше 220 °С у волокна с $E^+ = 280$ ГПа), что хорошо совпадает с аналогичной зависимостью коэффициента термического расширения решетки пиролитического графита вдоль оси a . Среднее значение для УВ $\alpha_{\parallel} = -1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = -19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

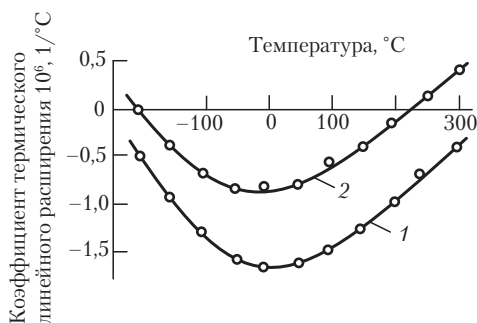


Рис. 4.33. Зависимость коэффициента линейного термического расширения вдоль волокна для углеродных волокон с модулем упругости 380 (1) и 280 ГПа (2) от температуры

Благодаря высокой энергии связи С–С углеродные волокна имеют высокую термоустойчивость. Кратковременная прочность при растяжении высокомодульного волокна, содержащего 99,7 %масс. углерода, остается практически неизменной в нейтральной и восстановительной средах до 2200 °С. Не изменяется она и при низких температурах. В окислительной среде прочность углеродных волокон сохраняется неизменной до 450–500 °С. Поверхность волокна предохраняют от окисления кислородостойкими защитными покрытиями из тугоплавких соединений или термостойких связующих. Наибольшее распространение получили пиролитические покрытия. Высокая химическая стойкость углеродных волокон зависит от температуры конечной обработки, структуры и поверхности волокна, типа и чистоты исходного сырья. Тепло- и электрофизические свойства углеродных волокон приведены на рис. 4.34–4.49 [1–8, 23, 27–29]. Электрофизические свойства углеродных волокнистых материалов представлены в разделе 4.6.2.3.

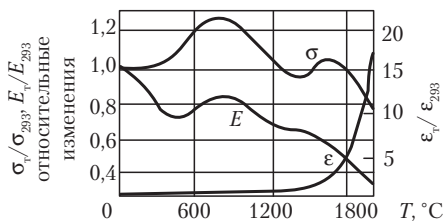


Рис. 4.34. Температурные зависимости относительного изменения в вакууме значений прочности σ^+ , модуля упругости E^+ , деформации ϵ^+ углеродных волокон ВМН-РК

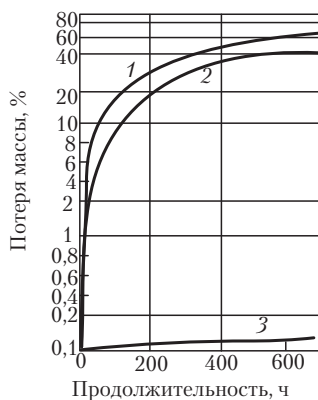


Рис. 4.35. Потеря массы высокопрочными (1, 2) и высокомодульными (3) углеродными волокнами после выдержки на воздухе при 315 $^{\circ}\text{C}$

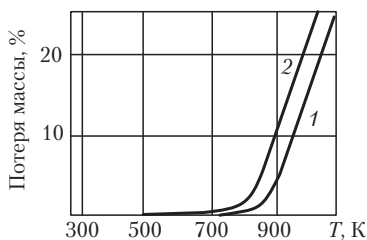


Рис. 4.36. Термограмма окисления на воздухе волокон ЛУ-2 до (1) и после (2) обработки в азотной кислоте

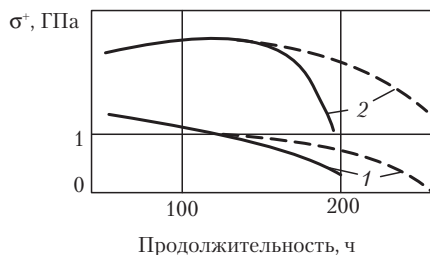


Рис. 4.37. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении углеродных волокон от продолжительности выдержки на воздухе при 150 °C (--) и 400 °C (-):

1 — графитизированные при 2100 °C волокна; 2 — карбонизированные при 1500 °C волокна

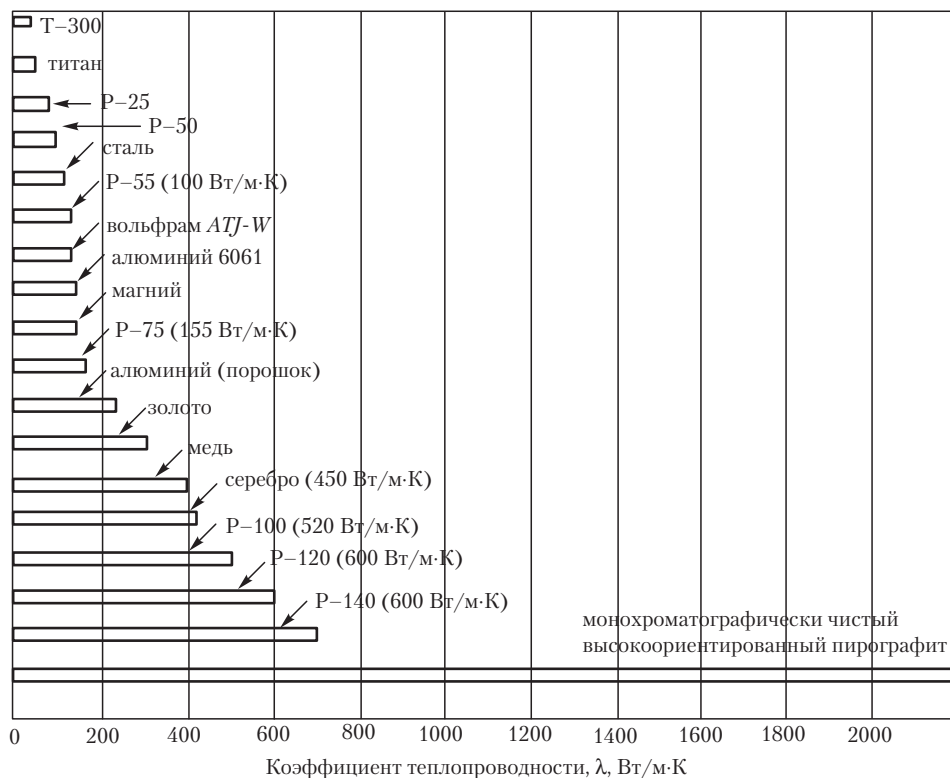


Рис. 4.38. Теплопроводность углеродных волокон вдоль оси, металлов и пирографита

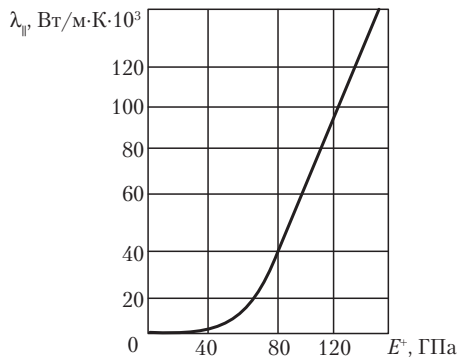


Рис. 4.39. Зависимость теплопроводности $\lambda_{||}$ углеродных волокон вдоль оси от модуля упругости E^+

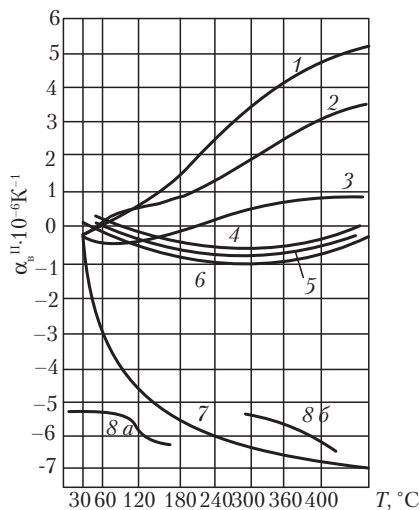


Рис. 4.40. Зависимость осевого ТКЛР ($\alpha_{||}$) от температуры (T) волокон: 1 – борное; 2 – SiC; 3 – кварц; 4 – Элур; 5 – ЛУ-3; 6 – ВМН-4; 7 – СВМ; 8а – Kevlar 49 в интервале 20–80 °C, $\alpha = -5,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 8б – Kevlar 49 в интервале 100–150 °C, $\alpha = -6,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

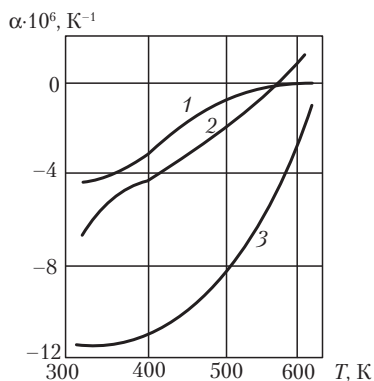


Рис. 4.41. Зависимость коэффициента термического линейного расширения от температуры для углеродных волокон с модулем упругости 250 (1), 300 (2), 400 ГПа (3)

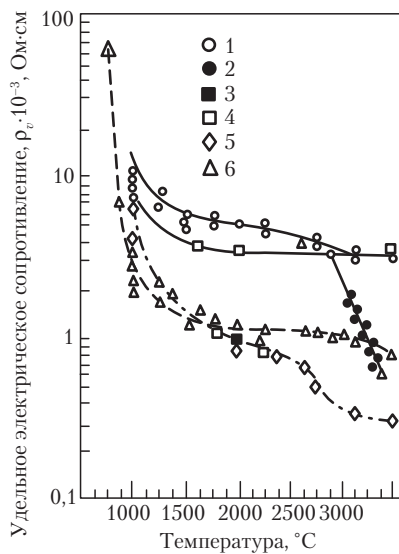


Рис. 4.42. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры термообработки при получении углеродных и графитизированных волокон из:

1 — вискозы; 2 — изотропных пеков; 3 — вискозы (при получении графитизированных волокон); 4 — изотропных пеков (при получении графитизированных волокон); 5 — ПАН; 6 — жидкокристаллических пеков

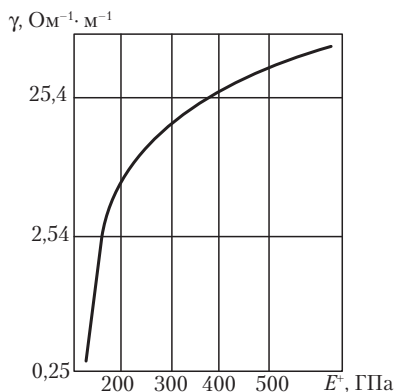


Рис. 4.43. Зависимость удельной проводимости углеродных волокон на основе ПАН от модуля упругости E^+ волокна

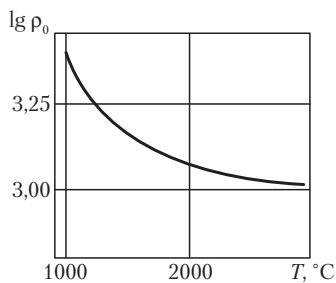


Рис. 4.44. Изменение логарифма продольного электрического сопротивления $\lg \rho_0$ (ρ_0 мкОм·см) в зависимости от температуры термообработки

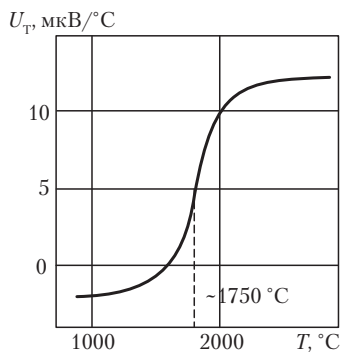


Рис. 4.45. Зависимость термо-ЭДС (U_T) углеродных волокон на основе ПАН от температуры термообработки при карбонизации и графитизации

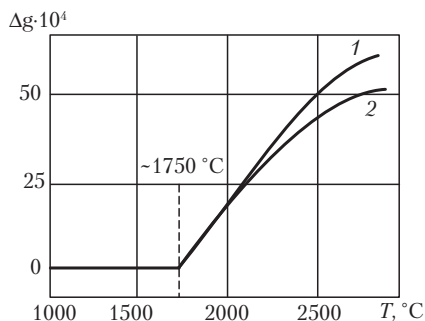


Рис. 4.46. Изменение анизотропии g -фактора (Δg) в спектрах ЭПР углеродных волокон на основе ПАН в зависимости от температуры термообработки (измерение: 1 — при 300 °C, 2 — при 77 К)

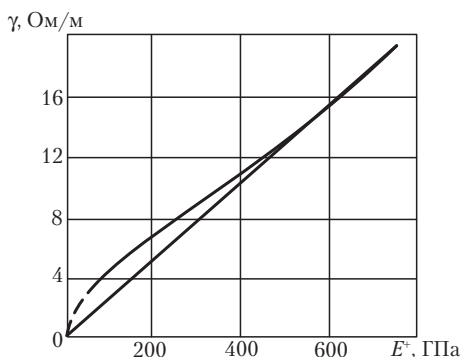


Рис. 4.47. Соотношение между удельной электропроводностью γ модулем упругости при растяжении E^* углеродных волокон на основе гидратцеллюлозы

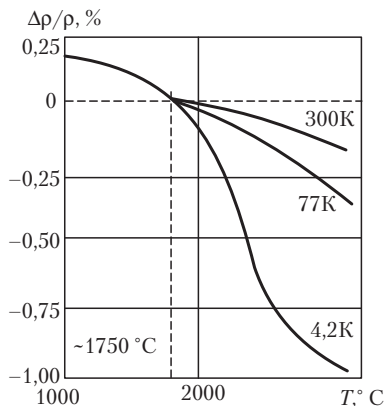


Рис. 4.48. Изменение относительного поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ углеродных волокон на основе ПАН в зависимости от температуры при карбонизации и графитизации (магнитное поле 14,1 кГц, измерения при 300, 77, 4, 2 К)

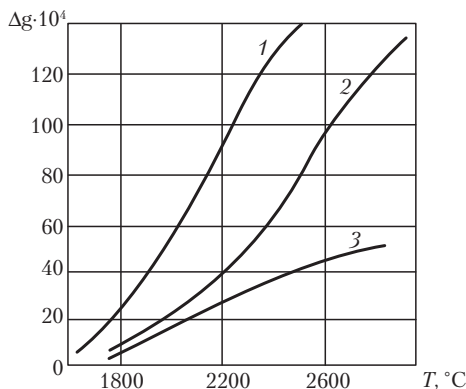


Рис. 4.49. Изменение анизотропии g-фактора ($\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel}$, спектры ЭПР) в зависимости от температуры термообработки и длительности термообработки (1 — длительная, 2 — кратковременная) при получении углеродных волокон из пека (1, 2) и ПАН (3)

4.3.4. Ассортимент и свойства промышленных углеродных волокнистых материалов на основе ПАН-волокон

С 1960-х гг. из-за высокой стоимости углеродных волокон (T300, IM6 — 80 долл./кг, 1988 г.) углепластики (в основном эпоксидные) использовали только в космических конструкциях, позднее — в авиационных, а с 1980-х гг. (после снижения стоимости) стали применять в производстве спортивных изделий.

Все более широкое использование углепластиков стимулирует рост производства УВ. Так, объем производства УВ фирмой *Toray* (Япония) совместно с фирмами *SOFICAR* (Франция), *Ehime* (Япония) составил к 2007 г. 13 900 т/год. Выпуск УВ фирмой *Hexcel Corp.* к 2008 г. вырос на 50% для использования аэрокосмическими фирмами *Airbus*, *Dassault*, *Eurocopte*, *EADS*. Новые мощности по производству УВ и препрегов на их основе созданы в Великобритании, Испании, Германии, Франции. Мировая потребность в УВ из ПАН по данным фирмы *Toray* (40% мирового выпуска УВ, 2008 г., 34 000 т) растет в среднем на 10% в год.

Объем производства УВ по сравнению с 1998 г. удвоился и составил в 2005 г. более 30 000 т/год. К 2009 г. применение УВ в авиакосмических конструкциях возрастет по сравнению с 2005 г. на 30 % [106].

Для использования в различных областях техники, прежде всего при использовании в качестве наполнителей композиционных материалов на основе углеродных волокон изготавливают различные текстильные структуры: нити, жгуты, ленты, ткани, нетканые материалы, штапель. Жгуты, пряжа, ровинги, ленты, нетканые холсты являются наиболее распространенными видами углеволокнистых материалов (УВМ). Из-за высоких значений модуля упругости и малых значений удлинений углеродные (и особенно графитизированные) волокна не выдерживают многократных деформаций. Их использование для получения текстильных структур представляет определенные трудности, которые все же преодолеваются современной техникой ткачества.

В зависимости от условий применения УВМ выпускают в виде непрерывных нитей и жгутов (образованных из 1000, 3000, 5000, 6000, 10 000 и большего числа элементарных непрерывных волокон), шнуров, штапельного волокна, кнопа, лент, тканей (часто комбинированных с полимерными или стеклянными волокнами), однонаправленных лент, в которых прочные нити основы связаны малопрочным утком, нетканых материалов (войлока, матов) и пр. На основе углеродных волокон разработан и используется практически весь возможный ассортимент текстильных форм.

Тесьма представляет собой узкую (менее 30,5 см шириной) ткань, которая может содержать распущенную кромку. Тесьма из углеродных волокон в виде плетеных рукавов характеризуется большей гибкостью по сравнению с тканями на основе углеродных волокон. Используя тесьму, можно получать изделия сложной конфигурации.

Жгуты состоят из большого числа филаментов, собранных в пучок. Обычно используются жгуты с числом филаментов 400–160 000. За рубежом для практического использования разработаны наполнители в виде тонкой ровницы (*Small tow*), ровницы с минимальной искривленностью волокон (*Flat tow*, высокие упругопрочные свойства), непрерывных мультиаксиально ориентированных нитей с низкой искривленностью, волнистостью (*Non-Grimp Fabrics, NGF*), в виде нитей с числом филаментов, превышающим 24 000 (*Heavy tow*, используют для изготовления «тяжелых» ровингов, стоимость которых не превышает 10 евро/кг, получают расщеплением ровницы, содержащей более 200 000 филаментов) [138].

Пряжа — крученые нити, состоящие из резаных волокон.

Ровинг — прядь (стренга), состоящая из параллельных или слегка подкрученных пучков волокон.

Ленты состоят из большого числа (иногда до 300) жгутов или прядей, уложенных рядом или прошитых вместе углеродных волокон. Короткие углеродные волокна (длиной 3–6 мм) перерабатываются в войлок или нетканый материал по обычной технологии.

Текстильная углеродоволоконная пряжа — это собранные вместе одиночные параллелизованные волокна или жгуты, которые в дальнейшем могут быть переработаны в текстильный материал. Непрерывные одиночные жгуты представляют собой простейшую форму текстильной углеродоволоконной пряжи («простая пряжа»). Для использования такой пряжи в дальнейшей текстильной переработке ее обычно подвергают незначительной крутке (менее 40 м⁻¹). Однако для большого числа тканей необходима более толстая пряжа. Такой ассортимент текстильной пряжи может быть получен методом скручивания и трощения. Типичным примером является скручивание двух или более простых стренг вместе с одновременным трощением (то есть последующим скручиванием двух или более уже предварительно скрученных жгутов).

В результате операций кручения и трощения получают пряжу, прочность, гибкость и диаметр которой могут варьироваться. Это является важной предпосылкой для создания различных тканей.

Ткани из углеродных волокон. Свойства и условия получения углеродных тканей зависят от строения этих тканей, плотности переплетения, извитости пряжи, плотности исходной пряжи и от условий ткачества. Плотность нитей в основе и утке определяется числом нитей в 1 см ткани соответственно в продольном и поперечном направлениях. Основа — это пряжа, расположенная вдоль длины ткани, а уток перевивает ткань в по-

перечном направлении. Плотность ткани, ее толщина и прочность при разрыве пропорциональны числу нитей и типу пряжи, используемой при ткачестве. Эти параметры могут быть определены, если известна конструкция ткани. Существуют различные виды переплетений основы и утка для создания тканей. Варьируя вид ткани, можно создать разнообразные структуры, влияющие в определенной степени на свойства композиционных материалов. В ряде случаев применения углеродных тканей требуются специальные виды переплетений (рис. 4.50).

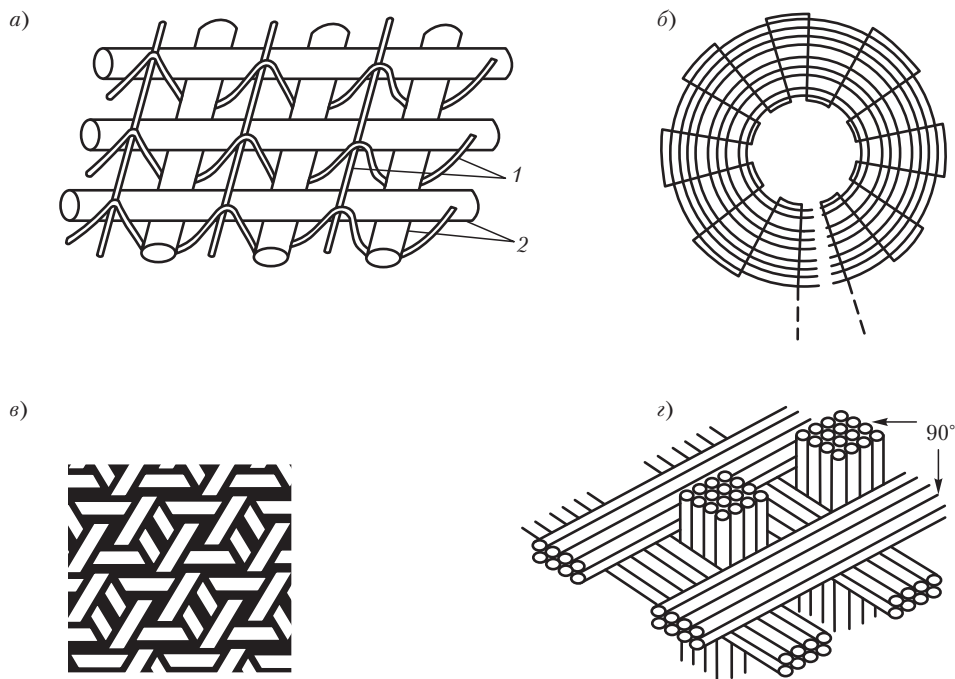


Рис.4.50. Примеры тканей специального назначения [4]:

a — неизвитая ткань; *б* — спиральная ткань; *в* — ткань с трехосной ориентацией нитей в плоскости ткани; *з* — трехмерная ткань с ортогональной объемной ориентацией нитей; 1 — стеклянная нить; 2 — углеродная нить

Преимущество однонаправленных тканей кордной структуры (тонкие нити стеклянные или органические, расположенные по утку, служат лишь для технологической связи нитей или жгутов друг с другом) заключается в том, что в них практически исключаются перегибы волокон в продольном направлении, волокна хорошо ориентированы, материал получается гладким. Их выпускают в виде гибридных лент и полотен в сочетании со стеклянными нитями. Ассортимент тканей весьма разнообразен. Они различаются плотностью расположения нитей по ширине, структурой плетения, соотношением числа нитей в продольном (по основе) и поперечном (по утку) направлениях, числом элементарных волокон в пучке и другим характеристикам.

Реализация упругопрочностных свойств углеродных волокон (нитей, УН) требует большого набора оборудования для механизированной текстильной переработки (рис. 4.51–4.54). Высокомодульные нити ВМН имеют сложную структуру (текстуру). Для изготовления жгутов используют технические нити 33,3 текс ($N_m = 30$) или 66,6 текс ($N_m = 15$), состоящие соответственно из 300 и 500 филаментов, имеющих крутку 100 ± 10 круток/м, и жгуты из ровницы, содержащие 4800–40 000 (и более) филаментов, диаметром 12–18 мкм. Жгут плетеный состоит из 24 нитей, оплетенных 8-ю аналогичными нитями, образующими редкую сетку с шагом плетения 40 мм. Жгут трощенный выполнен из нитей с общей подкруткой, равной 10 ± 2 круток/м в 8, 12, 16, 24 и более сложений. Жгут из ровницы выполнен с подкруткой в ± 2 круток/м или совсем без подкрутки. ВМН поставляется в виде паковок, намотанных на картонные цилиндры диаметром 76 мм с крестовой укладкой жгута (вес волокон на паковке 250–300 г, максимальный диаметр 140 мм, длина 150 мм). Для улучшения текстильных свойств на поверхность нитей наносят «замасливатели» (ПВС, 0,5 %масс., σ^+ до 10 кгс/жгут; латекс, 3 %масс., σ^+ до 12 кгс/жгут при радиусе перегиба до 15 мм; неотвержденная эпоксидная смола, 30–40 %масс., σ^+ до 50 кгс/жгут). При переработке необходимо предусматривать минимум узлов трения с диаметром направляющих роликов ≥ 40 мм с минимальным крутящим моментом; при намотке необходимо устанавливать промежуточные натяжители.

В России (табл. 4.15–4.23) и за рубежом (табл. 4.24–4.34, по материалам 19–40 *Int. SAM-PE Symposium and Exhibition*, 1975–1995) разработан большой ассортимент углеродных волокон и текстильных форм из них.

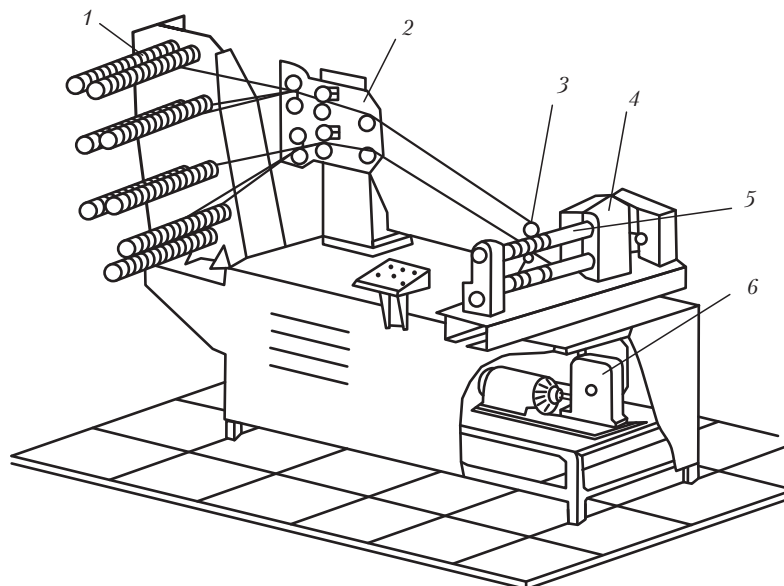


Рис. 4.51. Установка тростильная для получения из одиночных углеродных нитей в 2–6 сложений, в том числе в комбинациях с полимерными, стеклянными и другими нитями [30]:
1 — шпулярник; 2 — натяжное устройство; 3 — раскладчик; 5 — приемный шпулярник; 6 — привод

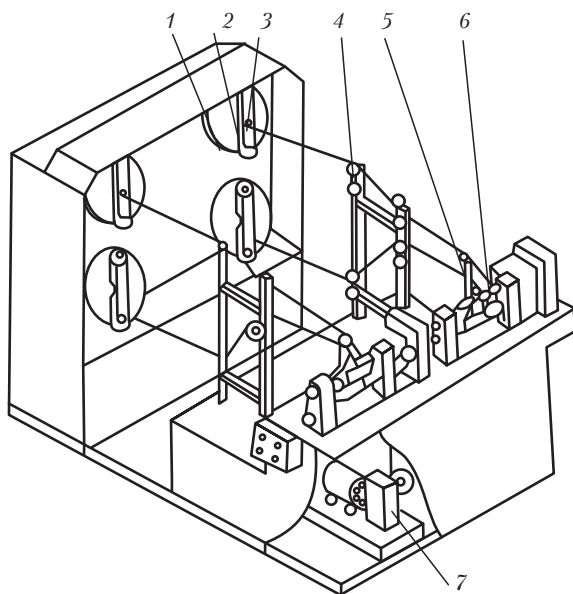


Рис. 4.52. Установка крутильная [30]

1 — крутильные шпиндели (привод не показан); 2 — бобинодержатели (закреплены на планшайбах шпинделей); 3 — паковки; 4 — тянущие ролики; 5 — раскладчик; 6 — бобинодержатель приемного устройства; 7 — привод

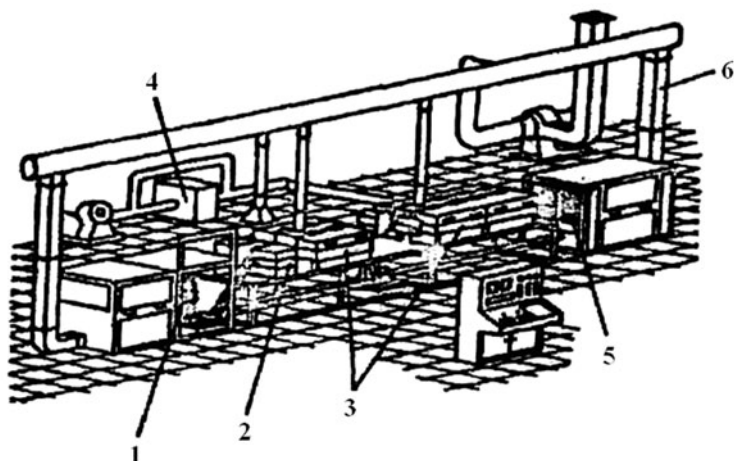


Рис. 4.53. Установка шлихтовальная [30]:

1 — отдающий шпулярник; 2 — пропитывающее устройство; 3 — сушильные камеры; 4 — система подачи горячего воздуха; 5 — приемный шпулярник; 6 — вентиляция для удаления растворителя

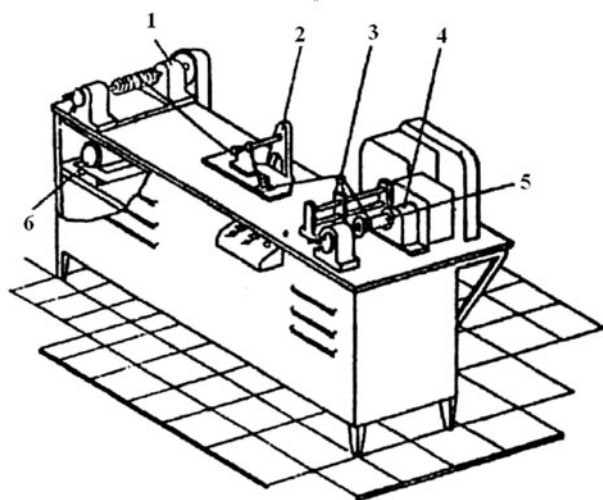


Рис. 4.54. Установка для перемотки [30]:

1 — отдающий шпулярник; 2 — натяжное устройство; 3 — раскладчик нити; 4 — приемное устройство; 5 — приемная катушка

Таблица 4.15. Углеродные наполнители для конструкционных углепластиков (Россия)

Марка	Текстильная форма	Плотность ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %
ВМН-4 ^a	Жгут ¹⁰	1,7	2,0–2,5	250	0,7–0,8
ВМН-6 ^a	Жгут	1,6–1,8	3,0–3,5	200–250	0,7–0,8
ВМН-РК ^a	Ровинг	1,7	3,2	200	0,9–1,0
ЛУ-П-0,1 и 0,2 ^{4,5,6}	Лента	1,7	3,0–3,2	200–250	—
УКН-300 ^{4,6}	Нить	1,65–1,75	2,0–2,5	180	0,9–1,0
УКН-300 ^{4,6}	Нить	1,65–1,75	3,0–3,5	200–250	—
УКН-П-0,1 ^{1,4,5,6}	Нить	1,7–1,8	4,0–4,5 ⁽⁹⁾	200–250	—
УКН-П-5000М ^{4,5,6}	Жгут	1,75	4,0–4,5 ⁽⁹⁾	240	—
УКН-П-5000 ^{2,6,6}	Жгут	1,7–1,75	3,5–3,6	180–230	1,3
УКН-П-2500 ^{4,5,6}	Жгут	1,7–1,75	3,5–3,6	180–230	1,3
УКН-8500 ^{4,6}	Нить	—	4,0	—	—
КУЛОН ⁶	Нить	1,9	3,5	450–500	—
КУЛОН М ⁶	Жгут	1,95	3,0	600	—
КУЛОН Н24-П ^{5,6}	Нить	1,95–2,0	2,5–3,0	450–500	—
ГРАНИТ П ^{5,6}	Нить 400 текс	1,79–1,81	3,0–3,5	320–400	—
ЭЛУР-П-0,1 ^{4,5}	Лента 245±30 мм	1,7–1,8	2,7–3,2	220–250	0,9–1,1
ЛУ-24П ^{5,6}	Лента 90±10 мм	1,78–1,84	2,5–3,0	320–350	—
КУЛОН ⁶	Лента 90±10 мм	1,95–2,0	2,5–3,0	450–500	0,3–0,5
УОЛ-300-1 ^{2,6}	Лента, $\delta=0,235\pm0,015$ мм	—	1,1–1,4	—	—
УОЛ-300-2 ^{2,6}	Лента, $\delta=0,175\pm0,015$ мм	—	1,2–1,5	—	—
УТ-900-2,5 ^{3,6}	Саржа, $\delta=0,22\pm0,02$ мм	—	0,55–0,6	—	—
ЭЛУР-П-0,08 ^{4,5}	Лента	1,6–1,7	1,05–1,2	130–140	1,6
РОВИЛОН ^a	Жгут	1,85–1,95	3,0–3,6	180–300	—
ВПР-19С ^a	Нить, жгут	1,9	1,5–2,0	400–450	0,5
ВЭН-200, 210 ^a	Нить, жгут	1,85	1,3–1,4	300–340	0,8
ВУЛОН-М, 12к-320к ^{7,a} , основной 160к, 26 500 текс	Нить, жгут ⁸ (99% С)	≥2,0	2,2–2,4	≥400	0,5–0,6

^a НИИ Графит, ОАО «Челябинский электродный завод».⁶ НПО «Химволокно», АО «Балаковские волокна».^в ГУП НИИЭИ.¹ Аналог *Thornel 300, Torayca 300* (разница в K_c и K_E в одной паковке $\sigma^+ > 3$ ГПа и 1,5 ГПа).² На основе УКН-П-5000 углеродорганические ленты УОЛ-55, 150, 300, 300-1, 300К (БПО «Химволокно»); УОЛ-300-1 (основа УКН-П-5000 410 текс, уток СВМ-К 14,3 текс); УОЛ-300К (основа УКН-П-5000 410 текс и Армос 167 текс, уток СВМ-К 14,3 текс); УОЛ-150, 300 (основа УКН-П-5000 390 текс, уток СВМ-К 29,4 текс).³ Основа и уток нитей из УКН-П-2500 200 текс, кромка Урал Н, 205 текс.⁴ ПАН-нити для ЭЛУР-П, ЛУ-П 33,3 текс, УКН-П-5000 850 текс, УКН-П-2500 425 текс; текс — масса 1 км волокна в граммах.⁵ П-электрохимическое окисление (метод ЭХО).⁶ Используются для изготовления ТЗ-структур типа ЦОО и ЦТМЗ.⁷ Из ПАН-нитей до 53 000 текс, 12к — аналог М-50 (*Torayca*), 40–320к — аналог Т-50 (*Amoco*).

⁸ Для изготовления УУКМ фрикционного назначения (типа Термар) и конструкционных материалов для высокотемпературной техники (типа Десна).

⁹ Обычно $\sigma^+ = 1,5\text{--}2,7$ ГПа (*Thornel 300* — $2,7\text{--}3,0$ ГПа); в волокнах фирмы *Hercules* σ^+ моно-волокна равно $3,6\text{--}4,2$ ГПа; в жгутах из ПАН (Россия): дефекты ПАН-нитей из-за колебания фильерных отверстий, пульсации давления в насосах при формовании ПАН-жгута, узлы, спутанные волокна, капельный характер распределения «аппрета» на жгутах УКН; в жгутах *Magnamite AS4* — ровная гладкая, без борозд и дефектов поверхность — высокое качество фильер для исходного ПАН-волокна.

¹⁰ Жгут ВМН-4 из 24 нитей (16 — основа, 8 — оплеточные) из 300 филаментов диаметром 6 мкм каждая. Нить имеет 100 круток на 1 м, нити объединены в жгут (15 круток на 1 м).

Свойства ВМН-4, Ровилона, УКН-5000, Вулон, Кулон (Россия) аналогичны зарубежным *НТ* и *НМ*. Предел для ВМН-3, 4, 5, РК, ВПР-19С — 4 ГПа, УВ типа *T40*, *VM600*, *T800*, *T1000* с $\sigma^+ \geq 5$ ГПа. При использовании прецизионного оборудования (линия ЛП-8С, ЛУВ-25 для УВ типа *УНТ*, Челябинск) и волокон из ПАН упорядоченной структуры $0,06\text{--}0,08$ текс σ^+ до 5,88 ГПа (*Torayca T800*, $\sigma^+ = 5,55$ ГПа). *E^+* Кулон на уровне *E^+* волокон типа *GY-70*, *HMS-60X*, *M60Y*.

Таблица 4.16. Свойства углеродных нитей и жгутов (Россия)

Показатели свойств	Марка нити						
	ВМН-4	ВМН-РК-3	Ровилон	ВЭН-280-1 ¹⁾	ВЭН-280-1 ²⁾		
Линейная плотность, текс	350(±15)	370(±13)	210(±20)	420(±15)	840(±16)	260(±10)	255(±5)
ρ нити, г/см ³	1,64	1,6	—	—	—	1,9	2,1
Разрывная нагрузка жгута, Р ⁺ , Н	45,1	68,6	29,4	68,6	147	40,2	20,8
<i>E^+</i> (жгута в однонаправленном волокните), ГПа	225	—	117	117	117	—	—
Динамический модуль упругости жгута, ГПа	225	186	186	186	186	300	600
σ^+ (жгута в однонаправленном волокните), МПа	1080	1080	1080	1080	1080	—	—

¹⁾ $\sigma^+ 2,0$ ГПа.

²⁾ $\sigma^+ 1,2$ ГПа.

Из ПАН НИТРОН (Челябинский электродный завод) ВМН-3,4,5 РК, ВПР-19с получают с предельным значением $\sigma^+ 4$ ГПа. Свойства ВМН-4, Ровилон, УКН-5000, Кулон аналогичны свойствам *НТ* и *НМ*. На линиях с прецизионным оборудованием (ЛП-8С, ЛУВ-25) производство углеродных нитей с $\sigma^+ \geq 5,8$ ГПа, $E^+ \geq 560$ ГПа типа *УНТ*, тонких жгутиков 3 К, 6 К, 12 К; жгутов с высокой линейной плотностью 40–160 К (40 000–160 000 филаментов) с $\sigma^+ 2\text{--}3$ ГПа, *E^+* 210–260 ГПа.

Таблица 4.17. Свойства углеродных жгутов (Россия)

Технические параметры	Углеродные жгуты, марки			
	ВМН-4 ¹	Ровилон	ВПр-19(с)	ВНВ(с)
Исходное сырье	ПАН 33,3 текс	Нитрон 6500–1700 текс	Нитрон 850–1700 текс	Вискоза (ГЦ)
Число нитей, шт	24	16	30	6 по 2
Число круток на 1 м	100	7–8	15	До 90
Число волокон (филаментов), шт	300	5000–10000	5000–10000	1000–1200
Длина, тах, м	500	100	2–3	100
Диаметр, тах, мкм	5–6	7	7	5–6
Разрывная нагрузка, кгс	6–9	7	–	2,5
Температура пиролиза, тах, °С	2400	2400	2800	1300
Плотность, г/см ³	1,96–1,71	1,6	1,92	1,97
σ^+ , ГПа	2,4	1,7	1,25	0,6
E^+ , ГПа	100	100	–	120
ϵ^+ , %	0,8	0,8	0,5	–
Замасливатель ²	ПВС	ПВС	–	ПТФЭ

¹Из 24 нитей: 16 — основа, остальные — оплеточные. Каждая нить состоит из 300 филаментов диаметром 6 мкм. Нить имеет 100 круток на метр. Нити объединены в жгут — 15 круток на метр.

²ПВС — поливиниловый спирт, ПТФЭ — политетрафторэтилен.

Таблица 4.18. Свойства углеродных нитей (Россия)

Показатели свойств	Марка наполнителя ² (НПО «Химволокно»)				
	УКН- П/2500	УКН- П/5000	УКН-5000	УКН- 10000	Кулон-5000А Кулон-5000Б
Линейная плотность, м/г	205 (± 7 –10)	410 (± 8 –10)	410 (± 10)	900 (± 8)	480 (± 12)
Относительная разрывная нагрузка нити при разрыве петель, Н/текс	4,9–5,9	6–7	7	8	4,9
Содержание шлихтового состава, %масс. ¹	3,5 \pm 1,5	3,5 \pm 1,5	2–6	2–6	–
ρ , г/см ³ (нить)	1,73 \pm 0,03		1,73 \pm 0,05		1,9–1,93
σ^+ (в микропластике), ГПа	1,8–2,6	1,8–2,6	2,5		2,3
E^+ , ГПа (нить)	230 \pm 30		230 \pm 30		330–400
σ^+ (однонаправленного эпоксидного волокнита), ГПа	1,0–1,5	1,0–1,5	–		–
σ^- (однонаправленного волокнита), ГПа	1,0–1,2	1,0–1,2	–		–

Примечание. Для производства сверхпрочных углеродных нитей типа T40, VM 600, T800, T1000 с $\sigma^+ > 5$ ГПа и сверхвысокомодульных нитей типа GY-70, HMS-60X, M60Y используют ПАН упорядоченной структуры 0,06–0,08 текс (диаметр филамента ≈ 4 мкм)

¹5–10 с в ванне при 78–80 °С с 0,1 %-ным раствором ПВС в воде (жизнеспособность 240 ч); сушка 15–30 мин при 110–130 °С

²Аналоги *Thornel 300*, *Torayca 300* (отличие в K_σ и K_E).

Из нитей УКН-П-2500 изготавливают равнопрочные ткани УТ-150, 300, 900 (БПО «Химволокно»). В УТ-900-2,5 основа и уток из УКН-П-250 200 текс, кромка — Урал-Н 205 текс.

Из УКН-5000 изготавливают и применяют текстильные структуры толщиной до 9 мм: ЦОО — цельнотканая объемно-армированная оболочка (круглоткацкие станки), ЦТМЗ — цельнотканая многослойная заготовка (плоскоткацкие станки), ТВП — каркас тканевый, выкладочный, прошивной, ЗТП — 3-мерная тканая прошивная заготовка; КИМФ — структура 3D (возможна ручная сборка).

Углеродные комплексные нити типа УКМ-П.5000 (из ПАН-жгутов 850 текс) используют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения со сложной схемой армирования, намоткой.

Таблица 4.19. Углеродные комплексные нити АО «Балаковские волокна»

Тип волокна	Кол-во филам.	Текс, мг/м	Диаметр филам., мкм	Концентр. аппрета, %	Масса на паковке, кг	Кол-во узлов на 1000 м
УКН-П-2, 5К	2500	205	8,0	1,5	1,0	3
УКН-П-5К	5000	410	8,0	1,5	1,0	3
УКН-М-3К	3000	180	7,0	1,5	1,0	3
УКН-М-6К	6000	360	7,0	1,5	1,0	3

Тип волокна	σ^* МПа	E^* ГПа	ρ , г/см ³
УКН-П/2, 5К-1	2800	230	1,73
УКН-П/2, 5К-2	3500	230	1,73
УКН-П/5К-1	2800	230	1,73
УКН-П/5К-2	3300	230	1,73
УКН-М/3К-1	3300	230	1,78
УКН-М/3К-2	3500	230	1,78
УКН-М/6К-1	3300	230	1,78
УКН-М/6К-2	3500	230	1,78

Примечания: УКН — углеродная комплексная нить (круглое сечение, без крутки); П — поверхностная обработка «ЭХО»; 2К — 2500 филаментов (ф), 5К — 5000 ф, 3К — 3000 ф, 6К — 6000 ф; М — модификация

Таблица 4.20. Углеродные ткани и однонаправленные ленты АО «Балаковские волокна»

Типы волокна	Кол-во нитей на 10 см		Тип переплетения	Тип ткани	Пов. плотн., г/м ³	Волокна		Ширина, м	Толщина монослоя, мм
	основа	уток				основы	утка		
УТ-900-2,5/2,5-2	60	30	Саржа 4/4	р/пр	240	УКН-П/2500	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,22
УТ-900-2,5/5-2	60	30	Саржа 4/4	р/пр	480	УКН-П/5000	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,32
УТ-900-2,5/2,5-2	70	35	Саржа 4/4	р/пр	314	УКН-П/2500	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,28
УТ-900-5/2,5-2	70	70	Саржа 2/2	р/пр	610	УКН-П/5000	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,32
УТ-900-6/3-2	70	70	Саржа 2/2	р/пр	475	УКН-П/6000	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,32
УТ-900-5/2,5-2	35	35	Саржа 2/2	р/пр	312	УКН-П/5000	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,25
УТ-900-2·2,5/2,5-2	35	35	Саржа 2/2	р/пр	285	УКН-П/2500-2	УКН-П/2500-2	0,9 (1,2)	0,25
УТ-900-5/5	70	50	Полотно	р/пр	492	УКН-П/5000	УКН-П/5000-2	0,9 (1,2)	0,32
УОЛ-300-1	62	10	Полотно	о/нап	266	УКН-П/5000	стекло/арамид	0,3	0,23
УОЛ-300-1	100	10	Полотно	о/нап	200	УКН-П/2500	стекло/арамид	0,3	0,18

Примечание: р/пр — равнопрочный; о/нап — однонаправленный.

Таблица 4.21. Свойства углеродных лент (Россия)

Тип ленты	Ширина ленты, мм	Линейная плотность, м/г ⁽¹⁾	Плотность нити в ленте, г/см ³	Кол-во нитей на 10 см, не менее
ЛУ	255±25	35±3	1,69	460
ЛУ-П ²	255±25	35±3	1,69	460
ЛУ-П-0,1-А	255±20	30±5	1,69	460±25
ЛУ-П-0,1-Б	255±20	30±5	1,69	460±25
ЛУ-П-0,2-А	255±20	30±5	1,69	485±30
ЛУ-П-0,2-Б	255±20	35±5	1,69	485±30
ЭЛУР-П-А	245±30	30±5	1,71	420±25
ЭЛУР-П-Б	245±30	30±5	1,71	420±25
ЭЛУР-0,08-П-А	220±20	15±5	1,71	570±25

¹Позволяет получить листы толщиной 0,07–0,15 мм.

²Поверхностная обработка (ЭХО).

Таблица 4.22. Углеродные ленты АО «Балаковские волокна»

Параметры	ЛУ-П-0,1	ЛУ-П-0,1	ЭЛУР-П-0,08	ЭЛУР-П-1,0	ЛЖУ-П-0,23	ЛЖУ-П-0,32
Ширина	255		220	245	300	
Линейная плотность, г/м	30	35	15	30	55	100
Толщина монослоя, мм	0,11	0,14	0,08	0,12	0,23	0,32
Вес паковки, кг	15		10	15	10	15

Углеродные ленты ЛУ-П-0,1, ЛУ-П-0,2, ЭЛУР-П-0,1, ЭЛУР-П-0,08 получают карбонизацией лент из ПАН-нитей (водный способ формования, основа – комплексная нить 33,3 текс, уток – комплексная нить 14,2 текс, разреженный).

Ленты мало пригодны для формирования изделий типа «баллон» со сложной схемой армирования, но эффективны для формирования изделий методом выкладки и раскроя (в том числе с использованием выкладочных центров), намоткой с различными схемами продольно-поперечного армирования.

Таблица 4.23. Свойства тканых углеродных и углеродорганических (УОЛ) лент и тканей (Россия)

Показатели свойств	Ленты и ткани						УТ-900-2,5 ⁴		
	УОЛ-300-1 ¹	УОЛ-300-2	УОЛ-300-1К ²	УОЛ-300-2К	ЛЖУ-0,25П ³	ЛЖУ-0,32П			
							Марка А	Марка Б	Марка В
Линейная плотность, г/м	80±5	62±5	73±3	58±3	68±10	100±3	240±30	240±30	240±30
Плотность на 10 см:									
по основе	62±1	100 ±1	60±1	100±1	107±2	85±1	60±2	60±2	60±2
по утку	10±1	10±1	10±1	10±1	—	—	60±2	60±2	60±2

¹300 – ширина ленты в мм, нити основы: 1-УКН-П-5000; 2-УКН-П-2500, в утке ленты имеют разреженные стеклянные или полимерные нити 14–30 текс.

²УОЛ-К – тканые комбинированные ленты с соотношением в основе углеродных и полимерных нитей 6:1, на основе УКН-П-5000 и УКН-П-2500 углеродорганические ленты УОЛ-55, 150, 300-1, 300-2, 300К (БПО «Химволокно»).

УОЛ-300-1: основа УКН-П-5000 410 текс; уток СВМ-К 14,3 текс, лента толщиной 0,235±0,15 мм;

УОЛ-300-1К: основа УКН-П-5000 410 текс и Амос 167 текс; уток СВМ-К 14,3;

УОЛ-150,300: основа УКН-П-5000 390 текс; уток СВМ-К 29,4 текс, (УКН, аппрета до 1,5±0,5 %масс).

³Тканые ленты ЛЖУ ткуются из нитей УКН-П-5000 или УКН-П-2500, имеют углеродную уточную нить; ЛЖУ-35, ширина 35±5 мм.

⁴Углеродная ткань из нитей основы и утка (равная плотность) УКН-П-2500, 200 текс (саржа, толщина 0,22±0,22 мм); кромка – нить УРАЛ Н, 205 текс; $\sigma^+ = 0,55\text{--}0,60$ ГПа; «Аппрет» 0,1 %-ный раствор ПВС (при 70–80 °С 5–10 с в ванне, сушка 110–130 °С 15–30 мин).

Для лент шириной до 300 мм используют рапирный станок ТЛБК-300, шириной 800–1100 мм — станок ТР-120-У.

Таблица 4.26. Углеродные волокна Celion фирмы Celanese Corp. (США) из ПАН

Свойства	12K	G 40 ³	G 50	ST	GY-70, GY-70E ⁴	1000 ¹	3000 ¹	6000 ¹	12 000 ¹
Диаметр филамен- та, мкм	7	5	—	7	8	7	7	7	7
ρ, г/см ³	1,77	1,77	1,77	1,77	1,96	1,76	1,76	1,76	
σ ⁺ , МПа	4200	560	2480– 2530	4340	1760–1900	2480– 3260	2760–3700	2760–3700	370
E ⁺ , ГПа	238	280	360	235	517–541 ²	234–240	234–240	234–240	234–240
ε ⁺ , %	1,7	2,0	0,7	1,8	0,38	1,2	1,2	1,2	1,2
Другие	—	—	Вы- сокая тепло- и электро- провод- ность	$T_{\text{граф}} \geq 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$	384 фила- мента одно- направлен- ные ленты; пряжа, 20 круток/м	1000 фила- ментов, пряжа, жгут, для легких тканей	3000 фила- ментов, для препрегов, $\delta \leq 0,13\text{ мм}$	6000 филаментов, для тяжелых тканей, препрегов $\delta \geq 1\text{ мм};$ для намотки	

¹Жгуты, нити для тканей, для намотки; рубленные волокна.
²560 ГПа фирмы *BASF Structural Materials*.
³Используют для ПИ *PMR-15, 5292 Celion G-30-500-3K*.
⁴Использованы в конструкции манипулятора (эпоксидный углепластик) ВКС «*Space Shuttle*».

Таблица 4.27. Углеродные волокна «Panex» фирмы Stakpole Carbon Fiber (США) из ПАН

Свойства	30 (диаметр филамента 8 мкм)	1/4CF-30	3OR ¹	30Y/800d ²	30Y/300d ²
ρ, г/см ³	1,74±1,75	1,73	1,75	1,75	1,75
σ ⁺ , ГПа	2,64±2,81	2,24±2,46	1,55±1,58	1,55±1,85	1,58
E ⁺ , ГПа	211±222	207±211	262±267	262±267	262±267
ε ⁺ , %	1,3	1,2	—	—	—
Другое	160 000 и 320 000 нитей, для пул- трузии; высокая тепло- электро- проводность	Рубленое волокно 6 мм, обработка 102 и 3462 для наполне- ния полифенилен- сульфида	Ровинг или крученая пряжа (50 круток/м)	Пряжа (150 круток/м) или ровинг	Пряжа (180 круток/м) или ровинг

¹Жгуты (ровница) для изготовления тканей, пултрузии, намотки, производства УУКМ.
²Ткани: В8 (8-ремизный сатин), В6 (полотно), РВ-3 (легкая ткань сбалансированной текстуры с гладким переплетом из крученой пряжи в 2 слоя), *KFB* (трикотаж «джерси»). Используется для изготовления углетекстолитов соответственно: *SWB*- 8 (абляционный, УУКМ — тормоза, вкладыши в газоходы), *PWB*-3 (толщина слоя 0,1 мм, ТЗ, УУКМ); $\sigma_{\text{вн}} = 2,46\pm 36,2\text{ ГПа}$, $E_{\text{вн}} = 42\pm 56\text{ ГПа}$, $\tau_{\text{сд}} = 280\pm 350\text{ МПа}$, $\rho = 1,5\text{--}1,56\text{ г/см}^3$ (55 %об. наполнителя).

Таблица 4.24. Углеродные волокна *Thornel* фирмы *Union Carbide* (UCC, США) из ПАН

Свойства	<i>T</i> 250 3к	<i>T</i> 250 6к	<i>T</i> 250 12к	<i>T</i> 300 ¹ 1к	<i>T</i> 300 3к	<i>T</i> 300 6к/12к	<i>T</i> 500 3к	<i>T</i> 600 6к/ <i>T</i> 700 6к	<i>T</i> 800	<i>T</i> 40	<i>T</i> 50 3к	<i>T</i> 50 6к	<i>T</i> 70х
ρ , г/см ³	1,76	1,76	1,75	1,78	1,78	1,76/1,76	1,79	1,79/1,79	1,8	1,8	1,81	1,81	1,9
Содержание углерода, % ат.	97	99	99	99	99	99	92	92/92	–	–	99	99	–
σ^+ , МПа	2720	2720	2720	3450– 3600	3200	3200/3400	3650	3650/3650	5300– 5460	4200– 5740	2420	2420	–
<i>E</i> ⁺ , ГПа	241	241	241	228–234	228–230	230–239/ 228–239	241	241/230– 248–253	267– 273	280– 294	389	389	490
ϵ^+ , %	1,2	1,2	1,2	1,5	1,4	1,4/1,4	1,5	1,7/1,8 (2,0)	2	2	0,7	0,7	–
Диаметр филамента, мкм	–	–	–	–	–	–	7	7/6	6	6	6,5	6,5	–
λ_{\parallel} , Вт/м·К	8,5	8,5	8,5	8,6	8,5	8,5	8,5	7/7	–	–	70	70	–
ρ_V , мк Ом·м	18	18	18	18	18	18	18	18	–	–	9,5	9,5	–

¹*Thornel T300 WYP90-1/0, WYP30-1/0*; пряжа, 1000 филаментов в одно сложение, 160 круток/см;

Отечественные аналоги УКН-П-5000, отличия в K_{σ} и K_E (в одной паковке $\sigma^+ \geq 3000$ и 1500 МПа) (для *T300* – 2700–3200 МПа).

Таблица 4.25. Углеродные волокна *Torayca* фирмы *Toray Industries Inc.*³ (Япония) из ПАН

Свойства	M 30	M 40, диаметр филамента 7,9 мкм		M 50, M 50J	M 55I	M 60I	T 300, диаметр филамента 8,4 мкм				T 400/ 3000	T 700	T 800	T 1000
		3000	6000				1000	3000	6000	I				
ρ , г/см ³	1,72	1,81	1,81	1,9	—	—	1,76	1,74	1,74	—	1,74–1,8	1,8	1,8	—
E^+ , ГПа ²	300	400	400	500	550	603–604,6 ⁴	240	230	230	236	225–240	260	300	294–300
σ^+ , ГПа	3,92	2,5–3,0	2,3–2,4	2,35–2,5	3,7	3,87–3,92	3,2 ¹	3,1 ¹	3,1 ¹	4,52	3,3–4,5	5,1	5,59–5,7	7,0–7,2 ⁴
ϵ^+ , %	1,3	0,6–0,75	0,6	—	0,7	—	1,5	1,5	1,5	—	1,8	2	1,9	2,4
ρ_V , мк Ом·м	—	8	8	—	—	—	16	16	16	—	—	—	—	—

Примечания.

Волокна содержат 0,2% эпоксидного замасливателя.

¹До 3,53.

²УВ с E^+ = 400–500 ГПа ограниченно применимы из-за низкой σ^+ ; УВ M 40I, M 46I, M 50I, имеют σ^+ на 30–40% выше; прочность при сжатии повышаются у УВ круглого сечения с увеличенным диаметром и сечением, подобным мальтийскому кресту.

³Фирма *Toray* производит высокопрочные наполнители НТ — T700S, 700G, T300J, 400H, 600S, 300; высокомодульные НМ — M35J, 40J, 46J, 50J, 55J, 60J, 40; высокопрочные со средними значениями (285–300 ГПа) модуля упругости IM (*intermediate*) — T1000G (σ^+ 6,4 ГПа), T800G (σ^+ 6 ГПа), T800H, M30S (σ^+ 5,4 ГПа).

Наполнители T700G, 600S, 800S производятся на предприятиях Японии, США (компания TCA, производство препрегов, CFA — производство наполнителей), Франции; наполнители T300, V40J, 46J, 40, T800H, M30S — на предприятиях Франции (компания Soficar, 70% *Toray*, 30% *Arkema*, производство волокон и углепластиков) и Японии [135–137].

⁴Высшие достижения для промышленных волокон.

Фирма-поставщик УВ для конструкций из углепластиков самолетов *Boeing* B787 и *Airbus* A380.

Фирма производит углеродные ткани (полотно, 2/2 саржа, 4 и 8-ремизный сатин) 6141, 6142, 6151, 6341, 6342, 6344, 6343, 6644 из волокон T300B. 1000, 3000, 6000 (толщина 0,14–0,46 мкм); стеклоглеткани (полотно, 4-ремизный сатин) 5304B, 6303B, 1601, 5101, 1303, 5301, 5642, 6103, 6105 (основа — T300B. 1000, 3000, стеклянные нити EC 75, 125, 225, 250, 575 текс; уток EC, ECE 225 текс, T 300-6000) толщиной 0,13–0,40 мкм.

Таблица 4.28. Углеродные волокна *Magnamite* фирмы *Hercules* (США) из ПАН

Свойства	Высокопрочные, окисленная поверхность, шлихта–водный раствор ПВА					Высоко-модульные
	AS1 ¹	AS2/AS3	AS4 ³	AS6	IM6/IM7X	HMU ²
ρ , г/см ³	1,8	1,8/1,8	1,83	1,83	1,73/1,77–1,85	1,84
Содержание углерода, %масс.	92	94	94	94	94	95,7
Диаметр филамента, мкм	–	–/8	7	5,5	5,4/5,3	–
σ^+ , ГПа	3,1	2,76	3,594,1	4,14–4,47	4,38–4,44/5,6	2,75
E^+ , ГПа	228	229	235–245	243–252	278–280/308	379
ε , %, предельное/min	1,32/–	–/1,2	1,53/(1,6–17)	1,8/1,65	1,8/1,6	0,7/–
Удельное объемное сопротивление (для нитей 12к), ρ_v , Ом/см	–	–	0,32	0,62	0,52	–
Удельное объемное сопротивление, ρ_v , Ом·см	–	–	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$182 \cdot 10^{-6}$	$1404 \cdot 10^{-6}$	–

¹Из ПАН по 12000 (12к, типа AS1, AS2, AS6, IM6), по 3000 (3к), 6000 (6к), 12 000 (12к) типа AS4 филаментов; σ^+ средн 3600–4200 МПа, E^+ средн 230–250 ГПа.

²По 1000 (1к), 3000 (3к), 6000 (6к), 12 000 (12к) филаментов; торговая марка углеродных волокон фирм *Hercules* и *Sumika Hercules*.

³Ровная, гладкая, без борозд и дефектов поверхность (высокое качество фильер при получении ПАН-волокон).

Таблица 4.29. Углеродные волокна *Besfeit* фирмы *Toho Rayon* (Япония) из сополимера ПАН¹

Свойства	HTA	ST-1	ST-2	ST-3	HM-35	HM-40	HM-45	IM-400	3M-500	T-FT
Диаметр филамента, мкм	7	–	7	7	6,7	6,6	6,4	6,1	5,0	–
ρ , г/см ³	1,77	–	1,77	1,77	1,78	1,83	1,9	1,77	1,77	–
σ^+ , ГПа	3,7	3,6	4,08–4,2	4,32–4,4	2,7	2,6	1,8–2,2	4,2	4,8	4,4
E^+ , ГПа	240	240	240	240	350	400	450	300	300	240
ε^+ , %	1,52	1,5	1,5–1,7	1,8–1,7	0,77	0,65	0,35–0,48	1,4	1,6	1,8
C_p , кал/г·°C	0,17	–	0,17	0,17	0,17	–	–	–	–	–
$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°C	–0,1	–	–0,1	–0,1	0,5	–	–	–	–	–
λ , ккал/м·ч·°C	15	–	15	15	1000	–	–	–	–	–
$\rho_v \cdot 10^{-3}$ Ом·м	1,5	–	15	15	1	$9 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	1,4	1,4	–

¹Нити из сополимера *Beslonca* круглого сечения 1000, 3000, 6000, 12 000, 24 000 филаментов. Ткани *Besfait* (полотно, 4- и 8-ремизный сатин, ширина 700–1040 мм, толщина 0,154–0,39 мм; масса 95–380 г/м²) 1103, 1104, 3101, 3104, 3112, 6100, 6110, 1308, из нитей с 1000, 3000, 6000 филаментов.

Таблица 4.30. Углеродные волокна из ПАН различных фирм

Страна	Марка волокна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	Примечания, диаметр филамента
Великобритания	<i>Modmor-1</i>	2,0	1,75-2,5	400-450	0,5	7,8мкм
	<i>Modmor-2</i>	1,8	2,8	270	0,84-1,0	8,1 мкм
	<i>AE-1</i>	1,99	1,74	407	0,4	7,8мкм
	<i>AE-2</i>	1,74	2,92	240	1,2	8,1 мкм
	<i>Courtaulds</i>					
	<i>Grafil HMS</i>	1,86	2,14	350		0,74–2% эпоксидного замасливателя
	<i>XAS</i>	1,79	2,96	240	—	—
	<i>XAS(HP)</i>	1,79	3,26	240	-	—
	<i>XA(H)</i>	1,79	3,69	240	—	—
	<i>AS Highsol Grafil, Courtaulds, R.K.Textiles</i>	1,82	2,39	203	—	—
Франция	<i>Sofical</i>					
	<i>Regylor ACT</i>	1,95	2,24	390	1,5	11–12,5 мкм
	<i>AXT</i>	1,75	2,55	240	1,5	—
	<i>AG</i>	2,0	1,9	420	1,45	—
Германия	<i>Serofil</i>					
	<i>Sigrafil UHM</i>	2,0	2,04	410	—	8 мкм
	<i>HM</i>	2,0	2,04	350	—	—
	<i>HF</i>	1,8	3,06	240	—	—
	<i>NF Sigr Enka, Sigr Elektro-grafit</i>	1,8	2,45	224	—	—
Япония	<i>Pyrofil M-1</i>	1,85	2,6-3,4	360	—	—
	<i>T-1</i>	1,8	3,1-3,4	250	—	—
	<i>Mitsubishi Rayon</i>					
	<i>HI-CARBOLON IM</i>	—	5,625	302	—	—
	<i>EM Asahi Kasei Carbon Fiber Co</i>	—	4,218	239	—	—
США	<i>Thornel 300</i>	1,75	2,650	227		Пряжа, 1000 фи- ламентов в одно сложение, 160 круток/см
	<i>WYP 90-1/0</i>				—	
	<i>Thornel 300</i>					
	<i>WYP 30-1/0</i>					
	<i>Union Carbide</i>	1,76	2,480	234	—	

Таблица 4.31. Углеродные волокна из ПАН различных фирм

Марка волокна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	Примечания
<i>Fortafil</i> 3(0)	1,73–1,71	2,48–2,76	186–227	1,2	Различные типы: с филаментами двудольными, резанные и непрерывные нити с 40 000–160 000 фил., некрученные без отработки, 3(с); филаменты круглые некрученные с поверхностной обработкой 5(0); филаменты двудольные 400 000 филаментов
3(с)	1,73–1,78	3,1	207–227	1,4	
5(о)	1,73–4,8	2,76–3,1	300–340	0,9	
5T	–	2,76	270	1,0	
C6-3	1,8	1,76	176	–	
<i>C6-5 Great Lakes Carbon</i> (США)		1,76	330	1,0	
<i>Hi-Text</i> 1500	1,8	3,17	248	–	1500 филаментов
3000	1,8	3,03	241	–	3000 филаментов
6000	1,8	2,89	234	–	6000 филаментов
10000	–	–	–	–	10 000 филаментов
12000	1,8	2,72	234	–	12 000 филаментов
33	1,8	3,50	238	1,5	Диаметр филаментов 7 мкм
42 HS	1,8	4,90	297	1,65	Диаметр филаментов 5,9 мкм
46 HS	1,8	4,60	322	1,7	Диаметр филаментов 5 мкм
<i>Xitko</i> (США)					
<i>Hafil</i> T300 B-3к	1,74	2,75	230	–	
T300 B-6к	1,74	2,75	230	–	
<i>Microfil</i> TM-40 1,70		4,48	276	1,65	S3к 0,044 мм ² 4,3 мкм; 6к 0,080 мм ² круглое сечение.
TM-55	1,78	3,62	379	1,0	S3к 0,040 мм ² , 6к – 0,080 мм, без крутки
<i>Hysol-XA-S</i> 7,1 мкм	1,77	3,16	289	1,31	Различные типы: стандартный, высокие характеристики, высокодеформированные, промежуточные. Используются в пучках после окисления. Замасливатель — эпоксидная смола 834 (водный раствор или эмульсия)
XA-S 7,1 мкм	1,77	3,52	239	1,45	
XA-S 7,1 мкм	1,79	3,94	239	1,65	
IM-S 7,1 мкм	1,76	3,16	295	1,07	
HMS/6K 6,85 мкм	1,85	2,81	380	0,74	
HMS/10K 7,9 мкм	1,85	2,53	350	0,73	
<i>Grafil AS/6H6 Hisol Grail</i>	1,78	3,36	190	1,3	Используют и рубленные ASIF-CH
<i>Akyfim</i> ASIF 1	1,78	2,5	230	1,3	
HT	1,78	2,9	230	1,4	
XHT	1,78	3,3	230	1,55	
HM	1,86	2,2	335	0,75	

Таблица 4.32. Зарубежные промышленные углеродные нити, жгуты, пряжа

Тип	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	ρ , кг/м ³	$\rho_r, 10^{-4}$ ОМ/м	$\lambda_{ }$, Вт/ (м·°С)	$\alpha_{ }$, К ⁻¹	Примечания
<i>Fortafil 3(0)</i>	2480	186	1730	5,7	20	-0,11	Волокно: резаное; непрерывное с числом филаментов 40 000 или 160 000, некрученное; без поверхностной обработки
<i>Fortafil 3</i>	2480	207	1710	5,7	20	-0,11	Волокно: с поверхностной обработкой, непрерывное, 40 000 или 160 000 филаментов, некрученное; резаное
<i>Fortafil 5</i>	2760	331	1800	1050	144	-0,5	400 000 филаментов; волокно резаное
<i>Hi-Tex t12000</i>	2720	234	1800	—	—	—	12 000 филаментов
<i>Hi-Text 6000</i>	2890	234	1800	—	—	—	6000 филаментов
<i>Hi-Text 3000</i>	3030	241	1800	—	—	—	3000 филаментов
<i>Hi-Text 1500</i>	3170	248	1800	—	—	—	1500 филаментов
<i>Panex 30</i>	2760	220	1740	—	—	—	160 000 филаментов
<i>Panex 1/4-CF-30</i>	2240	207	1730	—	—	—	Резаное волокно
<i>Panex 30R</i>	1550	262	1750	—	—	—	Крученая пряжа или ровинг (50 круток/м)
<i>Panex 30V800d</i>	1550	262	1750	—	—	—	Крученая пряжа или ровинг (150 круток/м)
<i>Panex 30V300d</i>	1550	262	1750	—	—	—	Крученая пряжа или ровинг (180 круток/м)
<i>Celion GY-70</i>	1860	517	1960	15,38	—	—	384 филаментов, пряжа (20 круток/м)
<i>Celion 6000</i>	2760	234	1760	6,67	—	—	600 филаментов, пряжа или жгут
<i>Celion 3000</i>	2760	234	1760	6,67	—	—	3000 филаментов, пряжа или жгут
<i>Celion 1000</i>	2480	234	1760	6,67	—	—	1000 филаментов, пряжа или жгут
<i>AS</i>	3100	220	1770	—	—	—	10 000 филаментов, жгут
<i>NTS</i>	2760	248	1800	—	—	—	10 000 филаментов, жгут
<i>NMS</i>	2340	344	1860	—	—	—	10 000 филаментов, жгут
<i>NMS</i>	1030–1024	34–55	1450	—	—	—	Пряжа, 720 филаментов, число сложений 0–20, 80 круток/м
	690–1240	21–34	1500	—	—	—	Крученая пряжа (43–67 круток/м), 5–20 сложений, с общим числом круток 100 м ⁻¹
<i>Thornel 50¹⁾</i>	2200	393	1670	—	—	—	Пряжа 720 филаментов в два сложения
<i>Thornel 300 WYP 90-1/0</i>	2650	227	1750	—	20,5	—	Пряжа 1000 филаментов в одно сложение, 160 круток/см
<i>Thornel 300 WYP 30-1/0</i>	2480	234	1760	—	20,51	—	Пряжа 1000 филаментов в одно сложение, 160 круток/м
<i>Thornel 75¹</i>	2650	524	1820	—	—	—	Пряжа 720 филаментов в два сложения
<i>P 55 BS²</i>	2070	379	—	—	—	—	2000 филаментов
<i>P75²</i>	2070	517	—	—	—	—	Пряжа диаметром 0,4 мм
<i>P100²</i>	2070	689	—	—	—	—	Слабая крутка

¹ Из гидратцеллюлозы.² Из пека.

Таблица 4.33. Характеристики углеродных тканей фирмы «Тобауса» (Япония)

Марка ткани	Переплетение	Вес погонного метра, г	Толщина, мм	Линейная плотность нити, текс	σ^+ нити, гс/текс	Разрывная нагрузка полоски ткани шириной 20 мм, кгс
6151В	Полотно	92	0,14	66,5	75,2	51
6142	Полотно	119	0,15	65,5	102	99,2
6342	4-ремизный сатин	297	0,35	199	71,9	276
6243	Полотно	198	0,27	199	45,8	80
6344	2/2 саржа	238	0,28	196	56,1	80
6641В	8-ремизный сатин	475	0,45	399	70,0	211
6644В	Полотно	317	0,38	393	63,6	130

Таблица 4.34. Углеродные ткани T300 фирмы Toray (Япония)

Структура ткани			Типы тканей							
			T300-1000		T300В		T300-3000		T300В-6000	
			8-ремизная ткань гладкого плетения	Ткань гладкого плетения	Ткань гладкого плетения	8-ремизная ткань гладкого плетения	4-ремизная ткань гладкого плетения	Ткань гладкого плетения	Ткань сложного плетения 2/2	8-ремизная ткань гладкого плетения
Плотность укладки нитей	По основе	Число нитей на 25 мм ширины	40	22,5	17,5	25	30	12,5	15	15
	По утку	Число нитей на 25 мм ширины	40	22,5	17,5	25	7,5	12,5	15	15
Размеры ткани	Ширина	см	100	100	100	100	100	100	100	100
	Длина	м	50	50	50	50	50	50	50	50
	Толщина	мм	0,25	0,15	0,14	0,47	0,35	0,27	0,28	0,45
Масса ткани		г/м ²	210	120	90	400	300	200	240	480

4.4. Углеродные волокна из пеков

Процесс получения УВ сводится к твердофазному превращению линейной полимерной структуры исходного волокна в графитоподобную структуру. На промежуточных стадиях такого превращения формируются полициклические, ароматические или гетероароматические молекулы, затем происходит их дальнейшая конденсация в плоскости, близкие по строению к базисным плоскостям графита, то есть проходит цепочка превращений: полимерное волокно → волокно с полициклической структурой → углеродное волокно. Но возможен и процесс по схеме: полициклическое соединение → волокно с полициклической структурой → углеродное волокно [2, 23], в котором в качестве полициклических соединений используют пеки.

В ряду производных нефти и продуктов сухой перегонки каменного угля: газообразные углеводороды → жидкие углеводороды → смола, деготь → гудрон, асфальт, пеки → кокс → графит (стеклоуглерод) пеки занимают промежуточное положение. Они являются единственными волокнообразующими твердыми веществами, способными (при нагреве в определенных условиях) как плавиться, так и переходить в неплавкое состояние. Эти свойства пеков позволяют реализовать наиболее эффективный метод формирования волокна из расплава, не связанный, как в случае получения волокон из ПАН или ГЦ, с необходимостью применения и регенерации растворителей, осадительной и отделочных ванн. Волокна можно получать как из изотропных, так и из жидкокристаллических пековых структур (мезофазный пек).

Возможность получения высококачественных углеродных волокон из пека появилась в результате исследований промежуточных стадий процесса превращения пека в графитизирующийся кокс. При термообработке гомогенного расплава изотропного пека он может стать гетерогенным без потери текучести. При этом в расплаве возникают сферические частицы, которые обладают оптической анизотропией, не исчезающей после отверждения пека. Несмотря на сохранение текучести, микросферы обладают, по данным электронной дифракции, специфической текстурой. Сочетание текучести и структурной упорядоченности позволило охарактеризовать возникающие структуры как жидкокристаллические и, по аналогии с классическими жидкими кристаллами, назвать их мезофазой.

Волокна, сформованные из содержащего мезофазу мезофазного пека, обладают фибриллярной структурой и высокой степенью анизотропии, что позволяет после их термообработки получить высокомодульные высокопрочные углеродные волокна.

Получение волокнообразующих пеков. Процесс получения волокнообразующих пеков включает три основные стадии:

- получение или выделение полупродукта, способного при последующей термополиконденсации образовывать пек;
- термополиконденсация полупродукта, сопровождающаяся увеличением содержания углерода и повышением молекулярной массы и приводящая к образованию пека с определенным соотношением алифатических, циклоалифатических и ароматических компонентов;
- очистка пека путем фильтрации, экстракции, отгонки летучих продуктов или другими методами для получения волокнообразующего пека с заданным комплексом свойств.

При получении мезофазных пеков вторая стадия реализуется, как правило, в два этапа. На первом этапе поликонденсации получают изотропный пек, а на втором, в ходе его термообработки в строго контролируемых условиях, формируют мезофазу. Для увеличения выхода углерода в технологическую схему процесса вводится стадия перевода пека в жидкокристаллическое (мезофазное) состояние, что достигается термообработкой при определенных условиях. Если выдерживать такие пеки в течение длительного времени при температуре 350–400 °С, то происходит реакция конденсации полициклических ароматических молекул, из которых состоят пеки, увеличивается их молекулярная масса. Последующее объединение молекул приводит к образованию сферолитов. При дальнейшем прогреве происходит увеличение молекулярной массы, рост сферолитов и формируется непрерывная жидкокристаллическая фаза. Жидкие кристаллы обычно нерастворимы в хинолине и пиридине, но можно получить и жидкие кристаллы, растворимые в хинолине. Содержание мезофазы в волокнообразующем пеке регулируется условиями поликонденсации и отделения от изотропной компоненты.

Для получения мезофазного пека с относительно однородной структурой термообработку исходного пека проводят, барботируя через расплав неокисляющий газ (азот или водяной пар) или интенсивно перемешивая плав пека.

По мере приближения доли мезофазы в объеме пека к 50% его структура начинает представлять собой две взаимопроникающие сетки из изотропной и анизотропной фаз, а при еще большем содержании мезофазы происходит характерная для коллоидных систем инверсия: дисперсионной средой становится мезофаза, а дисперсной фазой — изотропная составляющая пека. Эти изменения оказывают заметное влияние на реологическое поведение расплава пека. При достаточно большой доле мезофазы (~75%) расплав каменноугольного пека может проявлять аномальные реологические свойства — возрастание вязкости с увеличением напряжения сдвига. В случае нефтяного пека такая специфика течения расплава не наблюдалась.

В качестве примера получения волокнообразующего мезофазного пека можно привести способ, в соответствии с которым исходный пек, полученный из асфальта, смешивают с растворителем (среднедистиллятное или тяжелое масло), отфильтровывают нерастворившиеся частицы, затем удаляют растворитель и проводят термообработку при 400–500 °С при пониженном давлении или в среде инертного газа. Полученный продукт содержит 10–40% компонентов, нерастворимых в хинолине, и мезофазные глобулы размером 50–200 мкм. Для осаждения мезофазы пек выдерживают при температуре, обеспечивающей вязкость 0,01–1,0 Па·с.

Формование волокон из пеков. Относительно невысокая молекулярная масса, отсутствие межмолекулярных сшивок и термостабильность молекул пека обуславливают возможность его плавления без разложения и, соответственно, использования наиболее эффективного метода формования волокна из расплава. Расплавы мезофазных пеков, содержащих 55–65% жидких кристаллов, характеризуются пластическим течением.

Особенности строения мезофазного пека, прежде всего гетерофазность его расплава, позволяют уже на стадии формования создавать в волокне анизотропные структуры. Этот процесс происходит в результате деформирования капли дисперсной фазы в фибриллоподобное анизотропное образование. В этом случае образование фибриллоподобных структур происходит уже при входе смеси в канал отверстия фильеры и объясняется возникновением продольного градиента скорости вследствие резкого изменения поперечного сечения потока. Та-

кой процесс назван «предфильерной вытяжкой». Формование волокна ведется в этом случае из термодинамически стабильных, упорядоченных расплавов. Такое упорядочение является результатом особенностей размеров, формы, структуры и реакционной способности молекул (особенно асфальтовых), содержащихся в пеках. Часть молекул субстрата упорядочивается, будучи еще в жидком состоянии. Это относится и к процессу формования волокон из пеков при получении высокоупорядоченной структуры. Такое волокно при термообработке легко может быть трансформировано в углеродное.

Для облегчения деформирования капель при формовании волокна из расплава мезофазного пека предложен ряд конструкционных дополнений к узлу формования, позволяющих заметно увеличить сдвиговые напряжения непосредственно у канала отверстия фильеры. К ним относятся элементы, дополнительно понижающие живое сечение канала, а также подвижные и неподвижные перемешивающие устройства.

Большое влияние на улучшение характеристик углеродных волокон из мезофазного пека оказывает применение фильер с отверстиями, имеющими некруглую форму поперечного сечения, что также способствует росту сдвиговых напряжений при течении расплава по каналу.

Формование волокна через отверстия фильеры с лепестковой формой поперечного сечения позволяет заметно повысить прочность и модуль упругости углеродных волокон (рис. 4.55).

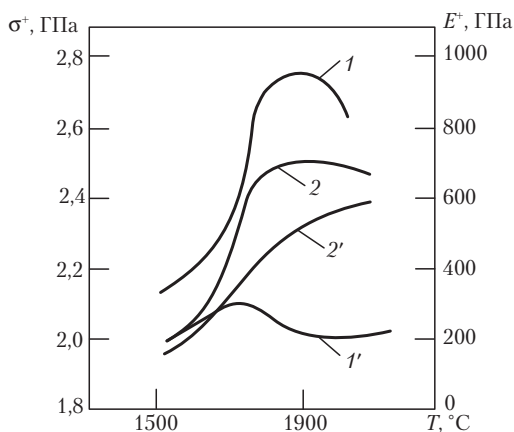


Рис. 4.55. Влияние температуры обработки на прочность (1, 1') и модуль упругости (2, 2') УВ, полученных из пековых волокон, сформованных через отверстия с трехлепестковым (1, 2') и круглым (1', 2') поперечным сечением [23]

Перечисленные способы, способствующие деформации глобул при течении расплава пека в ходе его формования, приводят к возникновению в волокне фибриллоподобных образований с характерными в ряде случаев формой и расположением торцов фибрилл в поперечном сечении волокна. Возникающая в этих условиях фибриллярная структура пековых,

а затем и углеродных волокон отличается рядом особенностей от фибриллярного строения волокон из полимеров с линейными макромолекулами. Наиболее важное отличие заключается в «двумерности» (плоскостном строении) фибрилл в волокнах из пека, причем их «двумерность» в значительной степени способствует формированию более совершенной графитовой структуры и, соответственно, повышению упругих характеристик углеродных волокон.

Такое строение фибрилл связано со взаимной ориентацией и «пачечной» укладкой плоских молекул пека под влиянием сдвиговых напряжений, возникающих при течении расплава вследствие поперечного градиента скорости, усиленного некруглым поперечным сечением канала отверстия фильеры и дополнительными элементами конструкции узла формования.

При формировании волокон из мезофазных пеков может быть использована та же технология, что и при получении обычных синтетических волокон.

Исходный материал, содержащий обычно 50–90% мезофазы, помещается в экструдер, нагретый предварительно до соответствующей температуры, а затем расплав формируется методом продавливания через фильеру в атмосферу инертного газа. Обычно скорость формирования составляет 127 м/мин и степень фильерной вытяжки выбирается $\approx 1000:1$. Конечный диаметр волокон составляет 10–15 мкм, но может быть изменен. Прядение осуществляют при температуре расплава 350–400 °С. Если волокна на основе мезофазных пеков нагревать сначала в воздушной среде при температуре 200–350 °С и затем в инертной атмосфере, то образуются углеродные волокна с высокоориентированной структурой.

Степень вытяжки играет важную роль не только для получения волокна нужной толщины, но и для увеличения степени молекулярной ориентации в волокне. При малых степенях вытяжки (сечение волокна равно площади сечения фильеры) степень молекулярной ориентации мала. При более высоких степенях вытяжки, а соответственно и ориентации, образуется структура оболочка–ядро. Структура связана с распределением сдвиговых напряжений, появляющихся при взаимодействии потока пека со стенками фильеры, по сечению волокна. Таким образом, молекулярная ориентация неоднородна и уменьшается к центру волокна.

Волокна, подвергнутые сильной вытяжке и обладающие высокой степенью молекулярной ориентации, оказываются более однородными. Существуют три основных типа упорядочения структуры пековых волокон в зависимости от отношения сдвиговых и продольных напряжений, возникающих при формировании волокна.

Эти структуры, получили названия радиальной, луковичной и радиально-изотропной (рис. 4.56).

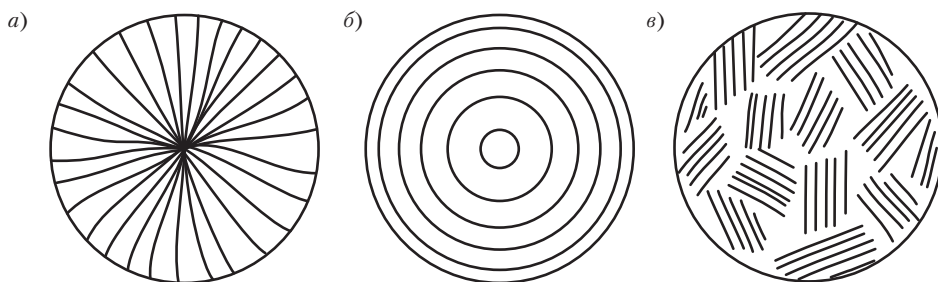


Рис. 4.56. Структуры волокон, полученных из пеков [2]:

а — радиальная; б — луковичная; в — радиально-изотропная

В УВ с радиальной структурой кристаллы как бы исходят из центра сечения волокна. В луковичной структуре они замкнуты и образуют слои, аналогичные луковым чешуйкам. Наконец, в изотропно-радиальной структуре не существует упорядоченности кристаллов в сечении УВ. Однако во всех описанных случаях имеет место ориентация графитовых плоскостей параллельно оси волокна. Структура моноволокон в пряже в основном смешанная — радиальная и радиально-изотропная. Луковичная структура встречается редко и в основном в монофиламентных волокнах.

Термическое окисление пековых волокон. Процессы термической обработки пеков широко применяются в технологии получения коксов. В этих процессах реальный выход кокса (более 50%) наблюдается при температурах, заметно превышающих температуру плавления пека (350–380 °С). В связи с тем что мезофазные пеки термопластичны [1], перед карбонизацией проводят термообработку для «сшивки» пеков. Это необходимо для избегания протекания релаксационных процессов при высоких температурах. Для получения углеродных волокон исходные волокна из пека перед высокотемпературной обработкой (карбонизацией) подвергают окислению.

Подготовка волокна зависит от содержания в нем мезофазы. При содержании мезофазы менее 85% волокно подвергается отверждению (обработка воздухом при 250–400 °С в течение 4–50 мин) или предварительно экстрагируется аморфная фракция с последующим отверждением волокна. При содержании мезофазы больше 85% отверждение исключается из технологического цикла, и пековое волокно непосредственно подвергается карбонизации.

Для придания неплавкости (как и в случае ПАН-волокон) свежесформованные пековые волокна окисляют газообразными или жидкими окислителями. Процесс проводят при температуре ~300 °С в кислородсодержащей атмосфере либо при более низких температурах в сильно окисляющихся жидкостях. Применение разнообразных жидких окислителей позволяет снизить растворимость пековых волокон в тетрахлориде углерода лишь до 51%. При последующем окислении на воздухе наблюдалось разрушение поверхностного слоя волокна, который по степени окисления заметно отличался от внутреннего слоя. Несмотря на то что последующее окисление газообразными окислителями позволяет достичь меньшей степени растворимости, и в этом случае не удалось обеспечить гомогенности процесса по всему объему волокна. В результате такой обработки большие блюдецобразные молекулы, соединенные вместе в мезофазной структуре, сшиваются под влиянием окислительной полимеризации и образуют стабилизированное волокно. Такое волокно уже может быть подвергнуто карбонизации.

Влияние температуры при отверждении исходного волокна из пеков на модуль упругости показано на рис. 4.57.

Более высокие температуры размягчения волокон из мезофазных пеков (по сравнению с изотропными) позволяют повысить температуру начала окисления и заметно сократить продолжительность этого процесса.

В отличие от ПАН, в исходных волокнах из пека линейные макромолекулы отсутствуют и поэтому не требуется вытягивания волокна для их ориентации.

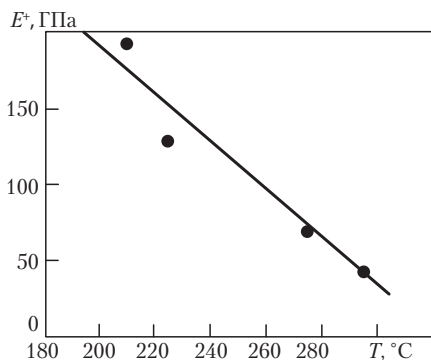


Рис. 4.57. Изменение модуля упругости E УВ из асфальтовых пеков после термообработки при 1000°C в зависимости от температуры отверждения исходного волокна T [2]

Образование ориентированных структур в волокнах из мезофазного пека осуществляется на стадии течения расплава в фильере и не сопровождается накоплением заметных остаточных напряжений. Поэтому при окислении пековых волокон не требуется их натяжения для предотвращения разориентирующей усадки.

Высокотемпературная обработка окисленных волокон. Следующую после отверждения пекового волокна термообработку, приводящую к карбонизации и графитизации, проводят при температуре 3000°C . В результате этого процесса пек коксуется, затем преобразуется в углеродный и окончательно в графитовый материал.

Наибольшее влияние на свойства волокон оказывает высокотемпературная обработка, поскольку именно на этой стадии формируется структура готового УВ. По мере нарастания температуры обработки формируются и совершенствуются графитоподобные структуры и, соответственно, возрастает модуль упругости волокна.

Карбонизация проводится при $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ в течение 5–60 мин, графитация — при $2800\text{--}3000^\circ\text{C}$. Во время этих процессов волокно сначала проходит через печь для термоотверждения, затем через печь предкарбонизации и, наконец, через печь графитизации. Процесс предкарбонизации, при котором волокно обрабатывается термически при 1000°C , обычно реализуется двухстадийно. Во время первой стадии волокно нагревают до 950°C , в результате чего происходит быстрое выделение летучих и продуктов, образовавшихся при «сшивке» структур в волокне. При быстром газовыделении возникают структурные дефекты в виде пузырей и трещин. Быстрый нагрев на стадии предкарбонизации снижает физико-механические свойства волокон.

После предкарбонизации следует стадия термообработки при температуре $1200\text{--}3000^\circ\text{C}$. Окончательная термообработка определяет свойства УВ. Основная потеря массы пекового волокна, в отличие от большинства полимеров, происходит в довольно широкой области температур ($400\text{--}700^\circ\text{C}$). Предварительная окислительная обработка ПВ благоприятно сказывается на выходе УВ. Выход углеродного волокна при ТТО 1000°C составляет 87%.

Параметр ориентации (ширина рефлекса на половине максимальной амплитуды) составляет $\sim 30^\circ$, что соответствует рефлексу (d_{002}) для свежесформованного волокна. Термоотвер-

ждение дает незначительное изменение этого параметра. После карбонизации ориентация возрастает. В интервале 1000–2800 °С в волокнах из пека расстояние между графитовыми плоскостями d_{002} снижается с 0,375 нм до 0,339 нм (в УВ из ПАН с 0,356 нм до 0,345 нм). Для получения высокопрочных УВ в них должны быть «заморожены» дефекты, затрудняющие разрушение от сдвига вдоль атомных плоскостей. Дефекты фиксируются при окислении пековых волокон. Окисленный мезофазный пек, включающий полиароматические соединения, при $T > 2000$ °С графитизируется (d_{002} до 0,339 нм). У термообработанного при 3000 °С волокна ширина рефлекса составляет около 5°, что практически совпадает с тем же параметром в графитовых «усах». Волокна с такой высокой степенью надмолекулярной ориентации имеют очень высокий модуль упругости (E^+ до 960 ГПа).

Волокна из мезофазных пеков обладают такой морфологией, которая способствует росту и укладке паркетных плоскостей. В этом случае главную роль играют размеры фибриллоподобных образований в свежесформованных волокнах и прежде всего поперечный (по отношению к оси волокна) размер, который при оптимальном режиме формования становится соизмеримым с диаметром волокна. Как следствие «плоскостного» строения и больших размеров фибриллы, в волокне из мезофазного пека снимаются ограничения в развитии процесса графитации, которые являются определяющими при графитации углеродного волокна на основе ПАН.

Распространяя на процесс получения углеродных волокон из пеков представления об особенностях механизма карбонизации ПАН-волокон, можно сделать вывод, что процессы карбонизации пека, связанные с превращениями жестких ароматических структур, термодинамически выгодны, а наличие достаточно развитой системы полисопряжения превращает их в автокаталитические и облегчает процесс карбонизации. Стадию карбонизации, как правило, проводят за короткое время в относительно малогабаритных печах. Основной причиной низкой прочности УВ из пеков является их высокая микро- и макропористость (рис. 4.58).

Модуль упругости УВ возрастает по мере повышения $T_{\text{то}}$ благодаря надмолекулярной ориентации углеродных структур относительно оси волокна. При температуре термической обработки 1700 °С модуль упругости волокна составляет около 300 ГПа, после $T_{\text{то}}$ при 2500 °С — до 800 ГПа (рис. 4.58).

На поперечном срезе углеродных волокон на основе жидкокристаллических пеков наблюдается некоторое изменение ориентации поверхности, состоящей из сетки ароматических фрагментов, она принимает вид радиальной структуры с расходящимися от центра лучами. В процессе термообработки происходит частичное разрушение структур в направлении прядения (появление клина на поперечном сечении).

Изменение прочности волокон при повышении температуры прогрева происходит аналогично тому, как это имеет место для углеродных волокон на основе ПАН, но максимум прочности наблюдается при более высоких температурах. Прочность при растяжении волокон из пека, так же как и волокон на основе ПАН, сильно зависит от наличия дефектов.

При температурах выше и ниже температур эффективной графитизации (2000–2500 °С) формирование прочностных свойств волокон зависит от различных компонентов структуры. Так, при температурах ниже 2000 °С прочность волокон с изотропной структурой превышает прочность волокон с радиальной структурой, что может быть связано с уровнем остаточных напряжений и более равномерным их распределением в волокне. При температурах выше

2500 °С резко (более чем вдвое) возрастает прочность волокон с радиальной структурой, что позволяет сделать вывод об определяющей роли в этих условиях наиболее упорядоченных структурных элементов (рис. 4.59, 4.61). По мере нарастания ТТО формируются и совершенствуются графитоподобные структуры, повышается степень графитизации, которая заметно увеличивается при $T > 2000$ °С, что ведет к значительному повышению модуля упругости УВ из ЖК-пеков (рис. 4.60, 4.61).

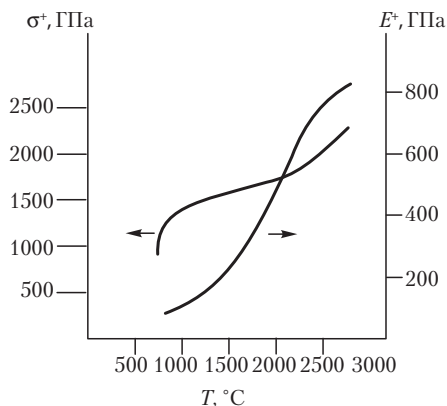


Рис. 4.58. Зависимость σ^+ и E^+ углеродных волокон из ЖК-пеков в зависимости от температуры термообработки [32]

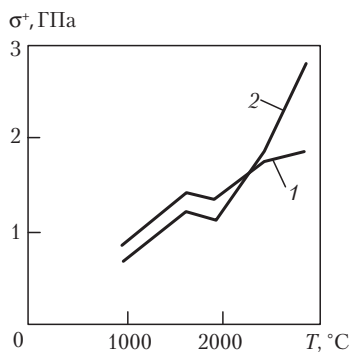


Рис. 4.59. Влияние температуры обработки УВМ из мезофазного пека на прочность (1 — волокно с изотропной структурой; 2 — волокно с радиальной структурой) [23]

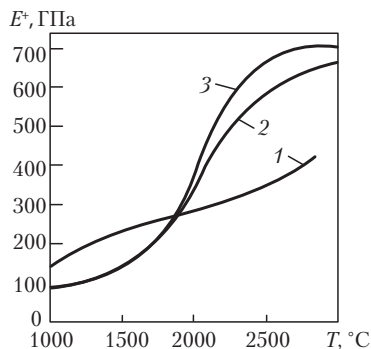


Рис. 4.60. Влияние температуры обработки на модуль упругости УВ из ПАН (1) и мезофазного пека с изотропной (2) и радиальной (3) структурами [23]

Рост температуры обработки УВ сильно влияет на его электрофизические характеристики. В диапазоне температур от 400 до 3000 °С происходят качественные изменения в волокне — переход от структуры изолятора ($\rho_v = 10^{13}$ Ом·м) к структуре проводника с почти металлической проводимостью ($\rho_v = 10^5$ Ом·м) (рис. 4.62, 4.63).

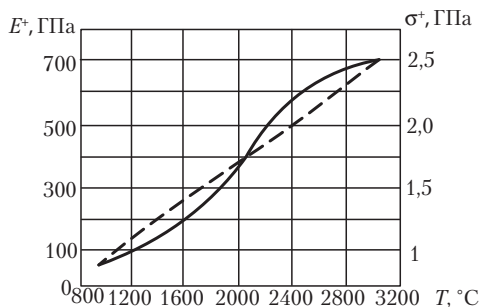


Рис. 4.61. Зависимость E^* и σ^+ углеродных волокон из пека от температуры термообработки

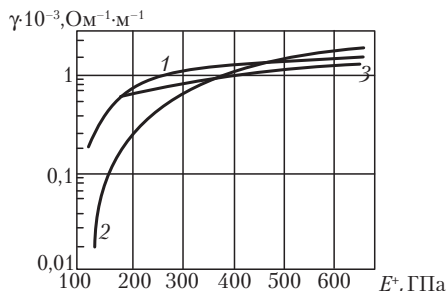


Рис. 4.62. Соотношение между удельной электропроводностью γ углеродных волокон на основе пека (1), ПАН (2), вискозы (3) и модулем упругости при растяжении E^* этих волокон

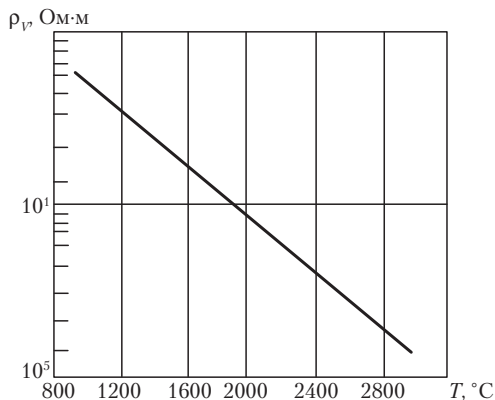


Рис. 4.63. Зависимость удельного сопротивления ρ_v углеродных волокон из пека от температуры термообработки.

Использование в качестве исходного сырья для получения углеродных волокон каменноугольных или нефтяных пеков позволило получить углеродные волокна с модулем упругости при растяжении E^+ , близком к значениям $E^+_{\text{теор}}$ для графита (при использовании для последующих процессов предкарбонизации, карбонизации и графитизации волокон из мезофазного, жидкокристаллического пека).

УВ из пековой мезофазы заметно превосходят по модулю упругости высокомодульные УВ, получаемые пиролизом волокон из высокомолекулярного ПАН совершенной структуры (при термообработке ПАН полной графитизации получаемых углеродных структур достичь не удастся).

Термообработка волокон из жидкокристаллических пеков приводит к более совершенной структуре и графитизации. Внутрислоевые дефекты упаковки слоев в значительной степени устраняются (дисклинация и степень ориентации слоев зависят от натяжения волокон при термообработке). Мезофазный пек имеет малодефектную полиароматическую «чешуйчатую» структуру, обеспечивающую графитизацию при высокотемпературной (до 2700 °C) обработке, особенно при стабилизации пекового волокна неполным окислением пека (в окисленных ПАН-волокнах графитизации препятствуют межмолекулярные химические связи). УВ из изотропного пека не графитизируются. Пеки $[C_{20}H_{10}O]_n$, содержащие 85–92 % масс, углерода, используют для получения УВ с E^+ 30–70 (до 300) ГПа неконструкционного назначения (теплоизоляция, теплозащита, температура начала термоокисления выше 300 °C).

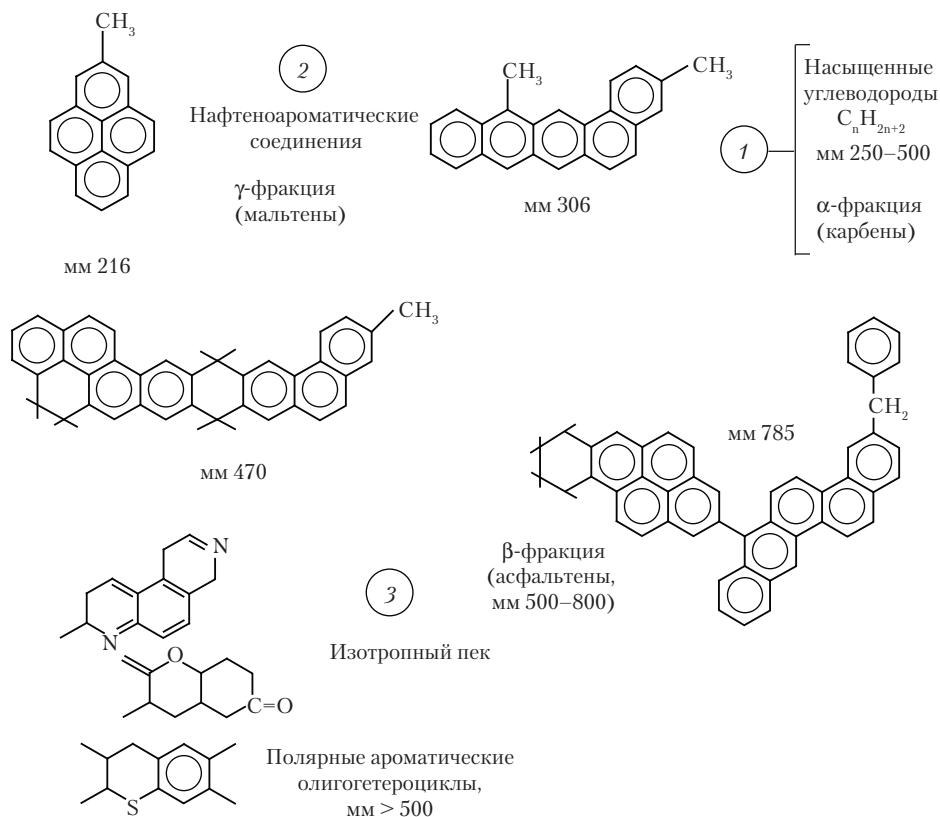
В 1987 году разработаны волокна *Thornel P-1000 UHM*, *120 UHM*, *140 UHM* (*Amoco performances products*), которые имеют соответственно E^+_{\parallel} 780, 840, 980 ГПа, однонаправленные прессованные эпоксидные углепластики на их основе с $E^+_{\parallel} = 420$ ГПа ($V_{\text{ув}}$ 50 %об.) и уникально высокую теплопроводность (соответственно, в Вт/м·К, 500, 570, 750, серебро — 400), и электропроводность [31].

При получении промышленных сверхвысокомодных углеродных волокон из ЖК-пеков зарубежные фирмы (табл. 4.36) и предприятия России (БашНИИНИП, НПО «Химволокно») [33] ориентируются на оптимизированные исходные составы пеков, при термообработке

которых при тщательном контроле технологических параметров процессов окисления, карбонизации и графитизации пековых волокон в них проходят сложные химико-физические превращения.

Для изготовлений сверхвысокомодульных УВ используют нефтяные пеки (молекулярная масса 790, температура плавления около 83 °С, содержание углерода 85,5 %масс.) и каменноугольные пеки (молекулярная масса 276, температура плавления около 65 °С, содержание углерода 92,3 %масс.) — смеси продуктов деструкции (до 5000 химических веществ, 500 — идентифицированы), образующиеся при термической обработке в контролируемых условиях каменного угля, сырой нефти, природных асфальтов (после удаления коксов и твердых углеродных частиц), содержащие фракции (см. схему ниже) с температурой размягчения менее 55 °С, 65–90 °С, 120–160 °С, состоящие из:

- алифатических соединений (насыщенные углеводороды $C_n H_{2n+2}$, молекулярная масса 250–500, 10–20 %масс., α -фракция, карбены);
- нефтеноароматических соединений (молекулярная масса 200–300, 10–20 %масс., γ -фракция, мальтены);
- полярных ароматических и гетероциклических (5–40 %масс.) и олиго- и полициклических соединений с высокой степенью ароматичности (20–85 %масс.) с молекулярной массой более 500, β -фракция, асфальтены).



Термообработкой угля, нефти, асфальтов при 300–600 °С получают термопластичные изотропные пеки (температура размягчения около 180 °С) с содержанием углерода 85–92 %масс.:

Элементарный состав	Нефтяной пек (мол. масса 790, $T_{пл}$ 83 °С)	Каменноугольный пек (мол. масса 276, $T_{пл}$ 65 °С)
	$T_{пл}$ 83 °С)	$T_{пл}$ 65 °С)
C	85,5	92,3
H	9,69	4,5
S	0,91	0,2
N	2,84	1,12
O	1,06	1,88

Структурообразующими фракциями являются:

- α -фракция (карбоиды, карбены), определяют графитизируемость углеродного материала;
- β -фракция (асфальтены, «блюдецподобные» молекулы ароматических олигоциклов и олигогетероциклов, гетероатомы N, S, O в которых участвуют в дальнейших химических процессах отверждения термопластичного пека, но при термообработке образуют летучие соединения, что уменьшает выход углерода, затрудняет кристаллизацию и образование турбостратной структуры) формирует жидкокристаллическую структуру, затем турбостратную структуру графита, определяет выход углеродного материала;
- γ -фракция (мальтены, жидкие или низкоплавкие соединения) отвечает за формирование волокон и сохранение ими формы в процессе отверждения.

Выход углеродного материала зависит от структуры исходного пека, температуры термообработки и содержания в пеке ароматических асфальтенов (рис. 4.64).

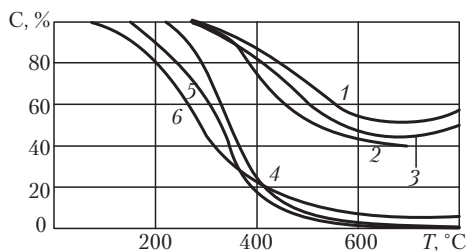


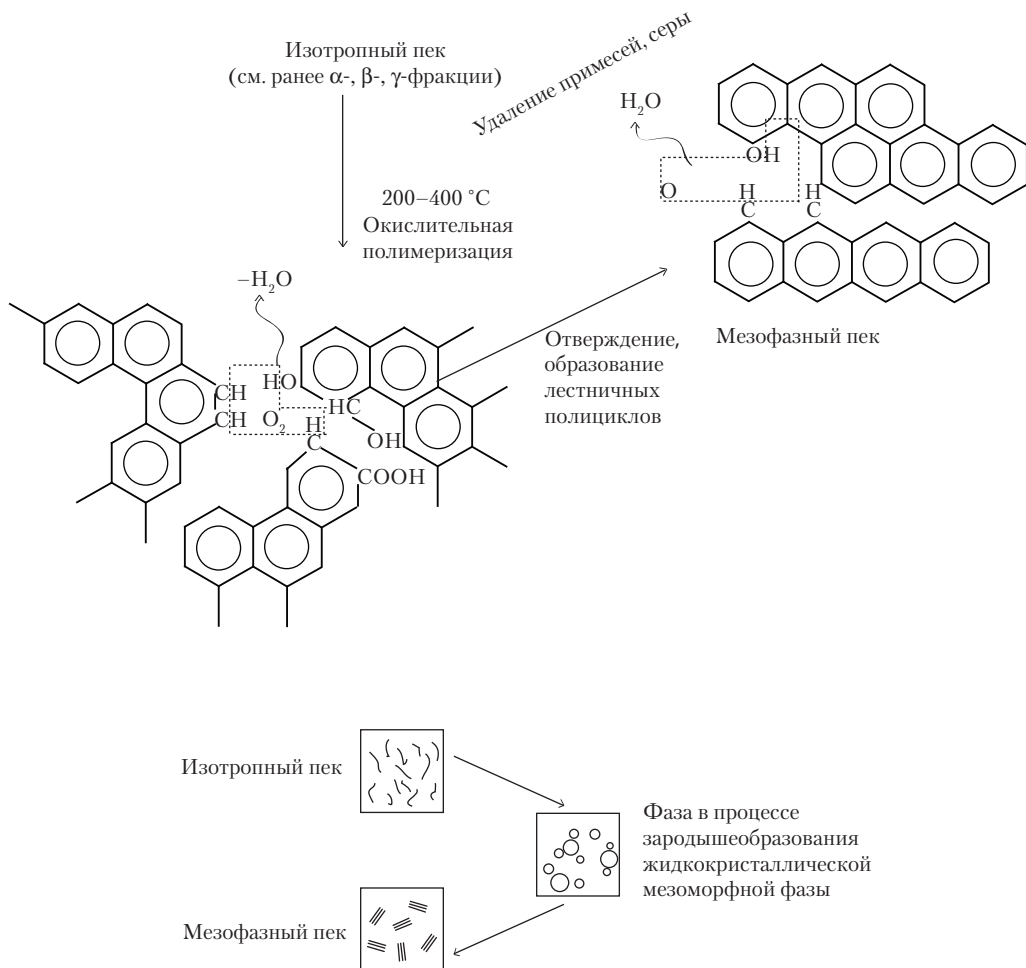
Рис. 4.64. Зависимость выхода углеродного материала (C , %) от температуры термообработки и содержания в пеке ароматических асфальтенов.

Содержание асфальтенов в пеке (%масс.): 1 – 75; 2, 3 – 60; 4, 5, 6 – менее 60. Пеки 1–6 имеют различное количество α - и β -фракций

Промышленная технология получения УВ из пеков состоит из нескольких стадий.

1. Получение мезофазного пека термообработкой изотропного пека при 600–700 °С (полимеризация для увеличения выхода углеродного материала в течение 10–20 ч очищенного

от серы пека), получение вторичной мезофазы, формирующейся за счет образования лестничных полициклов. Легче получить мезофазу при использовании нефтяного пека.

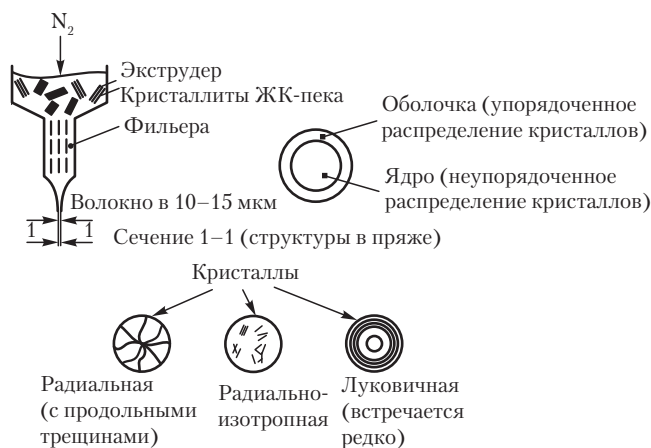


Мезофазный пек выделяют экстракцией, центрифугированием. Для отделения от первичной мезофазы минеральных частиц его фильтруют на фильтрах-отсосах при давлении 0,5 МПа. После фильтрации проводится каталитическое гидрирование и продувка горячим газом. Для формирования исходных пековых волокон используют трехфазную органическую композицию, состоящую из фазы N1 (нерастворима в хинолине), фазы N2 (растворима в хинолине), фазы N3 (растворима в толуоле) (табл. 4.35). При содержании мезофазы более 85 %об. пек не плавится.

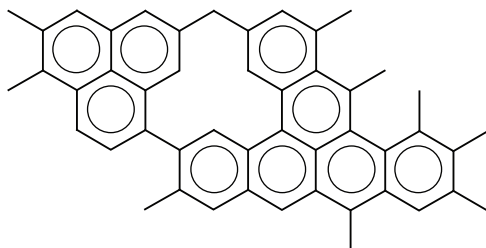
Таблица 4.35. Свойства мезофазного каменноугольного пека (соотношение молярное С/Н = 2,07)

Свойства пеков	Состав и свойства пеков			
Фракции нерастворимые (%масс.):				
в хинолине	30,1	42	19	9
в бензоле	95,8	85	91	92
Температура размягчения, °С	265	290	308	319
Доля анизотропного компонента, %об.	97,5	>98	100	100
Вязкость, Па·с (при 380 °С)	—	—	10–25	—

2. Прядение (получение плавкого («зеленого») волокна) исходных пековых волокон (азот, 300–450 °С) из термодинамически стабильного расплава с содержанием 50–85% мезофазы. Скорость вытяжки — 130 м/мин, степень фильерной вытяжки 1000:1, параметр ориентации кристаллов (угол α) после вытяжки около 30°.



3. Получение неплавкого стабилизированного («сшитого») волокна в результате окислительной жидкофазной ($T < 300$ °С) или газофазной (200–400 °С) полимеризации («отверждение»; образование полициклов):



углеродные структуры в стабилизированном волокне — конденсированные полициклы.

Ускорение реакций стабилизации пековых волокон достигается смешением мезофазного пека с хорошо совмещаемым с ним пеком из ПВХ. Ускорение стабилизации (окисление на воздухе) достигается предварительной обработкой пековых волокон бором, серной кислотой или ароматическими нитросоединениями. Возможна пропитка этими веществами активированного угля и термообработка волокна в засыпке из этого угля.

Выдержка мезофазного волокна в бензоле (по аналогии с технологией прядения в тетрагидрофуране некоторых синтетических волокон) способствует ускорению окончания окислительных процессов. Не обязательно по всему сечению волокна, а уже после растворения поверхностных слоев волокно не размягчается при значительном сокращенном времени окисления.

Ограничения в применении сверхвысокомодульных УВ из мезофазных песков связаны с их хрупкостью ($\epsilon^+ = 0,4\text{--}0,5\%$) и вызванным этим трудностями при переработке. Высокая стоимость определяется большими затратами при получении стабильной мезофазы из пека и необходимостью его очистки. Удешевление достигается при совмещении в одной операции стадий получения мезофазного пека и его прядения.

Свойства углеродных волокон, полученных пиролизом пековых волокон, приведены в табл. 4.36.

4.5. Обработка поверхности углеродных волокон

Углепластики являются типичными гетерофазными системами с четко выраженной границей раздела фаз. Оптимизация межфазных взаимодействий является одной из главных задач полимерного материаловедения. Обычно трактуемый как адгезионное взаимодействие компонентов в сформированном (за счет отверждения термореактивного связующего или стеклования и кристаллизации термопластичного связующего) ПКМ, реализуемый физико-химический контакт между компонентами в пограничном (межфазном) слое, вообще-то является суммирующим результатом адгезионных и когезионных процессов как на границе раздела фаз, так и в объеме ПКМ.

Протяженность пограничного (межфазного, адсорбционного) слоя 3–6 нм, но его свойства являются ключевыми в достижении требуемых свойств ПКМ. Структура адсорбционного слоя усложнена многокомпонентностью состава жидкой фазы полимерного связующего (на стадии совмещения компонентов ПКМ имеет место селективная адсорбция), особыми условиями кристаллизации термопластов и отверждения реактопластов на поверхности твердой фазы наполнителя.

Прочность ПКМ при межслоевом сдвиге в большой степени определяются смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю. Гарантией хорошего смачивания наполнителя связующим является условие $\gamma_f \gg \sigma_{\text{пов}}$, то есть соотношение поверхностных энергий наполнителя и связующего. Свободная энергия поверхности наполнителя, ее химический состав и рельеф определяют скорость и полноту смачивания (реже, растекания) жидкой фазы. В зоне контакта изменяется состав связующего (достижение равновесной структуры термопласта в межфазной зоне из расплава требует нескольких дней контакта, из раствора реактопласта — 4–6 ч), его структура и протяженность межфазного слоя [34].

Изменяется полнота вытеснения газообразных компонентов с поверхности наполнителя, прочность связи матрицы с наполнителем, уровень остаточных напряжений.

В адсорбционном слое термопластичных углепластиков находится преимущественно наиболее высокомолекулярная фракция полимера, макромолекулы удерживаются поверхностью только малым числом звеньев, выпрямляясь перпендикулярно поверхности и создавая слой с более высокой плотностью и жесткостью по сравнению с матрицей. Если полимер термопластичной матрицы способен кристаллизоваться, то в адсорбционном слое взаимное расположение макромолекул затрудняет образование кристаллов сферической формы, размер сферолитов уменьшается, возрастает доля кристаллов, имеющих форму ламелей толщиной 30–50 нм, вытянутых перпендикулярно поверхности наполнителя. В зависимости от скорости охлаждения термопластичного углепластика объем кристаллической фазы изменяется в зависимости от типа термопласта (УВ являются активаторами кристаллизации ПЭЭК).

Полнота реализации механических свойств УВ в термопластичных углепластиках ниже, чем в термореактивных, прежде всего из-за того, что суммирующий результат адгезионно-когезионных взаимодействий в зоне контакта в 1,4–5 раз ниже, чем в термореактивных углепластиках, но в них быстрее релаксируют напряжения и ниже скорость прорастания трещин благодаря более высокой трещиностойкости (G_{Ic} жесткоцепных термопластов до 2000 Дж/м²).

Таблица 4.36. Свойства промышленных углеродных волокон, получаемых термообработкой пеков

Фирма, страна	Тип волокна	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %
<i>Petroca Carbonic Ltd.</i> (Япония)	<i>HM-500</i>	–	2,8	500	0,56
	<i>HM-600</i>	–	3,0	600	0,50
	<i>HM-700</i>	–	3,0	700	0,43
<i>Kobe Steel Ltd.</i> (Япония)	<i>HM</i>	–	2,8–3,0	800	0,35–0,38
	<i>HS</i>	–	3,5–4,0	500	0,7–0,8
<i>Showa Shell Sykyu Co. Ltd.</i> (Япония)	–	–	3,5–4,0	500	0,6
	<i>HT</i>	–	3,0	250	1,2
<i>Toa Nenryo kogyo K.K.</i> (Япония).	<i>HM</i>	–	3,0	500	0,6
	<i>UHM</i>	–	3,0	700	0,43
	<i>F-140</i>	–	1,8	143	1,29
<i>Donac Co. Ltd. Donacarbon.</i> (Япония)	<i>F-500</i>	–	2,8	510	0,56
	<i>F-600</i>	–	3,0	612	0,5
<i>Mitsubishi (Kasei, Oil Co., Chemical)</i> (Япония)	–	–	2,0	150–200	–
<i>Nippon Steel Corp.</i> (Япония)	<i>GP</i>	–	0,8–1,0	30–50	–
	<i>HP</i>	–	1,5–2,7	150–500	–
<i>Nippon Oil Co. Cranoc¹</i> (Япония)	<i>XN-40</i>	–	3,3	400	0,83
	<i>XN-50</i>	–	3,3	500	0,66
	<i>XN-70</i>	–	3,4	700	0,49

Окончание табл. 4.36

Фирма, страна	Тип волокна	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %
<i>Kureha Co</i> (изотропные нефтянные пеки, из мезофазных пеков σ^+ до 4 ГПа)	<i>T-100T</i>	1,57	0,6	300	2,0
	<i>T-101S</i>	1,57	0,7	320	2,2
	<i>T-101F</i>	1,57	0,8	330	2,4
	<i>T-201S</i>	1,65	0,6	300	2,1
	<i>T-201F</i>	1,65	0,7	330	2,1
<i>Union Carbide Corp². Amoco Performance Products Inc.</i> (США), диаметр филамента УВ 9,6 мкм	<i>P-25, 4k⁷</i>	1,90	1,3–1,4 ⁴	100–163	0,9
	<i>P-55(55S), 4k, 2k</i>	2,01	1,72–2,1 ⁴	380–390	0,47–0,5
	<i>P-75(75S), 2k</i>	2,02	1,9–2,1	520–550	0,37–0,4
	<i>P-100(100S), 2k</i>	2,15–2,2 ³	2,2–2,5 ⁵	690–790 ⁶	0,31–0,34
	<i>P-120(120S), 2k</i>	2,16–2,2	2,2	827–843	0,27–0,3
	<i>P-140, 2k</i>	>2,17	2,2	980 ⁹	<0,3
<i>Union Carbide Corp.</i> (США)	<i>Thornel VS-0054⁸</i>	–	–	700	–
<i>Du Pont</i> (США)	<i>PRD-172¹⁰</i>	–	4,1	960	–

¹ Выпускает препреги (полицианатные связующие *RS-3*) шириной 1000 мм; гибридные ткани со стеклянными волокнами и волокнами *Kevlar*.

² Волокна *Thornel-P* из мезофазных каменноугольных пеков, σ^+ _{опыт} до 5,5 ГПа; *P-55BS* – 2000 филаментов.

³ $\rho_{\text{теор}}$ идеального графита 2,27 г/см³.

⁴ σ^+ волокон на основе пека ($\sigma^+ = 1,4$ ГПа, $E^+ = 400$ ГПа) составляет 0,3–0,5 σ^+ УВ из ПАН (более крупные, до 100 нм кристаллы, чем в УВ из ПАН. При $T > 2800$ °С угол разоориентации $\leq 5^\circ$, межплоскостные расстояния с ростом E^+ снижаются до 0,34–0,336 (в идеале 0,3354–0,3358 нм).

⁵ В опытных образцах до 5–7 ГПа; слабая крутка; *P-75* пряжа, диаметр 0,4 мкм.

⁶ Серия сверхвысокомодульных волокон *P-100 UHM* (100, 120, 140). K_{σ^+} 12,8%, K_E 3,2%.

⁷ λ , Вт/м·К соответственно < 100, 100, 155, 520, 620, 700 (серебро – 450); ρ_v , мк Ом·м, соответственно 13, 7,5, 5, 4,5, <2,5, <2,5.

⁸ Эпоксидный однонаправленный прессованный углеволокнит (40 %об., обработка *VS-6054*) имеет $\sigma^+ = 1,15$ ГПа, $E^+ = 420$ ГПа (с волокнами из ПАН $\sigma^+ = 1,58$ ГПа, $E^+ = 180$ ГПа).

⁹ $E^+_{\text{теор}} = 1060$ ГПа.

¹⁰ Фирма *Du Pont*: УВ из пека *PRD-172* ($\lambda = 100$ Вт/м·К) в основном для МКМ и ККМ (для *BKC NASP*).

В адсорбционном слое термореактивных углепластиков на состав межфазного слоя существенно влияет эффект избирательной (селективной) сорбции. Поверхность углеродных волокон имеет сложный рельеф. Открытые поры и трещины заполняются растворителями, низкомолекулярными компонентами связующих (например, молекулами отвердителей), в них остаются невытесненные воздух, вода, что приводит к отрыву пленки связующего от наполнителя при повышении температуры трещины, зарождающаяся в межфазном слое, прорастают в волокна (в местах дефектов их прочность ниже прочности отвержденной матрицы).

На взаимодействие УВ с матрицами влияет и усадка связующих при отверждении реактопласта и охлаждении расплава термопласта, что повышает фрикционную составляющую контакта.

Наряду с физико-химической совместимостью компонентов в ПКМ не менее важное значение имеет и их деформационная совместимость. Даже при простейшем виде деформирования — растяжение однонаправленного ПКМ вдоль волокон — в объеме материала возникает сложнапряженное состояние.

Существенное влияние на свойства углепластиков оказывает различие в термических коэффициентах линейного (или объемного) расширения (сжатия) наполнителя и матрицы. Значение α_m и $\alpha_{ув}$ отличаются на десятичный порядок: $\alpha_m = (50-70) \cdot 10^{-6}$ 1/град, $\alpha_{ув} = (0-5) \cdot 10^{-6}$ 1/град вдоль оси. Существенна температурная зависимость α_m и $\alpha_{ув}$ и анизотропия теплофизических свойств волокон, подвергнутых ориентации. Вследствие этого на границе наполнитель–матрица сдвиговые тангенциальные напряжения могут привести к отслоению или растрескиванию матрицы [35].

Объемно-напряженное состояние в углепластиках создается в связи с различием значений коэффициентов Пуассона волокон $\nu_{ув}$ и матрицы ν_m . Наличие связи между компонентами в углепластике обуславливает появление в матрице и на границе раздела радиальных и тангенциальных напряжений. Величины окружных и касательных напряжений из-за суммирования остаточных термических и внешних напряжений могут стать соизмеримыми с прочностью матрицы и прочностью сцепления по границе раздела. Одним из условий монолитности (реально должно выполняться несколько условий по соотношениям $\epsilon_m/\epsilon_b \geq 3-5\%$, $\sigma_m/\sigma_b \geq 0,06$, $E_b/E_m \geq 0,060-0,064$, $\tau_m \geq \tau_{сц}$) является соотношение $\tau_{сц}/\sigma_b \geq 0,015-0,040$.

Практически все параметры деформируемого углепластика зависят от прочности сцепления наполнителя (волокон) с матрицей.

При $l > l_{крит}$ осуществляется эффективное перераспределение напряжений деформирования от матрицы к волокну, при этом волокно не теряет контакт с матрицей и деформируется в соответствии со своими упругодеформационными характеристиками до разрыва, обеспечивая упрочнение гетерофазного ПКМ.

В волокнистых композитах, где упрочняющие волокна строго ориентированы, поверхность раздела имеет направленный характер, и это используется при создании конструкций с заданными свойствами. Поскольку нагрузки при эксплуатации могут быть приложены лишь к внешней поверхности композита, компоненты, находящиеся внутри его, должны воспринимать свою долю приложенной нагрузки от окружающего их материала путем сдвига.

Степень совершенства поверхности раздела имеет определяющее значение. Нарушение связи на поверхности раздела уменьшает эффективность упрочняющего действия более жесткой и прочной фазы ПКМ и приводит к ухудшению его свойств.

Для улучшения контакта волокно–матрица и повышения эксплуатационных свойств ПКМ широко используется предварительная обработка поверхности наполнителя.

Так, благодаря аппретированию, коэффициенты реализации прочности и модуля упругости минеральных волокон с высокоактивной поверхностью ($\gamma_f = 200-350$ эрг/см²) практически достигли своего предела (в таких ПКМ, как стеклопластики).

Специфика поверхности УВ не позволила перенести приемы обработки минеральных волокон на углеродные и потребовала новых подходов.

Углерод — один из немногих атомов, у которого при образовании связей (прежде всего C—C) не остается свободных электронов и незаполненных орбит. Поверхностная энергия волокон 45–60 эрг/см²; для поверхности характерен неровный рельеф с порами и трещинами. Микропоры в зоне контакта УВ-связующие имеет длину, равную 1–3 диаметрам волокна. Хотя на поверхности УВ присутствуют кислородсодержащие группы ≡C—ОН, =C=O, —COOH, концентрация их невелика (для —COOH = 0,13–0,14 мк экв/г). Содержание кислорода на поверхности высокопрочных волокон 100–300 мкг на 1 г углерода (20–25%); на поверхности высокомодульных волокон 10–40 мкг на 1 г углерода (10–12%). Удельная поверхность 0,3–0,7 м²/г (у УВ из вискозы 1–1,2 м²/г), активная поверхность, обеспечивающая смачивание ее полимерными связующими, составляет 4% (УВ с E^* 250 ГПа) и 0,5–3% (УВ с E^* 400 ГПа).

Часть кислорода хемосорбирована на активных краевых атомах углерода и образует поверхностные комплексы, остальная часть кислорода входит в состав кислотных или нейтральных (лактонных =C=O, гидроксильных —ОН) групп. Наличие групп >C=O, ≡C—O—устанавливается методом десорбции.

УВ содержит выходящие на поверхность края кристаллитов и бездефектные (малодефектные) основные атомные изогнутые плоскости — ленты. Краевые атомы связаны sp²-связями и активно хемосорбирует кислород. Поверхностные атомы основных плоскостей взаимодействуют за счет более слабых связей и обладают значительно меньшей поверхностной активностью.

Предложено много способов обработки поверхности УВ (табл. 4.37). Для оптимизации характеристик поверхности УВ используют следующие виды обработки:

1. Прививка, анионная сополимеризация с раскрытием эпоксидного цикла [36].
2. Электропрививка полиакриламида [37].
3. Электрополимеризация сомономерных систем [38].
4. Обработка аммиачной плазмой [39].
5. Фотоокисление в кислороде [40].
6. Электрополимеризация водорастворимых производных акриловой кислоты (N-метилакриламид, N-аллилметакриламид, N-аллилизобутан, α-цианакрилаты и др.) [34, 41].
7. Обработка низкомолекулярными каучуками типа CTBN [42];
8. Металлизация (никелевое покрытие $\delta = 0,2$ мм повышает число циклов до разрушения эпоксидного углепластика с 43 000 до 340 000; для экранирующих и радиопоглощающих материалов) [43].
9. Фторирование (привес до 8%, повышение $\tau_{сд}$).
10. Обработка гребневыми блок-сополимерами СМК, СМК-П (в боковых звеньях группы, совместимые с ПФО, в основной цепи —COOH группы; наносят из толуольных растворов, сушка 110 °C 10–12 мин).
11. Обработка плазмой (увеличение площади с 0,8 до 1,6–2,1 м²/г).
12. Криогенная обработка — удаление примесей и загрязнений с поверхности УВ из-за разницы в α ;
13. «Вискеризация» — наращивание на поверхности УВ нитевидных кристаллов (SiO₂, TiO₂).
14. Обработка перегретым водяным паром, CO₂ для увеличения удельной поверхности до 500–1000 м²/г (повышение гигроскопичности малопористых графитизированных волокон).

15. Высокоскоростная высокотемпературная (до 3200 °С) термомеханическая обработка, самоактивация в процессе формирования структуры УВ [44].

16. Обработка пековых волокон солями аммония в среде водяного пара и CO_2 [45].

17. Анодная обработка в среде H_3PO_4 для повышения концентрации на поверхности групп COOH [46]; метод ЭХО.

Таблица 4.37. Влияние обработки на свойства углеродных волокон и углепластиков [6, 34]

Тип обработки	Влияние на механические свойства
<i>Жидкофазное окисление</i>	
HNO_3	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 25–200%. Снижается предел прочности при растяжении. Эффект зависит от степени графитизации и свойств исходного волокна
$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Возрастает $\tau_{\text{сд}}$ на 100–200%. Уменьшаются пределы прочности и текучести при растяжении
NaOCl	На 30–100% возрастает $\tau_{\text{сд}}$
Хромовая кислота H_2CrO_4	Уменьшается σ^+ . Волокно разрушается
Электролитический (кислоты, щелочи, соли, метод ЭХО)	На 70–120% возрастает $\tau_{\text{сд}}$, но снижается σ^+
<i>Газофазное окисление</i>	
Вакуумная десорбция	На 20% повышается $\tau_{\text{сд}}$
Воздух	На 10–200% возрастает $\tau_{\text{сд}}$, процесс трудно контролируется
Кислород или озон	На 20–40% повышается $\tau_{\text{сд}}$, процесс трудно контролируется
Каталитическое окисление	На 50–100% возрастает $\tau_{\text{сд}}$
<i>Покрывтие</i>	
HNO_3 — полимерное покрытие	Возрастает $\tau_{\text{сд}}$ значительнее, чем при обработке только HNO_3
Воздух (или другие газы, содержащие свободный кислород) и блок-сополимеры	Возрастает $\tau_{\text{сд}}$ на 50–100%
<i>Нанесения покрытия из газовой фазы</i>	
Пиролитический углерод	На 25–60% возрастает $\tau_{\text{сд}}$ в зависимости от типа волокна
Кремний	Небольшое возрастание $\tau_{\text{сд}}$. Возрастает стойкость к окислению
Металлы	Возрастает стойкость к окислению
Вискеризация	На 200–400% возрастает $\tau_{\text{сд}}$, для различных типов волокон
Радиационная обработка	Наблюдается слабое возрастание $\tau_{\text{сд}}$ и $\sigma_{\text{ви}}$

Наибольшее применение для активации поверхности УВ нашло окисление.

Газофазное окисление (воздух, кислород, озон) хотя и позволяет повысить $\tau_{\text{сд}}$ на 25–200%, но является трудноконтролируемым процессом и сопровождается снижением прочности УВ при растяжении при увеличении удельной поверхности в 2–3 раза.

Жидкофазное окисление в водных растворах кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) сопровождается уменьшением прочности волокон при растяжении и даже их разрушением (хро-

мовой кислотой). В более мягких условиях проходит окисление в водных растворах солей сильных кислот, особенно при использовании их в качестве электролитов в технологии электрохимического (анодного, катодного, смешанного) окисления (электрохимическое окисление — метод ЭХО).

В методе ЭХО используется прежде всего тот факт, что в результате окисления вытравливаются наименее упорядоченные участки поверхности УВ, она становится более гладкой (удаляется поверхностный слой углерода толщиной 15–50 нм) и одновременно обнажаются атомы углерода, расположенные в торцах базисных плоскостей, активность которых на 12 порядков выше активности атомов углерода, лежащих внутри плоскости [47].

Электрохимическое окисление (ЭХО) удобно для непрерывного процесса (принцип известен с 1973 г.) и заключается в удалении поверхностного слоя, а при окислении образуются хемосорбированные кислородосодержащие углеродные активные группы (рис. 4.65).

В промышленности используют анодное окисление УВ с использованием электролитических ванн, содержащих кислоты (HNO_3 , H_2SO_4), сильные щелочи (NaOH) и соли (NH_4HCO_3 , NaOCl , NH_4NO_3).

ЭХО — процесс анодного образования кислорода при электролизе щелочных или кислотных электролитов, который ведет к выделению на аноде атомарного химически активного кислорода (УВ-анод).

Свойства поверхности УВ (тип функциональных групп и морфология поверхности волокон) определяются типом электролита, pH-раствора и его концентраций, поляризационным потенциалом, временем релаксации. Используют: 1) 20–30 %-ные растворы H_2SO_4 с рабочим потенциалом 2–2,15 В; 2) растворы гидрохлорида натрия (активного хлора 12–16%), напряжение 12 В, сила тока 1,5 А, плотность тока 0,5–10 А/м². Продолжительность пребывания УВ в электролитной ванне при непрерывной их протяжке обычно не более 50 мин.

Сравнительные характеристики поверхности исходных и окисленных углеродных волокон, влияние параметров процессов окисления на свойства углеродных волокон приведены в табл. 4.38–4.44 и на рис. 4.66, 4.67 [2–7, 47–49].

ЭХО снижает термоокислительную устойчивость УВ, но позволяет существенно повысить $\tau_{\text{сд}}$ УП. Так, при использовании высокомодульных УВ после ЭХО (12 В, 1,5 А, гидрохлорид натрия) $\tau_{\text{сд}}$ возрастает с 18–25 до 42–70 МПа, $\tau_{\text{сд}}$ УП на основе высокопрочных УВ возрастает с 73 до 106 МПа.

После ЭХО снижается $l_{\text{крит}}$ углеродных нитей УКН с 0,6 (без ЭХО) до 0,1 мм и возрастает $\tau_{\text{сд}}$ однонаправленных эпоксидных углеволоконитов до 90 МПа (усилие выдергивания УВ из эпоксидной матрицы имеет ту же величину, что и при выдергивании ашпретированных стеклянных волокон).

Особенно эффективен двухстадийный процесс ЭХО, когда на первой стадии УВ используется как анод, на второй — как катод. При этом повышаются показатели $\sigma_{\text{вн}}$ и $\tau_{\text{сд}}$ эпоксидных однонаправленных углепластиков:

Тип обработки	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа
Без обработки	700	25
Одностадийная	860	70
Двухстадийная	1000	85

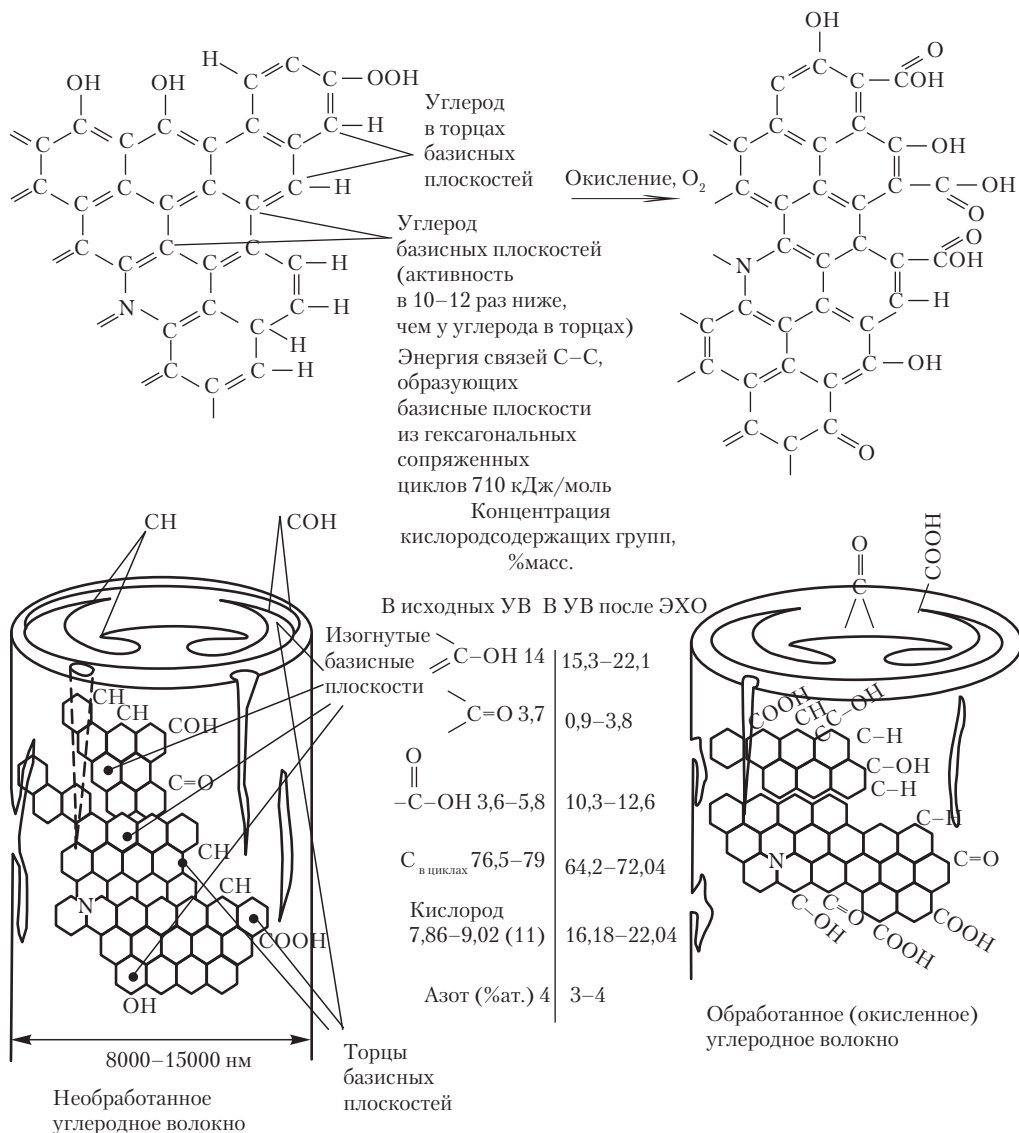


Рис. 4.65. Химизм процесса электрохимического окисления (метод ЭХО) поверхности углеродных волокон [48]

Влияние обработки поверхности УВ на упругопрочностные свойства углеволоконитов представлены в табл. 4.45–4.47.

При электрохимической обработке углеродной ткани ТГН-2М (ЭХО) электролитом служит раствор КJ (йод в дистиллированной воде с добавлением NH_3 , постоянный ток 3–5 А,

напряжение 50–70 В, температура электролита 50–60 °С, продолжительность процесса 7–10 мин). Углеродная ткань в электрохимическом процессе может служить анодом или катодом. Поглощение тканью стандартной жидкости (хлоргексидин) после анодной обработки 0,5 г/г, после катодной — 0,7 г/г, изменяются углы смачивания и энергия поверхности γ_F :

Тип обработки	Угол смачивания			γ_F , эрг/см ²	
	H ₂ O	CH ₃ I	полная	дисперсионная	полярная
ТГН-2М после ЭХО	0,634	0,772	53,6	32	21,4
ТГН-2М без обработки	0,512	0,605	49,7	36,4	18,8

Поверхность насыщается кислородсодержащими комплексами, на 30–40% увеличивается пористость, $\tau_{\text{сд}}$ эпоксидного углетекстолита повышается в 1,5–2,0 раза, $\sigma_{\text{ви}}$ углетекстолита после анодного ЭХО составляет 90 МПа, после катодного 120 МПа.

Таблица 4.38. Физико-химические свойства углеродных волокон и их поверхности [2]

Тип волокна	Удельная площадь поверхности (УПП), м ² /г	Площадь активной поверхности, % от УПП	Содержание кислотных групп		Содержание кислорода, мкг/г
			% от УПП	мкэкв/г	
<i>Torayca T-300</i>	0,55		20	13	400
<i>Torayca M-40A</i>	0,4		10	7	220
<i>Regilor AC</i> (без обработки)				7	
<i>Regilor AC</i> (с обработкой)				16–20	
<i>Grafil AU</i> (без обработки)	0,48	4±1			
<i>Grafil AS</i> (с обработкой)	0,56	10±4			
<i>Grafil HMU</i> (без обработки)	0,40	0,5			
<i>Grafil HMS</i> (с обработкой)	0,42	2±1			
<i>Thornel 50S</i> (с обработкой)	1,1	7	26		
<i>Celion GY-70</i>	0,75				200

Доля активной поверхности углеродных волокон с $E^+ = 250$ ГПа 4% от общей поверхности (до обработки) — 10% (после обработки); для волокон с $E^+ = 400$ ГПа соответственно 0,5 и 1–3%.

Активные кислородсодержащие поверхностные комплексы и группы —COOH занимают 10–12% ($E^+ = 400$ ГПа) и 20–25% ($E^+ = 250$ ГПа) общей площади поверхности волокон на основе ПАН. Для углеродных волокон из вискозы (ГЦ) абсолютные количества этих групп могут быть несколько выше.

Таблица 4.39. Десорбция газов из высокомодульных углеродных волокон [2]

Поверхностная обработка	Количество десорбированного газа, мкмоль/г				
	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂
Необработанные волокна	20,6	1,7	1,1	0,5	—
Газофазное окисление воздухом	17,4	1,9	3,2	1,7	1,1
Жидкофазное окисление HNO ₃	11,9	5,5	10,9	1,0	0,3
Метод ЭХО (анодное окисление)	20,3	12,9	19,6	2,5	0,8

Примечание: методом десорбции устанавливается наличие поверхностных групп кислорода —C=O и ≡C—O—.

Таблица 4.40. Характеристики поверхности углеродных волокон на основе полиакрилонитрила [2]

Тип углеродного волокна	Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	Активная поверхность (по химической адсорбции кислорода)	
		м ² /г	% от удельной поверхности
Высокомодульное <i>НМ</i> , необработанное	0,52	0,003	0,4–0,7
Высокомодульное <i>НМ</i> , обработанное	0,60	0,012	1–3
Высокопрочное <i>НТ</i> , необработанное	0,50	0,012	1,5–3
Высокопрочное <i>НТ</i> , обработанное	0,74	0,063	4–16
Волокно <i>А</i> , необработанное	0,57	0,025	3–5
Волокно <i>А</i> , обработанное	1,05	0,088	5–14

Таблица 4.41. Влияние окисления HNO₃ высокомодульного углеродного волокна на состав поверхности, смачиваемость ее эпоксидным связующим и прочность при сдвиге эпоксиглепластика

Волокно	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание на поверхности, %атом.				Угол смачивания, град ¹	$\tau_{сд}$, МПа ¹
		H	COOH	OH	O		
Исходное	0,8	0,01	0,11	0,13	0,1	62-72	23
Окисленное	11,8	0,04	1	0,5	0,9	61-66	42

¹ Для однонаправленного эпоксиглеволокнита.

Таблица 4.42. Характеристики углеродных волокон в зависимости от типа обработки их поверхности [2]

Тип углеродного волокна и обработки	Элементарный состав, %атом.			Кислородсодержащие группы		
	C	O	N	>C—OH %атом.	>C=O %атом.	COOH ¹ миллиэкв/г
T-650/42 (контр. образец)	82	16	2,1	0,49	1,2	0,014
Обработка тип 1 AS1 ²	84	14	2,7	0,39	0,86	0,047
Обработка тип 2 AS2 ²	85	13	2	0,34	0,78	0,074
Обработка тип 3 AS3 ²	—	—	—	—	—	0,06

¹ Титрование по методу J.W. Herrick.

² Контроль с использованием: *HTF Allied Signal High Temperature Finish* (метод *Amoco Treatment/HTF*), *ESCA* — электронная спектроскопия для химического анализа, *SEM* — сканирующая электронная микроскопия.

Таблица 4.43. Свойства высокомодульных углеродных волокон после анодного окисления¹

Продолжительность окисления УВ, мин	$\sigma^+_{УВ}$, ГПа	$E^+_{УВ}$, ГПа	$\tau_{сд}$, МПа ²	Концентрация групп COOH на поверхности УВ, мк экв/г
0	2,71	430	24,5	92
1	2,73	430	30,7	134
5 ³	2,73	435	38,3	158
8	2,59	430	46,2	164
10	2,47	428	47,8	184

¹ 30% водный раствор H_2SO_4 , 20 °C; при концентрации выше 30% выделяется CO_2 и волокна сильно повреждаются.

² Для однонаправленного эпоксигуглеволокнита, $\tau_{сд} = f(C_{-COOH})$, удельная поверхность волокон 0,25–0,3 м²/г.

³ Оптимальная продолжительность окисления для получения УУКМ с пековой матрицей.

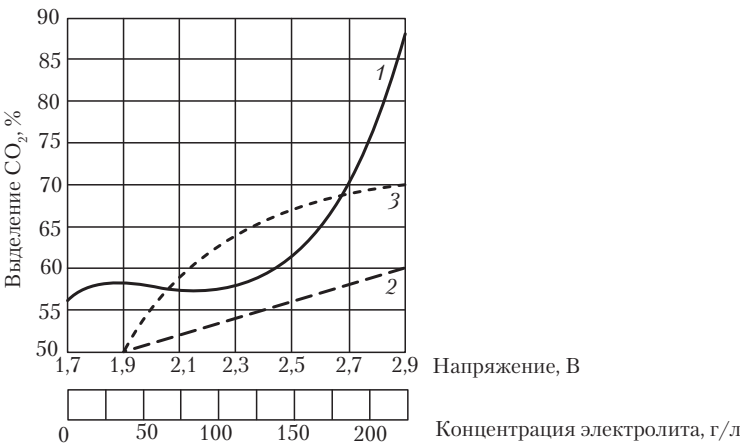


Рис. 4.66. Влияние изменения напряжения и концентрации раствора электролита (водный раствор NH_4NO_3), продолжительности окисления (1–20 мин, 2–3 мин, 3–10 мин) на выделение CO_2 при электрохимическом анодном окислении углеродных волокон AS4-3K [2]

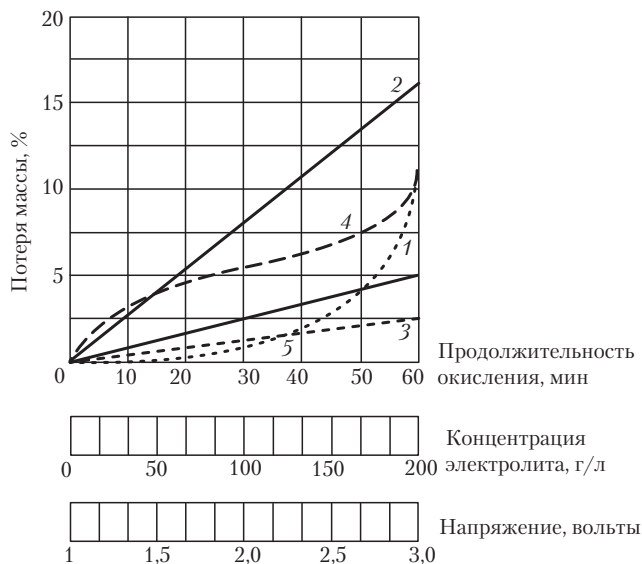


Рис. 4.67. Влияние продолжительности и условий электрохимического анодного окисления углеродных волокон (УВ) *Hercules AS4-3K* на потери массы УВ [2]:

1 — напряжение 1,75 В; 2 — напряжение 2,5 В; 3 — выдержка в 10%-ном водном растворе NH_4NO_3 с pH 5,3 в течение 10 мин; 4 — выдержка в 10%-ном водном растворе NH_4NO_3 с pH 5,3 в течение 20 мин; 5 — зависимость потери массы УВ от напряжения, подаваемого при электрохимическом анодном окислении УВ

Таблица 4.44. Сдвиговая прочность фенольных углеволокнитов в зависимости от типа обработки поверхности углеродных волокон [50]

Тип углеродного волокна	Тип обработки	$\tau_{\text{сд}}$, МПа		
		20 °С	260 °С (измерение при 260 °С)	% сохранения $\tau_{\text{сд}}$
<i>T-40</i> ¹	<i>UC-309</i> ²	90,4	25,4 ³	43
<i>T-650/42</i> ⁶	<i>UC-322</i>	77,7	43,4	56
<i>T-650/42</i>	<i>UC-323</i>	84,1	77,5	92 ⁴
<i>T-650/42</i>	<i>AS1</i>	72,5	70,8	97,5 ⁵
<i>T-650/42</i>	<i>AS2</i>	88,7	69,4	78,2
<i>T-650/42</i>	<i>AS3</i>	81,2	68,4	84,2

¹Полиимидный препрег (*T-40* из ПАН, $E^+ = 279$ ГПа, $\rho = 1,81$ г/см³ + связующее *PMR-15*).

²*UC-309* стандартная обработка волокон *T-300* под связующее *PMR-15*.

³После 1200 ч при 260 °С.

⁴Сохранение 78% $\tau_{\text{сд}}$ и 25% $\sigma_{\text{вн}}$ после 500 ч при 260 °С (измерение при 260 °С).

⁵Сохранение 92% $\tau_{\text{сд}}$ и 65% $\sigma_{\text{вн}}$ после 500 ч при 260 °С (измерение при 260 °С).

⁶Термостойкое фенольное связующее РТ + углеродные волокна *T-650/42*.

Таблица 4.44. Влияние параметров анодного окисления поверхности углеродных волокон на их свойства

Условия анодного окисления ¹		σ^+ нити, ГПа	E^+ нити, ГПа	Потери массы, %масс.	Диаметр филамента, мкм		Элементарный состав, %атом. ²			Углеродсодержащие группы, % ³			
Напря- жение, В	Продолжи- тельность, мин				Измерен- ный	Рассчитанный по потерям массы	C1s	N1s	O1s	С в цикле	>C=OH	>C=O	– COOH
Неокисленные филаменты из нити <i>Hercules AS4-3k</i>		4,32	260		6,85	—	84,54	4,15	11,31	76,5	14	3,7	5,8
1,75	5						73,27	3,03	23,70	67,9	19,7	2,0	10,3
1,75	10	3,96	258	0,6	6,85	6,83	70,95	4,02	25,04	66,5	19,1	2,7	11,7
1,75	60						73,86	3,12	23,02	67,9	19,1	2,6	10,4
2,25	5						72,78	3,99	23,23	64,5	20,7	2,3	12,6
2,25	10	4,23	249	2,0	6,78	6,78	73,78	3,67	22,55	68,7	16,7	4,2	10,4
2,25	20	4,3	236	5,6	6,73	6,65	74,50	3,46	22,04	65,5	20,8	1,8	11,9
2,25	30	4,64	244	8,0	6,60	6,57							
2,25	45	4,89	249	11,7	6,40	6,43							
2,25	60	4,23	200	16,6	6,20	6,25	72,98	3,01	24,01	65,5	21,4	1,5	11,6
2,50	10						72,60	3,23	42,17	64,2	22,1	2,1	11,7
2,75	10	4,04	233	3,1	6,74	6,74	74,12	3,21	22,67	67,3	18,6	3,8	10,3

¹10 %-ный водный раствор NH_4NO_3 , 25 °С, pH 5,3.

²При окислении (E 2,25 В) нитей *AS4-3k* содержание С, N, O в филаментах на поверхности и в центре нити (данные в скобках). Первые значения после окисления в течение 5 мин вторые — в течение 10 мин, соответственно (в %атом.): «C_{1s}» 72, 78–73, 78 (78,27–73,69); «N_{1s}» 3,99–3,67 (3,72–3,71); «O_{1s}» 23, 23–22, 55 (18,00–22,60). Данные ESCA — электронная спектроскопия для химического анализа.

³По результатам 20 сканирований; пятно 300 мкм (по SEM, Scanning electron microscope).

Таблица 4.46. Влияние обработки поверхности углеродных волокон на свойства однонаправленных прессованных эпоксиглепластиков [28, 29]

Способ обработки	Жгут		Лента	
	$\tau_{сд}$, МПа	σ , МПа	$\tau_{сд}$, МПа	σ , МПа
Без обработки	35–40	350–400	18–25	300–350
Метод ЭХО (раствор гипохлорида натрия и H_2SO_4)	60–65	580–620	55–60	500–540
Окисление воздухом			45–50	500–550
Окисление HNO_3	70–80	760–820	65–70	600–700

Таблица 4.47. Свойства однонаправленных эпоксиглепластиков в зависимости от способа окисления поверхности углеродных лент [28, 29]

Способ окисления	$\sigma_{вт}$, МПа	E^* , ГПа	$\tau_{сд}$, МПа	Относительное изменение $\tau_{сд}$
Без окисления	650	111	18	1
Окисление в растворе гипохлорита натрия	790	118	55	3
Окисление в смеси азота с воздухом	770	116	40	2,2
Окисление концентрированной HNO_3	920	114	65	3,6

Чем выше степень окисления поверхности УВ, тем выше сопротивление сдвиговым напряжениям при нагружении изделий из углепластиков. Улучшение адгезии и повышение $\tau_{сд}$ дает высокую прочность при продольном растяжении (увеличиваются с ростом $\tau_{сд}$), повышает модуль сдвига, ударную вязкость a_k , трещиностойкость, прочность при сжатии. Если $\epsilon_{УВ} > 1\%$, то рост $\tau_{сд}$ до 120 МПа повышает a_k , G_{lc} , G_{Hc} (поглощение энергии за счет деформации самих волокон).

На УВ, окисленное или неокисленное, наносят протекторный слой (табл. 4.48), который предотвращает повреждение волокон от истирания в процессе хранения и текстильной обработки, вытесняет из пор и трещин воздух и влагу, создает на поверхности волокон переходный слой от волокна к матрице, обеспечивающий совместимость со связующим, снижение остаточных напряжений в зоне контакта и влияющих на некоторые эксплуатационные характеристики (например, на $\tau_{сд}$, водостойкость, термостойкость).

Покрытие окисленных УВ слоем низкомолекулярной эпоксидной смолы без отвердителя (стандартная обработка после окисления) создает нелипкую защитную пленку. Жгуты легко расчлняются на волокна, которые смачиваются эпоксидными связующими. $\tau_{сд}$ Эпоксипластика достигает 80–100 МПа. Степень отверждения связующего в граничном слое ниже, чем в объеме, ниже и усадочные напряжения в нем. Однако такой межфазный слой недостаточно устойчив к ударным нагрузкам и его теплостойкость не превышает теплостойкость и водостойкость эпоксидных связующих.

В качестве других покрытий используют водорастворимые «замасливатели» — поливиниловый спирт (ПВС), сополимеры акриламида, сополимеры ПММА, ПМА, фурановые смолы, олигосульфоны, олигоэфирэфиркетоны, полимеризующиеся, в том числе жидкие мономеры. Толщина покрытия (привес 2–6%) обычно составляет около 20 нм, может достигать

80–200 нм (более 6% от фазы связующего, в этом случае такой объем межфазного слоя работает как самостоятельная фаза).

Повышенное водопоглощение и низкая теплостойкость протекторных слоев из водорастворимых олигомеров и ПВС стимулирует совершенствование процессов проектирования УВ после ЭХО, особенно необходимое для УП на основе теплостойких связующих (малеинимидных, полиимидных, полисульфоновых, полиэфирэфиркетонных).

Стандартная обработка УВ UC-309 под связующее типа PMR-15 (см. табл. 4.45) использует растворимые фторсодержащие полиимиды.

Наиболее полно вытесняются газообразные включения из микродефектов, если волокно смачивать мономером и полимеризовать его на поверхности волокон. Полимеризацию мономера или смеси мономеров проводят электрохимическим методом или с помощью инициаторов. Для каждого связующего и условий эксплуатации углепластика подбирают состав мономеров. Тонкая пленка полимера (привес до 2%) заполняет поры и выравнивает поверхность, поэтому нет необходимости предварительно окислять волокно. Подбором мономеров можно создавать на поверхности УВ пленки с различными функциональными группами и регулировать их концентрацию. Граничный слой из сополимера СФМ, созданный полимеризацией мономеров на поверхности волокон (привес до 1,2%), повышает плотность волокон с 1,73 до 1,79 г/см³. Прочность элементарных волокон возрастает на 17%, резко снижается разброс показателей, возрастает их модуль упругости. Все это подтверждает «пломбирующее» действие мономеров, полимеризующихся в микродефектах углеродных волокон.

Таблица 4.48. Типы и характеристики протекторных слоев, наносимых на окисленную поверхность углеродных волокон [6, 34]

Составы протекторных пленок	Характеристика протекторных слоев
Поливиниловый спирт, сополимер акриламида, акриловой кислоты или метакриловой кислоты. Сополимер метилвинилового эфира с ангидридом малеиновой кислоты	Пленку протектора наносят на ленту или жгут из разбавленных водных растворов. Привес до 5%. Слипаются волокна, неравномерное покрытие. Пленка поглощает влагу при хранении. Плохо смачивается связующими. Ограниченная теплостойкость. Удобна для текстильной обработки
Низкомолекулярная водорастворимая эпоксидная смола. Низкомолекулярная эмульсия новолачной смолы	Привес волокон 0,8–1,28%, обеспечивает хранимость лент, жгутов. Смачивается эпоксидными, фенольными связующими, которые легко проникают в межволоконное пространство. Возрастает прочность при сдвиге, снижается напряжение в граничном слое, но пленка служит очагом образования трещин
Фурановая смола	Привес волокон 1,5–2,58%. Рекомендована для снижения напряжения в фенольном связующем. Снижает объем пор при карбонизации феноуглепластика
Полиэфируретановая или поликарбамидная смолы	Привес волокон до 2%. Хорошо смачивается эпоксидными связующими. Повышает водостойкость, $\tau_{сд}$, трещиностойкость
Олигоэфирсульфон	Наносят из разбавленного раствора в метиленхлориде для заполнения микродефектов. Повышает водостойкость, $\tau_{сд}$, трещиностойкость. Привес до 7%
Олигоэфирэфиркетон	Наносят из разбавленного раствора в метиленхлориде для заполнения микродефектов. Привес волокон до 7%. Для углепластиков с ПЭЭК-матрицей

Окончание табл. 4.48

Составы протекторных пленок	Характеристика протекторных слоев
Метафенилендиамин, бутиламин, диаминодифенилметан или сульфон	Аппрет под эпоксидное связующее (толщина слоя от 0,4 до 1,2 нм)
Из полимеризующихся электрохимически или под действием инициаторов мономеров	Возможность заполнения полимером пор и трещин на поверхности волокон. Широкий выбор под предлагаемое связующее. Плохо выполняют функцию аппрета, замасливателя

При разработке УВ для их использования в производстве конструкционных изделий из углекомполитов (полимерных, металлических, углеродных, керамических) актуальными направлениями являются:

1. Разработка высокопрочных УВ с прочностью до 7 ГПа (*Torayca*: $T-800$, $\sigma^+ = 5,55$ ГПа; $T-1000$, $\sigma^+ = 7-7,2$ ГПа). Возможно повышение σ^+ до 7,5 ГПа (при $\epsilon^+ = 1,9\%$), если термообработку проводить при $T < 1400$ °С (углепластики с такими УВ имеют высокие значения прочности при сжатии). Все волокна с анизотропной фибриллярной или слоистой структурой (графитизированные и углеродные пековые, высокотемпературные из ПАН) дают углепластики с низкой прочностью при сжатии. σ^+ Высокомодульных УВ обычно не выше 5 ГПа (прочность является функцией доли атомных слоев, ориентированных вдоль оси волокон; $\sigma^+_{\text{теор}}$ высокопрочных волокон до 70 ГПа, для высокомодульных — 25 ГПа). Реальная прочность УВ достигает 20% от теории (3% — для высокомодульных). Для повышения σ^+ используют высокомолекулярный бездефектный ПАН.

Для производства УВ типа $T-40$, $VM\ 600$, $T-800$, $T-1000$ с $\sigma^+ > 5$ ГПа (предел для $BMH-3$, 4, 5, РК, ВПР-19С — 4 ГПа) и типа $GY-70$, $HMS-60X$, $M\ 60Y$ с E^+ до 600 ГПа используют ПАН упорядоченной структуры 0,06–0,08 текс. Лучшие в России углеродные нити типа $BMH-4$, Ровилон А, УКН-5000, Вулон, Вулон М (12к–320к), Кулон с $\sigma^+ = 1,8-2,6$ ГПа, $E^+ = 100-500$ ГПа, ВЭН-280-1, 280 с σ^+ до 2 ГПа, $E^+ = 350$ ГПа аналогичны зарубежным типа НТ и НМ.

При использовании отечественных ПАН-волокон и технологий σ^+ УВ из них не превышает 4 ГПа (в опытном производстве получены тонкие жгуты с $\sigma^+ = 4,5$ ГПа).

При использовании ПАН упорядоченной структуры 0,06–0,08 текс и прецизионного обораудования (Челябинск) σ^+ УВ достигает 5,88 ГПа.

Разработан метод получения УВ из газовой фазы. Процесс заключается в нагревании керамической подложки в электрической печи и последующем внедрении в подложку частиц железа размером 30 нм. При температуре 1000 °С в печь вводится бензин и водород, в результате чего на частицах железа вырастают нитевидные кристаллы углерода, образуя УВ. По своим прочностным характеристикам УВ в 2 раза превосходит УВ, получаемое из ПАН, и в 7 раз — волокно, получаемое из пека. Поскольку в качестве исходного сырья для получения УВ используется бензин, снижается стоимость УВ [51].

2. Разработка высокомодульных волокон с модулем упругости до 1000 ГПа (*Thornel 100S*, $E^+ = 690$ ГПа, *Thornel P-140*, $E^+ = 980$ ГПа) прежде всего для изготовления космических конструкций и УУКМ; E^+ определяется жесткостью кристалла графита.

Повышение E^+ происходит при термообработке при 1800–2700 °С. Высокие значения E^+ УВ обусловлены высокой энергией атомов углерода в плоскости (гексагональная упаковка)

атомных слоев с делокализацией валентных π -электронов (полупроводник с перекрывающимися электронными орбитами; $E_{\parallel} = 1060$ ГПа, $E_{\perp} = 36,5$ ГПа, $G = 4,5$ ГПа).

УВ из ПАН с конечной температурой обработки 1000°C имеют модуль упругости около 170 ГПа. Обычным методом повышения модуля упругости является увеличение температуры обработки до 2000°C и более, что значительно увеличивает стоимость УВ.

Увеличить модуль упругости на 20% можно при пропускании электротока низкой мощности (0,3 А; 72 Вт) через пряжи УВ в течение нескольких минут. Электроток нагревает волокна на участках с низкой ориентацией кристаллитов, что способствует улучшению структуры вдоль оси волокна. Возможные при этом преобразования структуры являются следствием изменения дипольного момента или выравнивания диполей вдоль электрического поля, а также следствием натяжения С–Н или С=С химических связей или колебаний структур бензольного типа.

Влияние пропускания электротока на химическую структуру УВ подтверждено изучением инфракрасных спектров образцов УВ. Электроток, проходящий через образцы волокон с конечной температурой обработки 1500°C , практически не изменял модуль упругости, что в данном случае связывают с большей упорядоченностью структуры УВ с этой температурой обработки (по сравнению со структурой УВ с температурой обработки 1000°C). Вследствие этого они мало нагревались, и указанной температуры было недостаточно для дальнейшей более глубокой перестройки.

Важнейшим направлением при разработке сверхвысокомодульных УВ является использование в качестве исходных волокон из жидкокристаллического мезофазного пека.

3. Разработка УВ с повышенным относительным удлинением (ϵ до 2%) для облегчения технологических задач и оптимизации соотношения упругопрочностных свойств матрица/наполнитель ($\epsilon_{\text{м}}/\epsilon_{\text{н}} \geq 1,5$, при $\epsilon_{\text{м}} \geq 3\text{--}5\%$ — одно из условий монолитности КМ). Разработаны УВ *Besfait ST-1, 2, 3* с $\epsilon^{+} = 1,9\text{--}2\%$; *Torayca T-1000*, $\epsilon^{+} = 2,4\%$.

4. Уменьшение диаметра углеродных филаментов до 4 мкм (*Thornel*, $\sigma^{+} = 4,8$ ГПа, $\epsilon^{+} = 2\%$; *Torayca 800*, $\sigma^{+} = 5,5$ ГПа, $\epsilon^{+} = 1,7\%$) для получения полуфабрикатов в виде лент и препрегов толщиной 0,05–0,1 мм.

5. Увеличение до 1,5-кратного предельного напряжения межслоевого сдвига углепластиков ($\tau_{\text{сл}} \geq 80$ МПа), активация поверхности УВ.

6. Переход к использованию углеродных нитей и жгутов вместо лент для повышения упруго-прочностных свойств углепластиков (разработка пленочных связующих, облегчающих процесс формирования слоев).

7. Разработка УВ, обладающих высокой электропроводностью с $\rho_e \cdot 10^{-1}\text{--}10^{-4}$ Ом·см. Они могут заменить медь в силовых электрокабелях, обмотках электродвигателей, при изготовлении проводов для высоковольтных линий электропередачи. При металлизации УВ их обрабатывают химическими соединениями, содержащими металлы, которые переходят в кристаллическую решетку графита, что приводит к повышению электропроводности. Электропроводность металлизированных УВ может быть приближена к электропроводности меди.

КМ, упрочненные металлизированным УВ, применяются в самолетостроении для экранирования электронной аппаратуры от влияния электромагнитных помех и удара молний. Электропроводность углеродных волокон позволяет организовать технологию «внутреннего нагрева», обеспечивающую изготовление крупногабаритных изделий и изделий

на основе матриц с высокими температурами отверждения или плавления (используется тепло, выделяющееся при пропускании электрического тока по электропроводящему наполнителю).

8. Наряду с высокими упругопрочностными свойствами УВ представляют большой интерес для техники в связи с ценным комплексом эксплуатационных свойств: электропроводность, радиопоглощение (использование в силовых и радиопоглощающих конструкциях технологии «*Stealth*»), химическая и радиационная стойкость, теплопроводность, абляционные и триботехнические свойства, адсорбционная активность, биологическая совместимость.

9. Получение углеродных волокон и нитей из углеродных нанотрубок.

10. Повышение уровня упругопрочностных свойств углеродных волокон для изготовления высокопрочных (σ^+ до 2,5 ГПа) и высокомодульных (E^+ до 250 ГПа) углеволоконитов.

4.6. Углепластики

Углепластики — полимерные материалы на основе полимерных связующих (термореактивных, в основном эпоксидных, эпоксифенольных, полиимидных и термопластичных, жесткоцепных полисульфоновых, полифениленсульфидных, ПЭЭК) и углеродных волокон (различных текстильных форм из них — жгутов, лент, тканей, получаемых пиролизом ПАН, ГЦ, пековых волокон) после оптимизации состава и структуры, организации процессов активации поверхности углеродных наполнителей, стали важнейшими представителями (наряду с поливолоконистыми внутрислоевыми и межслоевыми гибридными углеорганопластиками, углестеклопластиками) многофункциональных, прежде всего конструкционных материалов.

Среди термореактивных связующих в ПКМ в России наибольшее применение находят эпоксидные (особенно на основе тетрафункциональных олигомеров типа ЭХД, 2526, 2561, аналоги зарубежных связующих МУ 720, 5208), эпоксифенольные (УНДФ-4А в КМУ-9, эпоксиноволачное связующее ЭНФБ в КМУ-4, 5-211Б, 211БН в КМУ-3), отверждаемые ангидридами и аминами, связующие типа ЭДТ (ЭДТ-10, отверждение триэтаноламинтитанатом; ЭДТ-69Н, в КМУ-11, отверждение «латентным» отвердителем № 9 на основе дифенилметана; ЭДТ-69М в КМУ-13Л, полиматричные связующие на основе диановых и эпокситрифенольных олигомеров, отвердитель № 9). Для повышения огнестойкости материалов и перевода их в категорию самозатухающих в состав связующих 5-211-БН, ЭДТ-69Н, ЭДТ-69М введены бромсодержащие (до 45 %масс. брома) олигомеры (смола УП-631). Для ремонта изделий из КМУ и гибридных ПКМ используют пленочные связующие ВК-36, ВК-41 (эластифицированы соответственно олигосульфеном ПСК-1 и «жидкими» каучуками СКБ, СКН) в КМУ-6. Связующее ВС-2561 обеспечивает переработку КМУ-13 в изделия пултрузией, ЭДТ-69 — намоткой.

Высокое водопоглощение, низкие показатели тепло-, огне- и трещиностойкости эпоксидных связующих (матриц КМУ) ограничивают их использование при создании конструкций, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к конструкции ВПКМ.

Высокий уровень упругопрочностных свойств, высокую тепло-, термо- и огнестойкость имеют полиарилены и полигетероарилены (см. главу 2). Для получения высоконаполненных

ВПКМ используют термореактивные связующие на основе малеинимидов и смесей имидообразующих мономеров (РМР, АПИ, СП-97).

Малеинимидные связующие (особенно 2-го и 3-го поколений, см. табл. 1.4) во многом лишены недостатков эпоксидных связующих, а переработку малеинимидных материалов в изделия практически проводят на оборудовании и по технологическим режимам, традиционными для материалов на основе эпоксифенольных связующих.

Сложнее перерабатывать в изделия материалы на основе полиимидных связующих СП, РМР, АПИ, но они обеспечивают углепластикам конструкционные свойства на уровне свойств углепластиков на основе эпоксифенольных связующих при 20 °С и работоспособность при 300–350 °С до 2000 ч на воздухе.

Разработка термопластичных полиариленов (полисульфоны, полифениленсульфиды, ПЭЭК, жидкокристаллические полиэфир), полигетероариленов (полиимиды, полиэфиримиды, ПЭИ, полиамидимиды, ПАИ), более благоприятное соотношение их упругопрочностных свойств и свойств высокопрочных высокомодульных волокон по сравнению с плохой реализацией условий монолитности ПКМ при использовании матриц на основе термореактивных сетчатых эпоксидных и полиимидных полимеров, стимулировала создание термопластичных углеволокнитов с требуемой анизотропией свойств для получения теплостойких конструкционных материалов с использованием прогрессивных методов пленочной и волоконной технологий (см. раздел 3.2.2).

Для линейных полиимидов с высокой концентрацией ароматических и гетероциклов характерна высокая деформационная теплостойкость (HDT/A 350–400 °С), термостойкость (температура деструкции 450–500 °С и выше), огнестойкость (КИ до 50 и выше), однако вязкость их расплавов при температурах переработки (спекание материалов ПАМ, *Vespel* при температуре 350–420 °С) составляет 10^7 – 10^8 Па·с. Модификации линейных полиимидов введением в их цепи «шарнирных» атомов и групп (полиимиды *PI* 2080, *LARC-TPI*, *LARC-CPI*), использованием принципа разноразветвленности (термопластичные полиамидимиды *Torlon*, ПАИ-4, 6, 7; полиэфиримиды *PEI Ultem*), направленные на снижение температуры размягчения и вязкости расплавов, расширили ассортимент термоустойчивых термопластичных ПКМ при разработке материалов как с дисперсными, так и с непрерывными армирующими волокнами, прежде всего высокопрочными и высокомодульными углеродными.

Эффективные области использования углеволокнитов на основе различных связующих приведены на рис. 4.68.

Сложность состава и структуры углепластиков, многообразие форм армирующих наполнителей, различные технологии изготовления препрегов и формования изделий — все эти факторы оказывают влияние прежде всего на конструкционные свойства углепластиков, углеволокнитов. Особенности этих материалов проявляются на этапах изготовления жгутовых и тканевых препрегов [64], подготовки их к сборке пакетов (раскрой), сборки пакетов (выкладка), формования изделий, механической обработки при хранении и транспортировке.

Полимерная матрица во многом определяет технологические свойства углепластиков и отвечает за сохранение требуемого комплекса эксплуатационных свойств. Оптимизированные составы углепластиков перерабатываются в изделия всеми традиционными для полимерных материалов технологическими способами (уровень прикладываемых давлений при уплотнении полуфабрикатов и формировании изделий учитывает малые значения деформаций углеродных наполнителей, особенно высокомодульных).

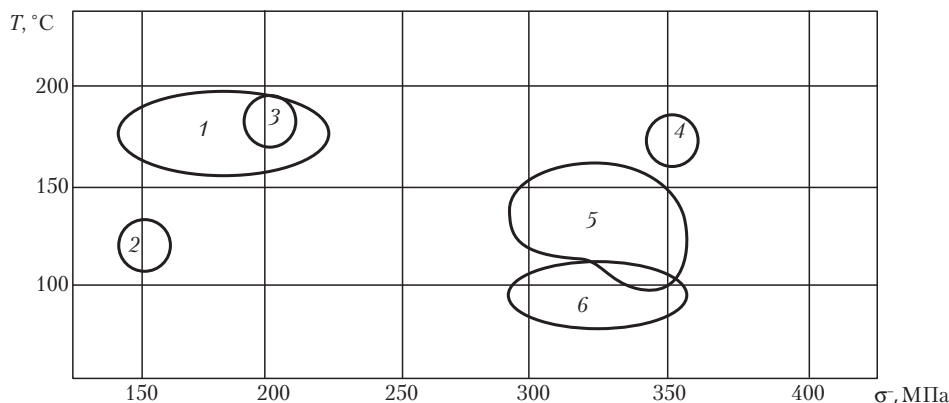


Рис. 4.68. Эффективные области использования углеволоконитов (волокна IM7) на основе [59]: 1, 2 — малеинимидов 1-го поколения (отверждение аминами); 3 — малеинимидов 2-го поколения (отверждение винильными соединениями, тип 5350-3); 4 — малеинимидов 3-го поколения (тип X5360); 5 — теплостойких термопластов (ПЭЭК, ПСН, ПФС, ПЭИ); 6 — эластифицированных эпоксидных связующих;

σ — прочность при сжатии после ударной нагрузки с энергией 6,6 кДж/м;

T — рабочая температура (температурный индекс FTI) во влажной среде

Верхний предел рабочей температуры ПКМ с термореактивной матрицей соответствует температуре (T_c , характерная для конкретного сетчатого полимера в составе отвержденной матрицы), при которой степень конверсии реакционно-активных групп олигомеров составляет 95–98%.

Нарушения в составе и соотношении компонентов связующего (например, в результате селективной адсорбции его компонентов поверхностью наполнителя), отклонения в режиме формования (отверждение связующего и материала, изменение скорости подъема температуры, прерывание, сокращение цикла отверждения, формования) приводит к уменьшению глубины отверждения связующего и уровня упругопрочностных свойств материала. Так, прерывание процесса отверждения углепластиков с последующим продолжением процесса через 2–3 суток приводит к снижению σ на 15–20%.

Недоотверждение матрицы приводит к снижению водо-, влаго-, масло-, топливостойкости, химстойкости. Коэффициенты диффузии эпоксифенольных углепластиков, отвержденных при 120 и 150 °C отличаются в 1,5 раза (соответственно, $3 \cdot 10^{-9}$ и $2,02 \cdot 10^{-9}$ см²/с).

Снижение степени отверждения матрицы вызывает снижение упругости материала и повышение внутреннего трения, что при усталостном нагружении может привести к изменению характера разрушения ПКМ (от механического к тепловому).

Так как произведение значения модуля сдвига G на логарифмический декремент затухания колебаний θ величина постоянная, то с уменьшением значения G растет тепловыделение из материала от внутреннего трения, и при определенных условиях (частота и уровень нагружения, толщина изделия, наличие охлаждения), начинается интенсивный саморазогрев ПКМ вплоть до деструкции матричного полимера.

Отклонение состава углепластика от оптимального в зависимости от вида деформирования (растяжение, сжатие, сдвиг), характера напряженного состояния (одноосное, плоское, объемное), длительности и цикличности нагружения приводит к значительным изменениям характеристик статической и усталостной прочности, упругости, эксплуатационной надежности.

4.6.1. Конструкционные свойства углепластиков

Углепластики — типичные композиционные материалы и их свойства определяются составом, типом полимерной матрицы, видом и текстурой наполнителя, их взаимодействием на стадиях получения полуфабрикатов, формирования и формования материала и изделий из него, уровнем и соотношением упругих, прочностных, деформационных характеристик входящих в состав материала компонентов.

Прочность однонаправленных углеволоконитов при растяжении

Уравнение аддитивности для однонаправленного КМ при растяжении в направлении укладки волокон при подходе с позиции микромеханики имеет вид:

$$\sigma_{\text{км}}^+ = \sigma_{\text{в}}^+ [V_{\text{в}} + (1 - V_{\text{м}})(1 - V_{\text{н}})(E_{\text{м}}^+ / E_{\text{в}}^+)],$$

где $\sigma_{\text{в}}^+$ — прочность волокна при растяжении; $V_{\text{в}}$, $V_{\text{м}}$, $V_{\text{н}}$ — объемные доли волокон, матрицы, пор; $E_{\text{м}}^+$, $E_{\text{в}}^+$ — модули упругости при растяжении матрицы и волокон, когда $E_{\text{м}}^+ / E_{\text{в}}^+ \ll 1$, $\sigma_{\text{км}}^+ = \sigma_{\text{в}}^+ \cdot V_{\text{в}}$.

Для хрупких углеродных волокон при расчетах необходимо учитывать дисперсию прочности (определяется статистически распределенными дефектами). Оптимальный объем волокон в однонаправленном углеволоконите, нагружаемом в направлении волокон, составляет $V_{\text{в}} = 0,64-0,68$.

Прочность при поперечном растяжении однонаправленных углеволоконитов на основе высокомодульных волокон (модуль упругости ≥ 400 ГПа) возрастает после стандартной обработки поверхности примерно от 15 до 30 МПа (предельное удлинение равно 0,35–0,40 %). Для волокон с модулем 250 ГПа прочность углеволоконита соответственно возрастает примерно с 20 до 60 МПа (предельное удлинение равно 0,5–0,6%). Это увеличение вызвано теми же причинами, что и повышение сдвиговой прочности, то есть удалением слабого пограничного слоя и усилением взаимодействия матрицы с волокнами.

Прочность материала зависит от величины остаточных микронапряжений, вызванных усадкой матрицы (связующего) при охлаждении после отверждения. При высоких степенях армирования остаточные напряжения в тонких межволоконных прослойках являются сжимающими, а в остальном объеме матрицы — растягивающими. По этой причине распределение растягивающих напряжений на поверхности волокон является чрезвычайно неоднородным. Поперечное разрушение в значительной степени могут усилить поры и концентрация напряжения вблизи волокон. Однако ввиду очень низких значений разрушающей деформации углеволоконита, которая в 6–10 раз ниже, чем у отвержденных эпоксидных связующих, поперечное разрушение должно начинаться на поверхности раздела волокон и матрицы.

Исследования влияния природы адгезионной связи на характер поверхности разрыва при растяжении углепластиков малочисленны. Данные о поперечной прочности при растяжении однонаправленных волоконитов используются для оценки прочности адгезионной пары матрица–волокно при растяжении.

Связующие модифицируются для повышения вязкости разрушения, изменения T_g , улучшения смачиваемости и т.д. Большинство типов промышленных углеродных волокон обрабатывается шлихтовочными составами. Помимо этого, поверхность раздела может содержать многочисленные микропоры (размером 1–3 диаметра волокна), обусловленные некачественной пропиткой, а также крупные поры, образовавшиеся при слиянии мелких микропор. Эти факторы влияют на величину адгезии и затрудняют оценку адгезионной прочности чистой поверхности углеродного волокна. Прочность однонаправленных углеволоконитов при поперечном растяжении и разрушении матрицы составляет:

$$\sigma_{\text{км}, 22}^+ = \sigma_{\text{м}, 22}^+ / K_{22},$$

где $\sigma_{\text{м}}^+$ – предел прочности матрицы; K_{22} – коэффициент концентрации напряжений (функция $V_{\text{в}}$, $E_{\text{м}, 22}$, $E_{\text{в}, 22}$, сильно возрастает при $V_{\text{в}} > 0,55$).

$$\text{При } K_{22} = 1 - V_{\text{в}} (1 - E_{\text{м}, 22} / E_{\text{в}, 22}) / \sqrt{V_{\text{в}} / \pi (1 - E_{\text{м}, 22} / E_{\text{в}, 22})};$$

$$\sigma_{\text{км}, 22}^+ = \sigma_{\text{м}}^+ / K_{22} \sqrt{1 - \mu_{\text{м}}^2}.$$

При поперечном растяжении и разрушении межфазного слоя

$$\sigma_{\text{км}, 22}^+ = \sigma_{\text{сц}} / K_{22} \text{ при } V_{\text{в}} > 50\text{--}54\% \text{ об.}, \sigma_{\text{сц}} < \sigma_{\text{м}}$$

Прочность однонаправленных углеволоконитов при сжатии

Для расчетов прочности однонаправленных ВПКМ предлагается около 10 зависимостей. Наиболее близки к экспериментальным значениям показатели для сжатия *вдоль волокон* рассчитанные по формулам Дау (4.1) и Хояси (4.2):

$$\sigma_{11}^- = [V_{\text{в}} E_{\text{в}} \sigma_{\text{тм}}^- / 3(1 - V_{\text{в}})]^{0.5}; \quad (4.1)$$

$$\sigma_{11}^- = [\sigma_{\text{в}}^- V_{\text{в}} + \sigma_{\text{тм}}^- V_{\text{м}}], \quad (4.2)$$

где $\sigma_{\text{тм}}^-$ – предел текучести матрицы (при $V_{\text{в}} 60\text{--}64\% \text{ об.}$).

Прочность при сжатии *поперек волокон* (трансверсальная)

$$\sigma_{\text{км}, 22}^- = \sigma_{\text{м}}^- / K_{22},$$

где K_{22} обычно $\leq 1,5\text{--}1,8$, при оптимальной степени наполнения $V_{\text{в}} 54\text{--}58\% \text{ об.}$

Зависимость σ^- углепластиков от $V_{\text{в}}$ имеет сложный характер, коэффициенты K_{σ} – в зависимости от $V_{\text{в}}$ и содержания пор изменяются в 2 раза (от 7 до 15%).

Прочность однонаправленных углеволоконитов при сдвиге

Сдвиговые характеристики углепластиков являются наиболее критическими параметрами, ограничивающими их использование в высоконагруженных конструкциях. Низкая поверхностная энергия углеродных волокон (50–70 эрг/см², алюмоборосиликатные волокна — 425, кварцевые аморфные — 260, борные — 250, полиарамидные СВМ, Кевлар — 30 эрг/см², металлические до 1300 эрг/см²) потребовала разработки технологически и экономически приемлемого способа активации поверхности волокон. Традиционное для высокоактивных поверхностей минералов аппретирование используется только для улучшения технологичности углеродных волокон, нитей, жгутов после окисления их поверхности. Наибольшее применение нашло электрохимическое окисление (метод «ЭХО»). Влияние способа обработки поверхности углеродных волокон наиболее ярко проявляется в существенном повышении сдвиговой прочности углепластиков. Около 30–40% общего прироста прочности следует отнести на счет удаления дефектного поверхностного слоя волокон (оболочка волокна). Остальная часть прироста прочности объясняется влиянием следующих факторов: а) взаимодействием кислотных и кислородосодержащих групп на поверхности волокна с активными группами связующего, б) повышением шероховатости поверхности в результате преимущественного окисления торцов кристаллов, что приводит к увеличению удельной площади поверхности. Для углеродного волокна с модулем упругости 250 ГПа, имеющего сравнительно большую долю краев кристаллитов (20–30% общей поверхности), для повышения адгезии достаточно не очень сильной поверхностной обработки, способствующей повышению шероховатости. Увеличение шероховатости поверхности приводит к тому, что, помимо чисто сдвиговых напряжений, появляется также компонента растягивающих или сжимающих напряжений, если грани кристаллитов ориентированы под некоторым углом к оси волокна. Разница между прочностями склейки адгезионной пары при испытании на растяжение и на сдвиг возрастает по мере повышения шероховатости поверхности волокна.

Измерения адгезионной прочности методом отслоения при сдвиге или по методу выдергивания одиночных волокон применялись при исследовании адгезии полимеров к стекловолокнам. Для углеродных волокон метод не удобен: 1) происходит преждевременное разрушение волокон, 2) получены значения сдвиговой прочности (5 и 7 МПа для углепластиков с необработанными высокомодульными и высокопрочными волокнами и 37 и 51 МПа для углепластиков с обработанными волокнами), которые примерно вдвое ниже значения сдвиговой прочности углепластиков, определенные методом короткобалочного изгиба.

При учете эффекта снижения выдергивающей нагрузки с увеличением длины склейки волокна с матрицей, возможно, были бы получены более высокие значения сдвиговой прочности. При другом подходе измеряют длину разрушенных кусочков волокон, равных так называемой «неэффективной длине l_c » волокна. На основании измерения l_c вычисляют максимальные сдвиговые напряжения τ . Из-за разброса значений $\sigma_{+уб}$ определение l_c и τ сложно. У обработанных волокон l_c равна 0,1–0,14 мм, 1,2 мм — у необработанного волокна. Вычисленная сдвиговая адгезионная прочность составляет соответственно 47 и 6 МПа, что значительно ниже прочности, определенной методом короткобалочного изгиба (рис. 4.69.)

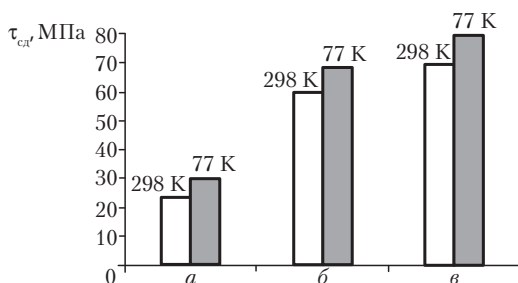


Рис. 4.69. Разрушающее напряжение при сдвиге $\tau_{сд}$ эпоксидных углеволокнитов (с высокомодульными волокнами) в зависимости от обработки поверхности волокон и температуры [2]:

a — необработанные высокомодульные волокна; $б$ — высокомодульные волокна, время окисления 96 ч; $в$ — высокомодульные волокна, время окисления 120 ч

Сравнивая сдвиговую прочность ВПКМ и адгезионную прочность связи одиночного волокна с матрицей следует помнить, что на величину $\tau_{сд}$ углепластика влияет также извитость волокон, поры и химическая природа связующего. Извитость волокон способствует увеличению сдвиговой прочности, поры уменьшают $\tau_{сд}$, влияние свойств матрицы может быть совершенно различным.

Типичная величина сдвиговой прочности при короткобалочном изгибе составляет 55–70 МПа у углепластиков с высокомодульными ($E^+ > 400$ ГПа) волокнами и 100–125 МПа — у углепластиков с обработанными волокнами с модулем упругости порядка 250 ГПа. Для углепластиков с необработанными волокнами эти величины равны соответственно примерно 15 и 50 МПа. Изменяя условия поверхностной обработки, можно получить промежуточные значения сдвиговой прочности.

Разница между сдвиговой прочностью при короткобалочном изгибе и прочностью при поперечном растяжении оказывается наименьшей у углеволокнитов на основе эпоксидной матрицы и высокомодульных углеродных волокон с более шероховатой поверхностью, например *Celion GY-70* (40 МПа – 30 МПа = 10 МПа). При использовании менее жестких и менее шероховатых углеродных волокон эта разница становится более значительной (55 МПа – 20 МПа = 35 МПа) и еще больше она при использовании стеклянных волокон (70 МПа – 50 МПа = 20 МПа). Разница между значениями адгезионной прочности при сдвиге и поперечном растяжении, существование которой объясняется различными микромеханическими моделями, для углеродных волокон с высокой шероховатостью невелика.

Прочность при сдвиге определяется качеством межфазного слоя, соотношением КЛТР волокон и матриц, геометрией углеволокнита, распределением полей напряжений (концентрация напряжений возрастает с ростом V_B и G_B/G_M).

$$\tau_{12} = \tau_{сд}/K_{12}^1 = \tau_{сд}/G_B/G_{12}[1-(R_B/L)(1-G_M/G_B)]^{-1},$$

где $\tau_{сд}$ — прочность при сдвиге межфазного слоя; K_{12}^1 — коэффициент концентрации сдвигового напряжения; G_M, G_B, G_{12} — модули сдвига матрицы, волокна, ВПКМ (продольный сдвиг); R_B/L — геометрический параметр упаковки волокон, равен $2\sqrt{V_B/\pi}$ (квадратичное распределение), $2\sqrt{3}/2\cdot V_B/\pi$ (гексагональное распределение); L — длина волокон.

С учетом пустот (при $V_{\text{пор}} 3\text{--}4\% \sigma$ углепластика снижается вдвое):

$$\tau_{12} = [1 - (\sqrt{V_B} - V_B (1 - G_M / G_{B,12}))] \cdot \tau_M^1,$$

где τ_M^1 — прочность при сдвиге пористой матрицы ($V_{\text{пор}}$ в углеволокните не должен превышать 1%).

Оптимальный для данного типа деформирования $V_B \geq 58\text{--}62\%$ об. (при использовании углеродных волокон с активированной поверхностью).

Зависимости значений $\tau_{\text{сд}}$ углеволокнитов от способов обработки поверхности УВ и влияние величины $\tau_{\text{сд}}$ на их упругопрочностные свойства приведены на рис. 4.70–4.76 и в табл. 4.49.

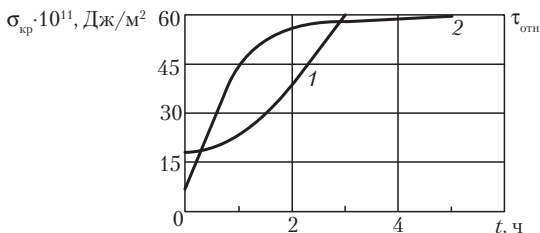


Рис. 4.70. Зависимость критического поверхностного напряжения (1) и относительного увеличения прочности при сдвиге ($\tau_{\text{отн}} = \tau_{\text{XZt}} / \tau_{\text{XZo}}$) эпоксигуглеволокнита от продолжительности t травления поверхности углеродных волокон в HNO_3 [29]

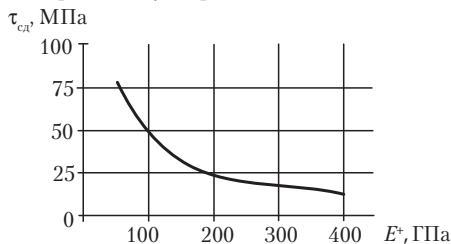


Рис. 4.71. Соотношение между $\tau_{\text{сд}}$ однонаправленного эпоксидного углеволокнита и модулем упругости при растяжении E^+ углеродных волокон в составе углеволокнита [53]

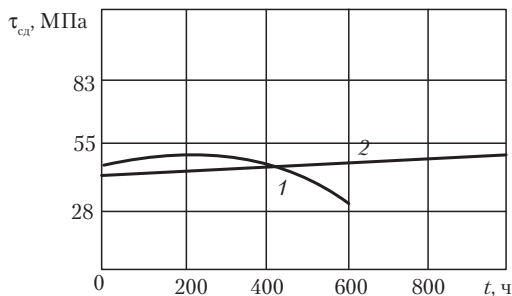


Рис. 4.72. Изменение $\tau_{\text{сд}}$ однонаправленных углеволокнитов (волокна HTS-1) на основе полиимидных связующих PMR-13 (1) и PMR-11 (2) при выдержке на воздухе при 315°C [62]

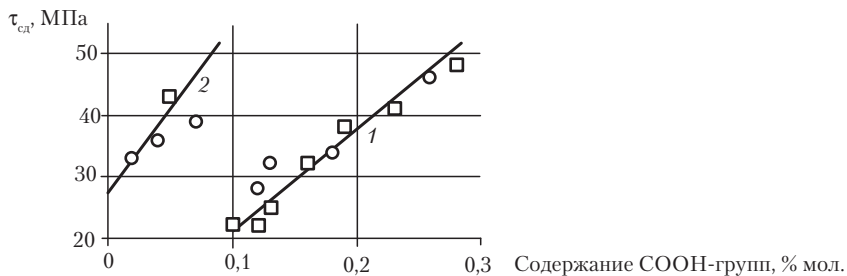


Рис. 4.73. Зависимость прочности при сдвиге ($\tau_{сд}$) эпоксигуглеволокнита от содержания COOH -групп на волокне с удельной поверхностью 0,4 (1) и 1,4 (2) м²/г [29]

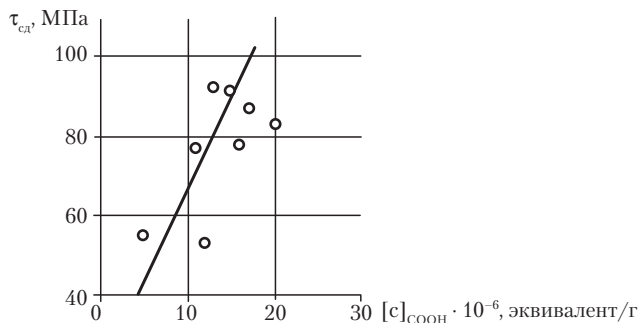


Рис. 4.74. Зависимость прочности при межслоевом сдвиге ($\tau_{сд}$) эпоксидного углепластика от концентрации $[\text{с}]_{\text{COOH-групп}}$ на поверхности углеродных волокон [4]

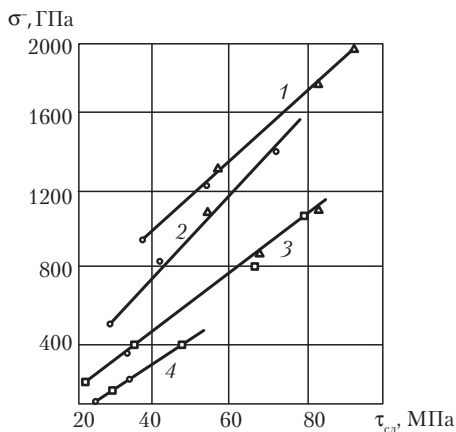


Рис. 4.75. Зависимость прочности при сжатии (σ) эпоксидных боро- (1), стекло- (2), угле- (3), органо- (4) волокон от прочности при межслоевом сдвиге ($\tau_{сд}$) [29]:

○ — необработанные волокна; □ — вискеризованные волокна; Δ — электрохимическое окисление (ЭХО) волокон

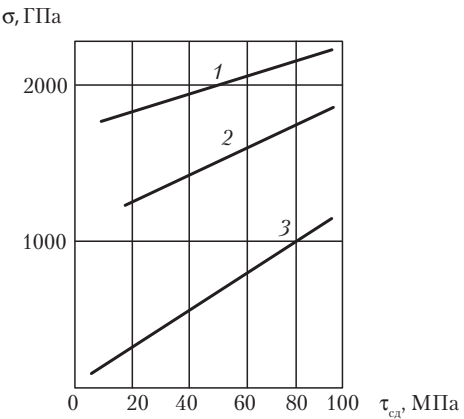


Рис. 4.76. Зависимость прочности однонаправленных эпоксидных углепластиков при изгибе (1), растяжении (2), сжатии (3) от прочности при сдвиге ($\tau_{сд}$) [53]

$\tau_{сд}$ Углепластиков повышаются не только после электрохимического окисления поверхности углеродных наполнителей, но и при использовании ворсеризованных наполнителей и тканей объемной текстуры (табл. 4.49).

Таблица 4.49. Свойства однонаправленных прессованных эпоксифенольных углеволоконитов, наполненных ворсеризованными и обычными углеродными лентами и жгутами [27]

Наполнитель	Содержание нитевидных кристаллов, % об.	$V_{ув}$, %об.	ρ , г/см ³	Пористость углепластика, %об.	σ , МПа			$E_{ин}$, ГПа	$G_{сд}$, ГПа
					$\sigma_{ин }$	$\sigma_{ин\perp}$	$\tau_{сд}$		
Лента из углеродного волокна ¹	—	46	1,4	0,5	41	50	28	50	3,7
Лента из углеродного волокна, ворсеризованная нитевидными кристаллами Si ₃ N ₄	4,4	40	1,49	4,1	370	82	58	54	4,2
Жгут из углеродного волокна ²	—	60	1,4	1,01	720	15	20	162	3,6
Жгут из углеродного волокна с нитевидными кристаллами ³	7,6	56	1,52	2,8	700	35	49	160	4,2

¹ Волокна с $\sigma^* = 1600$ МПа и $E^* = 200$ ГПа.

² Волокна с $\sigma^* = 1400$ МПа и $E^* = 300$ ГПа.

³ Введены из псевдооживленного слоя.

Оптимальные свойства однонаправленных углеволоконитов при растяжении, сжатии, межслойном сдвиге определяются объемным содержанием волокон.

Содержание волокон в однонаправленных углеволокнистых, обеспечивающее оптимальные свойства при различных условиях нагружения, составляет:

Вид нагружения		$V_{в, опт}^1, \%об.^1$
Растяжение	$\sigma_{11(\parallel)}^+$	64–68
	$\sigma_{22(\perp)}^+$	50–54
Сжатие	$\sigma_{11(\parallel)}^-$	60–64
	$\sigma_{22(\perp)}^-$	54–58
Межслойный сдвиг	τ_{12}	58–62*

¹Наиболее приемлемый $V_{в}$ для реальных условий нагружения промышленных КМУ; $V_{в}$ необходимо оптимизировать для конкретного напряженно-деформированного состояния материала и конструкции из него.

Прочность и модуль упругости пластиков с однонаправленным расположением волокон в направлении армирования линейно возрастает с повышением прочности и модуля упругости волокна. При наполнении углеродными волокнами в виде некрученных жгутов при параллельном их расположении в пластике оптимальная степень наполнения, как и в случае стекловолокнитов, равна 60–70 %об. При однонаправленном расположении волокон в виде крученных жгутов оптимальная степень наполнения выше, чем при наполнении углеродной лентой (около 50 %об.). Другим фактором, ограничивающим максимальное содержание высокомодульных волокон в композиционном материале, является плохая смачиваемость УВ-связующим, ограничивающая верхний предел давления при формировании изделий различными способами.

Заметные искривления волокон, неизбежные в процессе формования изделий с однонаправленным расположением наполнителя, существенно снижают показатели упругих и прочностных свойств композиционного материала в направлении армирования и способствуют повышению остаточных напряжений в нем.

Содержание пор $> 1,5\%$ существенно сказывается на уровне и стабильности $\tau_{сд}$ углепластиков. При $V_{пор} = 3\text{--}4\%$ прочность углепластика при межслойном сдвиге снижается в 2 раза.

С увеличением $\tau_{сд}$ меняется характер распространения трещин. Углеволокниты с волокнами Элур-П (поверхность активирована методом ЭХО), разрушаются в плоскости, перпендикулярной направлению армирования, многократно меняется направление роста трещин, вязкость разрушения повышается на 5–15%. Углеволокниты с неактивированными волокнами разрушаются как в плоскости, перпендикулярной ориентации волокон, так и путем расслаивания.

Для углепластиков показатель степени анизотропии почти всех механических (рис. 4.77–4.79), тепло- и электрофизических характеристик превосходит аналогичные показатели других полимерных композиционных материалов в 2–3 и более раз. Сравнительную оценку свойств различных материалов при определении эффективности применения того или иного материала в конструкции производят не только по характеристикам монослоя, но и с учетом заложенной в данное изделие структуры армирования материала. В случае ортогональной структуры армирования [0/90], углепластики в направлении основных

осей упругой симметрии по критериям удельной прочности и жесткости превосходят традиционные металлические сплавы [54, 65].

Широко используемым способом снижения анизотропии свойств высокомодульных слоистых углеволоконитов в плоскости армирования является перекрестная ориентация волокон в отдельных слоях, например ортогональная укладка со взаимно перпендикулярным расположением волокон в слоях. В табл. 4.50 приведены показатели физико-механических свойств эпоксифеноуглеволоконита однонаправленной и ортогональной текстуры при различном содержании в нем высокомодульного волокна.

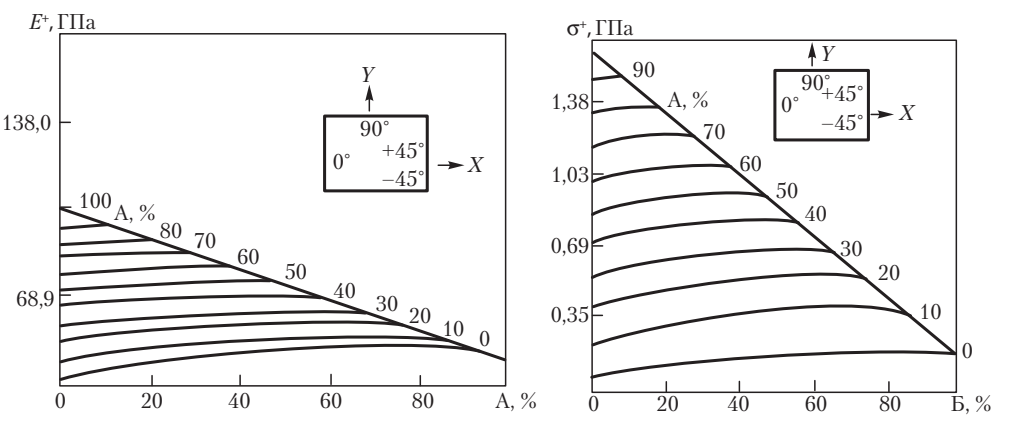


Рис. 4.77. Зависимость модуля упругости E^+ и разрушающего напряжения σ^+ при растяжении эпоксидных прессованных углеволоконитов (наполнитель — волокна *Celion*) от доли однонаправленных слоев (А) и слоев с ориентацией волокон под углом $\pm 45^\circ$ (Б) [28, 29]

Таблица 4.50. Упругопрочностные свойства эпоксифеноуглеволоконитов однонаправленной и ортогональной структуры [27]

Упругопрочностные свойства, МПа	Структура углеволоконита				
	[0]			[0,90]	
	Содержание УВ, % об.				
	29	42	59	26	28
Модуль упругости при растяжении вдоль волокон	7000–8300	11 400–12 100	16 200– 18 400	4200–5200	5100–5400
Модуль упругости при сдвиге вдоль волокон	1900–2400	3500–4300	3500–4000	2100–2400	3700–3900
Модуль упругости при сдвиге под углом 45°	2900–3300	4600–5200	8000–9200	23 800–26 600	1700–2000
Разрушающее напряжение при растяжении вдоль волокон	–	310–350	720–780	130–131	220–240

Окончание табл. 4.50

Упругопрочностные свойства, МПа	Структура углеволокнита				
	[0]		[0]		
	Содержание УВ, % об.				
	29				
Разрушающее напряжение при сжатии вдоль волокон	230–250	380–460	–	180–220	240–290
Разрушающее напряжение при изгибе перпендикулярно волокнам	400–460	–	700–940	250–310	320–370
Разрушающее напряжение при изгибе под углом 45° к волокнам	310–340	–	–	270–330	240–300
Разрушающее напряжение при межслоевом сдвиге	30–35	–	27–33	23–28	–

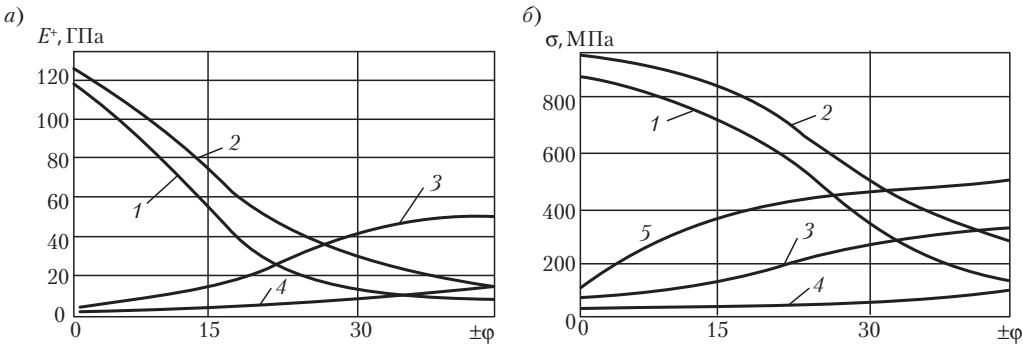
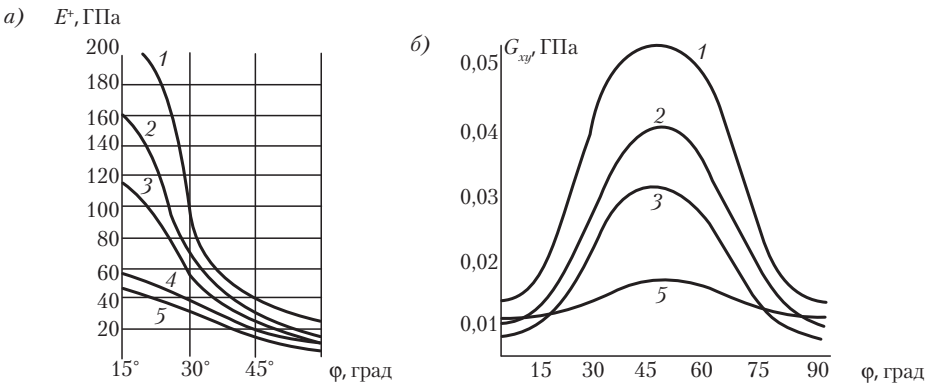


Рис. 4.78. Изменение упругих (а, 1 – $E^+_0(+\varphi)$, 2 – $E^+_0(\pm\varphi)$, 3 – E^+_{45} , 4 – E^+_0) и прочностных (б, 1 – $\sigma^+_{0^{\circ}}$, 2 – $\sigma^-_{0^{\circ}}$, 3 – $\sigma^+_{45^{\circ}}$, 4 – $\sigma^+_{90^{\circ}}$, 5 – $\sigma^-_{45^{\circ}}$) характеристик углепластика КМУ-4л от угла армирования φ [28]



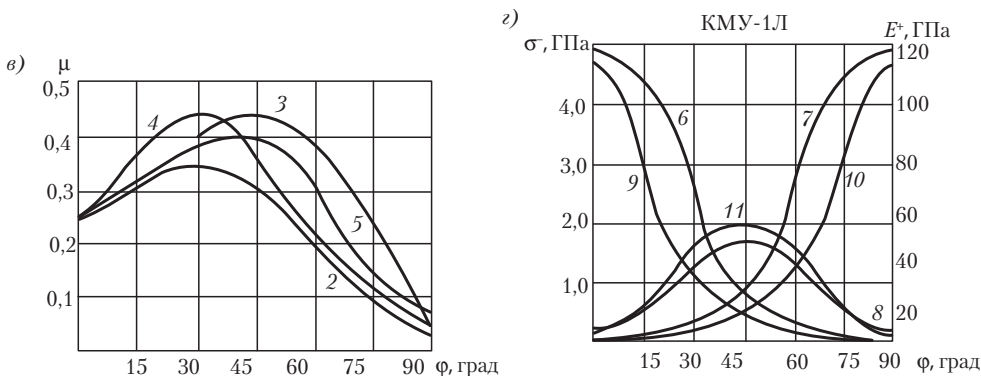


Рис. 4.79. Зависимость для различных ВПКМ модуля упругости E^+ , модуля сдвига $G_{xy(6)}$, коэффициента Пуассона μ (a), прочности при растяжении σ_x^+ , вдоль волокон (6), σ_y^+ поперек волокон (7), σ_{45}^+ под углом 45 (8) и соответственно модулей упругости E_x^+ (9), E_y^+ (10), E_{45}^+ (11) (2, 6–11 для углеволокнита КМУ-1л) от угла армирования φ [28]

Остаточные напряжения, обусловленные анизотропией коэффициента термического линейного расширения углеродного волокна и существенным различием в значениях коэффициентов волокна и связующего, возникают в микрообъемах вокруг каждого моноволокна и в объемах полимера, разделяющих слои наполнителя с различной ориентацией волокон. В слоистых углеволокнитах с перекрестным расположением слоев дополнительно возникают напряжения между слоями, которые соизмеримы с трансверсальной (поперек волокон) прочностью однонаправленного материала.

Для снижения остаточных напряжений в слоистом углеволокните желательно, чтобы угол между направлениями расположения волокон в соседних слоях не превышал 45° , поэтому веерная укладка слоев предпочтительнее перекрестной. С увеличением искривленности волокон и нитей (крутка, перегибы) расслаивание материала наступает при более низких напряжениях.

Об изменении разрушающего напряжения при растяжении в зависимости от угла α между направлениями армирования и приложения нагрузки для однонаправленного эпоксиглеволокнита с различным содержанием высокомодульного волокна можно судить по данным, приведенным ниже [27]:

Содержание волокон	σ^+ , МПа, углеволокнитов при углах армирования φ :		
($\sigma^+ 2$ МПа, $E^+ 300$ ГПа), %об.	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 45^\circ$	$\varphi = 90^\circ$
40	580	50	45
50	760	42	30
60	860	42	30
68	1100	40	20

От содержания волокна существенно зависит прочность при растяжении волокнита в направлении вдоль и поперек волокна. При растяжении под углом 45° к оси волокна она остается почти неизменной.

Прочность эпоксифенольных углепластиков структуры [0] и [0/90] при увеличении содержания углеродных волокон V_b от 46 до 60 %об. монотонно возрастает. Коэффициент V_b вариации прочности K_σ составляет 8–10% при V_b 58–60 %об., но при $V_b = 46$ –48 %об. K_σ равен 14–16%, что связано с неравномерностью распределения наполнителя в матрице при низком объеме армирования (аналогична и зависимость E от V_b). Наибольшие значения K_σ и K_E достигаются при растяжении при $V_b = 55$ –60 %об.

Трещиностойкость углеволоконитов

По сравнению с другими полимерными ВПКМ, углепластики обладают меньшей ударной вязкостью, трещиностойкостью и остаточной прочностью при наличии дефектов, то есть большей чувствительностью к концентрации напряжений. Значительное влияние на чувствительность углепластиков к концентрации напряжений оказывает структура армирования и направление приложения нагрузки по отношению к ориентации волокон (табл. 4.51, рис. 4.80, 4.81).

При растяжении под углом $\pm 45^\circ$ к направлению армирования прочность углепластика очень мало зависит от размера концентратора.

Таблица 4.51. Зависимость силового критерия трещиностойкости K_{Ic} эпоксидных прессованных углеволоконитов от схемы армирования [28, 65]

Структура армирования	σ^+ , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	
		С центральным надрезом	С двухсторонним надрезом
[0/±60/0/±60]s	400	28,6	32,6
[0/±45/90]s	480	25,3	35,6
[0/±36/±72]s	430	27,5	33,2
[0/±30/±60/90]s	470	31,0	33,8
[0 ₂ /±45]s	500	28,5	38,9
[0 ₄ /±45]s	930	39,7	64,3
[0/90] s	585	25,0	40,5

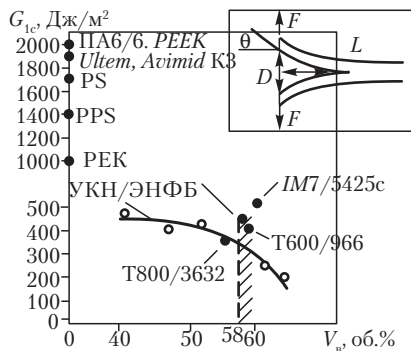


Рис. 4.80. Зависимость вязкости разрушения при расслаивании полимерных матриц и углепластиков от объемного содержания волокон [65]: PEEK — полиэфирэфиркетон, PS — полисульфон, PPS — полиэфирсульфон, PEK — полиэфиркетон, ULTEM — полиэфиримид, Avimid K3 — фторсодержащий полиимид; ЭНФБ, 3900-2, 5245с, 966, 3632 — типы термореактивных связующих; УКН, T800, IM7, T600 — типы углеродных волокон

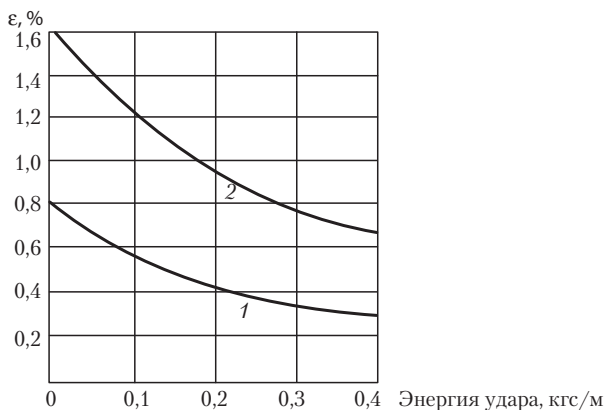


Рис. 4.81. Зависимость разрушающих деформаций сжатия ϵ при наличии ударных повреждений для эпоксидных углеволоконитов (волокна AS4) от ударных нагрузок [2, 60]. Использованы в качестве связующих: 1 — промышленное эпоксидное связующее 3502; 2 — эпоксидное связующее с высокой вязкостью разрушения (Hercules 2220-1, Cyanamid 982, тип 6376, σ в 2 раза больше, сопротивление росту трещин в 6 раз выше, чем у связующих типа 3502)

Усталостная прочность углеволоконитов

Одним из преимуществ высокомодульных углеволоконитов перед другими конструкционными материалами (стекло-, бороволоконитами, металлами и т. д.) является их высокая статическая и динамическая выносливость.

Углепластики обладают достаточно высокой длительной прочностью и низкой ползучестью благодаря высокой жесткости и деформативности углеродных волокон. Коэффициент длительного сопротивления R_t^* эпоксидных углепластиков при 80–90 °С и длительности нагружения $\tau = 500\text{--}1000$ ч при растяжении и сжатии составляет 0,5–0,9% от величины кратковременной прочности материала. Ползучесть углепластиков при длительном нагружении нагрузкой, составляющей $(0,4\text{--}0,5)\sigma^+$, как правило, не превышает 0,1–0,5%. Указанные характеристики благоприятно влияют на работоспособность материала при длительном нагружении с высоким уровнем действующих напряжений [6, 7, 28, 54, 65].

Углепластики обладают наибольшей среди известных композиционных материалов (КМ) усталостной прочностью. Коэффициент усталостного сопротивления в зависимости от вида степени асимметрии цикла равен $(0,5\text{--}0,7)\sigma^+$, то есть в 2–3 раза выше, чем у стеклопластиков, что связано также с высокими значениями модуля упругости УВ и, как следствие, более низким уровнем напряжений и меньшей повреждаемости полимерной матрицы (рис. 4.82).

Значительное влияние объем V_b и $V_{пор}$ оказывают на усталостную прочность углепластиков $\sigma_R = K \cdot \sigma_m \cdot V_b \cdot E_b / E_m$, где K — коэффициент, определяющий реализацию усталостной прочности матрицы в ПКМ при данном V_b с учетом пористости и термической напряженности матрицы. σ_R До определенного значения V_b монотонно возрастает, а выше $V_{b,опт} - \sigma_R$ резко снижается, особенно при коэффициентах асимметрии цикла $R = -1$ и $1 < R < \infty$.

Для углеволоконитов (лента Кулон) $\sigma^{-1} = 520$ МПа (связующее ЭНФБ), 420 МПа (связующее 5–211 Б). Величина предела выносливости углеволоконитов для знакопеременного цикла составляет $(0,3\pm 0,5) \sigma^+$, для знакопостоянного — $(0,6\text{--}0,8) \sigma^+$.

Пределы выносливости углепластиков в основном определяются усталостными характеристиками матрицы и прочностью контакта волокно–матрица. Оптимальный V_b устанавливается в зависимости от коэффициента асимметрии цикла нагружения (при знакопостоянном цикле нагружения V_b 60–64 %об.).

Специалистами Университетов Нью-Йорка и Баффало разработан метод модифицирования углепластиков в целях повышения усталостной прочности, основанный на введении частиц пластичного металлического сплава между слоями препрега в процессе изготовления КМ.

Углепластики, получаемые прессованием препрегов (волокна IM6, ρ 1,73 г/см³, σ^+ 4,38 ГПа, E^+ 276 ГПа, ϵ 1,5%; эпоксидные связующие RE 2039, HD 3475 фирмы *Dexter Hysol*, США, модифицировали частицами диаметром 21–25 мкм сплава олова (60 %масс.) и свинца (40 %масс.). Благодаря пластичности и низкой $T_{пл}$ сплава частицы расплавляются при отверждении углепластика.

Технология изготовления образцов предусматривает получение препрега, выкладку в пресс-форму чередующихся слоев препрега и сухого порошка сплава (толщина слоев препрега и сплава в отвержденном углепластике составляет 0,36 и 0,18 мм соответственно); прямое прессование при температуре 185–200 °С, давлении 1 МПа в течение 30 мин.

Без снижения ϵ^+ , σ^- , σ^+ , $\sigma_{вн}^+$, E^+ , E^- , $E_{вн}^+$, a_k усталостная прочность модифицированного эпоксидного углеволоконита повышена в 100 раз (число циклов при напряжении около 550 МПа без сплава $4 \cdot 10^3$, с 18,2 %масс., 2 %об., $-9,5 \cdot 10^5$, плотность соответственно 1,46 и 1,60 г/см³). При 2,1 %об. сплава ρ ВПКМ повышается на 220%, при содержании 1,4 %об. сплава снижается способность экранирования ВПКМ электромагнитных помех на 1,5% (при частотах 1,0–2,3 ГГц) [61].

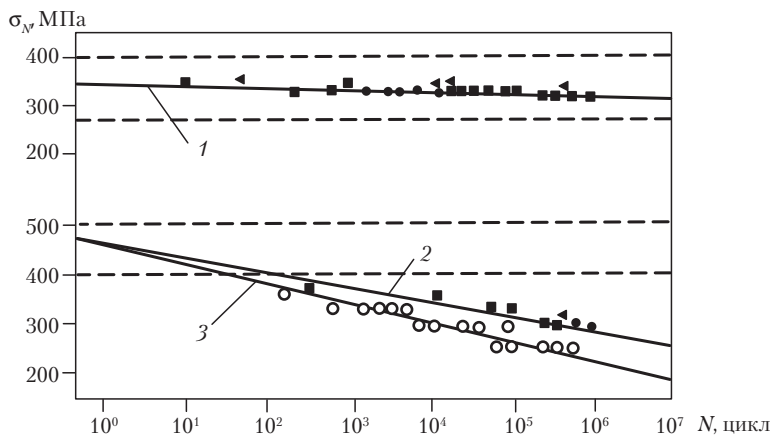


Рис. 4.82. Усталостная прочность σ_N углепластика КМУ-4э [$0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ$] при различных значениях коэффициентов асимметрии циклов [65]:

1 — циклы с растяжением под нагрузкой, равной 89% от прочности углеродных волокон при растяжении $\sigma_в^+$ ($R = 1$); 2 — циклы со сжатием под нагрузкой, равной 65% от прочности углеродных волокон при растяжении $\sigma_в^-$ ($R = \infty$); 3 — то же при напряжении, равном 47% $\sigma_в^-$ ($R = -1$); R — коэффициент асимметрии циклов.

Демпфирующие свойства углеволоконитов

Демпфирующая способность углепластика определяется, в основном, рассеиванием энергии в матрице, сопровождающейся переходом механической энергии в тепловую, и существенно зависит от уровня нагружения, структуры армирования материала и рабочей температуры. Если однонаправленные углепластики имеют уровень демпфирующей способности вдоль волокон 0,5–1,0 %, то в диагонально-армированном углепластике она возрастает в 5–7 раз.

Демпфирующие свойства углеволоконитов определяются типом связующего и его содержанием в композиции и улучшаются с повышением температуры. Вклад волокон в демпфирующие свойства композиции невелик, что объясняется их высокой жесткостью. При нормальных температурах механические потери ненаполненной полимерной матрицы превосходят потери углеволокнита в 1,5–3 раза. При повышенных температурах это различие возрастает.

Источник демпфирования (амплитуда колебаний ограничивается величиной сил сопротивления) в ПКМ — внутреннее упруговязкое рассеивание энергии, сопровождающееся переходом механической энергии колебаний в тепловую, химическую, электрическую. С ростом демпфирующей способности материала возможен переход от механического усталостного разрушения к тепловому (критический разогрев определяет податливость потерь и зависит от податливости матриц и их T_c : ЭДТ-10 60–80 °С, ЭТФ 160–180 °С, полиимидные > 280 °С).

Демпфирующая способность $\theta_{ПКМ} = 0,3 \theta_m \cdot V_m \cdot E_m / E_{ПКМ} \cdot K$, где K — коэффициент, учитывающий качество контакта волокно–матрица; его повышение (обработка типа ЭХО углеродных волокон для повышения $\tau_{сд}$ углепластика) существенно снижает логарифмический де-

кремент затухания θ (при использовании активированной ленты ЛУ-3 — на 55%); уровень демпфирования углепластиков повышается в зависимости от текстуры наполнителя в ряду: кордные ленты (ЛУ-П, ЭЛУР-П), нити УКН-П, жгуты (большая степень искривления армирующих волокон).

Степень демпфирования понижается с уменьшением искривленности волокон в композиции.

С увеличением модуля сдвига наблюдается монотонное снижение механических потерь, причем кривая представляет собой ветвь равносторонней гиперболы, а произведение коэффициента механических потерь на значение модуля сдвига — величина постоянная.

Демпфирующая способность анизотропных углеволокнитов зависит от угла между направлениями армирования и приложения нагрузки, и максимальна при углах 15–30°.

Усталостные и демпфирующие свойства различных материалов приведены в табл. 4.52 и в главе 1.

Таблица 4.52. Сравнительные усталостные и демпфирующие свойства однонаправленных прессованных эпоксидных волокнитов и металлов [28, 29]

Материал	Усталостная прочность σ_{-1} , МПа	Логарифмический декремент колебаний θ , %	Вибропрочность $\sigma_{-1-\theta}$, МПа	Удельный модуль упругости $E^*/\rho \cdot 10^3$, км
Титан ВТ-8	500	0,03	15	2,38
Сталь 18ХНВА	550	0,06	330	2,76
Стекловолокнит	200	1,5	300	2,60
Бороволокнит	350	0,5	175	12,2
Углеволокнит	350	1,2	420	11,4

При сложных схемах армирования углеволокнитов с планируемой анизотропией для оптимизации их конструкционных свойств необходимо:

- увеличивать содержание матрицы в слоях, расположенных трансверсально по отношению к основной нагрузке;
- применять для трансверсальных слоев матрицы с деформативностью, превышающей деформативность матрицы в нулевых слоях (волокна однонаправлены);
- ориентировать трансверсальные слои под углами $\pm 75^\circ/\pm 80^\circ$, чтобы увеличить деформативность трансверсальных слоев в направлении нагружения за счет деформации сдвига.

В диапазоне углов армирования 0–90° коэффициент анизотропии E_0/E_{90} и коэффициент Пуассона изменяются более чем в 20 раз, G в плоскости — 3–4 раза. Отклонение ориентации на угол $\pm 5^\circ$ снижает упругие характеристики на 5–10%. Комбинированные схемы армирования дают значительный эффект и углеволокнит структуры $[0^\circ, 75^\circ, +45^\circ, 25^\circ]$ при снижении на 10% E_x имеет E_y в 1,7 раза, G_{xy} и E_{45} в 2,7 раза более высокие по сравнению с однонаправленным.

Усталостная прочность существенно анизотропна. При изменении угла армирования от оси нагружения на $\pm 15^\circ$ усталостная прочность снижается на 25%.

Анизотропия деформирующей способности имеет ярко выраженный характер, причем экстремальные значения при однофазной ориентации находятся в диапазоне углов армирования 15–30° в отличие от стеклопластиков, у которых максимальные значения находятся

в диапазоне углов $30\text{--}45^\circ$. Анизотропия демпфирования и усталостной прочности используется для конструирования ПКМ с максимальной вибропрочностью (параметр вибропрочности $\sigma_{-1} \cdot \theta$ максимален в диапазоне углов армирования $15\text{--}30^\circ$).

Для получения требуемого уровня деформации и повышения устойчивости элементов конструкции (например, лопаток ГТД) к изгибно-крутильному флаттеру необходимы ПКМ с максимальной изгибной и крутильной жесткостью.

Уменьшение E_1 на 10% приводит к снижению частот колебаний на 5–7%. Уменьшение μ_1 и μ_2 практически не влияет на собственные частоты при колебании по крутильным и изгибным формам. Частоты пластинчатых форм при уменьшении μ_1 увеличиваются на 3–5%, при уменьшении μ_2 — уменьшаются на 3–5%. Уменьшение плотности ПКМ на 1% приводит к незначительному увеличению частот. Снижение модуля сдвига в 2,2 раза приводит к уменьшению частот крутильных форм на 2–10%. Наиболее существенные влияния на спектр собственных частот колебаний при отклонении упругих характеристик ПКМ оказывает изменение модуля нормальной упругости E_1 .

Большой выбор углеродных волокон и схем армирования позволяет эффективно изменять спектр частот и отстраиваться от резонансных колебаний.

Начало усталостного разрушения устойчиво определяется по резкому уменьшению жесткости, резонансной частоты колебаний, резкому увеличению демпфирующей способности [54, 64].

Оптимизация состава и структуры углепластиков позволяет повышать конструкционные характеристики при работе изделий из них в условиях вибраций, знакопеременных нагрузок, накопления усталостных повреждений с учетом специфических свойств (хрупкость при разрушении, низкая термоупругость, высокая анизотропия прочностных, упругих, электрических и теплофизических свойств) и различных конструктивных вариантов применения (монолитные, трехслойные, комбинированные, металлополимерные) при различных видах напряженно-деформированного состояния при статическом и динамическом нагружении с учетом факторов, вызывающих возникновение дефектов на этапах формования, сборки, эксплуатации конструкций. Конструкционные углеволокнисты требуют оптимального армирования для различных видов напряженно-деформированного состояния и нагружения, что обеспечивает высокие показатели конструкционных свойств при статическом нагружении, ударном, усталостном динамическом нагружении, вибропрочности и сопротивляемости вибрационным напряжениям, вязкости разрушения, остаточной прочности после ударного воздействия, усталостной прочности при высокочастотном нагружении в условиях одноосного и плоского деформированного состояния.

Углепластики занимают важное место среди конструкционных материалов благодаря высокому уровню прочностных и упругих свойств, высоким значениям длительной и усталостной прочности, малой ползучести, низкой плотности, высоким удельным характеристикам упругопрочностных свойств.

Оптимизация конструкционных свойств углепластиков достигается созданием гетеро-волокнистых и полиматричных ПКМ (гибридных и супергибридных), когда E_1 возрастает в 3–5 раз, G в плоскости пластины в 5–10 раз, растут и параметры вибропрочности $\sigma_{-1} \cdot \theta$.

Совершенствование состава и структуры углепластиков позволяет повысить их σ^+ до 2500 МПа, σ до 1600 МПа, E^+ до 200–250 ГПа, усталостную прочность при симметричном цикле нагружения — до 700–800 МПа, G_c — до 1 кДж/м² и снизить массу деталей и агрегатов на 30–40%.

4.6.2. Термореактивные углеволокниты

4.6.2.1. Конструкционные свойства промышленных углеволокнитов на основе термореактивных связующих

Промышленные углепластики (углеволокниты, углетекстолиты) разработаны на основе большого ассортимента углеродных волокнистых наполнителей и связующих для переработки в изделия различными технологическими приемами (прессование, автоклавное формование, пултрузия, намотка). В технологических процессах формирования и последующего формования изделий широко используются препреги (см. табл. 4.53) [2, 4, 6].

Свойства углеволокнитов (см. табл. 1.9, 1.10, 1.17, 1.21, 1.22, 1.26, 1.27) зависят от типа углеродных наполнителей, их объемного содержания, типа связующих (см. табл. 1.18–1.21, 4.55–4.58; рис. 1.28), структуры (см. табл. 1.22), технологии изготовления (см. табл. 1.25, 4.58, 4.77), дефектности (см. рис. 1.31–1.33).

Упругопрочностные свойства при статическом нагружении однонаправленных прессованных углепластиков КМУ (композиционные материалы углеродные, разработка ВИАМ, Россия), ТП (НПО «Композит»), АПИ (МАТИ) приведены в табл. 4.55–4.62, зарубежных углеволокнитов — в табл. 4.63–4.69, углетекстолитов — в табл. 4.70–4.72.

Состав углепластиков и их структура определяет такие эксплуатационные свойства, как трещиностойкость (см. табл. 1.7, 1.23, 1.24, 4.51, 4.60, 4.62, см. рис. 1.9, 4.80, 4.81), усталостные и демпфирующие характеристики (см. рис. 1.10–1.17), вибропрочность (см. табл. 1.8, рис. 1.18–1.20), ползучесть (см. табл. 1.14).

Современные подходы, направленные на достижение предельно возможного весового совершенства конструкций, прежде всего аэрокосмических, стимулировал переход к интегральным конструкциям, в которых в качестве заполнителей, обеспечивающих отнесение силовых оболочек, используются сетчатые структуры из полимерных волокнитов. В ряде случаев сетчатые конструкции выполняют и самостоятельные задачи (рис. 4.83).

Таблица 4.53. Типы однонаправленных препрегов производства фирмы *Toray* [2]

Марка углерод- ного волокна	Связующие	Температура отверждения, °С	Содержание свя- зующего ¹ , %об.	Толщина	Ширина	Длина
				мм		
<i>T</i> 300	Эпоксидное	130	40	0,05–0,25	500, 1000	100
<i>T</i> 300	Эпоксидное ²	130	40	0,5–0,25	500, 1000	100
<i>M</i> 40 ³	Эпоксидное ²	130	40	0,07–0,15	500, 1000	100
<i>M</i> 40	Эпоксидное ²	130	40	0,07–0,17	500, 1000	100
<i>T</i> 300	Полиэфирное	150	40	0,05–0,17	500, 1000	100
<i>M</i> 40	Полиэфирное	150	40	0,12–0,17	500, 1000	100
<i>T</i> 300	Эпоксидное	200	42	0,12–0,25	300	50
<i>M</i> 40	Эпоксидное	200	40	0,07–0,15	300	50

¹ Препреги с содержанием связующего 30–45 %об.

² Повышенная водостойкость.

³ *M* 40 — углеродные волокна с E^+ 400 ГПа.

Таблица 4.54. Сравнительные свойства однонаправленных эпоксифенольных углеволокнитов в зависимости от типа наполнителя [6, 28, 29]

Тип углеродного жгута	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %
ВМН-4	1,7	2,0–2,5	250	0,7–0,8
УКН-П-5000	1,75	4,0–4,5	240	1,3
УКН-П-2500	1,7–1,75	3,5–3,6	180–230	1,3
Кулон-Н	1,95	3,0	600	–

Таблица 4.55. Сравнительные свойства однонаправленных прессованных углеволокнитов в зависимости от типа связующего [6,28,29]

Состав, свойства КМУ	Тип угленластика			
	КМУ-1	КМУ-3	КМУ-9	КМУ-13
Наполнитель	Жгут ВМН-4	Жгут-ВМН-4	Жгут-УКН-П/5000	Жгут-УКН-П/5000
Связующее	ЭТФ	5-211Б	УНДФ-4А	ВС-2561
ρ , г/см ³	1,45–1,49	1,4–1,45	1,56–1,58	1,45–1,50
σ^+ , МПа	1020	1100	1500	1400
σ^+ _⊥ , МПа	14	23	32	
σ^- , МПа	400	700	1200	1100
σ^- _⊥ , МПа	100	150	140	
$\tau_{сд}$, МПа	30	40	85	65
E^+ , МПа	180	180	140	120
E^+ _⊥ , МПа	—	9	9	9
G_{12} , ГПа	3,5	5,1	6,8	6,0

Таблица 4.56. Зависимость упругопрочностных свойств малинимидных углеволокнитов (связующее ТП-88, 50 %об.) от структуры и метода формования

Наполнитель	Лента ЭЛУР-0,08			Лента ЛУП-0,2	
Метод формования	Прессование			Автоклавное формование	
Свойства	Структура углеволокнита				
	0°	[0°, 90°]	0°	[0°, 90]	[0°, ±45°, 90°]
σ ⁺ , МПа, 20 °С	990	600	900	600	280
E ⁺ , ГПа, 20 °С	140	80	140	80	56
ε ⁺ %, 20 °С	0,63	0,65	0,43	0,43	0,50
σ _{вн} ⁺ , МПа					
20 °С	1650	1100	1100	850	420
300 °С	1200	900	840	800	–
σ [–] , МПа, 20 °С	860	540	810	500	310
ρ, г/см³	1,5	1,45	1,5	1,45	1,45

Таблица 4.57. Свойства прессованных однонаправленных полиимидных углеволоконитов

Состав и свойства	Тип углеволоконита							
	КМУ-2	КМУ-8	ТП	АПИ/ЛУ	АПИ/ЭЛУР	КМУ-1 ³	КМУ-4Э ³	LARC/C-6000
Связующее	СП-97	ПАИС-104	ТП-80	АПИ-2	АПИ-3	ЭТФ	ЭНФБ	LARC-160
Наполнитель	ЛУ-П	ЛУ-П	ЛУ-П	ЛУ-П	ЭЛУР-П	ЛУ-3	ЭЛУР-П	C-6000 ¹
V_v , %об.	50–60	51–56	55	56	60	50–60	50–60	60
ρ , г/см ³	1,3–1,35	1,5	1,45	1,45	1,53	1,4	1,4	1,55
V_n , % об.	15	1–3	8	34	2–3	4	2,5	2–3
$\sigma_{вн}$, МПа, $T^\circ\text{C}$:								
20	850	1150	720	1000	1200	800	1150	2150
200	–	1100 (250) ²	600 (250) ²	–	–	700	950	1670 (260) ²
300	500	97	380	680	1060	–	–	1100
350	–	–	–	340	640	–	–	–
$E_{вн}$, ГПа, $T^\circ\text{C}$:								
20	100	110	168	123	135	100	120	143
200	–	100 (250) ²	100 (250) ²	–	–	85	110	–
300	80	97	90	116	120	–	–	140
350	–	–	–	100	110	–	–	–
$\tau_{сд}$, МПа, $T^\circ\text{C}$:								
20	26	55	–	53	56	25	81	113
200	–	38 (250) ²	–	–	–	13	35	52(260) ²
300	20	26	–	38	38	–	–	42
350	–	–	–	33	33	–	–	–

¹ Жгут C-6000, $\rho = 1,76$, $\sigma^+ = 2760$ МПа, $E^+ = 234$ ГПа.

² 250°С и 260 °С.

³ Эпоксифенольное.

Таблица 4.58. Свойства однонаправленных³ прессованных углеволоконитов

Наполнитель	Связующее	ρ , г/см ³	E_{\parallel}^+ , ГПа	E_{\perp}^+ , ГПа	E_{\parallel}/E_{\perp} , ГПа	σ_{\parallel}^+ , МПа	σ_{\perp}^+ , МПа	σ_{\parallel} , МПа	σ_{\perp} , МПа	$\tau_{сд}$, МПа	a_k , кДж/м ²	σ_{1000} , МПа	σ_{-1} , МПа $K=10^7$
Волокно НМ ¹	Эпоксидное типа МУ-720	1,63	210	14	175/198	840	89	630	1050	74	—	—	—
Волокно НТ ¹	Эпоксидное типа МУ-720	1,55	160	7,7	163/161	1500	91	1100	1100	102	—	—	—
Жгут Т-300	Эпоксидное типа ЭНФБ	1,55	140	10,5	140/140	1470	115	1500	1850	98	—	—	—
Лента ЛУ-3	ЭНФБ	1,40	120	—	—	800	—	400/100 ⁶	1000	29/70 ⁸	50	600	300
Жгут ВМН-4	ЭНФБ	1,50	180	—	—/150	1100	23	450/100 ⁶	1300	45/73 ⁸	45	1000	400
Жгут ВМН-4	Полиимидное СП-97 (в КМУ-2)	1,40	140	—	—	900	—	400	1100	30	40	800	400
Лента ЛУ-2	СП-97	1,30	80	—	—	400	—	300	800	26	40	480	200
Элур-0,08 и ЛУ-3П, лента шириной 250 мм	ЭНФБ (КМУ-4)/ УНДФ-4А (КМУ-9)	—	120–170	—	—/142–145	700–900 ⁴	—	600–900 (до 1000)	1100– 1400	45– 65/54–75	—	—	—
УКН-5000П ² некрученный жгут	УНДФ-4А	—	120–140	—	—/160	1400–1500 ⁵	—	—	1650– 2200 ⁷	57–70	—	—	—
УТ-900-2,5А ^{2,3}	УНДФ-4А/ ЭНФБ	—	—	—	—/≥130	≥300/600	—	1600	—	≥60	—	—	—
Лента Кулон		—	—	—	—/230–250	—	—	—	1000	—	—	—	—

¹ Зарубежные (для сравнения).² Сложно формировать слой, аппрет ПВС (из 0,1 %-ного раствора, пропитка при 70–80 °С 5–10 с, сушка 110–130 °С 15–30 мин), нанесение после ЭХО.³ Большинство зарубежных авиационных фирм, потребляющих углеродные волокна, используют тканые маты и очень редко однонаправленные маты.⁴ Предел 1000–1100 МПа.⁵ До 2000–2500 МПа.⁶ σ_{\perp}^- .⁷ До 2500–3000 МПа.⁸ С УВ после ЭХО.

Таблица 4.59. Составы сертифицированных в России КМУ

Тип КМУ	Состав КМУ	
	Связующее	Наполнитель
КМУ-3	5-211Б	Углеродная нить ВМН-4; ВМН-5
КМУ-3Л	5-211Б	Углеродная лента ЛУ-2
КМУ-4Л	ЭНФБ	Углеродная лента ЛУ-3
КМУ-4Э	ЭНФБ	Углеродная лента ЭЛУР-П 0, 1
КМУ-5Э	ЭНУП	Углеродная лента ЭЛУР-П 0, 1
КМУ-6-36	Клей ВК-36	Углеродная лента ЛУ-П
КМУ-7Л	ВС25-26К	Углеродная лента ЛУ-24П
КМУ-7Э	ВС25-26К	Углеродная лента ЭЛУР-01П
КМУ-7ТР	ВС25-26К	Углеродная ткань УТ-900-2,5А
КМУ-7Т2А	ВС25-26К	Углеродорганическая лента УОЛ-300-2
КМУ-7ТА	ВС25-26К	Углеродорганическая лента УОЛ-300-1
КМУ-8	ПАИС-104	Углеродная лента ЭЛУР-П
КМУ-9	УНДФ-4А	Углеродный жгут УКН-П 5000(марки А)
КМУ-9ТР	УНДФ-4АР	Углеродная ткань УТ-900-2,5А
КМУ-9ТА	УНДФ-4АР	Углеродорганическая лента УОЛ-300-1А
КМУ-9Т2А	УНДФ-4АР	Углеродорганическая лента УОЛ-300-2А
КМУ-9ТБК	УНДФ-4АР	Комбинированная угл. лента УОЛ-300-1КБ
КМУ-11Э	ЭДТ-69Н	Углеродная лента ЭЛУР-01П
КМУ-11ТР	ЭДТ-69Н	Углеродная ткань УТ-900-2,5
КМУ-12	Роливсан МВ-1М	Углеродный жгут УКН-П/5000 марки А
КМУ-12П	Роливсан МВ-1	Углеродный жгут УКН-П/5000 марки А
КМУ-13	ВС-2561	Углеродный жгут УКН-П/5000 марки А
ВКУ-14	Индолхиназолин	Углеродная лента ЛУ-24П

Таблица 4.60. Свойства однонаправленных углеволоконитов (V_v 60–65 %об., $\rho = 1,45-1,50$ г/см³)

Тип КМУ	Разрушающее напряжение, МПа				E^+ , ГПа	$E_{вир}$, ГПа	Предельная температура эксплуатации, °С
	σ^+	σ^-	$\sigma_{вн}$	$\tau_{сд}$			
КМУ-1Л	650	350	800	25		100	150
КМУ-2Л ¹⁾ ($\rho = 1,3$ г/см ³)	380	320	600	< 25		80	300
КМУ-3Л	1100	450	1300	45		155	100
КМУ-4Л	850	600	900	80 ²		135	150
КМУ-4Э	1000	1000				120	150
КМУ-6	800	800		60	110	110	150
КМУ-7Л	970	750		75 ²		215 ²⁾	150
КМУ-7Э	1130	1200				145	150
КМУ-7Т	1540	1200			120	133	150
КМУ-7ТР	640	630				67,8	150
КМУ-8Э	900	900		55	120	125	150
КМУ-9	1500	1200		85 ²	140	140	100
КМУ-11 ($K_{lc} = 154$ кгс/мм ^{3/2})	1050	1100	1350	76 ²	140	124	100
КМУ-12 ($K_{lc} = 240$ кгс/мм ^{3/2})	1500	9000	1600	36	140	123	250

Окончание табл. 4.60

Тип КМУ	Разрушающее напряжение, МПа				E^+ , ГПа	$E_{\text{вр}}^+$, ГПа	Предельная температура эксплуатации, °С
	σ^+	σ^-	$\sigma_{\text{вр}}$	$\tau_{\text{сд}}$			
КМУ-13	1400	1100		70	140		150
ВКУ-14	1100	540		17	220	—	—
	990 ³	420 ³		17 ³	—	—	—

¹ Пористость до 20% (связующее СП-97).

² Сертифицированные показатели.

³ При 400 °С.

Таблица 4.61. Свойства односторонних прессованных термореактивных углепластиков [6]

Состав и свойства	Тип углепластика								
	КМУ-1	КМУ-1лм	КМУ-3	КМУ-3лп	КМУ-4л	КМУ-4э	КМУ-9	КМУ-9т	КМУ-9тр
Тип наполнителя	Жгут ВМН-4	Лента ЛУ-П	Жгут ВМН-4	Лента ЛУ-П	Лента ЛУ-П	Лента Элур-П	Жгут УКН-П/5000	Лента УОЛ-300	Ткань УТ300-2.5
Связующее	ЭТФ	ЭФТ-М	5-211Б	5-211-Б	ЭНФБ	ЭНФБ	УНДФ-4А	УНДФ-4АР	УНДФ-4АР
V_v , %об.	57–63	58–63	57–63	50–55	50–55	54–59	60–62	58–62	55–59
ρ , г/см ³	1,45–	1,48–	1,4–	1,4–	1,45–	1,49–	1,56–	1,52–	1,52–
	1,49	1,50	1,45	1,45	1,50	1,52	1,58	1,56	1,54
σ_p^+ , МПа	1020	780	1100	730	800	900	1500	1500	60
σ_{\perp}^+ , МПа	14	18	23	20	24	32	32	32	60
σ_p^- , МПа	400	580	700	530	750	900	1200	1200	60
σ_{\perp}^- , МПа	100	130	150	120	130	130	140	160	58
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	30	61	40	54	70	78	85	78	52
E_p^+ , ГПа	180	145	180	147	140	120	140	125	67
E_{\perp}^+ , ГПа	—	—	9	9.9	10	10	9	8	67
G_{12} , ГПа	3,5	4,5	5,1	5,1	6,0	6,5	6,8	5,2	8,0
μ_{12} , %	0,27	0,27	0,31	0,27	0,25	0,265	0,27	0,33	0,07

Таблица 4.62. Сравнительные эксплуатационные свойства односторонних прессованных углеволокнистых КМУ-11 (связующие ЭДТ-69Н) и КМУ-12 (связующее — смесь олигоэфирвинильных олигомеров Роливсан МВ-1)

Свойства	Тип КМУ			
	КМУ-11		КМУ-12	
	20 °С	80 °С	20 °С	250 °С
ρ , г/см ³	1,5±0,05	—	1,47–1,52	—
σ_p^+ , МПа	1050	1000	1500	1300
σ^- , МПа	1100	980	900	700

Окончание табл. 4.62

Свойства	Тип КМУ			
	КМУ-11		КМУ-12	
	20 °С	80 °С	20 °С	250 °С
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	1350	1190	1600	1040
τ_{12} , МПа	76	65	36	25
$E^+_{\text{р}}$, ГПа	143	122	141	125
$E_{\text{вт}}$, ГПа	124	114	123	107
ε^+ , %	0,7	0,76	0,9	0,85
μ	0,3	—	0,42	0,32
$a_{\text{к}}$ по Изоду без надреза, Дж/м	97	74	124	80
K_{Ic} , кгс/мм ^{3/2}	154	97	240	209

Таблица 4.63. Упругопрочностные свойства эпоксидных однонаправленных прессованных углеволоконитов ($\rho = 1,59 \text{ г/см}^3$) [2]

Свойства	Углеволоконит (эпоксидное связующее <i>Rigidite</i> 5213, волокна <i>Celion</i> 3000, 62% об.)		Углеволоконит (эпоксидное связующее <i>Rigidite</i> 5213, волокна <i>Celion</i> 6000, 62 %об.)	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
$\sigma^+_{\parallel}/\sigma^+_{\perp}$, МПа	1700/50 535/− ¹	1695/50 500/− ¹	1785/48 535/− ¹	1755/46 530/− ¹
$E^+_{\parallel}/E^+_{\perp}$, ГПа	139/10 51/− ¹	140/9 50/− ¹	145/9,6 49,7/− ¹	147/9,6 50/− ¹
$\varepsilon^+_{\parallel}/\varepsilon^+_{\perp}$, %	1,2/0,55 1/2/− ¹	1,2/0,67 1,2/− ¹	1,2/0,52 1,2/− ¹	1,2/0,56 1,2/− ¹
$\tau_{\text{сд}}$, внутреслойной сдвиг, МПа	98	78	97	76
τ_{21} , межслойной сдвиг, МПа	—	—	72	71
G_{21} , ГПа	—	—	4,8	4,1
μ_{21} , мм/мм	0,29	—	0,3	0,3
$\sigma^-_{ }$, МПа	—	—	1221	1118
$E_{\text{вт}}$, ГПа	132	—	133	—
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	1845	1880	1975	1995

¹Для углеволоконитов структуры [0, 90].

Таблица 4.64. Свойства однонаправленных эпоксидных прессованных углеволоконитов

Тип углеволоконита		σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %	$\sigma_{\text{вт}}$, ГПа	$E_{\text{вт}}$, ГПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа
Связующее	Наполнители, %об.						
Эпоксидные	AS1, 62	1,93	138	—	1,73	124	131
	AS2, 62	1,72	138	—	1,59	124	124
	AS4, 62	2,17	145	—	1,79	131	124
	AS6, 62	2,56	150	—	1,88	139	129
	IM6, 62	2,72	173	—	1,72	150	124

Окончание табл. 4.64

Тип углеволокнита		σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	$\sigma_{\text{вт}}^+$, ГПа	$E_{\text{вт}}^+$, ГПа	$\tau_{\text{сд}}^+$, МПа
Связующее	Наполнители, %об.						
NARMCО 5208	Celion G-50, 60-62	0,83/0,94 ¹	190/94 ¹	0,42/0,61 ¹	1,64	174	80
NARMCО 5213	Celion G-50, 60-62	1,24/0,94 ¹	193/94 ¹	0,64/0,59 ¹	1,33	175	80
FIBIRITE X-94	Celion G-50, 60-62	0,89/0,94 ¹	199/94 ¹	0,44/0,66 ¹	1,55	178	80
Эпоксидное	Besfait HTA	1,7/1,62 ¹	145/132 ¹	1,18	1,8	129	132
	Besfait ST-2	2,2/1,26 ¹	144/132 ¹	1,53	1,76	133	98
	Besfait ST-3	2,57	151	1,7	—	—	128
Эпоксидное 8102	Fortafil 3(о), 60	1,45	130	-	1,72	120	93
	Fortafil 3(с), 60	1,60	130	-	1,86	120	96
	Fortafil 5(о), 60	1,38	186	—	1,58	170	86
Эпоксидное	Torayca T-1000	3,5	161	2	—	—	102

¹Знаменатель — показатель при сжатии.

Таблица 4.65. Сравнительные упругопрочностные свойства однонаправленных прессованных эпоксидных и малеинимидных углеволокнитов (60 %об. волокон Celion 6000) [2]

Свойства	Эпоксидный углеволокнит	Малеинимидный углеволокнит
σ_{\parallel}^+ , МПа	2110	2570
E_{\parallel}^+ , ГПа	148	148
ϵ^+ , %	1,43	1,72
σ_{\parallel}^+ , МПа	1480	1350
E_{\parallel}^+ , ГПа	122	117
σ_{\perp}^+ , МПа	56	71
E_{\perp}^+ , ГПа	102	92
$\tau_{\text{сд}}^+$, МПа	92-127	112
$G_{\text{сд}}^+$, ГПа	51,2	50,7

Таблица 4.66. Термостойкость углеволокнитов различного состава (метод ТГА) [2]

Состав углепластика		Температура, °С	
Углеродное волокно/связующее	начала потери массы	деструкции связующего	деструкции волокна
C6000/5208	270	345	720
T300/5208	165	345	645
T300/5208	210	369	642
T300/9234	175	345	635
AS/3501	—	324	529
T300/F178	115	368	619
C6000/PITCH/934	—	292	—
T300/5208	110	364	770
T300/F178	140	387	610
T300/PMR-15	—	559	617
AS/2080	100	603	559
T300/5208	270	343	603
AS/3501	185	342	632
GMA/976	80	330	602
GY70/7534	175	327	715

Окончание табл. 4.66

Состав углепластика		Температура, °C	
Углеродное волокно/связующее	начала потери массы	деструкции связующего	деструкции волокна
T300/5208	130	347	876
T300/934	135	342	621
T300/5208	135	358	635
AS/3501	200	354	602
AS/3501	—	340	593
AS/3501	190	345	592
MOD11/PPQ	520	623	600
HTS/PMR-15	370	571	687

¹ Связующие: F178 — малеинимидное, PMR-15 — на основе полимеризующихся смесей мономеров (тип АПИ-2), 2080 — термопластичный полиимид, PPQ —полихиноксолиновое, остальные эпоксидные.

² Свойства нитей C6000, T300, AS, UMA, GY70, MOD, HTS см. в табл. 4.24–4.32.

Таблица 4.67. Длительность сохранения 20% (t_{20}) и 50% (t_{50}) начальных свойств (σ^+) эпоксидных и полиимидных углепластиков после выдержки при 400 °C и 500 °C [2]

Состав пластика ⁴	Температура старения			
	T = 400 °C		T = 500 °C	
	(t_{20}), ч	(t_{50}), ч	(t_{20}), ч	(t_{50}), ч
C6000/5208	3,5	-(1)	0,3	12,5
T300/5208	2,3	35,0	0,2	3,6
T300/5208	4,0	44,0	0,4	3,7
T300/9234	3,7	35,7	0,3	3,5
AS/3501	2,6	30,5	0,3	1,3
T300/F178	10,0	42,5	0,5	2,0
C6000PITCH/934	1,8	-(2)	0,3	-(2)
T300/5208	2,6	25,5	0,3	0,9
T300/F178	6,0	-(3)	0,5	2,7
T300/PMR-15	9,5	38,8	1,5	4,7
AS/2080	6,7	18,5	0,7	1,2
T300/5208	3,2	46,0	0,3	2,7
AS/3501	1,5	38,5	0,2	1,2
GMA/976	1,3	-(1)	0,2	25,0
GY70/7534	3,0	-(1)	0,3	-(1)
T300/5208	1,7	36,0	0,2	2,2
T300/934	1,3	23,0	0,2	2,7
T300/5208	5,0	38,5	0,4	1,2
AS/3501	0,3	7,2	0,3	1,2
AS/3501	2,5	23,5	0,2	1,2
AS/3501	3,7	43,5	0,3	1,5
MOD11/PPQ	50	-(1)	2,4	12,5
HTS/PMR-15	10,5	39,0	0,6	1,2

¹ Более 50% после 72 ч.

² Испытание прервано по выходе на плато при >50%.

³ Испытание прервано при < 50%.

⁴ См. сноски к табл. 4.66.

Таблица 4.68. Термостойчивость однонаправленных прессованных имидоугле-
волокнитов на основе связующего LARC-160 и волокон Celion 6000 [62, 63]

Продолжительность выдержки на воздухе при 260 °С, ч	Температура испытаний, °С	Потеря массы, %	$\sigma_{вт}$, ГПа	$E_{вт}$, ГПа	$\tau_{сд}$, МПа
—	25	—/—	2,15/2,16 ¹	143/136 ¹	113/111 ¹
—	240	—/—	1,67/1,60	134/130	52/60
200	260	0,55/0,33 ¹	1,81/1,60	139/140	59/61
500	260	0,93/0,57	1,56/2,08	141/139	68/65
1000	260	1,33/1,08	1,80/2,07	138/141	69/76

¹Числитель — данные для углеволокнитов на основе волокон Celion 6000 (E^+ 241 ГПа, содержа-
ние углерода 93%) со стандартной обработкой, знаменатель — без обработки.

Таблица 4.69. Состав и основные свойства однонаправленных прессованных
углепластиков (КНР)

Связующие в углепластиках (наполнитель — T 300 ¹ , 60 %об.)							
Свойства	эпоксифе- нольное связующее 421, латентный отвердитель	эпоксидное связующее типа MY 720, ЭХД 5222, отвердитель аминного типа	связую- щее CFR- 150A или CFR- 150D	HD03, эпоксид- ное связую- щее	эпок- сидное связую- щее E-54 LWR-1	модифици- рованное бисмале- инмидное связующее типа QY891	эпоксидное связующее YEW7808:618 или эпоксидное связующее 300–400; имидазольный отвердитель; углеродные во- локна типа ЛУ
$\sigma^+_{ }$, МПа	1396 ²⁾	1490	1420	2020	1956	1548	1410
$E^+_{ }$, ГПа	126	135	133	159	141	135	108,7
μ	0,33	0,30	0,33	0,39	0,31	0,33	—
σ^+_{\perp} , МПа	33,9	40,7	37,6	64,4	58,1	55,5	—
E^+_{\perp} , ГПа	8,0	9,4	11,6	9,5	8,8	8,8	—
$\sigma^-_{ }$, МПа	1029	1210	1470	—	1075	1226	—
$E^-_{ }$, ГПа	116	134	126	153	133	125,6	—
σ^-_{\perp} , МПа	166,6	197	—	178	166,1	218	—
E^-_{\perp} , ГПа	7,8	10,8	—	8,9	10,7	10,7	—
$\tau_{сд}$, МПа	65,5	92,3	61,1	73,1	99,6	89,9	—
$G_{сд}$, ГПа	3,7	5,0	5,5	5,5	4,9	4,5	—
ρ , г/см ³	1,560	1,160	1,580	1,160	—	1,614	—
T_c , °С	154–170	2301	205–215	182	—	268–276	135

¹Thornel T300-1K, 300-K, WYP90-1/0 из ПАН фирмы UCC, США; T300-1K пряжа, 1000 фила-
ментов диаметром 7 мкм в одно сложное, 160 круток/см, σ^+ 2700–3600 МПа, ε 1,4–1,5%, ρ 1,78 г/см³,
 E^+ 230–235 ГПа. Аналог УКН-П-5000 (отличая в K_{σ} и K_E в одной паковке $\sigma^+ > 3000$ и 1500 МПа).

²На УКН-5000П σ^+ обычно 1400–1500 МПа (при спецукладке до 2500 МПа).

Таблица 4.70. Сравнительные упругопрочностные свойства эпоксифенольных прессованных углетекстолитов на основе однослойных тканей и тканей объемной текстуры [27]

Тип ткани	σ^+ , МПа	E^+ , МПа	ϵ^+ , %
Ткань плоскостного плетения:			
в плоскости xu	13,5	1300	1,38
перпендикулярно плоскости xu	2,1	1100	0,12
Ткань пространственного плетения:			
в плоскости xu	10,5	1000	1,78
перпендикулярно плоскости xu	16,0	1250	2,02

Таблица 4.71. Свойства эпоксидных прессованных углетекстолитов [2]

Свойства	Тип тканей гладкого плетения (60 %об. в углетекстолите)								
	4- ремиз- ная ткань <i>Hexcel F</i> <i>3T-272</i>	Ткань <i>Hexcel F</i> <i>3T-282</i>	8-ремиз- ная ткань <i>Fiberite</i> <i>133/34</i>	Ткань <i>Fiberite</i> <i>341/34</i>	8-ремиз- ная ткань <i>Celion</i> <i>w-1133</i>	Ткань <i>Hercules</i> <i>A-193-P</i>	8-ремиз- ная ткань <i>Hercules</i> <i>A-370-8H</i>	8-ремиз- ная ткань <i>Thornel</i> <i>VCB-20¹</i>	5-ремиз- ная ткань <i>Thornel</i> <i>VCL-45¹</i>
ρ , г/см ³	1,54	1,53	1,58	1,54	—	1,8	1,8	1,6	1,7
σ^+ , МПа	535	590	590	620	620	590	620	270	330
E^+ , ГПа	69	69	72	67	72	69	69	39	96
$\sigma_{\text{вин}}$, МПа	—	825	840	885	760	—	895	370	380
$E_{\text{вин}}$, ГПа	—	67	78	65	76	—	65	38	90
σ^- , МПа	550	585	—	—	—	655	690	330	207
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	59	64	67	—	69	65	63	30	22

¹Ткани из углеродных пековых волокон, в остальных — углеродные волокна из ПАН.

Таблица 4.72. Упругопрочностные свойства эпоксидных углетекстолитов [2]

Показатели свойств	Свойства углетекстолитов ¹ при T , °C			
	−54	23	80	150
$\sigma^+_{\parallel}/\sigma^+_{\perp}$, МПа	640/640	685/665	685/685	640/640
$\epsilon^+_{\parallel}/\epsilon^+_{\perp}$, %	0,9/0,9	0,9/0,9	1,0/1,0	0,9/0,9
$\sigma^-_{\parallel}/\sigma^-_{\perp}$, МПа	735/735	685/685	685/685	—/—
$\sigma_{\text{вин}\parallel}/\sigma_{\text{вин}\perp}$, МПа	785/785	765/745	—/—	—/—
$E_{\text{вин}\parallel}/E_{\text{вин}\perp}$, ГПа	59/59	59/58	—/—	—/—
$\tau_{\text{сд}\parallel}/\tau_{\text{сд}\perp}$, МПа	78/78	78/78	69/69	—/—

¹ Углетекстолит *PF-2101-3104* фирмы *Toho Besuron* (62 %об. углеродной ткани гладкого плетения *Besufayto W-3104*); другие свойства: E^+_{\parallel} и ϵ^+_{\parallel} = 66 ГПа; E^+_{\perp} и ϵ^+_{\perp} = 65 ГПа; ϵ^-_{\parallel} и ϵ^-_{\perp} = 1%.

Сетчатые конструкции, изготавливаемые намоткой из эпоксидных углеволоконитов (рис. 4.83) в зависимости от структуры углеволоконита эффективны при работе на кручение, при циклическом нагружении, при комплексных сложных нагрузках [66].

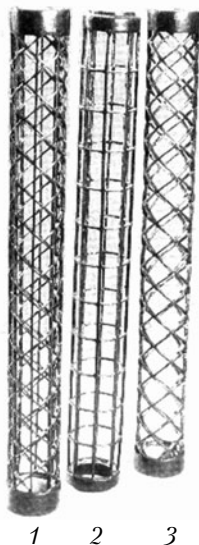


Рис. 4.83. Сетчатые конструкции из эпоксидных углеволоконитов различной структуры для работы в различных условиях нагружения [66]:

1 — $[0, \pm 45]$ для работы при кручении; 2 — $[0,90]$ для циклического нагружения (растяжение–сжатие); 3 — $[\pm 45]$ для комплексных сложных нагрузок

Упругопрочностные свойства сетчатых конструкций различной структуры изготавливают намоткой (цилиндрические образцы диаметром 146 мм, толщиной 2,3 мм, натяжение при намотке 0,04 Н/текс, для волокон *IM7*; пластины толщиной 2 и 6,6 мм изготавливают намоткой на плоские оправки) эпоксидных (связующие ЭХД-МК, *EPON 9405*, *DPZ-862*) углеволоконитов (волокна *УКН-5000*, *IM7*, *AS4*). При выборе параметров намотки ориентируются на прочность нитей в узле и в петле (табл. 4.73).

Таблица 4.73. Прочность углеродных нитей и жгутов с петлей и с узлом [66]

Нить, жгут	σ^+ выпрямленного жгута, Н/текс	σ^+ с петлей, Н/текс	σ^+ с узлом, Н/текс
УКН-5000	0,723	0,178	1,106
390 текс	(7,68) ¹⁾	(11,9)	(12,8)
<i>IM7</i>	1,094	0,582	0,198
229 текс	(1,26)	(5,1)	(11,9)
<i>AS4</i>	0,572	0,660	0,121
430 текс	(13)	(18,3)	(22,6)

¹⁾ В скобках — коэффициент вариации, %.

Упругопрочностные свойства эпоксидных углеволокнитов в намоточных сетчатых конструкциях приведены в табл. 4.74. σ^+ Углеволокнитов с волокнами AS4 при 20 °С в 1,4 раза выше σ^+ углеволокнитов с волокнами УКН-5000. σ^+ и E^+ Углеволокнитов с волокнами IM7 соответственно в 1,75 и 1,45 раза выше, но углеволокниты на основе УКН-5000 (диаметр филаментов 7 мкм) имеют более высокую σ^+ , чем углеволокниты на основе IM7 (диаметр филаментов 5 мкм) (табл. 4.74).

Прочность на срез поперек волокон, межслоевой сдвиг и прочность при смятии являются важнейшими характеристиками при проектировании соединений конструкций из КМ. Для характеристики свойств КМ поперек волокон определяют σ_{21}^+ ; σ_{21}^- ; E_{21} ; сдвиговые характеристики в плоскости слоя τ_{12} , G_{12} ; прочность на межслоевой сдвиг τ_{13} , прочность на срез τ_{13} , прочность на смятие $\sigma_{см}$ (табл. 4.75, 4.76).

Наиболее ценный комплекс свойств имеют намоточные эпоксидные углеволокниты IM7/ЭХД-МК, а углеволокнит AS4/ЭХД-МК обеспечивает лучшие свойства сетчатым конструкциям, работающим на сжатие.

Таблица 4.74. Упругопрочностные свойства эпоксидных углеволокнитов в намоточных сетчатых конструкциях [66]

Состав углеволокнита (ув)		$\sigma_{\text{нн}}^+$, $\sigma_{\text{нн}}^-$, $\sigma_{\text{нн}}^+$ в МПа; E^+ ГПа при температуре, °С			
Наполнитель (в)	Связующее ³	20	100	150	200
УКН-5000 ¹⁾	ЭХД-МК	1820/890/1115/120	1160/500/1120/112	850/310/1130/112	240/96/940/105
УКН-5000	EPON-9405	1400/580/1200/120	830/270/1020/97,5	210/138/970/101	160/31/700/99
IM7 ¹	ЭХД-МК	1660/640/2060/170	1360/500/1960/164	630/280/1920/167	400/100/2040/167
IM7 ¹	EPON-9405	1530/640/2120/174	1080/340/2040/160	470/160/2090/157	340/55/1790/155
AS4 ²	DPZ-862	1860/956/2080/143	1430/780/1940/140	800/650/1690/137	510/287/1580/137
AS4 ²	ЭХД-МК	2060/704/1600/137	1600/530/1650/136	1150/456/1580/134	530/102/1560/128

¹ $V_{\text{в}} 72\%$ об., $\rho_{\text{ув}} 1,56 \text{ г/см}^3$, $V_{\text{пор}}$ в УВ 0,4–0,7 % об.

² $V_{\text{в}} 65\%$ об., $\rho_{\text{ув}} 1,56 \text{ г/см}^3$.

³ Отвердители: в ЭХД-МК-изо-МТГФА, в EPON-9405-EPON 9470, в DPZ-862-RSL-763.

⁴ Трехточечный изгиб на балках длиной 100 мм, шириной 10 мм, толщиной 2 мм.

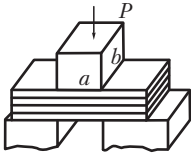
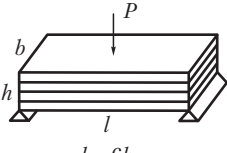
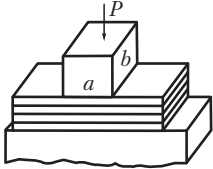
⁵ Продольное сжатие на образцах 80×10×2 мм.

⁶ Продольное растяжение на кольцах шириной 10 мм, нагруженных двумя полудисками (отраслевой стандарт 92-1473–78).

Таблица 4.75. Упругопрочностные свойства эпоксидных углеволокнитов в плоскости армирования и в поперечном направлении [66]

Упругопрочностные свойства	Тип углеволокнита	
	AS4/DPZ-862	AS4/ЭХД-МК
Прочность при растяжении поперек волокон, σ_{\perp}^+ , МПа	39	38
Прочность при сжатии поперек волокон, σ_{\perp}^- , МПа	135	141
Модуль упругости поперек волокон, E_{\perp} , ГПа	11	12
Прочность при сдвиге в плоскости, τ_{12} , МПа	38,2	65,6
Модуль сдвига G_{12} , ГПа	3,55	4,05
Прочность при сдвиге поперек волокон, τ_{13} , МПа	223	234
Прочность на смятие, $\sigma_{см}$, МПа	111	182

Таблица 4.76. Прочностные характеристики эпоксидных углеволокнитов [66]

Тип углеволокнита	Прочность на срез* поперек волокон, МПа	Прочность при межслоевом сдвиге τ_{12} , МПа	Прочность на смятие* $\sigma_{см}$, МПа
	 $\sigma = P / 2av$	 $\tau_{12} = 3P / 4abh$	 $\sigma_{см} = P / av$
УКН-5000/ЭХД-МК	125	76	288
УКН-5000/EPON 9405	119	81	230
IM7/ЭХД-МК	170	99	280
IM7/EPON 9405	161	93	273

* Образцы балки 60×9,5×6,5 мм.

Одним из способов изготовления изделий из ВПКМ является *пултрузия*, основное достоинство которой заключается в высокой производительности процесса (табл. 4.77). При изготовлении пултрузионным методом длинномерных профилей, труб производительность в 3–4 раза выше по сравнению с намоткой, коэффициент использования материала составляет 80%, а высокая степень ориентации волокон наполнителя в процессе протяжки позволяет реализовать высокие упругопрочностные свойства волокон в ВПКМ. Полые стержневые элементы используются в качестве элементов ферменных конструкций (раскосы, тяги управления и др.). Для средне- и высоконагруженных конструкций из ВПКМ в качестве их наполнителей целесообразно использовать для изготовления стержневых элементов высокопрочные и высокомодульные волокна. Сравнение показателей σ_{\parallel} и E_{\parallel} трубчатых образцов из ВПКМ на основе эпоксидных связующих ЭД-20, ЭХД, эластифицированного тетрафункционального связующего ЭХД и углеродных (УКН-П), углеродорганических (УОЛ), стеклянных (РВН) и полиарамидных нитей СВМ показало, что углеволокниты на основе

эластифицированного ЭХД обеспечивают наиболее высокие значения прочности и модуля упругости при сжатии трубчатых образцов в осевом направлении (рис. 4.84, 4.85) [67]. Использование однонаправленных углеволокнитов ограничено из-за их продольного растрескивания при нагружении на осевое сжатие и низкой ударной вязкости, хотя они и имеют прочность при сжатии в продольном направлении σ_x^- до 800 МПа, в окружном σ_y^- 190 МПа, при растяжении в окружном направлении σ_y^+ 70 МПа, осевой модуль упругости E_x 160 ГПа (рис. 4.85). Трубчатые образцы из поливолоконистых (гибридных, с использованием нитей СВМ и лент УОЛ) ВПКМ, хотя и имеют более высокую ударную вязкость, но требуют тщательного выбора полимерных волокон (в лентах УОЛ углеродные волокна искривлены при переплетении с 5–8 %об. волокнами СВМ; σ_x^- образцов с лентами УОЛ 315 МПа, 40% от σ_x^- образцов с УКН-П, 770 МПа).

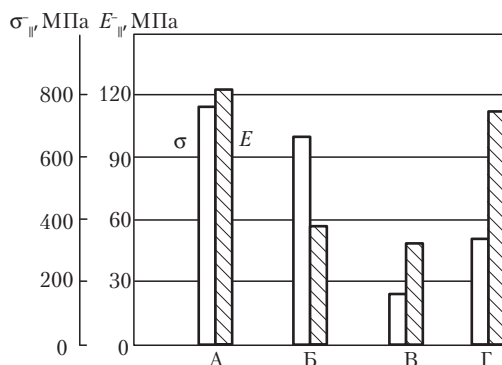


Рис. 4.84. Упрочностные свойства трубчатых образцов из ВПКМ на основе эластифицированного эпоксидного связующего ЭХД при осевом сжатии [67]. Наполнители: А – УКН; Б – РВН; В – СВМ; Г – УОЛ

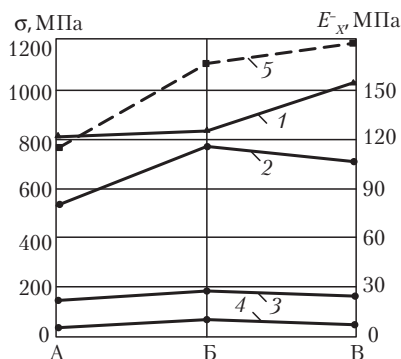


Рис. 4.85. Упрочностные свойства трубчатых образцов из эпоксидных ВПКМ на основе нитей УКН-П при осевом сжатии [67].

Связующие в ВПКМ: А – ЭД-20; Б – ЭХД; В – эластифицированные ЭХД; 1 – E_x^- ; 2 – σ_x^- ; 3, 4 – σ_y^- ; 5 – σ_x^+ (прессованный образец)

Таблица 4.77. Свойства эпоксидных однонаправленных углеволоконитов в зависимости от способа формирования [67]

Способ формирования	σ^* , ГПа	E^* , ГПа	$\tau_{сд}$, МПа
Прессование	1,60	113	80
Автоклавный	1,52	112	94
Пултрузия ¹	1,55	110	80

¹Скорость от 0,15–0,2 м/мин до 0,6–0,9 м/мин (производительность в 10–12 раз выше, чем при намотке).

4.6.2.2. Водопоглощение углеволоконитов

От стекло- и органоволоконитов углеволокониты отличаются повышенной водо-, атмосферостойкостью, малым водопоглощением. Влага в углепластиках сорбируется в основном (углеродные волокна гидрофобны) связующим и межфазным объемом.

В волокнистых материалах существуют три независимых механизма адсорбции влаги: диффузия в связующее, поверхностная адсорбция на УВ и заполнение трещин и пустот. Адсорбция влаги — диффузионный процесс, зависящий от температуры и относительной влажности и подчиняющийся второму закону Фика. Диффузионные и сорбционные характеристики эпоксидных углеволоконитов приведены на рис. 4.86, 4.87 и в табл. 4.78.

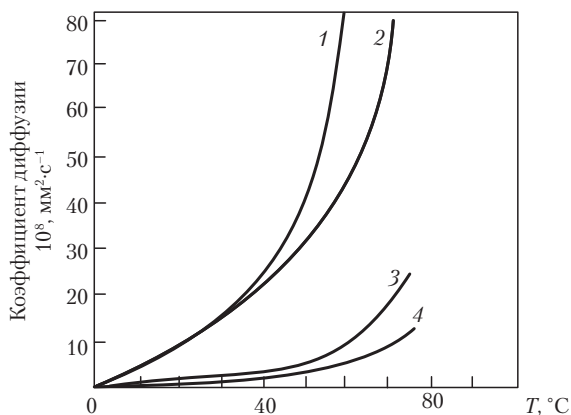


Рис. 4.86. Зависимость коэффициента диффузии воды в эпоксидных углепластиках от температуры [2]:

1 — эпоксидное связующее 1031 (*Shell Chemical*), наполнитель T300, относительная влажность 80%; 2 — эпоксидное связующее 1031 (*Shell Chemical*), наполнитель T300, относительная влажность 33%; 3 — эпоксидное связующее DER 332 (*Dow Chemical*), наполнитель T300, относительная влажность 33–80%; 4 — эпоксидное связующее 5208 (*NARMCO*), наполнитель T300, относительная влажность 33–80%

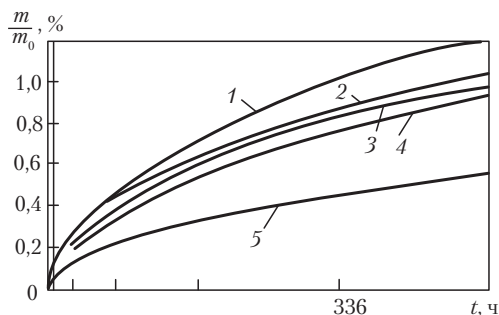


Рис.4.87. Зависимость количества адсорбированной воды (m/m_0 — увеличение массы образцов) отвержденными эпоксидными связующими от продолжительности t нахождения образцов $25 \times 120 \times 13$ мм в воде [2]: эпоксидные связующие: 1 — E450; 2 — X904; 3 — X2003; 4 — E350; 5 — E293

Таблица 4.78. Сорбционные характеристики эпоксидного углеволокнита КМУ-9л [28, 29]

Температура воды, °С	Предельное насыщение M_∞ , %	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{-9}$, см ² /с	Коэффициент проницаемости, Па·10 ²	Период полунасыщения, ч
20	2,4	1,5	4,8	400
40	2,4	2,3	6,2	110
60	2,5	16,1	14,9	45

Среди разнообразных видов воздействия наиболее опасным и отрицательно влияющим на структуру и свойства для всех полимерных КМ является климатическое термовлажностное циклирование, чередующееся или сочетающееся с тепловыми или механическими нагрузками (рис. 4.88–4.90). В зависимости от типа углеволокнитов их предельное влагопоглощение различается в 1,5–2 раза и составляет для наиболее влагостойких материалов 1%. При совместном действии влаги и температуры на углеволокниты в них происходят структурные превращения в матрице и на границах раздела волокно–матрица, вызывающие ухудшение характеристик. Механизм изменения свойств, обусловленный сорбцией влаги, связан с двумя основными процессами: потерями прочности и жесткости вследствие пластификации матрицы водой в объеме и в межфазном слое и потерями из-за микро- и макрорастрескивания матрицы.

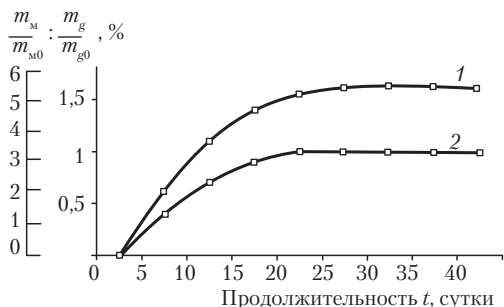


Рис. 4.88. Кинетические зависимости водопоглощения эпоксидного связующего 3501-5 (m_m/m_{m0}) и эпоксидного углеволокна (связующее 3501-5, наполнитель — углеродные волокна AS, 70 %масс., 63 %об.) при относительной влажности 95% (1) и 75% (2) [2]. Толщина образцов — 1мм

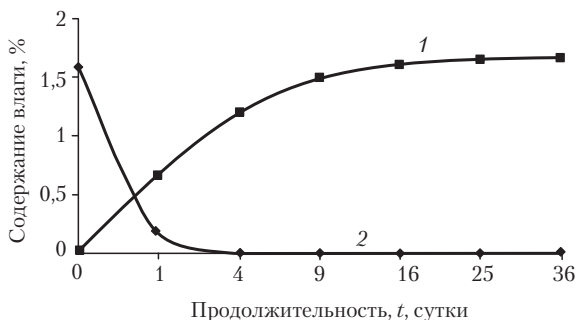


Рис. 4.89. Кинетические зависимости адсорбции (относительная влажность 95%, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 1) и адсорбции (высушивание при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 2) от продолжительности выдержки во влажной среде образцов (151×151 мм) эпоксидных углеволокнитов (связующее 5208) [2]

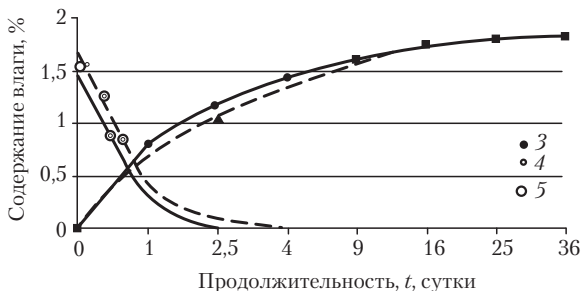


Рис. 4.90. Влияние размера образцов эпоксидных углепластиков на адсорбцию и десорбцию воды [2]:

1 — десорбция (высушивание при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 — адсорбция (относительная влажность 95%, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 — образцы $25 \times 150 \times 1$ мм; 4 — образцы $75,5 \times 150 \times 1$ мм; 5 — образцы $150 \times 150 \times 1$ мм

Водопоглощение однонаправленного эпоксифенольного углеволокнита после выдержки в воде при комнатной температуре 24 ч составляет 0,08%, в течении 45 суток 0,25%. В результате кипячения в воде в течение трех суток разрушающее напряжение при межслойном сдвиге и изгибе ортогонально армированного (1:1) эпоксигуглеволокнита (волокна с $\sigma^+ = 1400$ МПа, $E^+ = 175$ ГПа и $\rho = 1,43$ г/см³) снижаются на 10–15%. Эпоксифенольный углеволокнит (V_b 58 %об.) после выдержки в тропической камере в течении 45 суток сохраняет 92% жесткости и 75% прочности при изгибе.

Уровень безопасного содержания влаги в углепластиках составляет 0,6–0,7%; дальнейшее увеличение содержания влаги может привести к снижению упругопрочностных характеристик углепластиков на 15–20% [29]. Влияние водопоглощения на упругопрочностные свойства углеволокнитов различного состава, представлены в табл. 4.79, 4.80 и на рис. 4.91–4.99.

Таблица 4.79. Влияние водопоглощения на прочностные свойства эпоксидных углеволокнитов [68]

Водопоглощение, % масс.	Остаточная прочность, %					
	КМУ-4Э		[0/90 ₃ /0] _s		КМУ-4Э [0] _T	
	$\sigma_{\text{нп}}$	σ^-	$\sigma_{\text{нп}}$	σ^-	$\sigma_{\text{нп}}$	σ^-
0	100	100	100	100	100	100
0,5	97,5	94,5	94,5	95,5	96,3	96,8
1,0	93,0	91,0	91,0	90,0	91,2	94,2
1,5	86,3	—	—	82,0	—	—
2,0	—	88,0	88,0	—	85,2	—

¹Для сравнения, межслойной гибридный углеорганоноволокнит.

Таблица 4.80. Влияние водопоглощения и термоциклирования на разрушающее напряжение при изгибе углеволокнитов КМУ-4Э различной структуры [68]

Условия испытаний	Водопоглощение, %масс.	Остаточное значение $\sigma_{\text{нп}}$, %			
		КМУ-4Э [0/90 ₃ /0]		КМУ-4Э [0]	
		20 °C	160 °C	20 °C	160 °C
Исходное состояние	0	100	100	100	100
Увлажнение ¹	0,46	94	81	95	90
После 100 термоциклов ²	–0,39	97,5	90	98,5	98,3
После 200 термоциклов	–0,40	98,5	92	98	98,5

¹Относительная влажность 95±3%, 40 °C, 10 недель.

²Термоциклирование при температуре от –60 °C до +160 °C; продолжительность каждого цикла 2 ч.

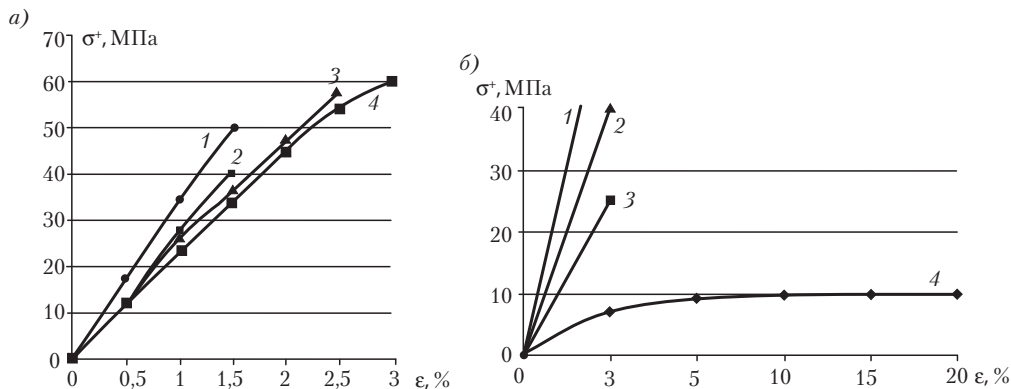


Рис. 4.91. Зависимости напряжения σ^+ — деформация ε^+ для эпоксидного связующего (отвержденного диамином) при 20 (1), 95 (2), 120 (3), 150 °C [2]:

а — высушенного при 100 °C; б — после равновесного водопоглощения (6,5 %масс.)

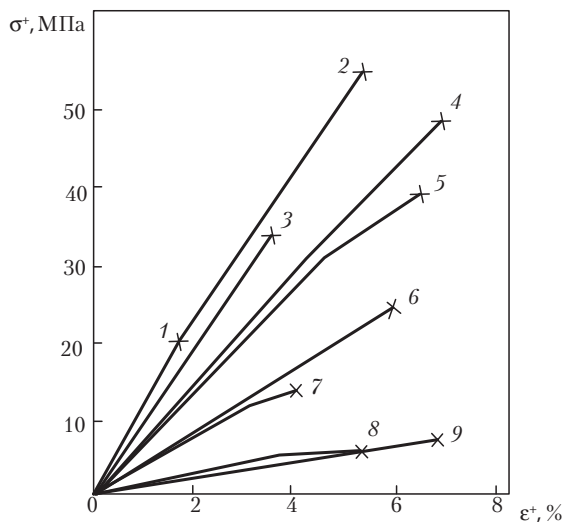


Рис. 4.92. Зависимость σ^+ — ε^+ для однонаправленных эпоксидных углеволоконитов (связующее 3501-5, углеродные волокна AS, 63 %об.) с равновесными водопоглощением ВП при влажности 75% — 1,05 %масс.; при 95% — 1,6 %масс. [2]:

1 — 20 °C, ВП 1,6 %масс.; 2 — 20 °C, сухое волокно (СВ); 3 — 20 °C, ВП 1,05 %масс.; 4 — 250 °C, СВ; 5 — 300 °C, СВ; 6, 7 — 250 °C, ВП 1,05 %масс.

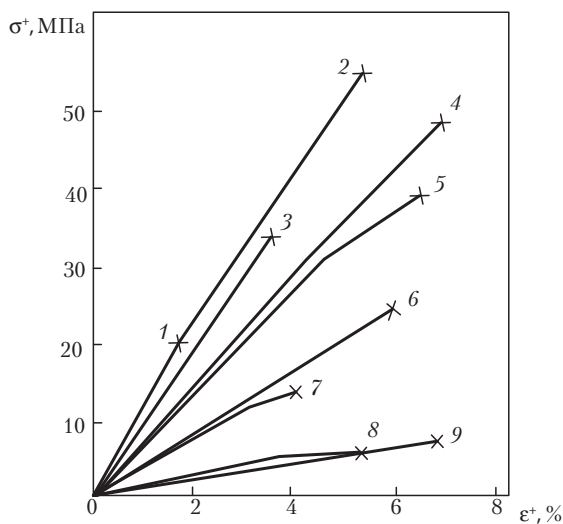


Рис. 4.93. Зависимость $\sigma^+ - \epsilon^+$ для однонаправленных эпоксидных углеволокон (связующее 3501-5, наполнитель — волокна AS, 63 %об.) для условий испытаний [2]:

1 — 20 °C; ВП 1,6%; 2 — 20 °C, сухой; 3 — 20 °C, ВП 1,05%; 4 — 120 °C, сухой; 5 — 150 °C, сухой; 6 — 120 °C, ВП 1,05%; 7 — 120 °C, ВП 1,6%; 8 — 150 °C, ВП 1,6%; 9 — 300 °C, ВП 1,05%

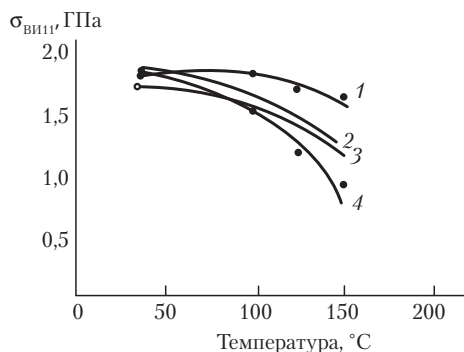


Рис. 4.94. Прочность при изгибе слоистых эпоксидных углепластиков, полученных прессованием препрегов [2]:

1 — препрег марки AS/3501 производства фирмы Hercules без выдержки по влажной среде; 2 — препрег марки AS/HME на основе эпоксидного связующего, модифицированного виниловыми соединениями, без выдержки во влажной среде; 3 — препрег марки AS/HME после выдержки в течение 30 суток при температуре 50 °C относительной влажности 95%; 4 — препрег марки AS/3501 после выдержки в течение 30 суток при температуре 50 °C относительной влажности 95%

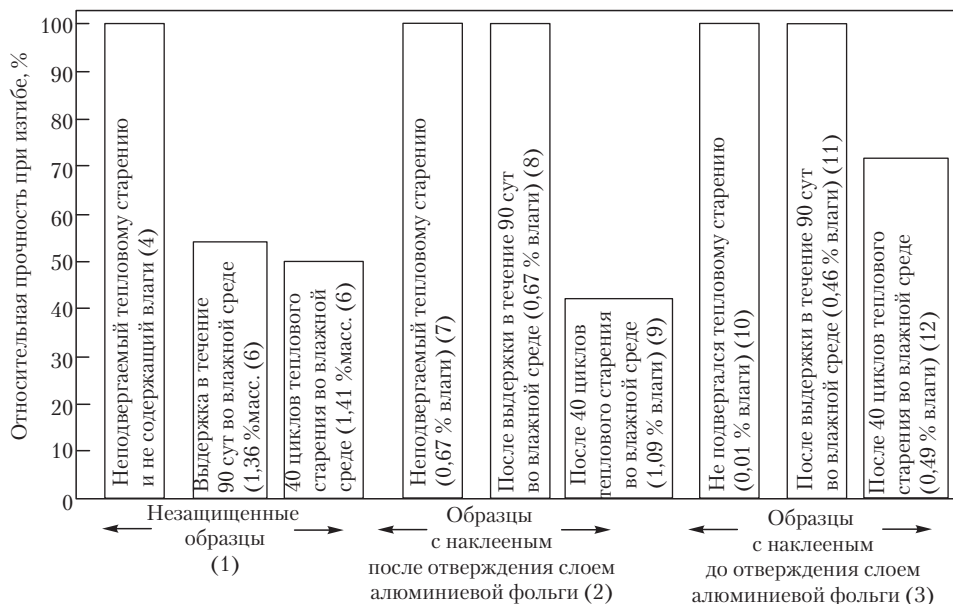


Рис. 4.95. Относительная прочность при изгибе (отношение значений прочности при изгибе при повышенной и комнатной температурах) эпоксидных углепластиков с различным содержанием влаги. Условия выдержки во влажной среде: относительная влажность 98% и температура 60 °C [2]

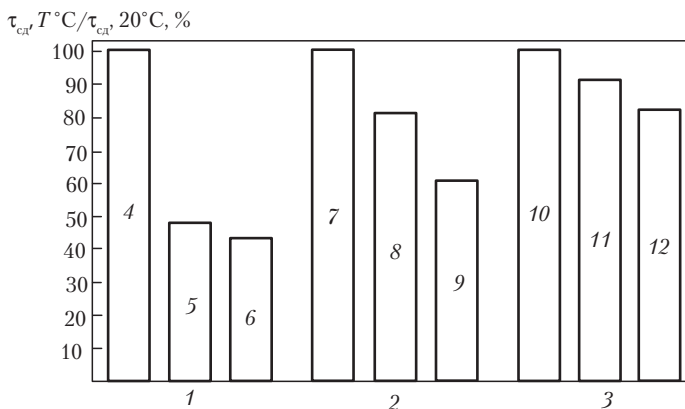


Рис. 4.96. Относительная прочность при межслоевом сдвиге (отношение значений прочности при межслоевом сдвиге при повышенной и комнатной температурах) эпоксидных углепластиков с различным содержанием влаги [2]: 1–12 (см. рис. 4.95)

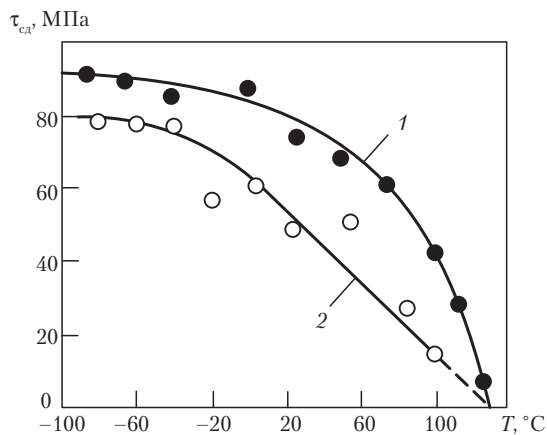


Рис. 4.97. Зависимость $\tau_{сд}$ эпоксидных углеволоконитов от температуры [2]:

1 — в исходном состоянии; 2 — после выдержки в течение 1000 ч в кипящей воде (измерения $\tau_{сд}$ после высушивания образцов)

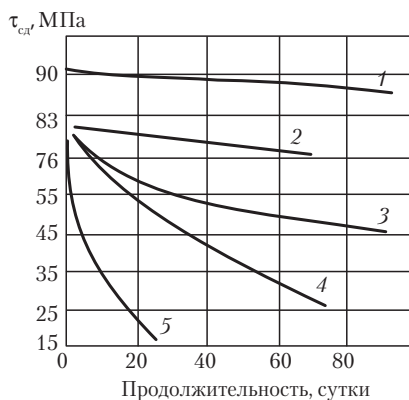


Рис. 4.98. Зависимость $\tau_{сд}$ эпоксидных углеволоконитов от условий выдержки в средах с различной влажностью [29]:

1 — 25 °C, 60% H_2O ; 2 — 25 °C, вакуум; 3 — 25 °C, 50% H_2O ; 4 — 25 °C, вода; 5 — вода с $T = 90$ °C

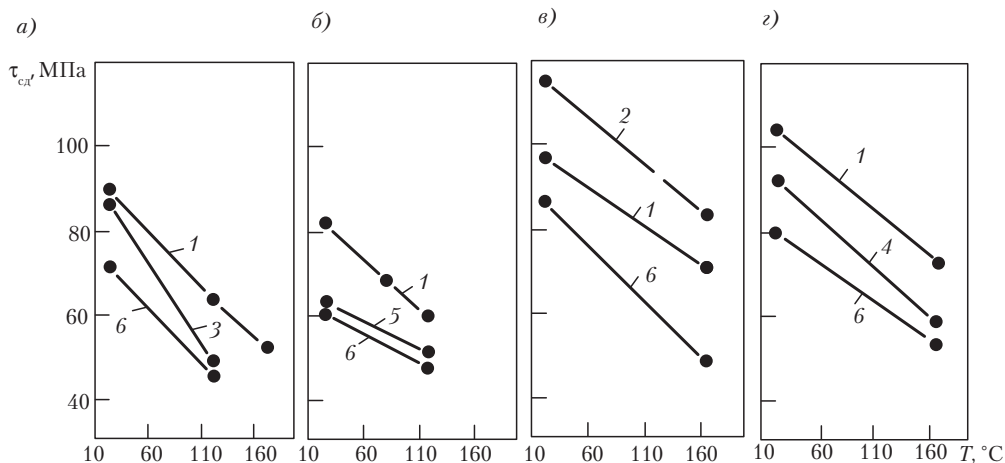


Рис. 4.99. Зависимость $\tau_{сд}$ углеволоконитов различного состава (а — эпоксидные связующие SP 313, жгуты AS; б — полисульфон 3004, жгуты AS; в — полиимид Skybond 4397, жгуты AS; з — малеинимидное F 178, лента — T300) от различных условий испытания [2]: 1 — сухие образцы, 2–6 — после водопоглощения в 40% (2), 50% (3), 55% (4), 80% (5), 100% (6) от равновесного

4.6.2.3. Электрофизические свойства углеволоконистых материалов и углеволоконитов

4.6.2.3.1. Электрофизические свойства углеволоконистых материалов

Электрофизические свойства углеволоконитов в значительной степени определяются электрофизическими свойствами углеродных волокон, при практическом использовании которых важными характеристиками являются электрическая проводимость, температурный коэффициент электрического сопротивления, ТКС (термоэлектродвижущая сила), постоянная (коэффициент) Холла, парамагнитная восприимчивость.

Электрические свойства переходных форм углерода как органических полупроводников, определяются делокализованными π -электронами. По величине (10^2 – 10^{10} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и характеру электропроводности углеграфитовые тела причисляют к полупроводникам, причем углеродные волокна (УВ) относят по типу проводимости к органическим полупроводникам, а графит и графитизированные волокна охватывают область от полупроводников до проводников.

К графитизированным волокнам с определенными допущениями может быть применена зонная теория проводимости. Согласно зонному механизму носители заряда движутся по обобщенным зонам S -электронов всего полимера. Концентрация носителей в зоне проводимости зависит от энергии вырывания электрона из S -сопряженной системы с переходом его в проводящее состояние и увеличивается с ростом температуры.

УВ представляют собой не чистый углерод, и в них велика доля «аморфного» углерода. В этом случае делокализация π -электронов скорее всего ограничивается кристаллами, разделенными изолирующими цепочками «аморфного» углерода с включением гетероатомов. Для УВ наиболее вероятен перескоковый механизм проводимости, когда носители тока из одной

области «хорошей» проводимости перескакивают в другую с активным преодолением энергетических барьеров, создаваемых плохо проводящими областями. По каждому из механизмов проводимости в роли носителей тока могут выступать как электроны, так и «дырки», обладающие разной величиной подвижности.

Электрофизические свойства УВ чаще характеризуют показателем электрического сопротивления.

Измерение электрического сопротивления углеродных волокнистых материалов (УВМ) осуществляется различными методами, которые можно разделить на 4 группы.

1. Измерение сопротивления одиночного волокна путем присоединения его концов к контактам измерительной схемы.

2. Измерение сопротивления отрезка нити, шнура, жгута и т. д. с помощью ножевых электродов по двух- или четырехзондовому методу.

3. Измерение поверхностного сопротивления квадратного участка листовых УВМ (тканей, нетканых материалов, плит, бумаг).

4. Измерение сопротивления углеродного волокна в пресс-форме подобно тому, как это делается для порошковых углеграфитовых материалов.

Значения объемного сопротивления ρ_v , полученного различными методами для УВ одного и того же типа, существенно отличаются друг от друга. На величину удельного электрического сопротивления (и электрической проводимости) УВ влияет температура термообработки в процессе их получения (рис. 4.42, 4.100)

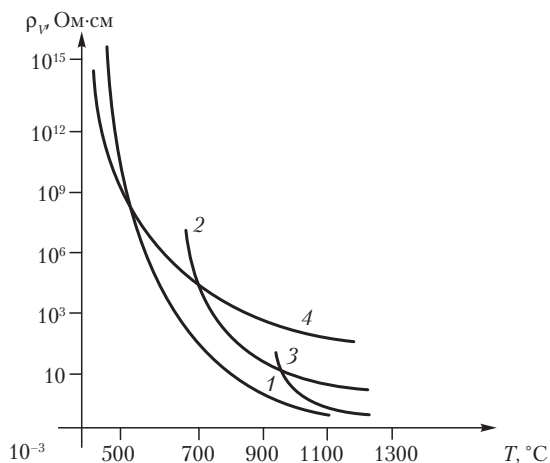


Рис. 4.100. Зависимость удельного электрического сопротивления ρ_v в процессах термообработки волокон из ПАН (1), лигнина (2), пека из ПВХ (3), нефтяного пека (4) от температуры термообработки (ТТО)

Общим для всех кривых (рис. 4.100) является падение величины электрического сопротивления в интервале температур 300–800 °C, замедление падения при 800–900 °C и плавный, почти горизонтальный ход кривой при температуре выше 900–1200 °C. При росте температуры с 1500 до 3000 °C величина ρ_v изменяется не более чем на 40–60%.

Изменение электрического сопротивления является показателем структурных превращений в углеродном материале, происходящих при карбонизации и графитизации. При сравнительно низкой температуре ТОО, когда химическое строение УВ еще находится на промежуточной стадии между строением исходного и углеродного полимера, можно получать УВ с повышенной электрической проводимостью путем направленной модификации химической структуры исходного полимера.

Полимеры, содержащие гетероатомы в цепи сопряжения (ГЦ), имеют более высокую электрическую проводимость, чем системы, не содержащие гетероатомов (УВ на основе ПАН, пеков), за счет дополнительных неподеленных пар электронов (рис. 4.42–4.49, 4.62, 4.63). Для повышения электрической проводимости УВ в их объем или на их поверхность вводят из газовой фазы металлы (используя хлориды металлов, соли других составов), что в ряде случаев приводит к образованию на поверхности УВ-карбидов.

Для получения устойчивых в атмосферных условиях материалов углеродные волокна модифицируют бором непосредственно в процессе получения (замещение бором атома углерода в кристаллической решетке, базисной плоскости, получение соединения включения, а не внедрения). При введении бора в низкомолекулярное УВ на основе ГЦ возрастает количество дырок, содержащихся в валентной π -зоне, так как бор является акцептором электронов для углеграфитовых тел. В то же время в присутствии бора ускоряются структурные превращения в УВ, происходящие с ростом температуры термообработки (ТТО), то есть процесс графитизации. Легированное бором волокно имеет в диапазоне ТТО 2000–3000 °С на 40–50% меньшую величину удельного электрического сопротивления и иные термоэлектрические свойства. При введении бора в высокомолекулярные УВ прочность не меняется, модуль увеличивается, а удельное электрическое сопротивление снижается.

При использовании УВ в электротехнике имеет значение характер изменения величины электрического сопротивления при изменении температуры, то есть знак и величина ТКС. Эти данные позволяют получить дополнительные сведения о структурных превращениях, происходящих в УВ при термообработке.

Для УВ характерна перемена знака ТКС (кривые проходят через минимум, рис. 4.101). Этот минимум с увеличением ТТО образцов, то есть с ростом кристаллитов, последовательно смещается в сторону низких температур измерений.

При использовании ТКС карбонизированных и углеродных сульфированных волокон на основе монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) установлено, что с ростом температуры измерения электрического сопротивления волокон уменьшается на всем интервале температур измерения.

Карбонизованное волокно (рис. 4.101) ведет себя так же, как угольный электрод, волокно с ТТО = 3000 °С имеет положительную величину ТКС так же, как металлы, а для всех остальных образцов характерно промежуточное состояние с переменной знака ТКС. С ростом ТТО и соответственно с совершенствованием структуры минимумы на кривых смещаются в сторону низких температур измерений. Исчезновение минимума на кривой 8 связано с высокой степенью графитизации нити.

Легирование бором и некоторые другие химические воздействия на углеграфитовые тела существенно сказываются на зависимости электрической проводимости от температуры. ТКС волокон, легированных бором, на порядок ниже ТКС обычных волокон.

Для углеродных материалов чрезвычайно характерны изменения термо-ЭДС и коэффициента Холла R_x при изменении ТТО. В зависимости от вида кокса, его химической чистоты и условий коксования эти показатели могут варьироваться. Для графитирующихся материалов характер кривых этих зависимостей не меняется, так как оба параметра связаны с концентрацией носителей тока. Их знак позволяет получить представление о преобладающем в исследуемом веществе типе носителей (электронов в случае отрицательных и дырок в случае положительных значений).

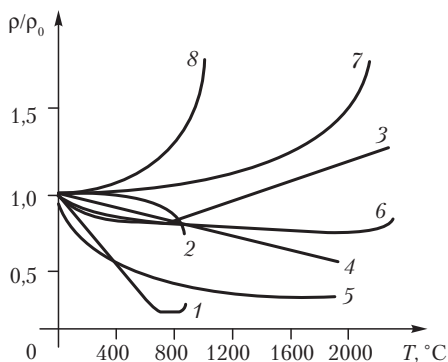


Рис. 4.101. Зависимость температурного коэффициента электрического сопротивления ТКС ρ/ρ_0 углеродных материалов от ТТО: 1 — графитизированное волокно из ПАН (ТТО 2000 °С); 2 — карбонизованное волокно из ПАН (ТТО 1400 °С); 3 — поликристаллический графит; 4 — углеродный (угольный) электрод; 5–8 — углеродные нити с ТТО соответственно 2000, 2200, 2500, 3000 °С

На рис. 4.102 представлена зависимость термо-ЭДС УВ на основе ГЦ от температуры термообработки, а также УВ, легированного бором (0,1–0,7%). Для УВ без добавки бора и нефтяного кокса в области ТТО = 1100–3000 °С ход кривых во многом аналогичен. В низкотемпературной зоне (до 900 °С) термо-ЭДС нефтяного кокса имеет положительные значения, непрерывно уменьшается с ростом ТТО и достигает минимума при температуре 1200 °С. Наряду с данными коэффициента Холла для кокса это свидетельствует о росте числа носителей тока за счет формирования новых сопряженных связей. Электронная проводимость, наблюдаемая у коксов, после их прокалики при температуре 900–1500 °С, объясняется освобождением большого количества периферийных атомов водорода. Рост термо-ЭДС в интервале температур 1500–2000 °С свидетельствует о постоянном уплотнении материала и о постоянном уменьшении концентрации носителей. Концентрация носителей уменьшается за счет роста размеров кристаллов и соответствующего падения концентраций σ -электронов, которая зависит от относительного количества периферийных атомов и связана с удалением примесей при нагревании [1, 69, 70].

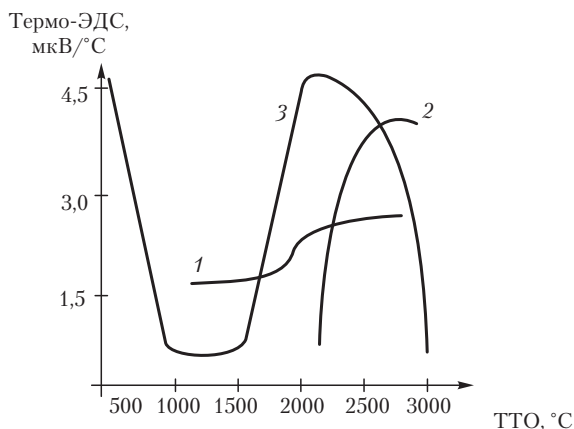


Рис. 4.102. Зависимость термо-ЭДС углеродных материалов от ТТО [1, 70]:

1 — углеродные волокна из ПЦ; 2 — углеродные волокна из ПЦ-волокна, легированного бором; 3 — нефтяной кокс

Возможным объяснением дырочной проводимости при ТТО выше 1700 °С является возникающая при этой температуре увеличивающаяся электронная эмиссия углеграфитовых материалов. Лишь при ТТО 2000–2500 °С рост кристаллов компенсирует недостаток электронов в веществе. Последующее увеличение их подвижности обуславливает при ТТО выше 1700 °С выравнивание концентраций дырок и электронов, что приводит к электронной проводимости коксов (УВ) за счет большой подвижности электронов.

Для нефтяного кокса с ростом температуры измерения максимум термо-ЭДС смещается в сторону меньших температур термообработки. Это объясняется ростом подвижности электронов.

При легировании УВ бором существенно меняется характер зависимости термо-ЭДС от ТТО. Все структурные превращения протекают при более низкой температуре.

Промышленный ассортимент токопроводящих углеродных волокнистых материалов (УВМ) включает ткани, ленты, жгуты, шнуры, войлоки, углеродволокнистые бумаги, стеклоткани с токопроводящими углеродными покрытиями (пироуглерод, связующие с углеродными наполнителями), ткани из полимерных волокон с токопроводящими компонентами на основе частично карбонизованных, углеродных, графитизированных волокон с различной электрической проводимостью (см. табл. 4.4–4.6, 4.9; 4.81, 4.82).

Получение токопроводящих УВМ с равномерным электрическим сопротивлением из-за взаимосвязи ρ_v и ТТО предполагает устранение даже незначительных колебаний температуры и температурного градиента по высоте и сечению в печах карбонизации и графитизации материалов, используемых для получения УВМ. Ткани, войлоки, углеволокнистые бумаги, другие УВМ (при использовании в качестве компонентов, наполнителей нагревательных элементов в электротехнике) на основе графитизированных волокон обеспечивают наименьший разброс показателей электрического сопротивления (удельное электрическое сопротивление, Ом/см²; погонное электрическое сопротивление, Ом/м; удельное сопротивление

$R_{\text{осн}}/R_{\text{уток}}$, Ом; электросопротивление квадрата, Ом) по сечению, длине, ширине. Наиболее дешевыми и равномерными по свойствам токопроводящими УВМ являются углеволокнистые бумаги (УВБ), представляющие собой композиции из непроводящих (стеклянных, полимерных) и электропроводящих волокон.

Таблица 4.81. Электрическое сопротивление углеволокнистых материалов (УВМ) [71]

Типы УВМ	Удельное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	Относительное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом/м ²
Ткань углеродная СК ¹	—	0,4
Ткань углеродная СА ¹	—	0,5
Войлок из углеродных волокон ¹	—	20–10 ⁵
Войлок из графитизированных волокон ¹	—	0,3–0,6
Ткани ТГ-1,2	10 ⁻²	—
ТГМ-2М	5·10 ⁻² –7	—
Ткань ТМП-1,3,4	10 ⁻² –2·10 ⁻²	—
Ткань УТМ-8	50	—
Ткань УТМ-Б	5	—

¹УВМ фирмы *Union Carbide*, США.

Таблица 4.82. Свойства различных текстильных форм из углеродных волокон для УВМ [71]

Тип материала	Толщина, мм	Масса квадратного метра, г	Масса погонного метра, г	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/см ²	Погонное электрическое сопротивление, Ом/м	Модуль упругости, кПа
<i>Ткани:</i>						
УУТ-2	0,6	350–390	—	0,1–0,3	—	—
УВМ-4	2,3–2,6	1200–1250	—	0,1–0,3	—	—
ВГ	0,5–0,6	320–420	—	5·10 ⁻²	—	—
УТМ-8	0,9	400	—	50	—	—
ТГ-2	0,7	200–300	—	1·10 ⁻²	—	—
<i>Жгуты:</i>						
Углен	—	—	10–15	0,2	—	20
Грален	—	—	9–14	5·10 ⁻²	—	40–50
Модифицированный жгут	—	—	25–30	1·10 ⁻²	—	80–120
<i>Шнуры:</i>						
98П	2	—	0,5–0,7	—	110	—
УЭШ-21	2	—	—	—	250–260	—

При введении в бумажную массу в качестве наполнителя электропроводящих частиц бумага приобретает способность проводить электрический ток, если эти частицы, соприкасаясь между собой, образуют непрерывную сетку. Величина электропроводности такой бумаги и ее

объемные распределения зависят от проводимости наполнителя, размеров и формы проводящих частиц, их объемного содержания в смеси с волокнами бумагообразующей основы, а также от особенностей технологического режима получения бумаги, влияющего на формирование структуры бумажного листа.

При изготовлении электропроводных бумаг в качестве наполнителя используют графитовый порошок, сажу (хорошо удерживаются на волокнах основы, обеспечивают получение бумаг с широким диапазоном электрического сопротивления). При использовании сажи электропроводящие частицы равномернее распределяются между волокнами, что увеличивает электропроводную однородность бумаги (например, при использовании мелкодисперсной ацетиленовой сажи). Использование сажи и графита осложняется тем, что для получения бумаги с низким сопротивлением, в ее состав необходимо вводить не менее 50% сажи и 75% графита, что снижает физико-механические показатели материала.

Более эффективны УВБ с углеродными волокнами Углен и Грален. В России выпускают углеродные жгуты из волокна Углен и Грален с удельным электрическим сопротивлением соответственно 0,2 и 0,05 Ом·см, шнуры и тесьму с электрическим сопротивлением отрезка длиной 100 мм 14–80 и 25–60 Ом соответственно, модифицированную нить с сопротивлением квадрата 100·100 мм 45–600 Ом (табл. 4.83).

Наиболее резко сопротивление УВБ изменяется при увеличении содержания УВ от 5 до 30%. Дальнейшее увеличение содержания УВ не приводит к заметному снижению электросопротивления. При увеличении содержания УВ ухудшаются физико-механические свойства УВБ. Продольная проводимость бумаги несколько выше поперечной.

Неизменность объемных параметров бумажного листа, содержащего проводящую углеволокнистую сетку, является одним из главных условий сохранения электрических характеристик УВБ. Другим фактором, влияющим на величину электропроводности УВБ, является температура. УВ, входящие в композицию бумаги, характеризуется отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), причем с ростом температуры обработки УВ при их получении ТКС убывает по абсолютной величине, приближаясь к нулю. ТКС УВБ не зависит от содержания УВ и определяется ТКС самих УВ с соответствующей температурой термообработки. Для расширения температурных пределов эксплуатации изделий с УВБ в качестве непроводящей основы бумаги могут быть использованы волокна базальтовые и полимерные (из теплостойких полиариленов, например фенилоновые, из ароматических полиамидов, полиимидные, ПЭЭК, ПФС, ПЭИ).

Определенный интерес представляет бумага из карбонизированных волокон, предварительно обработанных различными связующими. Смешивают УВ с целлюлозной бумажной массой с частично карбонизированными волокнами и связующим в определенной пропорции, затем формируют из смеси лист, повторно пропитывают связующим и карбонизируют при температуре ~800 °С.

Электропроводящие УВБ применяются в нагревательных элементах, в качестве электродов в электрохимических производствах и топливных элементах.

Электропроводящие УВМ по показателям электрического сопротивления при использовании в качестве компонентов нагревательных устройств (автономные системы обогрева агрегатов и устройств летательных аппаратов, прецизионные безинерционные нагреватели), обеспечивающих отсутствие взаимодействия материала нагревательного слоя с изоляцией и токопроводами, устойчивость к резким колебаниям температур, малый КЛТР, высо-

кие коэффициенты теплопередачи (по значениям мощности, силы тока, температуры) после включения в сеть при выбранном напряжении разделяют на 3 группы.

1. Низкоомные (углеродные ленты и ткани с удельным сопротивлением 0,1–1,0 Ом).
2. Среднеомные (ткани КЛШ, РПС, ткани из графитизированного лавсанового волокна Карболон, бумаги с удельным сопротивлением до 200 Ом).
3. Высокоомные (ткани КЛШ, РПМ, ТПС с токопроводящими покрытиями, бумаги с удельным сопротивлением 200–1000 Ом) (табл. 4.84).

Таблица 4.83. Свойства углеволокнистых бумаг (УВБ) [71]

Тип УВБ	Содержание углеродных волокон, %масс.	Объемная масса, кг/м ³	Разрывная нагрузка (полоска 15 мм), Н	Сопротивление излому, число перегибов	Электросопротивление квадрата, Ом
Углен/целлюлоза	5	590	118	1180	$7,5 \cdot 10^3$
	10	540	108	690	$6,5 \cdot 10^2$
	20	460	95	500	$1,3 \cdot 10^2$
	70	—	9,8	0	23,7
	85	—	—	0	16,4
Грален/целлюлоза	5	580	147	834	$4,5 \cdot 10^2$
	10	510	123	446	43,5
	20	410	108	—	95
	70	210	19,5	0	—
	90	180	5,9	0	13

4.6.2.3.2. Электрофизические свойства углеволокнитов

По значениям электропроводности, диэлектрической проницаемости и $\text{tg} \delta$ углеволокниты существенно отличаются от стекловолокнитов. Удельное объемное электрическое сопротивление высокомодульного эпоксигуглеволокнита вдоль волокон составляет 0,0024–0,0034 Ом·см и приближается к ρ_b блочного графита (0,00125 Ом·см). Электрические свойства высокомодульных эпоксифенольных углеволокнитов различной текстуры, измеренные поперек волокон при 20 °С, составляют:

Электрические свойства	Структура углеволокнита	
	[0]	[0.90]
Удельное электрическое сопротивление, объемное, ρ_v , Ом·см	180	65
Поверхностное электрическое сопротивление ρ_s , Ом	910	300–500
Диэлектрическая проницаемость ϵ при 10^{10} Гц	10	—
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ при 10^{10} Гц	0,01	—

и зависят от температуры (рис. 4.103).

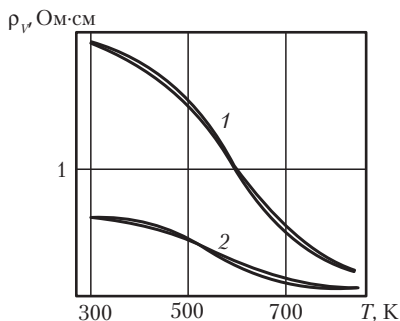


Рис. 4.103. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ_v эпоксидных углеволоконитов структуры [0] (1) и [0,90] (2) от температуры [7]

Конструкционные углеволокониты благодаря высокой электропроводности углеродных волокон (электрическое сопротивление связующих понижают введением порошка графита, саж, тонкодисперсных металлических порошков) могут выполнять функции антистатических и радиопоглощающих материалов, применяться в качестве электропроводящих панелей радиационного отопления и антиобледенителей самолетов. Такая отопительная система, в которой конструкционный волокнит является одновременно тепловыделяющим материалом, экономична и ее можно полностью автоматизировать.

Электропроводность углеродного наполнителя способствует сокращению продолжительности формования толстостенных изделий из ВПКМ, обеспечивая равномерный и быстрый прогрев заготовки пропусканием электрического тока по наполнителю.

Таблица. 4.84. Свойства токопроводящих углеродных и углеродсодержащих материалов [71]

Типы материалов ³	Толщина, мм	Ширина, мм	Удельное электрическое сопротивление $R_{осн}/R_{утка}$, Ом	Рабочая температура, до °С
Ленты углеродные ЛУ, ЛЖУ, углерод-органические УОЛ	0,1–0,35	270–330	Менее 0,2	350
Ленты углеродные ВИСКУМ	0,3–0,5	20–40	0,5–1,5	350
Ткани углеродные УРАЛ, ТГН, УУТ-2, ВИСКУМТО-15	0,3	500	От 0,28–0,35 До 0,3–0,54	350
Ткани углеродные ДЕСНА, ВИСКУМ Т-1-15	0,5	500	0,52–0,54	350
Ткани углеродные:				
УТ-900-2,5	0,25	900	0,25–0,27	350
УТ 900-5	0,5	900	0,18–0,2	–
Ткани с пироуглеродным покрытием:				
КЛШ-11-290-ПУ ¹	0,2–0,3	290	20–530	350
РПС	–	290–800	20–530	350
Ткань ТПС-7 ОСГ «А»	0,5	900	237–294	140
Ткань электропроводная РН-1 ²	0,35	2000	30–300	100

Окончание табл. 4.84

Типы материалов ³	Толщина, мм	Ширина, мм	Удельное электриче- ское сопротивление, $R_{\text{осн}}/R_{\text{утка}}$, Ом	Рабочая температура, до °С
Электропроводные бумаги:				
углеродфениловые	0,1	500	60–1000	200
углеродстекловолокнистые	0,2–0,5	500	200–1000	350
углеродцеллюлозные	0,3–500	500	30–300	90

¹ На основе ленты КТ-11 из кремнеземных волокон, КЛШ-11-300 ПУ — для радиопоглощающих покрытий РТК-Р резонансного типа (масса 1 м² 300–400 г, масса 1 м² покрытия на основе ферритов около 13 кг).

² На основе волокон Бикарболон.

³ Для придания антистатических свойств достаточно введение в полимерный материал 5 %об. токопроводящих компонентов.

4.6.2.3.3. Технология «внутреннего» нагрева [72–75]

Технологические приемы переработки углепластиков аналогичны технологии переработки стеклопластиков. В зависимости от формы и геометрических размеров детали, применяются соответствующие методы формования. Главное в технологическом процессе — обеспечение требований по основным технологическим параметрам проведения режима формования: температура и скорость подъема температуры, величина и время приложения давления формования, продолжительность выдержки на отдельных этапах формования, скорость и температура охлаждения отформованных изделий. Переработка в изделия пластиков при температурах 200 °С и выше на традиционном промышленном оборудовании не обеспечивает оптимальных температурных режимов, особенно при формовании толстостенных, крупногабаритных изделий на основе термоустойчивых связующих (ПЭЭК при 380–400 °С, жидкокристаллические термотропные полиэфирсы при 350–390 °С, полифениленсульфиды — до 400 °С, полиимиды при 280–350 °С). При формовании изделий из таких пластиков традиционные методы внешнего нагрева оснастки не позволяют исключить градиент температур по объему материала. При внешнем нагреве поверхностные слои пластика в изделии, соприкасаясь с поверхностью нагретой формы, быстро отверждаются (в случае реактопластов), переходят в текучее состояние значительно быстрее, чем в объеме изделия (в случае термопластичных КМ). Отвержденные поверхностные слои образуют жесткую оболочку, препятствующую выходу летучих из объема материала и уплотнению его, способствуя возникновению высоких остаточных напряжений в изделии.

Условия формования изделий становятся совершенно другими, если в композиции находится токопроводящий наполнитель. Метод нагрева формуемого пакета закладными нагревательными элементами из токопроводящего наполнителя позволяет снять тепловую нагрузку с формующего оборудования и оснастки, повысить производительность процессов формования, в десятки раз снизить затраты электроэнергии. В этом случае заготовка детали из ПКМ нагревается в холодном прессе под действием тепла, выделяющегося в токопроводящем наполнителе при прохождении по нему электрического тока. Поскольку количество выделяющегося тепла $Q = 0,24 \cdot I \cdot R \cdot t = N \cdot S$, то варьируя для выбранного наполнителя величину

ну силы тока I , продолжительность нагрева t или задавая мощность тока N и зная площадь S нагревательных элементов можно управлять температурным (тепловым) полем в объеме формуемого из пластика изделия для реализации оптимального режима отверждения пластика. Нагревательные элементы подключают по схеме, представленной на схеме 4.104, изменяя 2 параметра: подводимую мощность тока и частоту распределения токопроводящего наполнителя, если он вводится только для нагрева материала, или частоту распределения токопроводящих вводов, если токопроводящий наполнитель является неотъемлемой частью материала. Токопроводящий наполнитель, расположенный под тонким слоем материала, выполняющего функцию изоляции и соприкасающегося с оформляющей плоскостью формы, должен быть подсоединен к одному из источников электропитания, все остальные слои этого наполнителя — к другому.

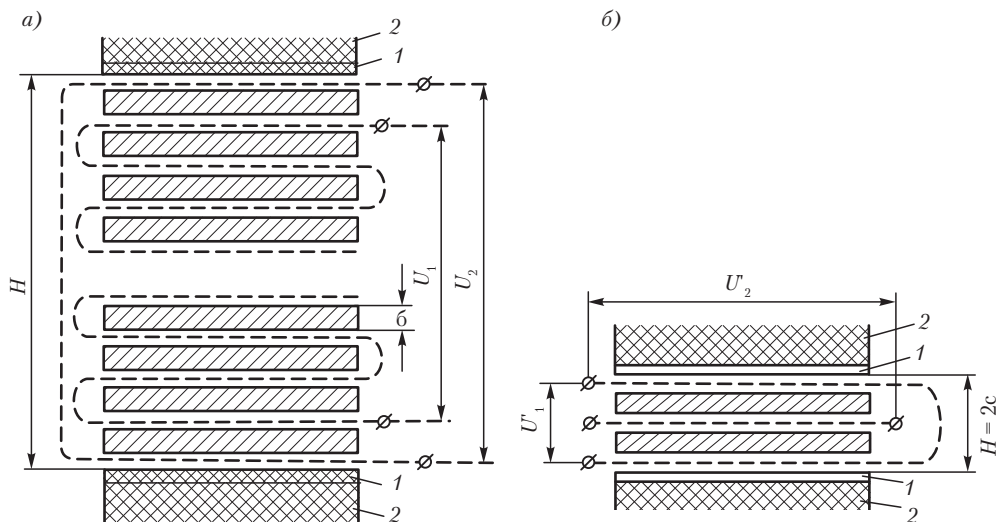


Рис. 4.104. Общая схема (а) и расположение токопроводящих закладных элементов в пакете (б) углепластика [72]:

c — расстояние между закладными токопроводящими элементами; H — толщина образца;

U_1, U_2, U_1', U_2' — напряжения на наружных и внутренних закладных токопроводящих элементах соответственно; 1 — теплоизоляция; 2 — плита пресса, оформляющая поверхность оснастки

Мощность тока, подаваемого на наружные токопроводящие элементы, должны быть несколько выше для компенсации потери тепла на нагревание формы. В противном случае невозможно обеспечить практически одинаковое температурное поле по толщине изделия при смыкании формы и отверждении.

Температура в образце повышается постепенно и выделяющееся тепло успевает равномерно распределиться по всему объему материала, прилегающему к нагревателям, причем скорость нагрева образца тем выше, чем больше подводится тепла. Область варьирования количества проводимого тепла для каждого выбранного значения ограничена необходимостью компенсации тепловых потерь и возможностью отверждения (в случае формования изделий

из термореактивных ВПКМ) материала вблизи токопроводящих слоев наполнителя до окончания оформления всего изделия.

Электрическое сопротивление углеродного наполнителя определяется из соотношения:

$$R = R_y \cdot L / B,$$

где R_y — электрическое сопротивление квадрата, Ом; L — длина токопроводящего участка наполнителя вдоль направления течения тока, м; B — ширина токопроводящего участка наполнителя поперек направления течения тока, м.

Требуемая электрическая мощность N , необходимая для стабильного прогрева определенной площади,

$$N = N_1 \cdot S,$$

где N_1 — удельная электрическая мощность, необходимая для достижения заданной температуры, кВт/м; S — обогреваемая площадь, м.

$$I = (N \cdot S) / R; U = I \cdot R \text{ или } U = N \cdot S \cdot R; I = U / R,$$

где R — электрическое сопротивление, Ом; I — сила тока, А; U — напряжение, В.

Электрическое сопротивление для последовательно соединенных нагревателей $R = n \cdot R_1$, для параллельно соединенных нагревателей $R = R_1 / n$, где n — количество нагревателей.

Для площади нагрева 500×500 мм при 2-стороннем нагреве формируемого пакета с помощью двух закладных нагревательных элементов зависимость конечной равновесной температуры от подведенной электрической мощности составляет:

Подведенная электрическая мощность, кВт	Удельная электрическая мощность, кВт/м	Равновесная температура в формируемом пакете, °С
1,38	5,5	70
2	8	100
3,5	11	160
4,8	13,3	200
5,5	18,2	300
5,9	22,5	350
6,3	25	400

Чем толще формируемое изделие, тем эффективнее способ формования методом «внутреннего» нагрева. Полиимидные (связующее АПИ) углепластики нагреваются до температуры отверждения 320 °С за 10–80 мин, углепластики на основе резольных фенолоальдегидных связующих до 160–180 °С за менее 10 мин. Равномерное распределение в объеме изделия тепла в процессе формования позволяет в 10 раз уменьшить давление, необходимое для уплотнения пакета.

$\sigma_{\text{вн}}$ полиимидного (АПИ) стеклотекстолита (ткань Т-10-80, 60 %масс.), отпрессованного по технологии «внутреннего» нагрева составляет 800±50 МПа, что близко к предельному значению $\sigma_{\text{вн}}$ текстолитов ($\sigma_{\text{вн}}$ эпоксидного стеклотекстолита, сформованного по традиционной технологии не превышает 650 МПа).

Для получения равнопрочных по объему пластиков различных толщин по технологии «внутреннего» нагрева формируемый пакет следует собирать так, чтобы нагревательные эле-

менты (слои токопроводящего наполнителя) по возможности располагались на оптимальном расстоянии друг от друга δ , обусловленном теплопроводностью материала. Расстояние δ можно рассчитать из уравнения нестационарной теплопроводности, положив в основу расчета время τ , за которое должно выравниваться тепловое поле на участке между нагревателями $\delta = 2X$. Время прогрева τ выбирается в свою очередь, исходя из скорости гелеобразования используемого полимерного связующего при данной температуре T и всегда должно быть меньше времени гелеобразования. Только в этом случае процесс отверждения связующего будет протекать одновременно по всему объему материала, что обеспечит получение равнопрочного пластика.

Функция $T = f(X)$ имеет вид:

$$\frac{T_c - T}{T_c - T_0} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos(\mu_n \cdot x) \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot F_0),$$

где v — параметрический температурный критерий; F_0 — критерий Фурье; A_n, μ_n — постоянные, зависят от параметров процесса; T_c — температура углеродных нагревателей; T_0 — начальное значение температуры; T — текущее значение температуры.

Варьируя величиной подводимой электрической мощности (0,2–4 Вт/см²) и расстоянием между токопроводящими слоями (5–25 мм — если углеродный наполнитель вводится только для нагрева материала) или частотой распределения токопроводящих вводов (если углеродный наполнитель является основным наполнителем композиционного материала), получают равномерное, хорошо регулируемое по толщине пакета температурное поле.

Для толстостенных пластиков на основе гетероциклических связующих (толщина изделия более 150 мм) формируемый пакет нагревается до температуры отверждения (выше 300 °С) за 10–14 мин, при этом перепад температуры по толщине пакета составляет не более 7 °С. Энергозатраты на весь цикл формования снижаются в 3–5 раза. Проведение процесса формования в равномерном температурном поле позволяет получать пластики с повышенным уровнем физико-механических свойств за счет снижения напряженности образующейся сетчатой структуры гетероциклического полимера. Разрушающее напряжение при изгибе однонаправленного пластика на основе гетероциклического связующего АПИ и углеродной ленты возрастает с 1040 до 1230 МПа, модуль упругости с 127 до 131 ГПа, пористость уменьшается с 3,9 до 2,4%; разрушающее напряжение при изгибе текстолита на основе этого же связующего и базальтовой ткани возрастает с 460 до 590 МПа, модуль упругости с 34 до 36 ГПа, разрушающее напряжение при растяжении с 395 до 615 МПа, пористость (при толщине пластика 100 мм) снижается с 4 до 2,2%.

Метод эффективен для изготовления крупногабаритных толстостенных деталей, тонких длинномерных обшивок и панелей, профилей конструкционного назначения, трехслойных конструкций, формируемых автоклавным способом, прессованием, намоткой, особенно на основе гетероциклических связующих, когда разогрев массивной технологической оснастки до температур 300–350 °С делает процесс формования энергоемким и продолжительным.

4.6.2.4. Теплофизические и другие эксплуатационные свойства термореактивных углеволокнитов

Теплофизические свойства углеволокнитов определяются типом углеродных волокон (зависят от вида волокон, используемых для получения углеродных волокон, температур термообработки при получении УВ, см. табл. 4.7, 4.24, 4.29, 4.32; рис. 4.17, 4.33, 4.38–4.41), типом связующих (матриц), структурой углеволокнита, объемным содержанием компонентов, содержанием пор, температурой [1–7, 27–30]. Значения основных теплофизических характеристик, таких как коэффициент теплопроводности λ и термический коэффициент линейного расширения (сжатия) α ПКМ, ВПКМ различного состава позволяют провести теплотехнические расчеты изделий [76].

Коэффициенты теплопроводности однонаправленных ВПКМ в направлении, параллельном ($\lambda_{||}$) и перпендикулярном (λ_{\perp}) расположению волокон равны

$$\lambda_{||} = \lambda_m + V_b \cdot (\lambda_b - \lambda_m);$$

$$\lambda_{\perp} = \lambda_m + \frac{2,54 \cdot V_b \cdot \lambda_m}{1 - 1,27 \cdot V_b + \frac{2,5}{\lambda_b/\lambda_m - 1}},$$

где λ_m, λ_b — коэффициенты теплопроводности матрицы и волокон; V_b — объемное содержание волокон.

Коэффициенты теплопроводности ортогонально армированных ВПКМ в направлениях осей упругой симметрии x и y , лежащих в плоскости армирования:

$$\lambda_x = (\lambda_{||} \cdot \lambda_{b,x} + \lambda_{\perp} \cdot V_{b,y}) / V_b,$$

где $V_{b,x}, V_{b,y}$ — объемное содержание волокон в направлениях x и y .

Коэффициенты теплопроводности ортотропных ВПКМ структуры [0,90; 1:1]:

$$\lambda_x = \lambda_y = (\lambda_{||} + \lambda_{\perp}) / 2, \lambda_z = \lambda_{\perp}$$

Коэффициенты теплопроводности ВПКМ в направлениях под углами φ и $\varphi+90^\circ$ к направлениям ориентации волокон:

$$\lambda_{\varphi} = \lambda_x \cdot \cos^2 \varphi + \lambda_y \cdot \sin^2 \varphi;$$

$$\lambda_{\varphi+90^\circ} = \lambda_y \cdot \cos^2 \varphi + \lambda_x \cdot \sin^2 \varphi.$$

Расчеты теплофизических характеристик текстолитов на основе тканей с различным переплетением нитей, учитывающие их искривление, приведены в работе [77].

Термические коэффициенты расширения (сжатия) α ВПКМ характеризуют изменение объема материала как за счет изменения температуры, так и за счет термических напряжений, значение которых пропорциональны разности термических коэффициентов расширения (сжатия) компонентов ВПКМ:

Коэффициенты линейного теплового расширения (сжатия) однонаправленных ВПКМ в направлении армирования ($\alpha_{||}$) и перпендикулярном направлении (α_{\perp}) равны:

$$\alpha_{||} = \alpha_B + \frac{\alpha_M - \alpha_B}{\frac{E_B \cdot V_B}{E_M \cdot (1 - V_B)}} ;$$

$$\alpha_{\perp} = \alpha_M + \frac{\alpha_M - \alpha_B}{1 + \frac{E_M \cdot (1 - V_B)}{E_B \cdot V_B}} \left[\mu_M - \frac{4V_B \cdot (1 - \mu_M)(\mu_M - \mu_B)}{2 \cdot (1 + V_B) - 4V_B \cdot \mu_M + \frac{2 \cdot (1 - \mu_B - 2\mu_B^2)(1 - V_B) \cdot E_M}{E_M \cdot (1 - \mu_M)}} \right] -$$

$$- \frac{(\alpha_M - \alpha_B)(1 + \mu_B) \cdot 4V_B \cdot (1 - \mu_M)}{2 \cdot (1 + V_B) - 4V_B \cdot \mu_M + \frac{2 \cdot (1 - \mu_B - 2\mu_B^2)(1 - V_B) \cdot E_M}{E_B \cdot (1 - \mu_M)}} ,$$

где $\alpha_B, \mu_B, E_B, \alpha_M, \mu_M, E_M$ — соответственно термические коэффициенты расширения (сжатия), коэффициенты Пуассона, модули упругости при растяжении матрицы и волокон, V_B — объемное содержание волокон.

Термические коэффициенты расширения (сжатия) ВПКМ ортогонально армированных в направлениях осей упругой симметрии x и y .

$$\alpha_x = \alpha_B \cdot V_B + \alpha_M \cdot (1 - V_B) - \frac{V_{B,x} \cdot (\alpha_M - \alpha_B) \cdot \mu_M}{V_B \cdot \left[1 + \frac{E_M \cdot (1 - V_B)}{E_B \cdot V_B} \right]}$$

$$\alpha_y = \alpha_B \cdot V_B + \alpha_M \cdot (1 - V_B) - \frac{V_{B,y} \cdot (\alpha_M - \alpha_B) \cdot \mu_M}{V_B \cdot \left[1 + \frac{E_M \cdot (1 - V_B)}{E_B \cdot V_B} \right]}$$

Термические коэффициенты расширения (сжатия) ортотропных ВПКМ структуры [0,90; 1:1].

$$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_B \cdot V_B + \alpha_M \cdot (1 - V_B) - \frac{(\alpha_M - \alpha_B) \cdot \mu_M}{2 \cdot \left[1 + \frac{E_M \cdot (1 - V_B)}{E_B \cdot V_B} \right]}$$

Термические коэффициенты расширения (сжатия) ВПКМ в направлениях под углами φ и $\varphi + 90^\circ$ к направлениям ориентированных волокон:

$$\alpha_\varphi = \alpha_x \cdot \cos^2 \varphi + \alpha_y \cdot \sin^2 \varphi;$$

$$\alpha_{\varphi+90} = \alpha_y \cdot \cos^2 \varphi + \alpha_x \cdot \sin^2 \varphi.$$

Возможность рассчитывать и регулировать термические коэффициенты расширения (сжатия) углеволоконитов позволяет конструировать из них структуры материалов с минимальными температурными напряжениями в изделиях.

Теплофизические свойства углеволоконитов находятся в следующих интервалах: коэффициенты термического расширения (сжатия) $\alpha = -1,5 \pm 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, коэффициенты теплопро-

водности $\lambda = 0,5\text{--}1,6$ Вт/м·К, коэффициенты температуропроводности $a = 1,1\text{--}6,0 \cdot 10^{-1}$ м²/с, удельная теплоемкость $C_p = 1,2\text{--}2,8$ кДж/кг·К.

Высокомодульные углеволокниты характеризуются высокой теплопроводностью, обусловленной специфическими свойствами углеродных волокон. Возможность регулирования λ углеволокнитов и текстолитов текстурой, содержанием и ориентаций наполнителей широко используется при оптимизации теплофизических свойств конструкционных и особенно теплозащитных, абляционных углепластиков (оптимальное расположение волокон к направлению теплового потока).

Низкий, а для высокомодульных углеродных волокон отрицательный коэффициент λ способствует повышению стабильности размеров и формы изделий из углеволокнитов при изменениях температуры (например, конструкций авиакосмического назначения, длительно эксплуатируемых в условиях термоциклических нагрузок (табл. 4.87). Теплофизические свойства углеволокнитов различного состава и структуры приведены в табл. 4.85–4.88 и рис. 4.105–4.107.

Таблица 4.85. Зависимость теплофизических свойств однонаправленного эпоксифенольного углеволокнита с высокомодульными углеродными волокнами от температуры [6, 27, 29]

Свойства ¹	Температура, °C					
	20	50	100	150	200	250
Коэффициент теплопроводности, λ , ккал/м·ч·°C	0,58	0,58	0,57	0,55	0,52	0,50
Коэффициент температуропроводности $a \cdot 10^{-1}$, м ² /с	3,0	2,8	1,8	1,25	1,1	1,1
Удельная теплоемкость, кДж/кг·град	1,3	1,4	2,15	3,0	3,25	3,1

¹ λ и α — перпендикулярно волокнам.

Таблица 4.86. Изменение коэффициентов теплового расширения (сжатия) однонаправленных углеволокнитов различного состава при их термоциклическом старении [2]

Число термических циклов	$\alpha \cdot 10^{-6}$, °C ⁻¹			
	Тип углеволокнита			
	1	2	3	4
0	1,9	0,5	1,5	0,9
1170	—	—	1,7	—
2295	1,9	0,6	2,0	0,9
3480	2,0	0,6	2,4	0,8

Типы углеволокнитов:

1) эпоксидное связующее 914, $T_{\text{отв}}$ 190 °C; наполнитель T300;

2) эпоксидное связующее *Fiberate* 948, $T_{\text{отв}}$ 120 °C, наполнитель GY-70; эпоксидное связующее *Fiberate* 934, $T_{\text{отв}}$ 180 °C, наполнитель P100;

- 3) эпоксидное связующее 818, $T_{\text{отв}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$; наполнитель T300;
4) малеинимидное связующее F178, $T_{\text{отв}} = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$; наполнитель UC300-3000.

Таблица 4.87. Коэффициенты α термического расширения (сжатия) однонаправленных прессованных эпоксидных углеволокнитов [78]

Тип УВ, % об. в углеволокнитах	$\alpha_{295-423\text{ K}} \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$	
	α_{\parallel}	α_{\perp}
GY-70 (62) ¹	−0,99	28,8
HMS (62)	−0,54	27,0
T300 (62)	0,02	25,2

¹Из эпоксидного углепластика с волокнами (GY 70 Celion, $\sigma^+ = 1,89\text{ ГПа}$, $E^+ = 450\text{ ГПа}$) изготовлен манипулятор ВКС «Space Shuttle».

Таблица 4.88. Зависимость коэффициентов термического расширения (сжатия) эпоксидных (связующее СУ-209) углеволокнитов от структуры углеволокнита и модуля упругости углеродных волокон [2]

Материалы	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$E^+, \text{ ГПа}$
1. Углеволокнит, 60%об. волокон 75 S, [0]:		
α_{\parallel}	−1,2	300
α_{\perp}	40	3
[±45]	−0,5	11
2. Углеволокнит, 60 %об., волокон T 300 [0]:		
α_{\parallel}	0,23	132
α_{\perp}	29	9
[±45]	2,55	16
3. Мягкая сталь	11	210
4. Инвар (63,1% Fe, 36,2% Ni, 0,4% Mn)	1,2	200

Материалы 3, 4 — для сравнения.

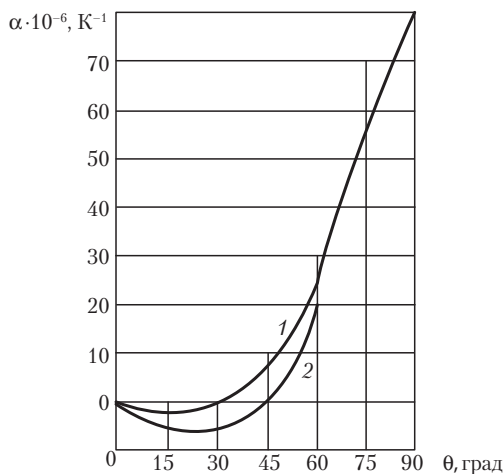


Рис. 4.105. Зависимость коэффициента теплового расширения α эпоксидных углеволокон от структуры (намоточные углеволокниты: θ — угол намотки, градусы; 1 — экспериментальные значения; 2 — рассчитанные значения [4])

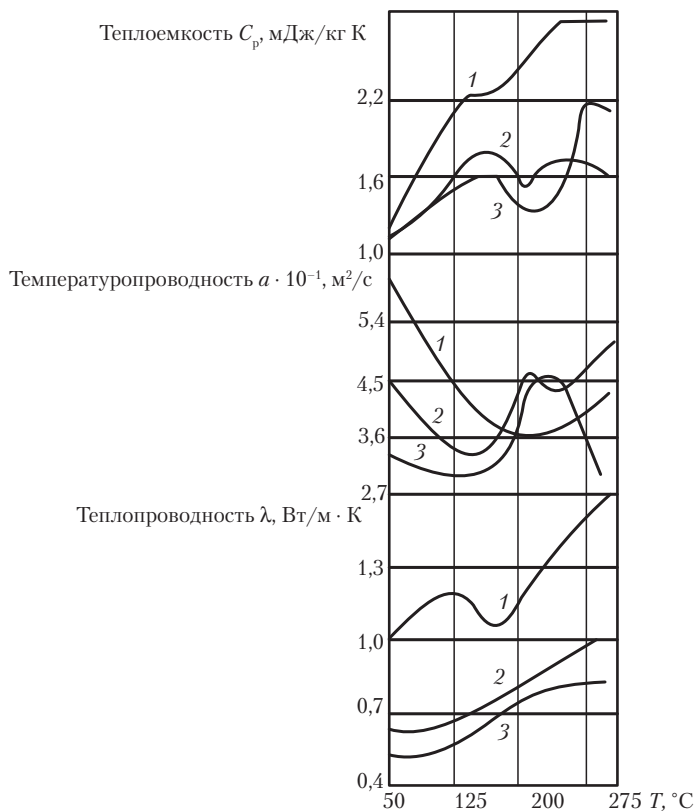


Рис. 4.106. Температурные зависимости теплофизических свойств однонаправленных фенолальдегидных (связующие СФ-010) углеволокон [27]. Температуры термообработки ПАН-волокон при получении углеродных волокон: 1 — 2200 °C; 2 — 1500 °C; 3 — 1200 °C

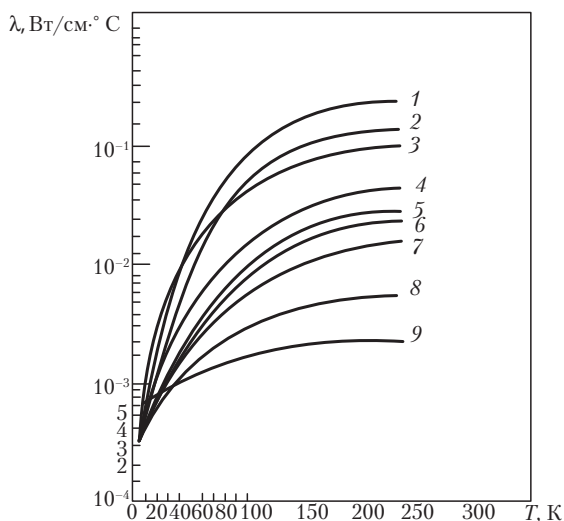


Рис. 4.107. Интервалы значений коэффициентов теплопроводности λ эпоксидных углеволокон при 20–300 К в зависимости от состава (в углеволокнах 60% об. эпоксидного связующего СУ221-НУ979) [3]: 1, 4 – λ_{\parallel} ; 7, 8 – λ_{\perp} ; 2, 6 – $\lambda_{\pm 45^{\circ}}$; 3, 5 – $\lambda_{0,90}$; 1, 2, 3, 7 – УВ М40А; 4, 5, 6, 8 – УВ Т300; 9 – λ для отвержденного эпоксидного связующего

Фрикционные свойства углепластиков

Низкий коэффициент трения углеродных волокон обуславливает применение углепластиков в узлах трения. Коэффициент трения углеволоконитов составляет 0,25–0,35.

Скорость износа в условиях непрерывного скольжения при работе в паре со сталью может снижаться до $1,10^{-3}$ – $0,5 \cdot 10^{-3}$ от первоначального значения. Этому способствует пониженная твердость углеволоконитов, приближающаяся к твердости ненаполненных отвержденных связующих.

Показатели твердости (по Бринеллю, МПа) различных высококомодульных углеволоконитов и связующих [27]:

- эпоксидные связующие 220–240;
- эпоксидные углеволокониты 190–220;
- фенольные связующие 220–260;
- фенольные углеволокониты 210–240;
- стекловолокониты (для сравнения) 380–400.

Работе таких материалов, например, в высоконагруженных подшипниках, обладающих малой ползучестью, дисках самолетных тормозов благоприятствует высокая теплопроводность углеродного наполнителя.

Химическая устойчивость углепластиков (табл. 4.89) определяется главным образом химической устойчивостью связующих, поскольку углеродные волокна сохраняют в значительной степени начальный уровень упругопрочностных свойств после выдержки в различных агрессивных средах.

Таблица 4.89. Химическая устойчивость однонаправленных прессованных углеволокнитов на основе высокомодульных углеродных волокон и фенолоальдегидных связующих [2]

Условия испытания	$E_{\text{вн}}, \text{ГПа}$	Уменьшение $E_{\text{вн}}, \%$	$\sigma_{\text{вн}}, \text{МПа}$	Уменьшение, $\sigma_{\text{вн}}, \%$	Потеря массы, $\% \text{масс.}$
Воздух (контрольный образец)	138	0	512	0	0
Вода	126	9	500	3	0,98
HCl	131	5	494	4	0,78
H_3PO_4	118	14	445	13	—
HNO_3	128	7	470	8	1,04
NaOH	92,4	33	382	26	1,30
CH_3COOH	—	—	144	72	8,7
H_2SO_4	—	—	—	—	1,02

Углепластики устойчивы к фотолизу. Так, углеволокниты типа КМУ-4Э-0,08 (толщина образцов 1,40 мм, источник УФ-лампы ПРК-2, установка КСР-1, выдержка при влажности среды 60 и 95% при 20 и 160 °С) сохраняют 100% начальных значений $\sigma_{\text{вн}}$ в течение 240 ч [29].

Радиационная стойкость углепластиков в значительной степени определяется радиационной стойкостью связующих (рис. 4.108).

Разрушающее напряжение при изгибе эпоксифенольного углеволокнита после воздействия на воздухе жесткого рентгеновского излучения не изменяется, а уменьшение модуля упругости при изгибе не превышает 10%. Облучение в вакууме при нормальной температуре вызывает заметное снижение разрушающего напряжения и модуля упругости при изгибе. Однако даже при 200 °С при облучении, когда прочность при изгибе уменьшается на 22–23%, свойства материала стабилизируются уже после дозы облучения, равной 100 Мрад [28, 29].

Оптимизация структуры армирования и состава углепластиков (в том числе гетерофазных и полиматричных) позволяет расширить область эффективного их применения не только в качестве конструкционных, но и многофункциональных (радиационностойких, токопроводных, химически стойких, радиопоглощающих, триботехнических и т. д.).

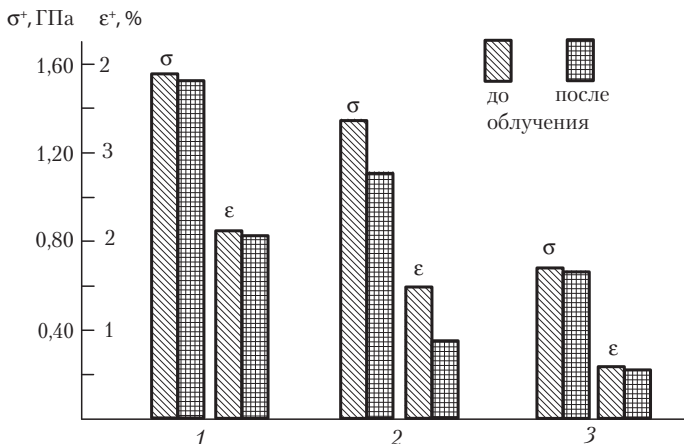


Рис. 4.108. Влияние облучения электронами на упругопрочностные свойства однонаправленных углеволоконитов различного состава [3]:

1 — эпоксидное связующее 914C ($T_{отв}$, 190 °C), лента T-300; 2 — малеинимидное связующее F178, лента T-300; 3 — эпоксидное связующее H₂E2034, углеродные волокна из пека.

4.6.3. Термопластичные углеволокониты

Разработка углепластиков на основе термопластичных связующих, в качестве которых использовались гибкоцепные полимеры (алифатические полиамиды, полиэтилены, полипропилены, полиформальдегиды и некоторые другие) и дискретные (длина углеродных волокон 0,75–6,0 мм, 20–30 %об. в композиции; длина углеродных волокон 10–20 мм, около 50 %об. в композиции) углеродные волокна привела к созданию первого поколения термопластичных ПКМ (ТПКМ), включающее и ТПКМ с дискретными минеральными (стекло, кремнезем, кварц, асбест и др.), металлическими, органическими (полимерные порошки, дискретные полимерные волокна) наполнителями.

Введение дискретных углеродных волокон в термопласты позволяет получать ТПКМ с повышенным уровнем упругопрочностных свойств и деформационной теплостойкости (HDT), ценным комплексом функциональных свойств (токопроводность, теплопроводность, химическая стойкость, радиопоглощение, антистатические свойства, триботехнические свойства, радиационная стойкость и др.).

Упругопрочностные свойства термопластов при наполнении их углеродными волокнами (УВ) возрастают в меньшей степени, чем у наполненных УВ реактопластов. Равномерно распределить дискретные УВ по объему высоковязкой термопластичной матрицы и сохранить их первоначальную длину ($l > l_{крит}$) при переработке таких ТПКМ литьем под давлением и экструзией сложно. Анизотропия коэффициента линейного расширения УВ и существенное отличие $\alpha_{ув}$ от $\alpha_{м}$ ($\alpha_{ув} \ll \alpha_{м}$) приводят к возникновению значительных напряжений на границе УВ–термопластичная матрица. Сложно реализовать и оптимальное соотношение

поверхностной энергии углеродных волокон ($\gamma_f = 20\text{--}50$ эрг/см²) и энергии поверхностного натяжения расплава термопластичного связующего, что ограничивает объем углеродных дискретных волокон в ТПКМ.

Степень наполнения термопластов углеродными волокнами определяется вязкостью расплава термопластичного связующего, величиной суммарной поверхности углеродных волокон, используемых в качестве наполнителя, их поверхностной энергией.

Количество термопласта, адсорбированного наполнителем, возрастает с увеличением молекулярной массы термопластичного полимера. С увеличением объемного содержания наполнителей возрастает вязкость композиции и обычно $V_{\text{онт}} = 20\text{--}30$ %об. Увеличение вязкости композиции происходит и за счет структурных изменений термопласта (кристаллизация и др.) в зоне его контакта с поверхностью УВ.

При совмещении термопластичного связующего с УВ сложно обеспечить требуемую площадь контакта связующего с УВ, заполнить поры и трещины на поверхности УВ. Поры препятствуют распределению прилагаемых к ТПКМ напряжений по объему термопластичной матрицы, а из-за существенного различия упругопрочностных свойств УВ и термопластичных матриц гибкоцепных полимеров, не удовлетворяющих условиям монолитности ПКМ, коэффициенты реализации прочности K_σ и модуля упругости K_E УВ в ТПКМ малы.

В качестве дискретных наполнителей термопластичных углепластиков обычно используют высокопрочные УВ с низкими и средними значениями модуля упругости. Увеличение модуля упругости снижает вязкость разрушения термопластичных углепластиков. Свойства термопластичных углеволокнистых с дискретными углеродными волокнами различного состава приведены в табл. 4.90–4.92 и рис. 4.109–4.114.

Введение УВ (20–30 %масс.) в термопласты повышает прочностные показатели ТПКМ в 2–2,5 и более раз (аналогичный эффект достигается при введении в термопласт 40 %масс. стеклянных волокон), повышает теплопроводность, позволяет в широких пределах изменять электрофизические свойства (ρ_v , радиопоглощение, антистатические свойства), снижать коэффициент теплового расширения, увеличить влагостойкость, сопротивление ТПКМ длительному действию статических и динамических нагрузок [6, 7, 79, 80].

Повышенная устойчивость ТПКМ с дискретными УВ к циклическим нагрузкам связана с меньшей вероятностью локализации тепла в нагруженном ТПКМ с высокой теплопроводностью. Деформационная теплостойкость ТПКМ повышается за счет изменений, происходящих в надмолекулярной структуре термопластичного полимера в зоне его контакта с поверхностью УВ (при определенных условиях поликарбонат на поверхности УВ кристаллизуется в форме дендритов, ориентированных вдоль поверхности УВ). Введение УВ в термопласты снижает водопоглощение ТПКМ. $\sigma_{\text{вн}}$ ТПКМ (ПА 66, 30 %масс. УВ) во влажной среде снижается с 260 до 235 МПа (на 18%), с 30 %масс. стеклянных волокон с 270 до 175 МПа, на 33%).

Введение непрерывных углеродных волокон в термопласты привело к получению второго поколения ТПКМ с требуемой планируемой анизотропией эксплуатационных (конструкционных, теплофизических и других) свойств. Совмещение непрерывных армирующих волокон и текстильных форм из них с расплавами термопластов проводят методами пултрузии, пленочной и волоконной технологии. При использовании углеродных волокон с высокими упругопрочностными свойствами (особенно при использовании для получения термопластичных углеволокнистых высокомодульных углеродных волокон, нитей, жгутов, лент из них)

при разработке ТПКМ главной проблемой явилась необходимость подбора термопластичных матриц, упругопрочностные свойства которых отвечают требованиям монолитности ПКМ (согласование упругопрочностных свойств матриц и углеродных наполнителей, организация процессов смачивания и взаимодействия в системе термопластичная матрица–углеродный наполнитель, условия уплотнения препрегов при переработке ТПКМ в изделия без разрушения волокон и обеспечения минимальной пористости).

Использование в качестве связующих в термопластичных углеволокнистых гибкоцепных термопластов (частично кристаллические алифатические полиамиды ПА 6, ПА 12, поликарбонат ПК-4) не позволяет в полной мере решить указанные проблемы (табл. 4.93, 4.94).

Таблица 4.90. Свойства ТПКМ с 30 %об. углеродных дискретных (длина УВ в грануле около 0,2 мм) волокон [2]

Свойства	МАТРИЦЫ В ТПКМ						
	ПА-6	ПА-66	Полиформальдегид	ПП	Поликарбонат	СЭТФЭ ¹	ВФТФЭ ²
ρ , г/см ³	1,28	1,30	1,47	1,06	1,36	1,73	1,77
σ^+ , МПа	240	110	130	140	80	100	85
ϵ^+ , %	3–4	2,7	2–3	2,2	2,1	2–3	3–4
$\sigma_{\text{вин}}$, МПа	350	175	200	45	120	140	120
$E_{\text{ан}}$, ГПа	20	10	14	4	7,5	11,5	7,5
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	90	—	—	—	—	48	52
a_k по Изоду, Дж/м:							
с надрезом	80	85	64	37	160	210	140
без надреза	640	700	215	170	270	535	375
HDT/A , °C	257	240	220	12	145	240	145
$\alpha \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹	1,89	2,7	0,9	2,8	2,8	1,44	5,4
λ , Вт/м·К	12,1	—	11,2	—	—	9,7	5,7
ρ_s , Ом	3–5	—	2–4	—	—	3–5	3–5
Водопоглощение, %:							
за 24 ч	0,5	—	0,04	—	—	0,0015	0,03
равновесное	2,4	—	0,23	—	—	0,24	—
Усадка, %	1,5–2,5	3	1–2	5	2	1,5–2,5	2,5–3,5

¹ВФТФЭ — сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена.

²СЭТФЭ — сополимер этилена и тетрафторэтилена.

Таблица 4.91. Свойства ТПКМ на основе ПА 66 и дискретных углеродных и стеклянных волокон [2]

Свойства	Содержание углеродных (УВ) и стеклянных (СВ) волокон (длина не более 0,5 мм), %об.					
	Без наполнителя	20,УВ	30,УВ	40,УВ	20,СВ	40, СВ
ρ , г/см ³	1,14	1,23	1,28	1,34	1,4	1,46
σ^+ , МПа	83	197	246	280	240	220
ϵ^+ , %	10	3–4	3–4	3–4	3–4	2–3
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	105	295	360	420	345	295
$E_{\text{вн}}$, ГПа	2,8	16,9	20,4	23,9	19,7	11,2
$\tau_{\text{сл}}$, МПа	67,5	84,4	91,4	98,4	91,4	84,4
a_k по Изоду, Дж/м:						
с надрезом	48,1	58,7	80	85,4 702	9,7	138,8
без надреза	—	432	650		865	1030
HDT/A , °C	66	257	257	260	260	260
$\alpha \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹	8,1	2,52	1,89	1,44	2,07	2,52
λ , Вт/м · К	3,2	10,5	13,3	16,2	12,2	6,8
ρ_s , Ом	10^{15}	25–30	3–5	1–3	—	10^{15}
Равновесное водопоглощение, %масс.	8,0	2,7	2,4	2,1		3,0
Усадка в пресс-форме, 10 мм/мм	15,0	2–3	1,5–2,5	1,5–2,5	2,5–3,5	3,5–4,5

Таблица 4.92. Свойства литевых полиамидных композиций¹ с дискретными углеродными волокнами из гидратцеллюлозы [24]

Свойства	Содержание углеродных волокон, % масс.			
	15±2	20±2	30±3	40±3
Показатель текучести расплава, г/10 мин	—	10,0	6,0	5,0
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	120	160	200	240
σ^+ , МПа	90	110	140	160
$E_{\text{вн}}$, МПа	—	4300	5500	7100
a_k , кДж/м ²	28	50	40	35
Твердость, шкала <i>HRM</i>	65	70	90	90
ρ_v , Ом · см (не более)	—	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^2$	10
Водопоглощение, %масс.	—	1,2	1,2	1,1

¹Гранулы размером 3–6 мм, усадка при литье 0,4%, коэффициент трения 0,26.

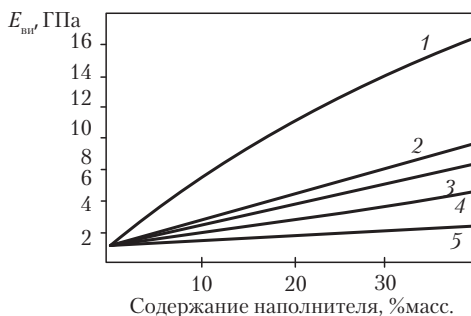


Рис. 4.109. Зависимость модуля упругости при изгибе $E_{вн}$ ТПКМ на основе полипропилена от содержания дискретных наполнителей [81]: 1 — углеродные волокна; 2 — стеклянные волокна; 3 — слюда; 4 — тальк; 5 — стеклянные микросферы

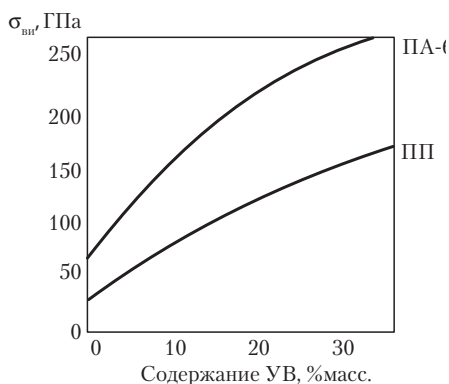


Рис. 4.110. Зависимость $\sigma_{вн}$ ТПКМ на основе ПА-6 и ПП от содержания дискретных углеродных волокон [81]

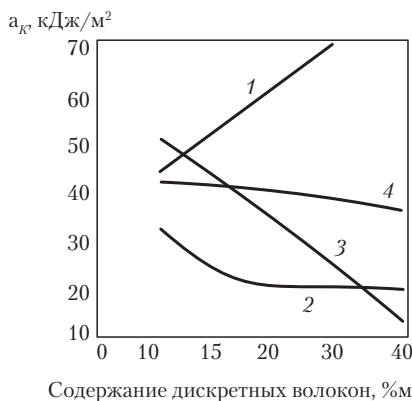


Рис. 4.111. Зависимость ударной вязкости a_K по Шарпи ТПКМ на основе ПА-6 и ПП от содержания дискретных волокон [82]: 1 — ПА-6 + стеклянные волокна (СВ); 2 — ПА-6 + углеродные волокна (УВ типа УКН 440); 3 — ПП + СВ; 4 — ПП + СВ аппретированные

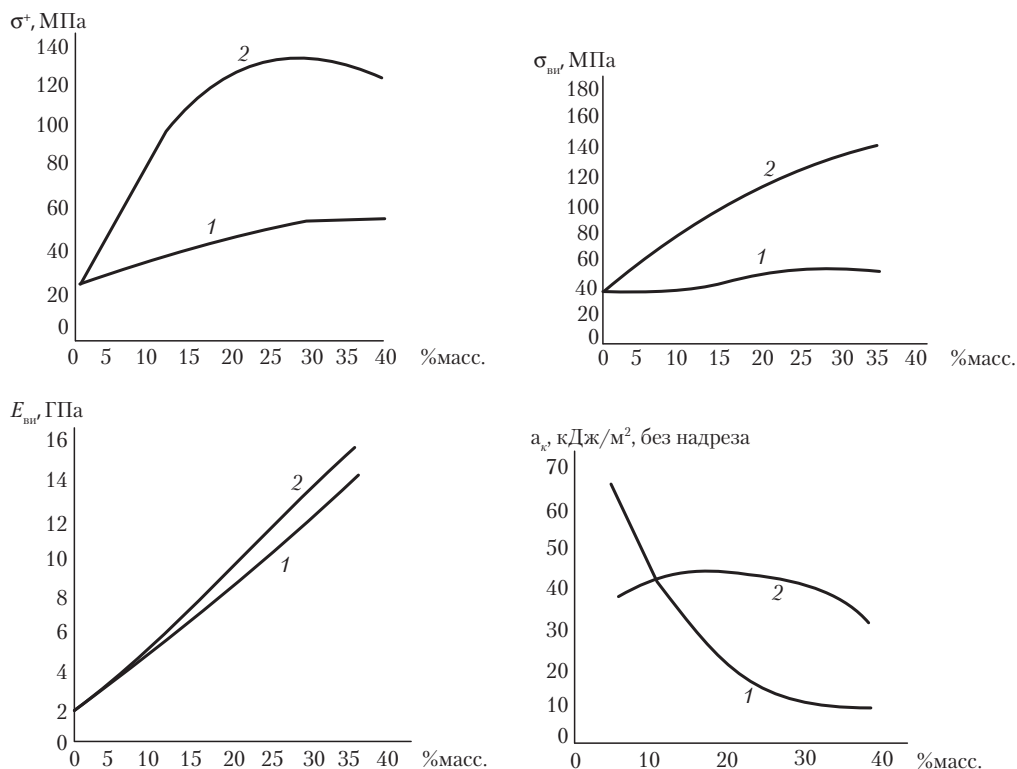


Рис. 4.112. Зависимость упругопрочностных свойств ТПКМ на основе полипропилена от содержания дискретных углеродных волокон [82]: 1 – ПП без модификаций; 2 – ПП с адгезионным модификатором

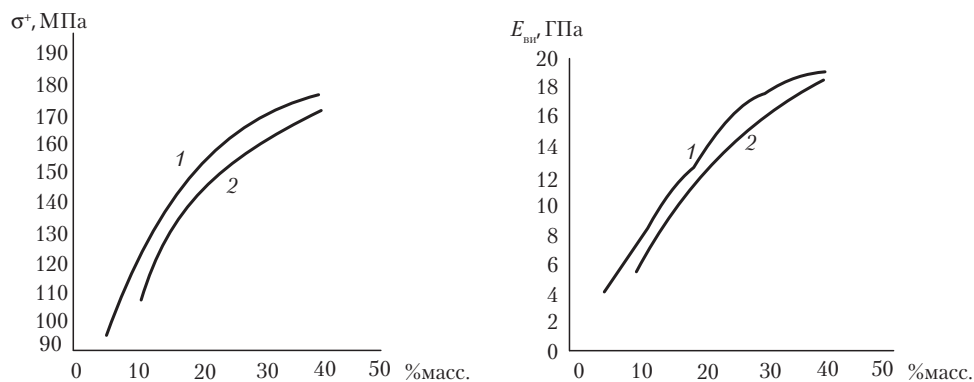
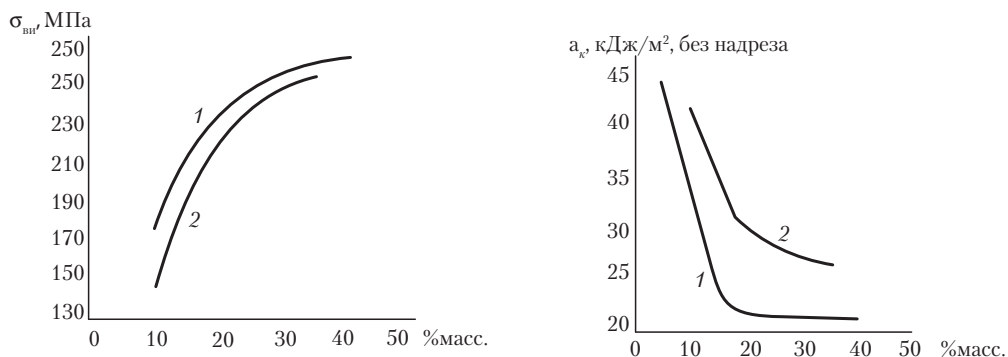


Рис. 4.113



Окончание рис. 4.113. Зависимость упругопрочностных свойств ТПКМ на основе ПА 6 от содержания дискретных углеродных волокон УКН 440 [82]: 1 — без модификатора; 2 — с адгезионным модификатором

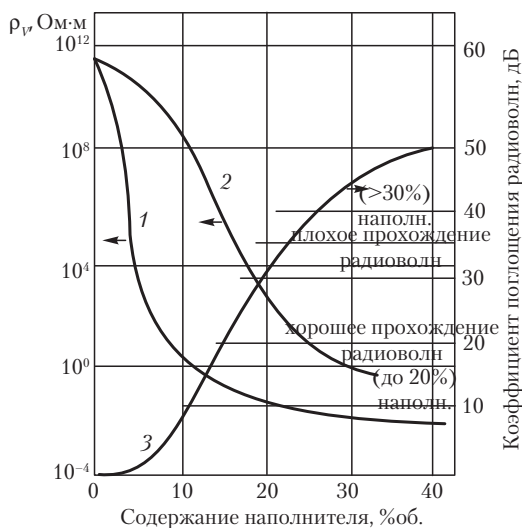


Рис. 4.114. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления (1, 2) и коэффициента поглощения радиоволн (3, 10 МГц, толщина образца 3 мм) ТПКМ на основе ПА 66 от содержания наполнителя [4]: 1, 3 — ПА 66 + УВ; 2 — ПА 66 + газовая сажа

Таблица 4.93. Свойства однонаправленных прессованных термопластичных углеволокнитов [6]

Компоненты углеволокнитов		ρ , г/см ³	E^+ , ГПа	E^+/ρ , км	σ^+ , МПа	σ^+/ρ , км
Матрица (пленка)	Наполнитель, %об.					
Поликарбонат ПК-4 ²	Лента ЛУ-П ¹	1,42	135,1	9450	605	42,6
Поликарбонат ПК-4 ²	Лента ЭЛУР-П	1,4	126,8	9050	747	53,5
Поликарбонат ПК-4 ²	Нить Кулон	1,51	151,1	10009	587	38,9
Полиамид ПА-6	Лента Элур-П	1,4	150	10710	686	49,0
Полиамид ПА-12	Лента Элур-П	1,38	110	7970	534	39,3

¹Электрохимическая обработка ЭХО.
²Прессование при 240 °С, 1–1,5 МПа, 10–15 мин.

Таблица 4.94. Свойства полиамидных (матрица ПА 6, 40 %об.) прессованных¹ углеволокнитов различной структуры [83]

Тип углеродного наполнителя в углеволокните	Структура углеволокнита	ρ , г/см ³	E^+/ρ , км	σ^+/ρ , км
ЛУ-П-0.2	[0]	1,42	9800	36,9
	[90]	1,39	417	3,2
	[±45]	1,35	2900	7,4
	[0/90/±45]	1,34	3870	14,9
	[0/±60]	1,38	4510	10,5
Кулон	[0]	1,5	10080	33,2
	[90]	1,53	640	3,2
	[±45]	1,52	2990	10,0
	[0/90/±45]	1,55	5310	13,5
	[0/±60]	1,52	3987	12,3

¹Пленочная технология: уплотнение пакетов при 260 °С и 0,1–0,2 МПа, прессование при 260 °С и 1,5 МПа 10 мин.

Таблица 4.95. Сравнительные свойства однонаправленных прессованных углеволокнитов на основе гибкоцепных и жесткоцепных термопластов [6]

Тип матрицы в углеволокните	Тип наполнителя в углеволокните, %об.	Свойства углеволокнитов						
		ρ , г/см ³	$\sigma^+_{\parallel}/\sigma^+_{\perp}$, МПа	$\sigma_{\text{вн.}\parallel}$, МПа	$\sigma^-_{\parallel}/\sigma^-_{\perp}$, МПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа	E^+_{\parallel} , ГПа	$E_{\text{вн.}\parallel}$, ГПа
Поликарбонат ПК-4	ЭЛУР-0,1П; 60 ¹	1,40	685/38	1320	340/130	30	100 135	100 98
	ЛУ-0,2П; 61 ¹	1,42	588/44	1070	210/133	28	135	98
	Кулон; 59 ¹	1,51	587/49	1070	210/133	28		
Полисульфон ПСФ-150	УКН-2500П;53 ²	1,58	1100/29	900	570/–	28	139 ²	121
Полисульфон Р-1700	AS4	1,53	1320/35	–	719/133	112	114 ³	–

Окончание табл. 4.95

Тип матрицы в углеволокните	Тип наполнителя в углеволокните, %об.	Свойства углеволокнитов						
		ρ , г/см ³	$\sigma_{\parallel}^{+}/\sigma_{\perp}^{+}$, МПа	$\sigma_{\text{вн},\parallel}^{+}$, МПа	$\sigma_{\parallel}^{-}/\sigma_{\perp}^{-}$, МПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа	E_{\parallel}^{+} , ГПа	$E_{\text{вн},\parallel}^{+}$, ГПа
Полиэфирэфиркетон	ТПКМ APC-1;52	—	1840/—	1670	—	90–110	122 134	—
	ТПКМ APC-2; 56	1,65	2130/80	1880	—	—		121

¹ Пакеты из чередующихся слоев пленок и углеродных лент (пленочная технология).

² Ткань сажевого переплетения из углеродных и полисульфоновых волокон (волоконная технология).

³ E_{\perp}^{+} 18,3 ГПа и 8,1 ГПа.

Для получения термопластичных углеволокнитов целесообразно использовать матрицы с высокой трещино-, тепло-, огнестойкостью, с малым водопоглощением на основе полисульфонов, полифениленсульфида, полиэфиркетонов, жидкокристаллических термотропных полиэфиров, термопластичных полиамидимидов, полиэфиримидов, полиимидов (табл. 3.78, 4.95, 4.96).

Таблица 4.96. Сравнительные свойства прессованных однопроволочных термопластичных углеволокнитов [6]

Тип связующего в углеволокните	%об. ЛУ-0,2П	σ_{\parallel}^{+} , МПа		
		20 °С	150 °С	% сохранения σ_{\parallel}^{+} при 150 °С
Полисульфон ПСН ¹	60	787	686	83
Полисульфон ПСТП ¹	60	658	635	96.5
Полисульфон ПСНС ¹	55	930	866	93
ПЭЭК ¹	60	768	760	99
Жидкокристаллический полиэфир (ЖКП) ²	75	1100	560	50

¹ Пленочная технология.

² Волоконная технология (полуфабрикат из слоев ЛУ-0,2П и волокон из ЖКП на основе перетерифицированного полиэтилентерефталата).

Повышение коэффициентов реализации K_{σ} и K_E углеродных наполнителей в термопластичных углепластиках достигается специфической для термопластичных связующих обработкой поверхности углеродных наполнителей (табл. 4.97). Требуемый контакт между высоковязкими расплавами термопластов с низкими значениями поверхностного натяжения и углеродными наполнителями с низкой поверхностной энергией, дефектами на поверхности, с коэффициентами теплового расширения (сжатия), отличающимися на порядок от КЛТР термопластов, обеспечивается очисткой поверхности, активацией ее различными методами (например, ЭХО), нанесением на поверхность покрытий различного назначения («аппретирующее» покрытиями ДМ-1,2, демпфирующими, эластичными).

Таблица 4.97. Влияние способа обработки армирующих углеродных наполнителей на пористость и $\tau_{сд}$ полисульфоновых однонаправленных прессованных углеволокнитов [6]

Вид наполнителя	Способ поверхностной обработки волокон	ρ , г/см ³	Пористость, %об.	$\tau_{сд}$, МПа
Жгут	Без обработки	1,35	10	8,7
Жгут	Промышленный аппрет	1,39	8	11
Жгут	ДМ-2	1,49	3	34
Лента	Окисление	1,42	8	32
Лента	Окисление + ДМ-2	1,52	2	58

Нанесение «аппрета» ДМ-2 из водной эмульсии на поверхность углеродных волокон с последующей термообработкой при 120–150 °С в течение 10–15 мин повышает $\tau_{сд}$ углеволокнита до 58 МПа.

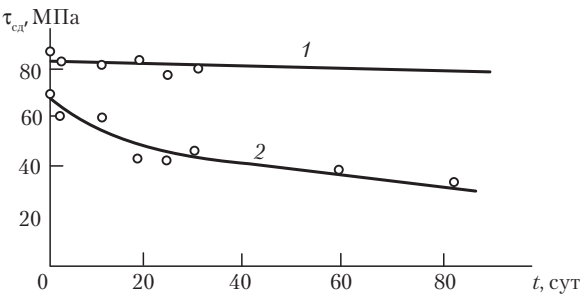


Рис. 4.115. Изменение $\tau_{сд}$ однонаправленных прессованных полиэфирсульфоновых (1) и эпоксидных (2) углеволокнитов от продолжительности t выдержки в кипящей воде [2]

Повышение $\tau_{сд}$ достигается при лучшей смачиваемости углеродной поверхности расплавом термопласта и при использовании углеродных нитей с меньшим числом филаментов.

Теплостойкость ТПКМ коррелируется с теплостойкостью термопластичной матрицы (табл. 4.98, 4.99) [6].

Таблица 4.98. Кристо- и теплостойкость однонаправленных прессованных поликапрамидных углеволокнитов [6]

Относительные прочностные характеристики	% сохранения прочности при $T^{\circ}\text{C}$ (при 20 °C – 100%)				
	–269, жидкий гелий	–253, жидкий водород	–196, жидкий азот	+70	+150
$\sigma_{\parallel(T)}/\sigma_{\parallel(20)}^{+}$	87	93	113	85	72
$\sigma_{\perp(T)}/\sigma_{\perp(20)}^{+}$	60	73	97	69	40
$\sigma_{\parallel(T)}/\sigma_{\parallel(20)}^{-}$	193	187	180	56	35
$\sigma_{\perp(T)}/\sigma_{\perp(20)}^{-}$	138	142	149	56	28
$\tau_{(T)}/\tau_{(20)}$	286	275	260	71	57

Таблица 4.99. Зависимость упругопрочностных свойств однонаправленных прессованных термопластичных углеволоконитов от температуры [6]

Состав ТПКМ		σ_{\parallel}^+ , МПа, при T , °C			E_{\parallel}^+ , ГПа, при T , °C		
Матрица	$V_{\text{вн}}$, %масс.	20	180	240	20	180	240
Полисульфон типа ПСН, <i>Udel</i>	66–67	1295	1234		112	121	—
ПЭЭК	68	2130	1100	600	134	120	110

Усталостная прочность термопластичных углеволоконитов, характеризующая их пределом выносливости при циклических нагружениях, обусловлена условиями протекания релаксационных процессов в термопластичных матрицах.

Так, остаточная прочность (отношение разрушающего напряжения после циклических испытаний σ_N к исходной прочности σ_{\parallel}^+) полиамидного (ПА 12) углеволоконита структуры $[0/\pm 45/90]$ после 10 , 10^2 , 10^3 , 10^4 циклов испытаний составляет соответственно 95, 92, 89, 85 % σ_{\parallel}^+ однонаправленного полисульфонового (полисульфон Р 1790, 57%об. углеродных волокон AS) и полиимидного (ПИ 4397, 64 %об. AS) после 10^7 циклов составляет соответственно 56 и 67% σ_{\parallel}^+ .

Усталостные характеристики существенно зависят от схемы армирования и условий нагружения углетермопластов — растяжения, сжатия, изгиба или кручения. При растяжении тенденция к снижению прочности сильнее, чем при сжатии, причем тем значительнее, чем больше направление нагрузки не совпадает с направлением армирующих волокон. При испытаниях на кручение особенно важна трещиностойкость матрицы, поскольку величина крутящего момента скачкообразно снижается при образовании и развитии трещин в полимерной матрице.

Наименее выносливы к циклическому нагружению углетермопласты, армированные по схеме ± 45 град (табл. 4.100).

Таблица 4.100. Усталостные характеристики при растяжении углеволоконитов различной структуры на основе ПЭЭК-матрицы [6]

Схема армирования, град	$\sigma_N/\sigma_{\parallel}^+$ на базе циклов нагружения					
	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
0	0,80	0,73	0,68	0,62	0,57	0,53
± 45	0,77	0,62	0,51	0,42	0,34	0,27
$0/\pm 45/90$	0,88	0,80	0,75	0,69	0,64	0,58

Ассортимент термопластичных ПФС-препрегов с непрерывными армирующими волокнами с неограниченным сроком хранения достаточно велик. На основе *PPS Ryton* и *PAS-2* фирма *Phillips Chemical Co. (Phillips Petroleum Co., Phillips 66 Co., Advanced Composite Division)* производит препреги AC32-60 (60 %масс. углеродных волокон AS4), AC40-60 (49 %масс. AS4).

Освоено производство препрегов шириной до 122 см [57, 63] с длительным сроком хранения на основе полифениленсульфидного связующего *PPS* (ПФС), углеродных (*AS4*) и стеклянных (стекло *E*) волокон, состоящих из пяти чередующихся слоев *PPS* и наполнителя. Полифениленсульфидные препреги фирмы *Phillips Chemical AG40-70* (47–50 %об. *E*-стекла, лента шириной 100 мм) и *AC40-60* (49 %об. *AS4*) использованы для изготовления намоткой труб диаметром 15 см и толщиной стенки 0,48 см.

Кольцевые образцы (оксимальная намотка, *off-axis*, структура $[\pm 88 / \pm 18 /_5 \pm 88]$) диаметром 15 см, толщиной 0,48 см, после намотки с натяжением волокон уплотняют мембраной (цулагой) под давлением 1,05 МПа, быстро охлаждают, затем термообработывают при 200 °С в течение 2 ч (отжиг). Прочность образцов из *AC40-60* (49 %об. *AS4*, пористость 3,9–7,0%) 1040–1284 МПа (прессованных 1470 МПа), из *AG40-70* (*E*-стекло, 47–50 %об.) 714–741 МПа (прессованных 770–820 МПа) [84].

Термопластичные препреги по пленочной технологии изготавливает фирма *Royal Ten Cate* (Нидерланды). Экструзионные пленки из гранул ПФС *Fortron 0214C1* изготавливает фирма *Lipp-Terler GmbH* (основной производитель пленок из жесткоцепных теплостойких полимеров ПФС, ПЭС, ПЭИ, ПЭЭК; Австрия, выпуск пленок в 1998 г. составил 35000 т, рост производства 10% в год).

ПФС типа *Fortron* — пластики, наполненные непрерывными волокнами, перерабатывают в изделия штамповкой, прессованием, автоклавным формированием, намоткой, термокомпрессионным методом, пултрузией.

Для формования изделий из ПФС-пластиков используют следующие режимы:

1. Прессование: нагрев до 330 °С, контактное давление; 330 °С, 1,4 МПа, не менее 20 мин; охлаждение до 20 °С под давлением.
2. Автоклавное формование: нагрев до 330 °С в вакууме, уплотнение — 10 мин при контактном давлении, 20 мин при давлении 1,4 МПа; охлаждение со скоростью 5 °С/мин до 200 °С и давлении 1,4 МПа; охлаждение под давлением.

На механические свойства ПФС пластиков (и степени кристалличности ПФС-матрицы) оказывают влияние условия термообработки (отжига), оптимизирующие уровень остаточных напряжений. Прочность и модуль упругости при изгибе полифениленсульфидных ВПКМ коррелируются со степенью кристалличности ПФС-матрицы. Оптимальная степень кристалличности достигается после отжига при 260 °С в течение 1–4 ч (табл. 4.101). Прочность при сжатии σ однонаправленных углеволоконитов с ПФС-матрицей достигает 400 МПа, если проводить термообработку пластиков при 330 °С и 1 МПа (кристаллизация матрицы проходит при 220 °С и 1 МПа в течение 3-х мин).

Таблица 4.101. Зависимость $\sigma_{\text{вн}}$ и $E_{\text{вн}}$ однонаправленных прессованных¹ полифениленсульфидных углеволоконитов (60 %масс. *AS4*) от условий термообработки и степени кристалличности *PPS*-матрицы [57]

Условия термообработки	Степень кристалличности <i>PPS</i> -матрицы, %	$\sigma_{\text{вн, }}$ МПа	$E_{\text{вн, }}$ ГПа
150 °С 1 ч	37	1540	99,4
2 ч	35	1477	99,4
3 ч	36	1650	105,7
4 ч	35	1588	99,5

Окончание табл. 4.101

Условия термообработки	Степень кристалличности PPS-матрицы, %	$\sigma_{\text{мн. }}$, МПа	$E_{\text{мн. }}$, ГПа
180 °C 1 ч	37	1610	98
2 ч	39	1600	100
3 ч	37	1590	102
4 ч	39	1640	99,5
200 °C 1 ч	40	1630	99,4
2 ч	38	1630	101,5
3 ч	39	1590	102
4 ч	40	1630	99,5
230 °C 1 ч	43	1660	101
2 ч	42	1620	98
3 ч	44	1810	102
4 ч	44	1740	102
260 °C 1 ч	49	1670	99,4
2 ч	46	1770	101,5
3 ч	47	1780	101,5
4 ч	47	1780	103,6
290 °C 1 ч	23	977,5	78,4
2 ч	20	9020	80,5
3 ч	26	895	79,8
4 ч	22	950	78,4

¹Прессование: 330 °C, 5 мин, контактное давление; 330 °C, 5 мин, 1 МПа; охлаждение до 20 °C под давлением 1 МПа (пластины 25,4×25,4 см).

Свойства ТПКМ на основе полифениленсульфидных матриц представлены в табл. 4.102–4.106, 3.64–3.67, 3.78–3.83).

Таблица 4.102. Сравнительные свойства термопластичных полифениленсульфидных¹ ВПКМ и металлов [84]

Материалы	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ^+/ρ , ГПа/(г/см ³)	E^+/ρ , ГПа/(г/см ³)
ВПКМ CFC ² (углепластик)	1,5–1,6	0,7–1,3	75–130	0,5–1	50–100
ВПКМ GFC ² (стеклопластик)	2,1	0,75	25	0,35	12
Титан	4,5	0,9	110	0,21	24
Алюминий	2,8	0,35	75	0,17	27
Сталь	7,8	0,6–1,2	210	0,1–0,2	27

¹Связующие — расплав из пленки Forton 0214C (пленочная технология).

²ТПКМ CFC (свойства в зависимости от типа УВ) GFC использованы в конструкции Аэрбу-са А 380.

Таблица 4.103. Свойства прессованных однонаправленных полифениленсульфидных углепластиков [85, 86]

Свойства	Связующее в углепластике (60 %масс. волокон AS4 Hercules)					
	PAS 2			PPS		
	20 °С	180 °С	% сохранения	20 °С	180 °С	% сохранения
σ^+ , МПа	1200	1020	85	1280	476	37
E^+ , ГПа	133	133	100	119	112	94
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	1070	835	78	1390	357	26
$E_{\text{вн}}$, ГПа	105	112	107	112	91	81
σ^- , МПа	525	—	—	645	—	—
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	39,2	35,0	90	36,5	77,0	30

Таблица 4.104. Свойства прессованных полифениленсульфидных углепластиков¹ (связующее Ryton PPS) [85, 86]

Свойства	Углепластики на основе углеродных волокон		
	[0]	[0,90,0]	Текстолит
Содержание наполнителя:			
%об.	56	54	52
%масс.	63	62	60
σ^+ , МПа	1170	553	525
$E_{\text{вн}}$, ГПа	124	63	47,6
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	1386	700	651
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	70	28	—
a_k по Изоду, Дж/м:			
с надрезом	159	—	66,2
без надреза	313	—	114

¹Пористость 1% об; HDT/A — 280 °С.

Таблица 4.105. Свойства волокон и препрегов, использованных при изготовлении ПФС-пластиков [87]

Свойства	Типы волокон		
	Углеродные AS4, 12 000 филаментов, необработанные	Углеродные IM6, 12 000 филаментов, эпоксидный «замасливатель»	Kevlar 49, тип 968, 7100 денье, 5000 филаментов (для сравнения)
Диаметр филамента, мкм	8	8	12
ρ , г/см ³	1,80	1,74	1,44
σ^+ , МПа	3500	4350	2800

Окончание табл. 4.105

Свойства	Типы волокон		
	Углеродные AS4, 12 000 филаментов, необработанные	Углеродные IM6, 12 000 филаментов, эпоксидный «замасливающий»	Kevlar 49, тип 968, 7100 денье, 5000 филаментов (для сравнения)
E^+ , ГПа	238	294	128
ϵ^+ , %	1,5	1,6	2,5
Содержание волокон в препрегах, %масс.	От 60 ± 2 до 68 ± 2	60 ± 2	56 ± 2
Масса наполнителя в 1 м ² препрега, г/м ²	149–158	141	149

Таблица 4.106. Свойства однонаправленных прессованных³ волокнитов на основе полифениленсульфидной матрицы [87]

Свойства	ТПКМ на основе волокон		
	AS4	IM6	Kevlar 49 (для сравнения)
V_v , %об.	59,9/66,66	58,3	55,5
ρ , г/см ³	1,58/1,61	1,55	1,38
Пористость, %об.	0,5/0,5	1,1	1,2
σ^+ , МПа	1400/1690	2000	950
E^+ , ГПа	120/132	133	67
ϵ^+ , %	1,2/1,2	1,3	1,4
$\sigma_{\text{нп}}$, МПа	1250/1100	1330	570
$E_{\text{нп}}$, ГПа	107/124	134	55
$\tau_{\text{ср}}$, МПа	73,5/38,5 ¹ 70/35 ¹	42,6/21,7 ¹	32,2/14,7 ¹
$G_{\text{лс}}$, Дж/м ²	1980 ² /2020 ²	2440	1850

¹Метод короткой балки.²При 250 °С сохраняет 75% исходного $G_{\text{лс}}$.³Прессование: 315 °С; 0,07 МПа; 5 мин; охлаждение до 20 °С под давлением.

Свойства термопластичных углеволокнитов на основе полиариленов (полисульфонов, полиэфирэфиркетонов, полифениленсульфидов; жидкокристаллических термотропных полиэфиров) представлены также в таблицах 3.78–3.83 [63].

Среди термопластичных полигетероариленов *полиамидимиды* имеют наибольшую среди имидопластов трещиностойкость ($G_{\text{лс}}$ ПАИ *Torlon* 4000T – 3,90 кДж/м², ПИ 2080 – 0,92; *PMR-15* – 0,230; *LARC TPI-0,43* – 0,875), σ^- и a_k ПАИ сравнимы с σ^- и a_k металлов. ПАИ имеет низкие значения α , экстремально низкую ползучесть, сохраняют свойства при температурах от –196 °С до +200 °С (табл. 4.107).

Формованные прессованием и штамповкой листовые препреги на основе высокомодульных углеродных волокон и ПАИ-пленок (типа *Paifron*) позволяют получать ТПКМ, сохраняющие на 65% уровень конструктивных свойств после 200 ч при 205 °С на воздухе. Разработаны и препреги с матричными ПАИ-волокнами [63].

Большой ассортимент ТПКМ разработан на основе полиэфиримидов: материалы *Airex Danar 1000*, *Danati Electrafil*, *Thermocomp* (серия *EC* с углеродными волокнами, фирма *LNP*), *Sulfil J-1106/CF/30* (30% дискретных углеродных волокон, для литья под давлением, фирма *Wilson Fiberfil*, США), препреги с непрерывными волокнами *СУРАС 7005*, *7156-1* (фирма *American Cyanamid*), препреги с волокнами из ПЭИ *Cetex* для изготовления изделий методами волоконной технологии (фирма *TEN Gate*, Нидерланды). Высокая трещиностойкость ПЭИ позволяет эффективно использовать их в качестве матриц ТПКМ и в качестве эластификаторов эпоксидных матриц.

ПЭИ-пленки (σ^+ 120–150 МПа, E^+ 3000–5500 МПа, ϵ^+ 15–20%) и волокна (σ^+ 0,27–0,30 ГПа, E^+ 35–45 ГПа) используют для изготовления препрегов с непрерывными высокопрочными и высокомодульными волокнами, перерабатываемыми в изделия прессованием, автоклавным формованием, намоткой.

Таблица 4.107. Материалы фирмы *Amoco Chemicals* на основе ПАИ *Torlon* [88]

Свойства	Типы материалов						
	4203L ³ , 4203 (не напол- ненные)	5030 (30% стеклянных волокон, СВ)	7130, 7030 ¹ (30% угле- родных волокон)	4301 (графи- товый (Г) по- рошок — 12%, ПТФЭ — 3%)	4275 (Г — 20%, ПТФЭ — 8%)	4347 (Г — 12%, ПТФЭ — 8%)	9040 ² (30% СВ)
σ^+ , МПа	195,5	209	209,5	166,5	154,5	125	180–220
ϵ^+ , %	15	7	6	7	9	9	4 ⁴
$\sigma_{\text{нп}}$, МПа	245,5	339,5	356,5	219,5	212,5	190	365,5 ⁵
$E_{\text{нп}}$, ГПа	4,64	11,32	18,2	6,47	7,31	5,69	14,7 ⁶
σ^- , МПа	176	246	230	154,5	125	128,5	—
$\alpha \cdot 10^{-5}$, см/см°C	3,6	1,8 ⁷	1,4 ⁷	2,7	2,3	2,9	1,3
HDT/A , °C	278	281	282	279	280	278	284

¹ Аналогичен *Torlon XG-549* фирмы *LNP* (для обработки поверхности УВ использованы силановые аппреты с ароматическими циклами С-Т 2902, С-В 2493).

² Аналогичен *Torlon PDX-5200* фирмы *LNP* (ρ 1,72 г/см³, КИ 50, V-0 по *UL94*, α_k 6,36 Дж/м).

³ ρ 1,38 г/см³, $T_{\text{ндестр}}$ 420 °C, устойчив к УФ, коррозионному растрескиванию, температурный индекс (100 000 ч) — 220 °C.

⁴ 7,7 при 280 °C.

⁵ 160 при 280 °C.

⁶ 12,8 при 280 °C.

⁷ α *Torlon* 5030 = $\alpha_{\text{ал}}$, α *Torlon* 7130 = $\alpha_{\text{стали}}$.

Полиэфиримиды — аморфные (T_c 215 °С), теплостойкие (HDT/A 200 °С) термопласты с высоким уровнем упругопрочностных свойств (σ^+ 42 МПа, $E_{\text{вн}}$ 2100 МПа) перерабатываются в формованные изделия литьем под давлением и экструзией и используются для изготовления ударопрочных листовых (из ненаполненных ПЭИ — прозрачных) материалов, пленок, волокон. ПЭИ без добавки антипиренов характеризуются повышенной огнестойкостью (КИ 47), низким дымовыделением, гидролитической и химической стойкостью, устойчивостью к УФ, высокими диэлектрическими свойствами (дугостойкость — 120 с, ρ_v $6,7 \cdot 10^{17}$ Ом·см). Литьевые композиции ПЭИ *Ultem* фирмы *General Electric Plastics Europa*, фирмы *Wilson Fiberfil Int* (табл. 4.108) с дискретными углеродными (30 и 40%об. CF), стеклянными, арамидными волокнами обеспечивают высокую стабильность размеров изделий (зубчатые колеса, подшипники, уплотнительные кольца), используемых в самолето- и автомобилестроении, нефтедобывающем оборудовании.

Таблица 4.108. Свойства полиэфиримидных литевых композиций J-1106 фирмы Wilson-Fiberfil Int. [90,91]

Свойства	Тип композиций				
	Стеклонаполненные			Наполненные углеродными волокнами	
Содержание наполнителя, %об.	J-1106/20	J-1106/30	J-1106/40	J-1106/CF/30	J-1106/CF/40
σ^+ , МПа	146	173	193	209	234
E^+ , ГПа	6,93	10,5	13,3	20,3	26,6
$E_{\text{вн}}$, ГПа	6,93	9,1	11,2	16,8	19,6
ϵ^+ , %	3	3	2	1,4	1,2

Модифицированные ПЭИ устойчивы к растворителям (*Ultem* 1000 и 6000 растворимы в хлористом метиле), что делает материалы на основе препрегов *СУРАС* устойчивыми к действию авиационных гидравлических жидкостей и топлив. Угленпластики *СУРАС* имеют КИ = 71, стеклопластики КИ = 54. *СУРАС* 7005 имеют при плотности 1,28 г/см³ $\sigma_{\text{вн}}$ 2–2,5 ГПа, $E_{\text{вн}}$ 190–220 ГПа, $\tau_{\text{сд}}$ 100 МПа, σ 480 МПа, высокую трещиностойкость ($CAI_{6,6}$ 310–330 МПа) и сохраняют высокие упругопрочные свойства после 100 термоциклов (–100/+70 °С) в условиях воздействия факторов открытого космоса (табл. 4.109).

Таблица 4.109. Сравнительные свойства полиэфиримидных материалов [89–91]

Свойства	Тип ПЭИ		
	<i>Ultem</i> 1000 ³	<i>СУРАС</i> 7005 ¹	<i>СУРАС</i> 7156-1 ²
T_c (ТМА), °С	217	230	275
σ^+ , МПа	105	95	102
ϵ^+ , %	60	20	15

Окончание табл. 4.109

Свойства	Тип ПЭИ		
	<i>Ultem 1000</i> ³	<i>СУРАС 7005</i> ¹	<i>СУРАС 7156-1</i> ²
$E_{\text{вн}}$, ГПа	3,3	3,0	3,1
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	145	130	128
a_k , по Изоду, Дж/м:			
с надрезом	50	50	—
без надреза	1300	1300	—
ρ , г/см ³	1,27	1,28	—

¹ Т прессования и автоклавного формования ТПКМ с матрицей *СУРАС 7005* 300–375 °С, температурный индекс 150 °С.

² Соответственно 345–385 °С и 180 °С.

³ G_{Ic} 1900 Дж/м².

Пленочные препреги фирмы *Melann Manufacturing Co.* (ПЭИ-пленки толщиной 12,7–75,4 мм на основе ПЭИ с ρ 1,27 г/см³, с молекулярной массой 42 000 г/моль) использованы для изготовления плоских панелей толщиной 1,27 см прессованием (*NASA LANGLEY RC*) при 343 °С, 2,1 МПа в течение 15 мин.

Конструкционные свойства однонаправленных термопластичных ВПКМ на основе ПЭИ-связующего при 20 °С аналогичны свойствам эпоксидных ВПКМ, но сохраняются без изменений при 150 °С (σ при 180 °С составляет 66% от σ при 20 °С) (табл. 4.110).

В качестве наполнителя в пленочных препрегах использованы углеродные волокна *Celion 6000* (σ^+ 2,76 ГПа, E^+ 234 ГПа, ϵ^+ 1,64%) с окисленной и необработанной поверхностью. Свойства однонаправленных ПЭИ-углеволокнитов представлены в табл. 4.111.

Таблица 4.111. Упругопрочностные свойства однонаправленных прессованных ПЭИ-углеволокнитов (60 %об. волокон C6000) [91]

Свойства	Тип обработки поверхности углеродных волокон и испытаний (поперек \perp и вдоль \parallel волокна)			
	Без обработки		С обработкой ¹	
	\perp	\parallel	\perp	\parallel
$\sigma_{\text{вн}}$, ГПа	0,111	2,42	0,145	2,0
$E_{\text{вн}}$, ГПа	8,24	129	7,18	101
$G_{\text{сд}}$, ГПа	—	0,079	—	0,071

¹ После окисления поверхности УВ на нее нанесен замасливатель (2 %масс. эпоксидной смолы без отвердителя).

После воздействия плазмы ($2 \cdot 10^8$ атомов O_2 в см³) в течение 14–26 дней эрозия (потеря массы в мг на см²) различных материалов составляет 0,9–1,5 (пленка *Kapton H*); 1,2–2,3 (ПЭИ пленка); 2–2,8 (углеволокнит C6000/PEI).

Свойства однонаправленных стекло- и углеволокнитов, полученных прессованием пленочных препрегов, приведены в табл. 4.112. Наряду с пленочными препрегами для изготов-

ления термопластичных ПЭИ ПКМ используют волоконные препреги: пряжа из волокон ПЭИ, стеклянных, арамидных фирмы *Akzo* для изделий авиакосмического назначения, препреги *Catex* из волокон ПЭИ, стеклянных, кварцевых, углеродных, арамидных фирмы *Ten Gate* (трубопроводы системы кондиционирования, антенные обтекатели [63].

Термопластичные полиимиды и ТПКМ на их основе перерабатываются в изделия в жестких условиях из-за высоких температур перехода в вязко-текучее состояние и высоких вязкостей расплавов. Для придания термопластичности их цепи включают ароматические и имидные циклы в мета-положении, а в качестве «шарниров» используют группы $=C=O$, $-CH_2-$ (*PI 2080, LARC-TPI, CPI*), метилиндановые циклы (*Matrimid 5218*), фторсодержащие $-C(CF_3)_2-$ группы (*Avimid K*). Для получения ТПКМ в качестве связующих используют растворы и расплавы из пленок и волокон термопластичных полиимидов.

Таблица 4.110. Упругопрочностные свойства однонаправленных прессованных угле-, стекло- и органоволоконитов (связующее ПЭИ СУРАС X 7005, T_c 225 °C) [90, 92]

Свойства	Пластики на основе препрегов (пропитка наполнителей растворами в N-МП):				
	С углеродными волокнами		Со стеклянными волокнами		С волокнами <i>Kevlar</i>
	3K70P-AS-4	<i>Celion 6000</i>	3K-135- 8H <i>Celion</i>	120E	7781
Содержание волокон, %об. σ^- , МПа ¹	54	56	53	52	—
23 °C	503/434	572/559	572/455	554/555	—
120 °C	400/365	476/386	-/-	-/-	—
150 °C	414/289	-/310	345/262	355/332	131/97
180 °C	322/228	427/262	-/-	-/-	—
E^- , ГПа,					
23 °C	56/—	58/—	24/—	23,5/—	—
150 °C	54/54	56/53	32/23	19,0/16,5	—
σ^+ , МПа,					
23 °C	733/—	684/—	338/—	408/—	455/—
150 °C	768/—	—/—	282/—	330/—	365/—
E^+ , ГПа ²					
23 °C	57/—	53/—	21/—	22,5/—	3/—
150 °C	57/—	—/—	21/—	21,8/—	24/—
$\tau_{сд}^+$, МПа					
23 °C	66/60	46/43	70,3/66	70,3/70,3	33/—
150 °C	41/35	31/21	39/31	38,7/28,8	—
$\sigma_{вн}^+$, МПа					
23 °C	838/—	628/—	413/—	595/—	—
150 °C	559/405	447/377	269/269	418/352	—
$E_{вн}^+$, ГПа					
23 °C	56/—	52/—	21/—	21,5/—	—
150 °C	54/53	54/53	17/19	—/—	—
$CAI_{6,6}^+$, МПа ³		320	—	—	—
$G_{ic}/G_{нс}^+$, кДж/м ²		4,0/2,5	—	—	—
КИ (<i>LOI</i>), %		71		54	—

¹ Числитель — сухие образцы, знаменатель — после равновесного водопоглощения.

² E^+ углеволоконитов [± 45] 39,6 ГПа (используют и SiC-волокна).

³ σ^- после удара с энергией 6,67 Дж/мм (стандарт фирмы *Boeing*).

Таблица 4.112. Свойства однонаправленных прессованных стекло- (SCT 4610/7781) и углеволокнитов (SCT 4610/5HS) на основе полиэфиримида PEI фирмы General Electric (пленочная технология) [90, 91]

Свойства	Материалы				
	SCT 4610/(PEI/7781)		SCT 4610/398 (PEI/5HS Carbon)		
	20 °C	120 °C	20 °C	120 °C	120 °C, после 72 ч в кипящей воде
σ^+ , МПа	517	469	717	689	—
E^+ , ГПа	32,4	31,4	82,7	75,8	—
$\sigma_{\text{вн}}^+$, МПа	710	565	993	538	296
$E_{\text{вн}}^+$, ГПа	29,6	28,3	70,3	60,6	56,5
σ^- , МПа	524	414	576	352	—
E^- , ГПа	32,4	31,7	66,9	66,2	—
Огнестойкость по OSU:					
поглощенная энергия, кВт/м ²	10,5	—	27,1	—	—
общая энергия, кВт/м ²	2,0	—	2,4	—	—

Термопластичный полиимид PI 2080 (фирма UP John США), получают реакцией 3,3',4,4'-бензофенонового диангирида, 4,4'-диизоцианата дифенилметана и смеси 2,4- и 2,6-толуилеидиизоцианата в растворе диметилсульфоксида при 100 °C в присутствии щелочных катализаторов. Полностью имидизированный полимер имеет T_g 305–310 °C, T_0 375 °C (на воздухе), T_0 410 °C (в азоте), T_{10} 490 °C (на воздухе), T_{10} 553 °C (в азоте), КИ 36, $\sigma_{\text{вн}}$ 198 МПа (20 °C), 34 МПа (290 °C), $E_{\text{вн}}$ 3,3 ГПа (20 °C), 1,1 ГПа (290 °C). Фирма Mitsubishi Karei Co поставят потребителям пленки PI 2080 (толщина 30 мкм) и 20 %-ные растворы имидизированного полимера в ДМФА.

PI 2080 используют для изготовления формованных изделий литьем под давлением и экструзией, в том числе из наполненных дисперсными наполнителями композиций, изделий из композиций с непрерывными волокнами (табл. 4.113), пленок, волокон (волокна Kermel σ^+ 285 мН/текс, E^+ 5,75–7,7 Н/текс, ϵ^+ 5,75–7,7%), пенопластов, в том числе с наполнителем в виде полых стекломикросфер. Особенно велик ассортимент литьевых и прессовочных композиций на основе PI 2080 и дисперсных наполнителей. Перерабатывают их, нагревая до 250 °C с выдержкой при 250 °C в течение 30 мин, а затем до 350 °C и прессуют при 350 °C и давлении 1–4 МПа в течение часа. Композиции Tribolon серий PI 400, 500, 600 (соответственно используются до 250 °C, 260 °C, 300 °C. PI 600 сохраняет 56% начальных свойств после 100 ч при 315 °C. Фирма Tribol, США производит композиции Tribolon PI 500 (15% графита), PI 558 (40% графита), PI 559, XT 154 (20% ПТФЭ).

Таблица 4.113. Свойства пластиков на основе *PI 2080* [93]

Свойства	Тип материалов	
	Стеклотекстолит, ткань 181E, 70 %об.	Углеволокнит однонаправлен- ный, волокна <i>Fortafil 5T</i> , 65 %об.
$\sigma_{\text{вр}}$, МПа, 20 °С	379	1027
290 °С	303	—
$E_{\text{вр}}$, ГПа, 20 °С	27,3	116
290 °С	24,8	—
$\tau_{\text{сд}}$, МПа, 20 °С	15,9	12

Tribolon PI 500 и *550* использованы для изготовления деталей самолета *F-16* (на 40% легче и в 1,5–2 раза дешевле изделий из алюминия и титана). Фирмы *Rogers* и *Kwantum* (США) выпускают заготовки и порошки *Envex* (1115 — 15% MoS_2 , 1228, 1620 с ПТФЭ, 3540 — со стеклянными волокнами, 1330, 1315D — с графитом). Из *Envex 1315D* изготавливают ходовые шайбы и уплотнительные кольца, работающие при температурах до 260 °С в коробках передач тяжелых грузовых автомобилей (материал самосмазывающийся, работает при $P \cdot V = 2540$ МПа·м/с, σ^+ , σ^- , $\sigma_{\text{вр}}$ соответственно 66, 208 и 120 МПа). Фирма *Hughes Aircraft* применяет *Envex 1330* для изготовления фланцевых подшипников антенны спутников связи *Leasat*, которые обеспечивают плавное ее разворачивание после вывода спутника на орбиту.

Пленки термопластичных полиимидов *Durimid 100* и *120* (σ^+ 1380 МПа, E^+ 3450 МПа, ϵ^+ 5%), *LARC-TPI* (σ^+ 1360 МПа, E^+ 3450 МПа, ϵ^+ 4,8%), *LARC-CPI* (σ^+ 3210 МПа, E^+ 9520 МПа, ϵ^+ 4%, сохраняет свойства после 100 ч в 30 %-ном растворе NaOH, пленка *Kapton* — несколько часов), *PI 2080* используют в пленочной технологии изготовления ТПКМ, волокна из *PI 2080* — в волоконной технологии.

Полиимид *LARC-TPI* имеет наиболее высокий среди полиариленов и полигетероариленов уровень конструкционных свойств (табл. 4.114).

Таблица 4.114. Сравнительные упругопрочностные свойства ненаполненных литевых полигетероариленов и полиариленов [94]

Свойства	Тип полигетероариленов (1, 4) и полиариленов (2, 3)			
	Полиимид <i>LARC-TPI 1500</i>	Полиэфирсульфон <i>PES 200P</i>	Полиэфирэфиркетон <i>PEEK</i>	Полиимид <i>VespeI</i> <i>SP-1</i> (спекание)
σ^+ , МПа	132	84	91	85
E^+ , ГПа	4,3	2,4	3,6	—
ϵ^+ , %	4,0	40,0	150,0	7,5
$\sigma_{\text{вр}}$, МПа	199,0	130	151	132
$E_{\text{вр}}$, ГПа	4,8	2,6	3,8	3,1

Полиимидные углепластики *LARC-TPI/C6000* ($G_{\text{lc}} = 2070$ Дж/м²) получают прессованием препрегов: нагрев до 200 °С, подача давления 4 МПа, нагрев до 335 °С со скоро-

стью 5 °С/мин, выдержка при 335 °С и 4 МПа в течение 30 мин, охлаждение под давлением (табл. 4.115, 4.116).

Углетекстолиты ($G_{lc} = 1980$ Дж/м²) получают прессованием препрегов из экструзионных пленок *LARC-TPI* 1500, чередующихся со слоями тканей *8H-Torayca*-6341.

В пленочной технологии используют для формования препрега с пленками из *LARC-TPI* ($\sigma^+ 163$ МПа, $E^+ 3,5$ ГПа, $\epsilon^+ 8,5\%$) и из *LARC-TPI* 1500 ($\sigma^+ 130,5$ МПа, $E^+ 3,6$ ГПа, $\epsilon^+ 7\%$).

Частично кристаллический полиимид *LARC-CPI* ($T_c 222$ °С, $T_{пл} 350$ °С, $T_{10} 488$ °С, воздух, 525 °С, азот) с высокой концентрацией связей Сар-О-Сар и Сар-СО-Сар в цепи (при синтезе используют диаминофеноксibenзоил) используют для изготовления клеев авиационного назначения (пленочные, со стеклотканью 112E), формованных изделий из порошков (частицы 170 мкм), литевых (вязкость расплава при 375–395 °С 10⁴ Па·с) пленок (пленки из *LARC-CPI* получают, используя 15 %-ный раствор в ДМАА с последующей имидизацией при 100, 200, 300 °С в течение часа на воздухе), композиций с непрерывными волокнами. В зависимости от молекулярной массы полиимида (ее регулируют, блокируя концевые звенья фталевым или нафталевым циклами) энергетический параметр трещиностойкости G_{lc} составляет 380–5180 Дж/м², силовой параметр трещиностойкости K_{lc} 1120–4000 МПа·м^{0,5} (для молекулярной массы 80 000).

Таблица 4.115. Свойства термопластичных прессованных полиимидных углепластиков [94]

Свойства	Состав углепластиков			
	<i>LARC-TPI</i> 1500 AS4 12K, 52–58 %об.	<i>LARC-TPI</i> C6000, 40,5 %об., длина 7,6–17,8 см	<i>LARC-TPI</i> 1500 Ткань <i>8H-Torayca</i> - 6341; 62,5 %об.	<i>PEEK</i> Ткань <i>8H-Torayca</i> - 6341; 62,5 %об.
$\sigma_{вт}$, МПа:				
20 °С	1820/1552 ¹	1600	831/574 ²	533/596 ²
150 °С	1628/1469	—	—	—
180 °С	1524/1504	—	—	—
$E_{вт}$, ГПа:				
20 °С	91/81,4	100	61,8/69,5 ³	59,8/64,7 ³
150 °С	86,9/82,8	—	—	—
180 °С	82,8/87,6	—	—	—
$\tau_{ср}$, МПа:				
20 °С	124/118	69		
150 °С	81/73	—		
180 °С	71/72	43		

¹ Числитель — сухие, знаменатель — влажные.

² Знаменатель — σ^+ .

³ Знаменатель E^+ .

Свойства углетекстолита с ПЭЭК матрицей приведены для сравнения.

Таблица 4.116. Свойства углепластиков *LARC-TPI/AS4* [95, 96]

Состав углепластиков	$\tau_{\text{сд}}$, МПа	$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	$E_{\text{вт}}$, ГПа
<i>LARC-TPI</i> 1500, 29 %масс., ткань из нитей <i>AS4</i> ,3к			
по основе	134	—	8,1
по утку	83	—	5,7
<i>LARC-TPI</i> 200, 33,5%масс. <i>AS4</i> 12К (однаправленный)	123	323	19,4
<i>PR</i> 500 (эпоксидное связующее фирмы 3М), 32,5 %масс. <i>AS4</i> 3К (однаправленный) ¹	145	206	16,4
Эпоксидное (фирмы 3М) отверждение комплексом BF_3 , 35%масс. <i>AS4</i> 3К ¹	118	240	15,4

¹ Для сравнения.

Большинство материалов *LARC-CPI* получают через стадию ПАК. Так, углепластики получают пропиткой наполнителя раствором ПАК с последующей сушкой и частичной имидизацией ПАК до ПИ при 200 °С в течение часа (содержание летучих 2–3%), прессованием при 375 °С, 3,4 МПа в течение 30 мин, термообработкой при 300 °С и 0,7 МПа в течение 3 ч (табл. 4.117).

Таблица 4.117. Свойства однонаправленных прессованных углепластиков *LARC-CPI/AS4* 12К, 67 %об. [95, 96]

Условия нагрева и испытаний	Свойства		
	$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	$E_{\text{вт}}$, ГПа	$\tau_{\text{сд}}$, МПа
24 °С	1800	106	78
24 °С, после 100 ч при 315 °С (испытание при 180 °С)	1785	160	75
180 °С	1545	110	57
180 °С, после 100 ч при 315 °С (испытание при 200 °С)	1560	110	-
200 °С	1340	99	47,6
200 °С, после 100 ч при 315 °С	1480	101	47
230 °С	1210	96,0	37
230 °С, после 100/500 ч при 315 °С	1365/1035 ¹	97,2/64	38,6/40,0

¹ Потеря массы 2,86%.

Свойства однонаправленных прессованных термопластичных углеволокнитов на основе *фторсодержащих полиимидов Avimid K* (растворная технология) приведены в табл. 4.118, 4.119. Материалы отличаются уникально высокой трещиностойкостью и низким равновесным водопоглощением.

Таблица 4.118. Сравнительные свойства прессованных термопластичных углеволокнитов (испытание вдоль волокон) [97]

Свойства	Типы связующих		
	<i>Dirimid</i> фирмы <i>Rogers</i>	<i>Avimid</i> KIII фирмы <i>Du Pont</i>	Полисульфон <i>APC-HTX</i> фирмы <i>ICI, Victrex</i>
Содержание углеродных волокон <i>AS4</i> , %об.	62	55	58
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа:			
20 °С	2125	1394	1953
180 °С	1815	1000	918
$E_{\text{вн}}$, ГПа:			
20 °С	133	94	128
180 °С	124	95	126

Таблица 4.119. Свойства термоустойчивых (однонаправленных прессованных) углеволокнитов (60 %об. волокон *AS4*) на основе фторсодержащих полиимидных термопластов *Avimid K* [98, 99]

Свойства	Типы связующих в имидоуглеволокните (ИУВ)			
	<i>K-I</i> T_c 210 °С температурный индекс (ТИ) 180 °С	<i>K-II</i> T_c 277 °С ТИ 230 °С	<i>K-III</i> T_c 250 °С ТИ 210 °С	Эпоксидное (для сравнения) T_c 190 °С ТИ 135 °С
<i>HDT/A</i> ИУВ, °С, сухой/после 2-х недель в воде при 70 °С	208/190	264/205	250/205	168/132
Влагопоглощение, равновесное, %масс.	0,33	0,6	0,5	0,93
G_{ic} , кДж/м ²	6,3	14	10	0,08

Таблица 4.120. Свойства прессованных термопластичных углеволокнитов с дискретными углеродными волокнами [108]

Тип термопласта	Содержание УВ, %об.	<i>HDT/A</i> , °С	σ^* , МПа	Фирма- изготовитель
Полиэфирэфиркетон	61	250	2500	<i>Cutec Fib</i>
полипропилен	36	80	—	<i>Fleex Co,</i>
Полиэтилен высокой плотности	40	60	1100	<i>Gurit Sup</i>
Полиамид 12	50	90	2200	<i>Gurit Sup</i>
Поливинилиденфторид	40	130	1400	<i>Gurit Sup</i>
Полиэфирэфиркетон	60	250	2100	<i>Gurit Sup</i>
Полифениленсульфид	53	200	—	<i>Tow Flex</i>

4.6.4. Применение углепластиков

Благодаря ценному комплексу свойств углепластики (УП) являются важнейшими конструкционными материалами, позволяющими создать изделия, наиболее полно отвечающие современным требованиям. E^+ углепластиков близок к E^+ стали. Удельная прочность однонаправленных прессованных углеволоконитов в 1,4–4 раза выше σ^+/ρ стали. Большой ассортимент углеродных наполнителей и связующих позволяет эффективно конструировать свойства углепластиков. Модуль упругости E^+ углеволоконитов с нитями *Celion C-6000* составляет 138 ГПа (плотность 1,77 г/см³), с ЭЛУР-0,08, ЛУ-П 120–170 ГПа, с некручеными жгутами УКН-П-5000 120–140 ГПа. Эпоксидные однонаправленные прессованные углеволокониты с ЭЛУР-0,08 имеют σ^+ 700–900 МПа (до 1000–1100 МПа), σ^- 600–900 (до 1000) МПа, $\tau_{\text{сд}}$ 45–64 МПа; с УКН-П-5000 σ^+ 1400–1500 МПа (до 2000–2500 МПа), $\sigma_{\text{ви}}$ 1650–2200 МПа (до 2500–3000 МПа), $\tau_{\text{сд}}$ 57–70 МПа (после ЭХО), со связующим УП-2217 $\tau_{\text{сд}}$ 63–65 МПа. $\tau_{\text{сд}}$ Существенно зависит от типа связующего и способа обработки поверхности углеродных волокон (УВ).

По комплексу конструкционных свойств УП существенно превосходят традиционные стали, алюминиевые и титановые сплавы, обладая повышенными удельной прочностью и жесткостью, высокой усталостной и длительной прочностью, возможностью регулирования анизотропии свойств, широким комплексом тепло- и электрофизических характеристик, многофункциональностью применения.

Для предотвращения хрупкого разрушения УП при нагружении обеспечивается оптимальная, зависящая от прочности волокон, прочность их связи с матрицей.

По сравнению с другими ВПКМ термореактивные УП обладают меньшей ударной вязкостью, трещиностойкостью и остаточной прочностью при наличии дефектов, т. е. большей чувствительностью к концентрации напряжений. Значительное влияние на чувствительность УП к концентрации напряжений оказывает структура армирования и направление приложения нагрузки по отношению к ориентации волокон.

При растяжении под углами $\pm 45^\circ$ к направлению армирования прочность УП очень мало зависит от размера концентратора. Мелкие дефекты, например, отверстия диаметром ≤ 4 мм, почти не влияют на прочность УП квазиизотропной структуры, как при кратковременном, так и при длительном статическом и усталостном нагружении.

Отличительной чертой УП является повышенная теплопроводность. Коэффициент теплопроводности УП даже в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, в 1,5 раза превышает коэффициент теплопроводности стеклопластиков. Повышенная теплопроводность УП обуславливает снижение термических напряжений в стенках деталей и оборудования, выполненных из них.

Теплофизические характеристики УП зависят от типа волокон, типа и объемного содержания матрицы, содержания пор в ВПКМ, температуры испытаний. Для различных УП они существенно не различаются и находятся в следующих диапазонах: для коэффициентов теплопроводности 0,5–1,0 Вт/м \cdot °С; для коэффициентов термического расширения $(-1,5 \div 0,5) \cdot 10^{-6}$ 1/°С; для коэффициента теплоемкости 0,8–1,5 ккал/кг \cdot °С.

Термонагруженность УП благодаря высоким значениям коэффициентов тепло- и температуропроводности низка и регулируется ориентацией волокон.

При совместном действии влаги и температуры наблюдаются структурные превращения в матрице и на границах раздела волокно–матрица, вызывающие ухудшение характеристик.

Механизм изменения свойств, обусловленный сорбцией влаги, связан с двумя основными процессами: потерями прочности и жесткости вследствие пластикации матрицы в объеме и в приграничном слое и потерями из-за микро- и макрорастрескивания матрицы. В зависимости от типа материала их предельное влагопоглощение различается в 1,5–2 раза.

Уровень безопасного содержания влаги в УП составляет 0,6–0,7%; дальнейшее увеличение содержания влаги может привести к снижению упругопрочностных характеристик УП при максимальной рабочей температуре на 15–20%.

Постоянное совершенствование составов и структуры УП (использование УП с ϵ^+ 0,4–2%, повышение $\tau_{\text{сд}}$ до 100 МПа, повышение трещиностойкости УП до 500–1000 Дж/м² при использовании эластифицированных матриц и др.) предполагает все более широкое (рост с 2–4 до 25–60%) применение УП в различных отраслях техники, прежде всего в авиакосмических конструкциях: монолитных (оболочки, в том числе подкрепленные силовым набором из УП), в виде панелей (например, 3-слойные с сотовыми, гофрированными, сетчатыми и другими наполнителями), комбинированных металлопластиковых, с высокой весовой, технической и эксплуатационной эффективностью.

Основная тенденция применения УП — создание крупногабаритных элементов конструкций. При этом резко сокращается количество таких элементов, снижается масса конструкции за счет уменьшения количества узлов соединений. Применение УП в авиационных конструкциях позволяет снизить их массу на 20–40%, повысить жесткость элементов конструкций на 30–50%, выносливость — в 3–4 раза, а в некоторых случаях увеличить и прочность конструкций.

Технологии изготовления авиационных конструкций (боковые панели-элементы фюзеляжа, интегральные конструкции с наполнителями в виде гофров, шпангоуты, оболочки крыльев и другие) из ТПКМ на основе углеродных лент и тканей и матриц из полиариленов (полиэфиримид *Ultem*, полиэфирсульфон *Victrex HTA*, полиарилэфирсульфон, полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид, фторсодержащий полиимид *Avimid K*) с 1989 г. разрабатывают фирмы *Lockheed*, *Boeing*, *General Dynamics*.

Для изготовления элементов фюзеляжа используют ($T_{\text{формования}}$ 340–380 °С) ТПКМ *APC-HTA/IM8* (фирма *ICI Fiberite*, $CAI_{6.6}$ 315 МПа при 135 °С), на основе полиэфирсульфона *PES Victrex HTA (IM8)* — однонаправленная углеродная лента фирмы *Hercules*); ТПКМ *APC-2/AS4* на основе полифениленсульфида (фирма *Phillips 66 Co*), ТПКМ на основе полиарилсульфона *Radel C* (фирма *Amoco*) и углеродной ленты *T650-42*.

Для оболочек крыльев используют препреги *Cypac 7005* (фирма *Cyanamid Co*) на основе ПЭИ *Ultem* и ткани кордной текстуры *Apollo 43-600*.

Фирма *Boeing* использует пленочные препреги, фирмы *General Dynamics* и *Lockheed* — препреги, получаемые пропиткой наполнителей растворами и расплавами связующих.

По технологии фирмы *Lockheed* крупногабаритные детали формуют методом двойной диафрагмы с использованием вакуума двумя способами: процесс *Superform* (используется диафрагма *Supral* толщиной 1,3 мм из сверхпластичного алюминиевого сплава) и процесс *Di-aform* (в качестве диафрагмы используется полиимидная пленка *Upilex* (фирма *Ube Industries*, Япония) толщиной 0,13 мм (длительность формования около 20 мин, меньшее повреждение углеродного наполнителя, предварительный ИК-нагрев диафрагмы и пакета) [105].

Высокие значения прочности и модуля упругости в сочетании с высокой вибропрочностью обусловили применение высокомодульных углеволоконитов для изготовления ра-

бочих и направляющих лопаток вентиляторной ступени компрессора низкого давления. Высокая степень демпфирования углеволоконитов при крутильных и изгибных колебаниях обеспечивает значительное увеличение стойкости к флаттеру по сравнению с металлическими лопатками.

Применение высокомодульных углеволоконитов в таких узлах авиационных двигателей, как корпуса компрессора и вентилятора, воздухопроводы, диски статора и ротора компрессора низкого давления, подшипники и т. д., снижает массу маршевых двигателей на 15% и двигателей вертикального взлета и посадки на 18%. Опыт применения углеволоконитов в авиационных двигателях используется в машиностроении при создании мощных компрессоров и турбин.

При оптимальных углах расположения УВ в слоях, обеспечивающих передачу максимального крутящего момента и восприятие касательных напряжений, трансмиссионный вал из углеволоконита на 60% легче вала из дюралюминия.

Поверхность элементов конструкций из углепластиков защищают от молний (до 200 кА) тонкими слоями из органопластиков с алюминиевой сеткой или из углеродной ткани из никелированных УВ.

Токопроводность УВ используется в противообледенительных системах двигателей и поверхностей самолетов (электрический нагрев углеродной, металлизированной углеродной ткани в составе УП постоянным электрическим током, нагревание жидкости в трубках в объеме углепластиковой конструкции).

Из углеволоконитов в самолетах *F-4 «Фантом»*, *A-4 «Скайхоуп»* изготовлены (первое использование УП) балки пола кабины, законцовка крыльев, крышки люков), в *A-4* посадочные закрылки (сотовые конструкции с оболочками и нервюрами из эпоксидных углеволоконитов, волокна *Thornel 40*, сокращение числа элементов с 280, при использовании алюминиевого сплава, до 47, облегчение конструкции на 39%). В самолете *DC-10* (рули направления, вертикальное хвостовое оперение) при использовании УП достигнута экономия массы соответственно на 37 и 30%, в *B-727* (рули высоты) — 26%, *B-737* (интерцепторы, горизонтальное хвостовое оперение) — на 17 и 29%. В служебном 8-местном самолете *Lear Fan 2100* (низкоплан с V-образным оперением, сухая масса 1870 кг, фирма *Lear Fan Corp.*) изготовлены фюзеляж (полумонококовая конструкция, 7 узлов из УП), крылья (лонжерон крыла длиной 11,9 м, массой 36 кг, 85 слоев УП, обшивка из 52 слоев УП), руль направления, элероны, закрылки, рули высоты (углепластики различной структуры, наполнитель — УВ *Thornel 300*, эпоксидное связующее *Fiberite 934*) [100].

С начала 1950-х гг. основным типом ВПКМ были высокопрочные, но низкомодульные (по сравнению с Al и Ti) стеклопластики, используемые в производстве антенных обтекателей.

Использование ВПКМ в высоконагруженных конструкциях потребовало разработки материалов с более высоким модулем упругости с сохранением высокой прочности. Разработаны углеродные, борные, высокомодульные полимерные волокна (СВМ, Кевлар, из СВМПЭ) и угле-, боро-, органопластики многофункционального значения.

Прочность кевларопластиков близка к прочности стеклопластиков, модуль упругости выше примерно в 2 раза, но они плохо работают на сжатие и сдвиг, трудно обрабатываются. Борные волокна и боропластики дороги. В последнее время большое внимание привлекают SiC и некоторые другие волокна. Основными конструкционными ВПКМ становятся углепластики и гибридные ВПКМ.

Длительный период времени углепластики, другие типы ВПКМ применяли в основном в производстве аэрокосмических конструкций. Несущим элементом большинства конструкций в авиаракетостроении являются обшивки (оболочки), подкрепленные стрингерами. Оболочки изготавливают выкладкой или твердофазной намоткой препрегами, и они чаще всего состоят из слоев однонаправленных волоконитов, волокна которых уложены под разными углами по отношению к осям (это структуры ВПКМ с регулируемой анизотропией свойств), упруго-прочностные характеристики которых определяются соотношениями механики ВПКМ.

В самолетных конструкциях в условиях *одноосного растяжения* работают оболочки нижней поверхности крыльев и горизонтальных стабилизаторов самолета. Их предельное состояние при эксплуатационных нагрузках определяется деформацией однонаправленного слоя ВПКМ при растяжении поперек волокна ($\epsilon_{\text{ВПКМ}} = \sigma^+_{\perp} E^+_{\perp}$).

В оболочках квазитропного ВПКМ структуры $[0, 90, \pm 45]$ со слоями одинаковой толщины слои с волокнами с ориентацией $[0]$ воспринимают нормальные напряжения, с ориентацией $[90]$ — поперечные напряжения, с ориентацией $[\pm 45]$ — касательные напряжения. Свойства ВПКМ структуры $[0, 90, \pm 45]$ не зависят от направления нагружения и определяются двумя упругими параметрами (как и изотропные материалы) — модулем упругости $E_{\text{ВПКМ}}$ и коэффициентом Пуассона $\mu_{\text{ВПКМ}}$.

Для изготовления оболочек и их подкрепляющих элементов (стрингеров) используют чаще всего углеволокониты структуры $[0^\circ - 25\%, +45^\circ - 25\%, -45^\circ - 25\%, 90^\circ - 25\%]$ и более эффективные в весовом и экономическом отношении структуры $[0^\circ - 80\%, +45^\circ - 10\%, -45^\circ - 10\%]$.

В самолете *на сжатие* работают оболочки верхней поверхности крыльев и нижних поверхностей фюзеляжа, изготавливаемые из квазитропных углеволоконитов структуры $[0, \pm 45, 90]$ (оболочки из стрекло- и органоволоконитов теряют устойчивость из-за меньших значений модуля упругости, принимают искривленную форму при напряжении, превышающем критическое, зависящем от E и μ материала, ширины и толщины оболочки).

Стенки лонжеронов и нервюр крыльев и оперения работают на сдвиг, чему эффективно противостоят углеволокониты структуры $[0, \pm 45, 90]$ и $[\pm 45]$.

Текстолиты с тканями различной текстуры используют для изготовления малонагруженных элементов авиационных конструкций — элементов управления (рули, закрылки), створок люков, заливов крыльев и оперения.

Раскрой, выкладка, намотка тканями препрегами значительно проще аналогичных операций с использованием препрегов с однонаправленным расположением волокон. Предельное состояние текстолитов при растяжении ограничивается значениями прочности, а не деформацией.

Для ВПКМ оптимальной структуры и состава характерны:

1. Малая подверженность повреждениям вследствие усталостных нагружений.
2. Анизотропия свойств ВПКМ используется для улучшения динамических и аэроупругих характеристик конструкций.
3. Улучшение изгибно-крутильных характеристик винта позволяет эффективно использовать аэроупругие деформации крыла с обратной стреловидностью — большая маневренность на околозвуковых скоростях.
4. Для кессона крыла самолета эффективны только ВПКМ с $\epsilon \geq 2\%$ и $\tau_{\text{сд}} \geq 100$ МПа, что затрудняет использование углеволоконитов (предельно допустимая деформация

0,4%, при деформации углеродных волокон 1,3%, чувствительность к ударным напряжениям; в протяженных конструкциях из углеволоконитов возникают проблемы из-за анизотропной электропроводности; металлизированные углеродные волокна с электропроводностью меди экранируют аппаратуры от помех и удара молний.

Недостатки моноволоконистых ВПКМ в меньшей степени проявляются в поливолоконистых (гибридных) ВПКМ.

Высокие показатели упругопрочностных свойств при статическом и динамическом нагружении эпоксидных ВПКМ на первом этапе стимулировали их применение в нагруженных конструкциях. Расширение использования ВПКМ в сильнонагруженных конструкциях привело к необходимости критического подхода к оценке возможностей эпоксидных ВПКМ.

Большинство конструкций летательных аппаратов из ПКМ — конструкции из ВПКМ на основе модифицированных эпоксидных матриц с оптимизированными параметрами теплостойкости, огнестойкости, трещиностойкости, водопоглощения, жизнеспособности препрегов (конструкции с рабочими температурами 200–300 °С на основе полиариленов, маленимидов, полиимидов).

Примеры применения углепластиков в конструкциях приведены на рис. 4.116–4.126 [138–151].

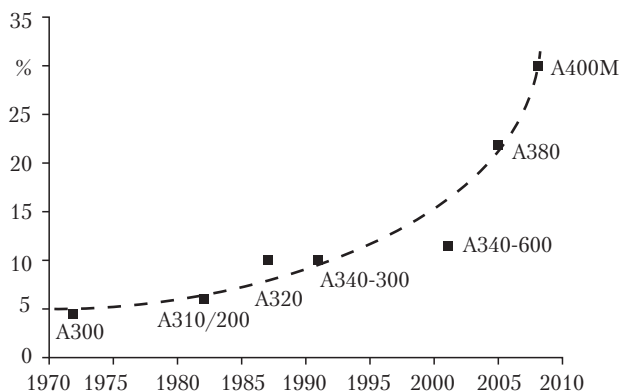


Рис. 4.116. Объем применения углепластиков в конструкциях Airbus [135]

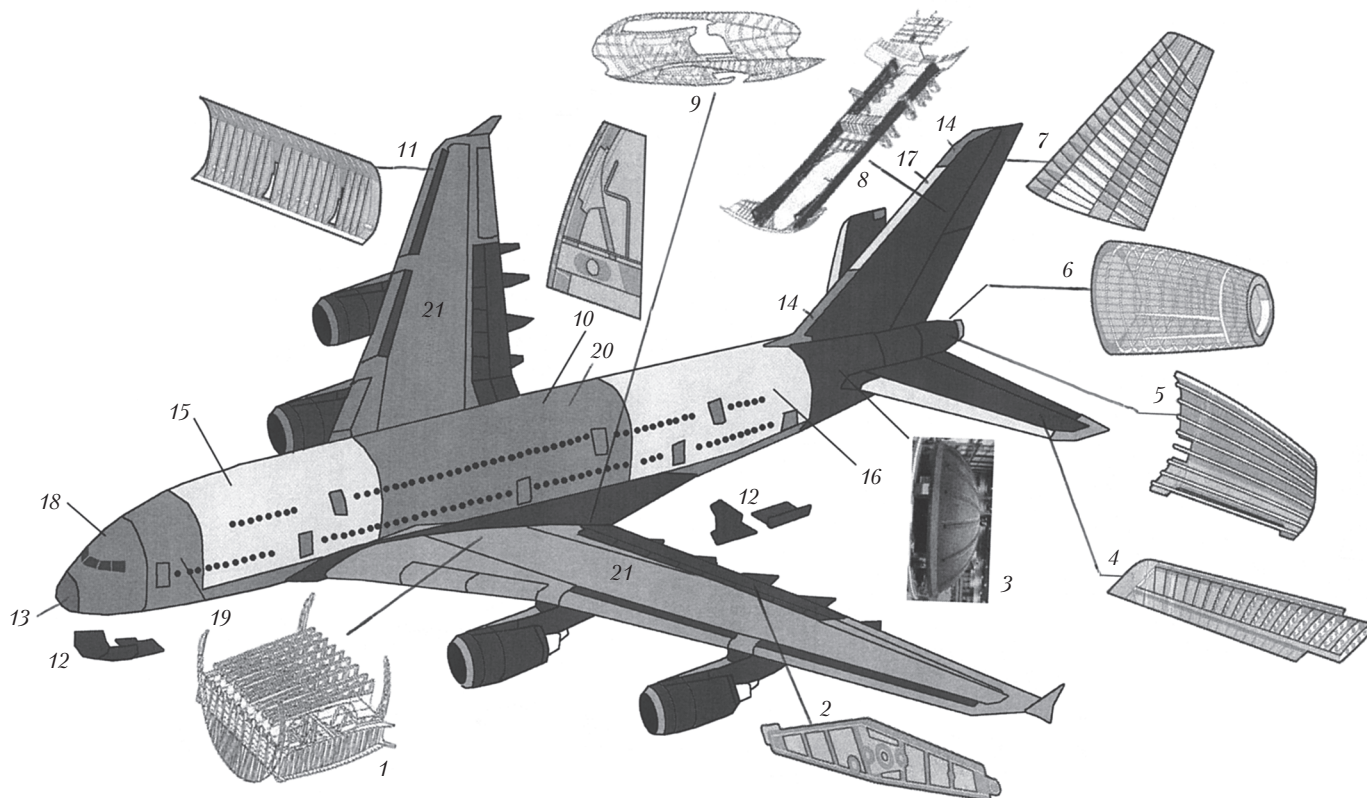


Рис. 4.117. Материалы в конструкциях Airbus A 380 [138, 145, 146]: Углепластики (1 – центроплан крыла; 2 – направляющие закрылков; 3 – задний гермошпангоут; 4 – горизонтальное оперение; 5 – хвостовой обтекатель, секция 19.1; 6 – хвостовая часть, секция 19; 7 – килевое оперение; 8 – килевые балки; 9 – нижний обтекатель центроплана; 10 – поперечные балки верхней палубы; 11 – передние кромки крыльев; 12 – створки шасси грузовых отсеков, кварцпластики; 13 – обтекатель; 14 – кромки киля, Glare; 15 – секция № 13; 16 – секция № 18; 17 – кромки киля, алюминиевые сплавы; 18 – секция № 11; 19 – секция № 12; 20 – секция № 25; 21 – оболочки

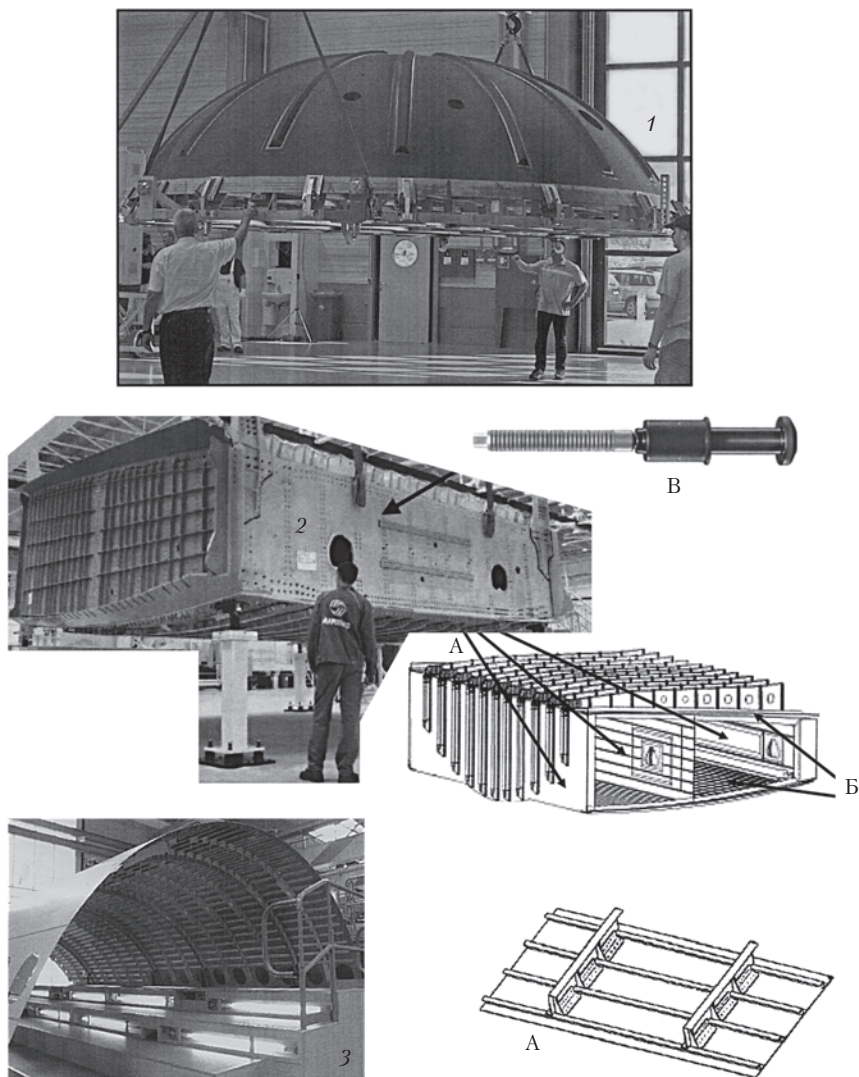


Рис. 4.118. Угленластики и супергибриды *Glare* в конструкциях *Airbus A 380* [150]: 1 — задний гермошпангоут (6,2×5,5×1,6 м, трехслойная конструкция с оболочками из угленластика с пленочным связующим, наполнитель — пенопласт *Rohacell 71 WH-HT*); 2 — центроплан крыла (7,1×6,6×2,4 м; автоматизированная укладка ленточным углеродным препрегом *HexPly M21* фирмы *Hexcel*; А — лонжероны толщиной более 45 мм; Б — двойная панель обшивки с ребрами жесткости; В — крепеж из титанового сплава); 3 — верхняя обшивка секций № 13 и 18 из супергибрида *Glare*, типовая панель *Glare-4A/B*

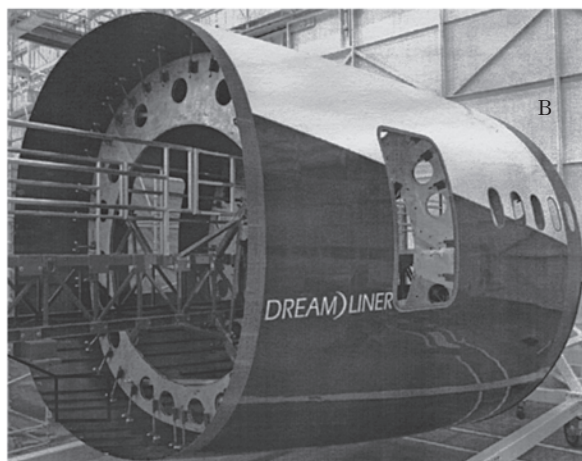
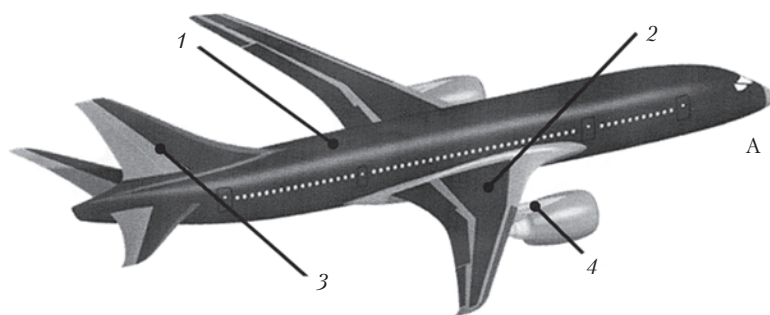
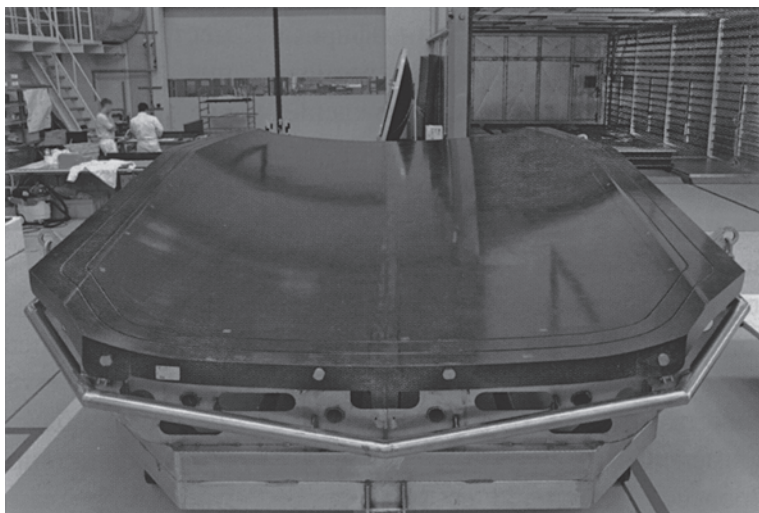
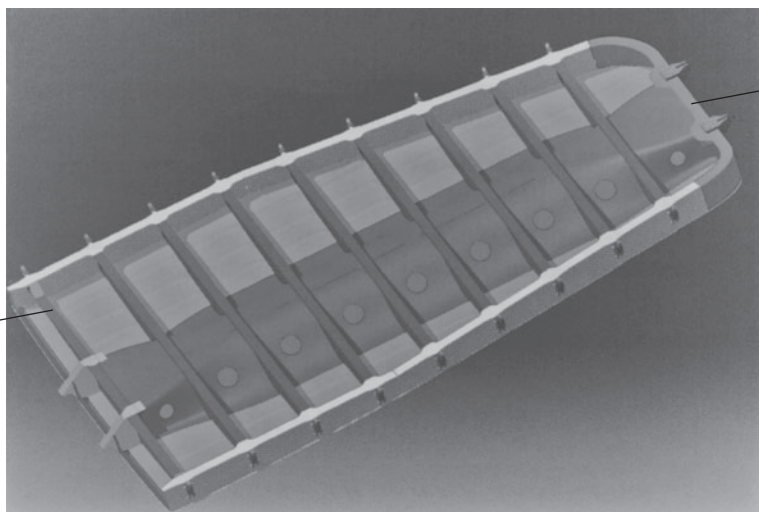


Рис. 4.119. Материалы в конструкциях самолета B 787 Dreamliner (45 %масс. — углепластики, 5 %масс. — стеклопластики, 20% — Al-сплавы, 15% — Ti-сплавы, 10% — стали): А — общий вид B 787 (1 — фюзеляж: обшивка, стрингеры, поперечные балки пола — углепластики; шпангоуты — Ti- и Al-сплавы; 2 — крылья; обшивка, лонжероны, нервюры, стрингеры — углепластики; законцовки крыльев, корпуса гандол двигателей — оболочки из углепластиков, наполнитель — соты *Gillcore HK*, зализы — стеклопластики; 3 — хвостовое оперение — углепластики; 4 — пилоны — конструкции из стали, титана, алюминия); Б — носовая секция; В — секция фюзеляжа

1



2



3

Рис. 4.120. Створка грузового отсека (ворот, 1), ребра жесткости (2), торсионный узел (3) из углепластиков военного-транспортного самолета А400М [138]



Рис. 4.121. Конструкции Airbus A380 из термопластичных полифенилсульфидных (ПФС марки Fortron фирмы Ticona) угле- и стеклопластиков на основе препрегов CETEX фирмы Ten Cate (Нидерланды) [140, 141]: А — кромки несущей плоскости крыльев (длина 26 м); Б — детали (более 1000) из материалов на основе ПФС

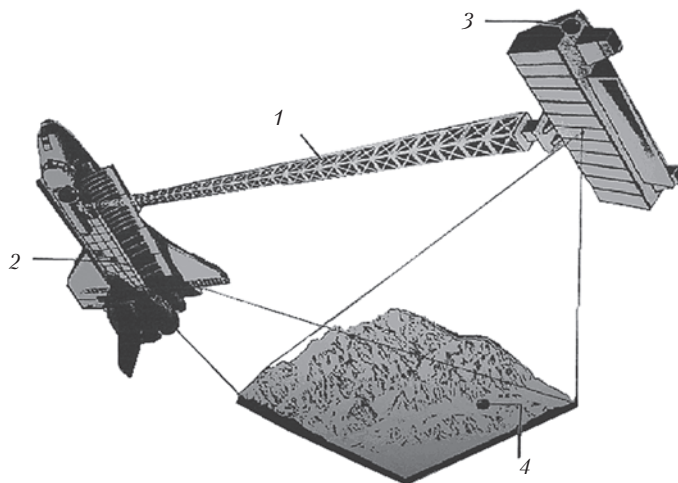


Рис. 4.122. Конструкция (мачта) из эпоксидного углепластика для разнесения блоков стереоскопической антенной системы, использованной для построения объемного изображения земной поверхности с разрешением 15 м (трехмерная топология 80% земной поверхности) [142]:

1 — мачта длиной 60 м из эпоксидного углепластика; 2 — блок антенной системы, излучающей и принимающей радиосигналы в x -диапазоне (3 см, 10 ГГц, спецрейс *Space Shuttle* в 1999 г.); 3 — блок внешней выносной антенны для приема отраженных от Земли сигналов радиолокатора; 4 — трехмерная карта поверхности (переводится в электронную карту, компьютер крылатой ракеты)



Рис. 4.123. Конструкция несущего корпуса автобусов интеллектуальной транспортной транзитной системы (*Intelligent Multimode Transit Systems, IMTS, Expo-2005*, Япония, фирма *Toyota*) из углепластика [143]

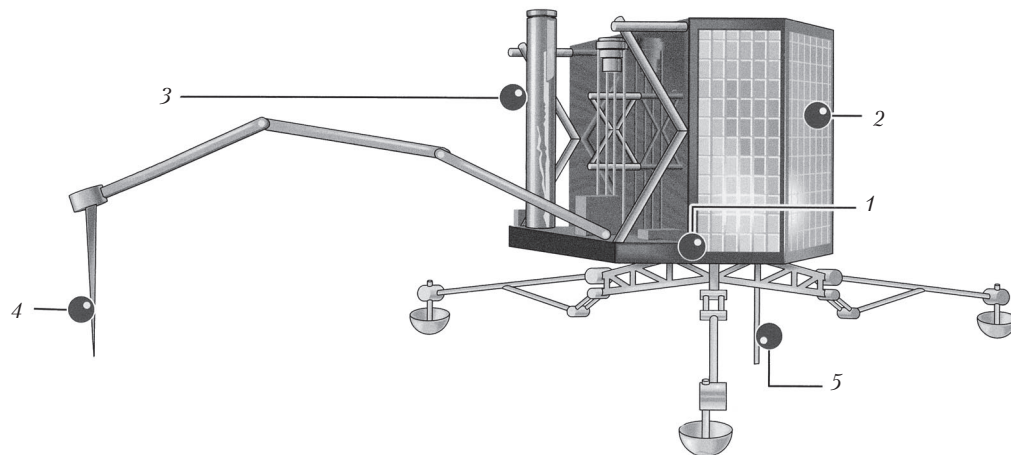


Рис. 4.124. Посадочный модуль космического зонда *Rosetta*: 1 — платформа из углепластика; 2 — солнечные батареи; 3 — рентгеновский спектрометр; 4 — системы снятия проб грунта; 5 — гарпун для закрепления на поверхности ядра кометы [144]

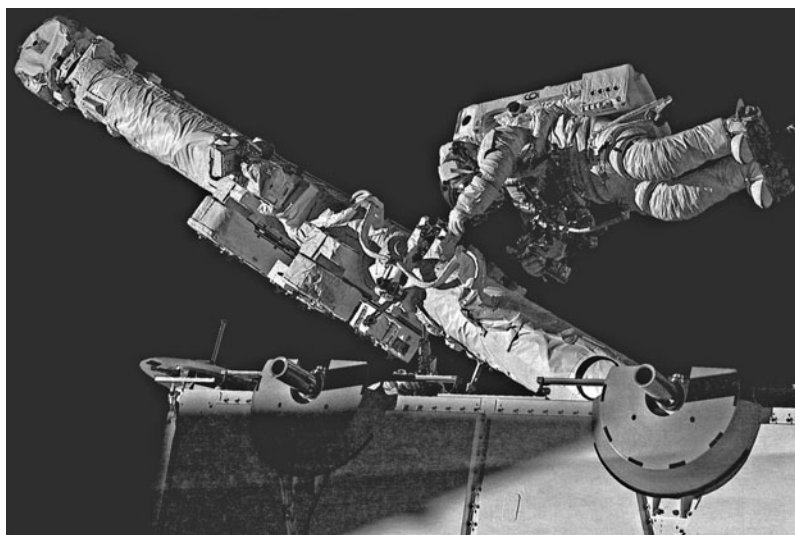
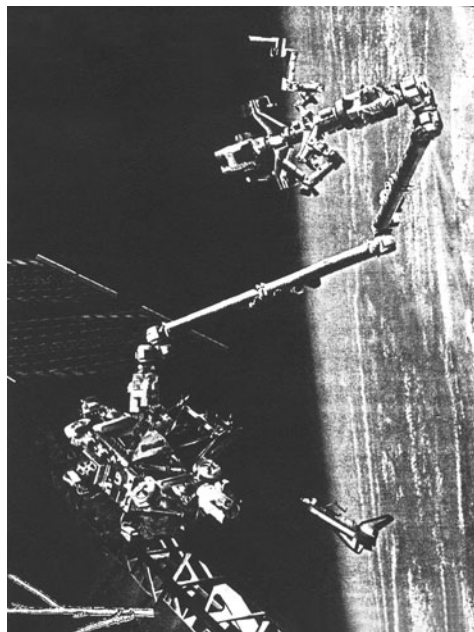


Рис. 4.125. Концевой манипулятор *Kanadarm-2* для МКС из термопластичного углеволокна (ПЭЭК, наполнитель — углеродная лента GY70) [63, 144]

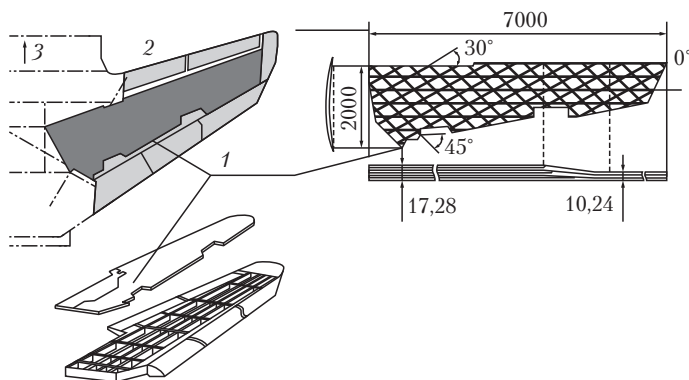


Рис. 4.126. Панель (1) из углепластика в конструкции крыла обратной стреловидности (2) самолета С-37 «Беркут» [147]

Из углепластиков изготавливают обшивки (несущие слои) параболических рефлекторов (3-слойные конструкции с сотовыми заполнителями), крупногабаритные обшивки модулей МКС, обтекателей изделий «Протон», «Рокот», «Бриз» и др. (вакуум-автоклавное формование) [107].

Лопасті несущего винта вертолета из углеволокнита с высокой усталостной прочностью на 50% легче металлических.

Оптимизация составов углепластиков, повышение их конструкционных и эксплуатационных свойств, разработка оптимальных схем армирования, повышение вязкости разрушения, усталостной прочности, вибропрочности, оценка влияния технологических факторов на свойства, разработка технологических приемов формования сотовых интегральных и комбинированных конструкций позволили внедрить углепластики в целый ряд объектов авиационной техники России:

1. Конструкция подкоса крыла АН-28 (металлический подкос усилен накладками из КМУ-3л).
2. КМУ-3, КМУ-4, КМУ-11-в АН-124, 224, 70, 72, 140.
3. КМУ-15, КМУ-11-в ТУ-204, 334.
4. КМУ-4 в ИЛ-96-300.
5. КМУ-4э в конструкции планера МИГ-29, МИГ-АТ.
6. КМУ-4, КМУ-7 в истребителе «1-44» (24% от массы планера, снижение массы на 750 кг).
7. Адаптирующийся ПКМ, в котором использована анизотропия путем создания несбалансированной схемы армирования и за счет этого высокое аэродинамическое качество крыла обратной стреловидности при полетах с большими углами атаки для С-37 «Беркут».
8. КМУ-4э 0,08-створки отсека полезного груза МКС «Буран».
9. КМУ-3+СК-5-211Б-спрямляющие лопатки ГТД Д-18Т для самолетов «Руслан», «Мрия».

10. Вибродемпфирующие покрытия в конструкции комбинированного корпуса ТВД Д-436 (жесткость цилиндрической части корпуса из сплава ОТЧ-1, усиленного КМУ-3, увеличилась в 1,5 раза; снижение уровня вибронапряжений на корпусе, полоте диска, лопаточном венце осевого компрессора ГТД в 2–6 раз).
11. КМУ-3л+СК-5-211Б — лопасти несущих винтов вертолетов КА-52, 60, 226 (увеличение подъемной силы на 30%).
12. КМУ-7-конструкция лонжеронов винтов С-27, С-34, винтовентиляторных двигателей для АН-70, Ил-114.
13. Расширение использования КМУ в ГТД ПС-90А (Пермь).
14. Каркасы солнечных батарей, волноводные фильтры СВЧ антенно-фидерных устройств, зеркала параболических антенн, платформы астронавигационных приборов, межступенчатые отсеки, обтекатели ракетносителей.
15. Спортивные (практически полностью из КМУ) самолеты Су-26, 29, 31 (лонжероны крыльев из КМУ-15).
16. Широкое использование КМУ в ЯК-52.
17. Высоконагруженные широкохордные лопатки вентиляторной ступени перспективного двухконтурного ГТД (снижение массы ГТД на 8–10%) [101–103].

В космической технике с применением УП изготавливаются высоконаправленные антенны, микроволновые фильтры и волноводы, корпуса ракетных двигателей, различные ферменные конструкции, корпуса ракет и транспортных контейнеров.

При низких и криогенных температурах конструкции из высокомодульных углеволоконитов сохраняют высокие упругопрочностные свойства, стабильность размеров и используются в панелях солнечных батарей, корпусных конструкциях космических телескопов.

Углепластики — эффективные теплозащитные материалы, используемые в абляционной теплозащите конструкций (головные части баллистических ракет, сопловые блоки РДТТ). Эффективная энтальпия процесса абляции $H_{эфф}$ углепластиков в зависимости от типа составляет 6–40 МДж/кг. Абляционные характеристики углепластиков существенно превосходят характеристики кварцпластиков. Так, при воздействии теплового потока с $q_0 = 2770$ ккал/м²·с в течение 30 с (воздух с теплосодержанием $i_{00} = 5150$ ккал/кг, образцы толщиной 19 мм, 35 %масс. фенольного связующего SC-1008, коксовый остаток 60 %масс., волокна расположены перпендикулярно потоку, температура поверхности образца T_w , °С, $H_{эфф}$, ккал/кг, время достижения 135 °С на обратной стороне образца, защитный индекс τ_{135}) для углепластиков (эффективны для теплозащиты благодаря высоким значениям теплот сублимации углеродных компонентов ТЗМ) 3460, 21700, 25,5, плотность УП 1,39 г/см³, для кварцпластиков соответственно 2750, 6350, 35,9, 1,59 [104].

Зарубежная и отечественная практика показала целесообразность использования УП в судостроительной промышленности — для деталей и корпусов морских и речных судов, корпусов малых тральщиков, гребных винтов, в панелях, перегородках, палубных надстройках, для изготовления глубоководных аппаратов; в автомобилестроении — для деталей и корпусов грузовых и легковых автомашин, цистерн для перевозки топлива, рессор, колесных дисков, трансмиссионных валов, дверей, бамперов, корпусов двигателей и агрегатов, шатунов, поршней, клапанов; в сельхозмашинах — для изготовления прицепного сельскохозяйственного оборудования; в станкостроении — для станин станков, вращающихся деталей

электрооборудования, маховиков, аккумуляторов кинетической энергии, для деталей машин с высокими скоростями вращения, для роботов, манипуляторов.

Перспективно использования УП в качестве коллекторов и контактных колец электрических машин малой мощности, что позволяет уменьшить расход меди.

Благодаря высокой устойчивости к действию химически агрессивных жидкостей и газов УП успешно применяются в химическом машиностроении для изготовления реакторов, трубопроводов, центрифуг, лопастей насосов, осадительных ванн, выхлопных труб. В конструкции ткацких станков из УП изготавливают подборочные и направляющие стержни, ремизные рамы, рапиры, спицы, тяги, что позволяет увеличить срок службы деталей, повысить износостойкость, уменьшить величину усилий, поднять производительность станков, уменьшить энергозатраты.

Высокая радиационная стойкость УП делает их применение весьма эффективным в нейтронном оборудовании, для изготовления контейнеров для перевозки радиоактивных материалов, для захоронения радиоактивных отходов.

Благодаря хорошей электропроводности УВ УП на их основе успешно применяются в качестве нагревательных элементов для обогрева помещений, одежды, животноводческих ферм.

УВ удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к электрическим нагревателям с достаточно равномерными электрофизическими параметрами (отклонение электрического сопротивления по длине и сечению нагревателя не должны превышать 10–15%). Графитизированные низкоомные ткани используются в качестве нагревательных элементов (НЭ) в металлургической промышленности для вакуумных печей с инертной атмосферой ($T_{\text{раб}} \geq 2500$ °С). Их используют в антиобледенительных системах летательных аппаратов, нагревателей для размягчения листовых заготовок из полимеров при термоформировании, в компактных обогревателях. В нагревателях, не прилипающих к нагреваемым поверхностям, используются ткани, жгуты, шнуры, тесьма (НЭ для обогрева аккумуляторов), покрытые фторпластами. В качестве нагревательных элементов используют углеволокнистую бумагу, пленки с УВ. Типичными являются НЭ из слоистых пластиков с изоляционными бумажными слоями, текстолитов с изоляционными слоями из стеклотекстолитов, из обрезиненных (гибкие, как и пленочные НЭ) с двух сторон нагревательных элементов (углеродная ткань, углеродосодержащая бумага). Подвод тока осуществляется с помощью двух или более шин (сетка, фольга), плотно прилегающих к электропроводящему слою.

В НЭ «Слотерм» в качестве электропроводного наполнителя используются бумага на основе УВ «Углен» (изоляционные слои — целлюлозная бумага, пропитанная отвержденным фенолоальдегидным связующим). НЭ стеклопластиновые тонкостенные (НЭСТ) — 3-слойный материал из внешних слоев (стеклопластик, ткань Т-10, связующие ЭФ-32-301, выдерживает без пробоя 400 В в течение минуты) и внутреннего нагревательного слоя (ткань Т-10, связующее ЭФ-32-301, смесь графита и углерода, сопротивление квадрата ткани 105–115 Ом; графитизированные ткани).

Высокая биологическая и механическая совместимости УВ с тканями живого организма определяют перспективу их применения в медицинской технике.

Низкий коэффициент линейного термического расширения УП позволяет их использовать в криогенной технике при изготовлении баллонов для хранения сжиженных газов, для трубопроводов, клапанов.

УП с высокой термостойкостью находят применение в металлургии в качестве арматуры и футеровки печей, деталей приборов, погруженных в жидкие металлы, деталей и узлов металлургических станков. Все чаще УП используются в строительстве для изготовления панелей жилых домов, балок, пролетов мостов, кранов.

Широко развивается производство баллонов давления с использованием углепластиков для хранения природного газа (топливо для транспорта), водорода (оболочки из алюминия с верхними слоями из углеволоконитов выдерживают давление до 70 МПа, фирма *Quantum-Tecstar, Dynetek*, Канада), конструкций в автомобилестроении (воздухозаборники для *Honda* компании *Diaphorm* из углепластика на 75% легче алюминиевых, опор платформ, балок буровых колонн, резервуаров для хранения нефти при морской нефтедобыче (Фирма *Spencer Composites*), лопастей ветродвигателей (мощность ветровых электростанций в 2005 г. около 60 000 МВт, лопасти турбины G90 из эпоксидных углепластиков, УВ фирмы *Zoltek*, длина 44 м, масса 7000 кг, фирма *Gamesa*, Испания; лопасти турбины *Vestas Wind System's V90 3MW*, длиной 44 м весят столько же, сколько лопасти из стеклопластика, длиной 39 м).

В электротехнической промышленности УП эффективны для создания лопастей ветроэнергетических установок различной мощности, в электродвигателях, приборных панелях, для изготовления опор линии электропередач, в изоляторах для линий высоковольтных передач, для защиты от электромагнитных волн, в антеннах средств связи, радиоприборах, диффузорах громкоговорителей. В железнодорожном транспорте эффективно применение УП для изготовления вагонов, контейнеров, узлов подвески.

В нефтяной и газовой промышленности УП находят применение в трубах для бурения глубоких скважин, в газопроводах.

Все более широко используют УП при изготовлении спортивного инвентаря, спортивных самолетов. УП существенно позволяют снизить вес, повысить жесткость и летные качества самолетов и планеров, ходовые качества гоночных судов, яхт, байдарок, каноэ. Из них изготавливают гоночные велосипеды, мотоциклы, шесты, весла, ракетки для гольфа, тенниса, луки, стрелы, удочки, хоккейные клюшки, лыжи, лыжные палки и пр.

Литература

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. А.А. Конкина. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
2. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина. Пер. с англ. — М.: Машиностроение, 1988. — С. 252–267.
3. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Под ред. Э. Фитцера. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 336 с.
4. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры. Пер. с японск. — М.: Мир, 1994. — 128 с.
5. Углерод-углеродные композиционные материалы: /Бушуев Ю.Г. и др. — М.: Металлургия, 1994. — 128с.
6. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина. — М.: МАИ, 1997. — 402 с.
7. Молчанов Б.И. и др. Углепластики. — М.: Химия, 1985. — 208 с.
8. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: Аспект-пресс, 1997. — 718 с.

9. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. — М.: Интернет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
10. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002. — 736 с.
11. П. Керл, Смоли Р. Э. Фуллерены / В мире науки, 1991. — № 12. — С. 14–20.
12. Ajle H., J. Chem. Physics, 1990, v. 94, p. 8630.
13. Ebbesen T. W., Ajayn P. M., Nature, 1992, v. 258, p. 220.
14. Dresselhaus M.S., Atakk, physics of carbon nanotubes. Carbon, 1995, v. 33, № 7, p. 883–891.
15. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Успехи химии, 2001. — Т. 70. — С. 934–976.
16. Макарова Т.Л., Захарова И.Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов / Под ред. В.И. Ильина, А.Я. Ящика. — СПб.: Наука, 2001. — 70 с.
17. Фуллерит — новая форма углерода: структура, физические свойства и применение / И.В. Золотухин. — Воронеж, 1996. — 42 с.
18. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. — Екатеринбург: ИХТТ УрОРАН, 1999. — 242 с.
19. SAMPE Journal, 1987, v.23, № 2, p. 27–32.
20. Popular Mechanics, 2005. — № 10. — P. 18
21. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006. — 336 с.
22. Tang M.M., Bacon R., Carbon, 1994, v.2, № 3, p. 211–221.
23. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Под ред. Г.Н. Кудрявцева. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
24. Проспекты РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» на 13-1 Международной выставке «Химия-2005».
25. Пакшвер А.Б., Геллер Б.Э. Химия и технология производства волокон. — М.: Химия, 1960. — 190 с.
26. ПАН-волокна (типы, свойства, области применения, производители). ТИ «Химическая пром. Серия «Синтетические волокна»». НИИТэхим. — М., 1984. — 42 с.
27. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: 1974. — 304 с.
28. Гуняев Г.М. Конструирование высокомодульных полимерных композитов. — М.: Машиностроение, 1977. — 290 с.
29. Гуняев Г.М., Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. — М.: Химия, 1981. — 305 с.
30. Шапкин В.Е., Темкин А.В. В сб.: Технологии. Серия «Конструкции из КМ». — 1989. — Вып. 1. — С. 72–77.
31. SAMPE Journal. 1987, v. 23, № 2, p. 27–31.
32. Essentials of Carbon-Carbon Composites. Ed. C. R. Thomas, Royal Soc. of Chemistry, Cambridge, 1993, p. 9, 11, 12.
33. Берг Г.А., Матвейчук Л.С. Сборник НТ БашНИПНП. — 2001. — № 33. — С. 16–19.
34. Тростянская Е.Б. Конструкции из КМ. — МНТЖ/ГУП ВИМИ. — 2000. — Вып. 1. — С. 11–20.
35. Di Landro L, Pegararo M., J. Mater. Sci., 1987, v. 22, № 6, p. 1980–1986.
36. Polymer Technology Engineering, 1989, v. 28, p. 201–204.
37. Bull. Electrochem., 1988, v. 4, № 2, p. 153–156.
38. 47th Technical Conf. SAMPE, 1989, p. 565–567.

39. 4 *Int. Technical Conf.* 1989, № 10, p.387–396.
40. *Quart. Reports. Railway Techn. Res. Int.* 1991, v. 32, №3, p.190–194.
41. *Polymer*, 1986, v. 27, № 3, p. 403–408.
42. *Polymer Eng. and Sci.*, 1988, v.28, № 9, p.568 – 577.
43. *Materials Eng.*, 1989, № 9–10, p. 8–15.
44. Подкопаев С.А. и др. // Журнал прикладной химии. — 2002. — Т. 75. — № 2. — С. 339–341.
45. *Zhao Nai. Carbon Techn.*, 2001, № 5, p. 5–9.
46. *Park Sco-jin, Journal Mater Sci.*, 2000, v. 35, №8, p. 1901–1905.
47. *Megerdigian C.*, 33 *Int. SAMPE Symposium*, march 7–10, 1988, p. 571–582.
48. *Moshonov A*, 36 *Int. SAMPE Symposium*, v. 36, 1991, p. 1787–1801.
49. *Carbon*, 1987, v. 25, p. 455–467.
50. *Couch B.P.*, 35 *Int. SAMPE Symposium*, v. 35, 1990, p. 2298–2310.
51. *Technocrat*, 1982, v. 15, № 1, p. 80.
52. *Fibre Sci. and Technol.*, 1982, v. 17, № 12, p. 149–153.
53. Будницкий Г.А. // Хим. волокна, 1982. — № 2. — С. 11–21.
54. НТС ВИАМ «Авиационные материалы и технологии» / Под ред. Е.Н. Коблова. — 2002. — 125 с.
55. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. — М.: Химия, 1991. — 334 с.
56. Бологов Д.В. и др. // Механика композитных материалов и конструкций. — 1999. — № 4. — С. 125–130.
57. *Boys A.A.*, 34 *Int. SAMPE Symposium*, 1989, v. 34, p. 1805–1808.
58. Баженов С. Л. и др. ДАН. — 1985. — Т. 283. — № 6. — С. 1386.
59. *Boyd J.D.*, 35 *Int. SAMPE Symposium*, 1990, v. 35, p. 994–1006
60. Техническая информация ЦАГИ, 1985. — № 12–13. — 50 с.
61. *Composites*, 1990, v. 21, № 5, p. 419–424.
62. Михайлин Ю.А. В кн.: Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е.Б. — М.: Химия, 1980. — С. 4–106, 130–133, 182–212.
63. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
64. Виноградов В.М. и др., Технология производства препрегов для полимерных композиционных материалов. — Уфа, 1995. — 92 с.
65. Алексагин В.М. и др. // Авиац. промышленность. — 1997. — № 6. — С. 25–30.
66. МТ Сборник, 1998. — Серия 15. — № 2 (119). — С. 40, 41. Проспект МАТИ–РГТУ, 1995.
67. Щербаков В.Т. и др., НТС Технология. Серия «Конструкции из КМ», 1988. — Вып 1. С. 32–36.
68. Кружкова Е.Ю. и др. В сб.: Технология. Серия: Конструкции из КМ, 1989. — Вып 1. — С. 77–80.
69. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. — М.: Химия, 1984. — 242 с.
70. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Элетроповодящие полимерные материалы. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 173 с.
71. Левит Р.М. и др. Углеродные волокна и волокнистые материалы с регулируемыми электрофизическими свойствами и изделия на их основе. — М.: НИИТЭХИМ, 1978. — 52 с.

72. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Баранов Ю.Н. // Пласт. массы. — 1973. — № 10. — С. 36–39; 1977. — № 1. — С. 38–40.
73. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Кутырев Ю.В. НТС «Достижения в области наполненных пластиков». — М.: МДНТП, 1987. — С. 117–120.
74. Михайлин Ю.А., Кутырев Ю.В. и др. В сб.: Переработка и применение пластмасс. — Пенза: ПДНТП, 1990. — С. 18, 19.
75. Михайлин Ю.А., Василевский В.М. и др. А. С. СССР № 245927, 1986.
76. Альперин В.И. и др. Конструкционные стеклотиты. — М.: Химия, 1979. — С. 174–178.
77. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. — М.: Химия, 1973. — 210 с.
78. Delmonte J., *Technology of carbon and grahite fiber composites*. Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 1981, p. 417–419.
79. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской — М.: Химия, 1975. — 240 с.
80. Матрицы для термопластичных ПКМ, *SAMPE Journal*, 1992, № 2, p. 9–17; № 3, p. 9–17; *Modern Plastics*, 1993, № 2, p. 100–103.
81. Айзинсон А.А. и др. // Пласт. массы. — 2001. — № 6. — С. 6–9.
82. Кулачинская О.Б. и др. // Пласт. массы, 2001. — № 6. — С. 9–11.
83. Иванова Н.Е. В сб.: Технология. Серия «Конструкции из КМ», 1988. — Вып. 1. — С. 37–41.
84. *Boeing Presentation Fortran for Aircraft Application*. Проспект фирмы *Ticona Celanese*, 17.12.2003. — 39 p.
85. Lindstorm M.R., 33 *Int. SAMPE Symposium*, 1987 v. 32, p. 147–153.
86. *SAMPE Journal*, 1983, July/August, p. 63–70.
87. O'Conner J.E., 30 *Nat. SAMPE Symposium*, 1988 v. 33, p. 829–843
88. *Amoco Torlon Engeneering Resins Technical Inf.*, March 1975, 15 p.
89. Van Hove P.W., *Mater. plast. ed elast.*, 1984, № 6, p. 562–565.
90. Grun Y.S., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1999, v.72, № 6, p. 733–739.
91. Kern K.T. et all, *SAMPE Journal*, 1993, v. 29, № 3, p. 29–44.
92. Peake S.L. et all, 34 *Int SAMPE*, 1989, v. 34, p. 1235–1246.
93. Elias/Vohwinkel, *Neue Polymere Werkstoffe fur die Indystrielle Anwendung*, Carl Hander Verlag, Munchen, 1983, 408 s.
94. Hou T.H. 35 *Int. SAMPE Symposium*, 1990, v. 35, p. 1594–1601.
95. Burks H.D. et all, *SAMPE Quarterly*, 1987, v. 10, p. 1–6.
96. Marchello J.M., 36 *Int. SAMPE Symposium*, 1991, v. 36, p. 68–80.
97. Sherman D.C. et all, 33 *Int. SAMPE Symposium*, 1988, v. 33, p. 134–145.
98. Burks H.D., Clair T.L., *SAMPE Journal*, 1990, v. 26, № 4, p. 59 – 64.
99. Skola D.A., *Engineered Materials Handbook*, v. 1. *Composites USA*, 1993, p. 70–80.
100. Авиационные материалы, ОНТИ ВИАМ. — № 25 (783). — 19.06.1981.
101. Гуняев Г.М., Румянцев А.Ф. и др. ПКМ в конструкциях ЛА. — ОНТИ ВИАМ Сб. «ПКМ», 2002.
102. Румянцев А.Ф. Углепластики. В кн.: Армированные пластики. Справочное пособие. — М.: МАИ, 1997. — С. 245–263.
103. Румянцев А.Ф. и др. // Авиационная промышленность, 1987. — № 4; 1984, № 12. — С. 41–45. — 1983. — № 3. — 1982. — № 12. — С. 24–26. — 1982. — № 8.
104. Адамс К. Вопросы ракетной техники, 1960. — № 4. — С. 16–36.

105. *Plastics Technology*, 1989, v. 35, № 7, p. 15–17.
106. Композитный мир, 2006. — № 3. — С. 10–13.
107. Мелешко А.И. // Композитный мир, 2006. — № 3. — С. 32, 33.
108. Neitzel M., Mitschang P., *Handbuch Verbundwerkstoffe*, C. Hanser Verlag, München, 2004, 440 S.
109. Губина С., Стокозенко В. // Наука и жизнь, 2007. — № 1. — С. 30, 31.
110. Давыдова И.Ф. и др. Избранные труды ВИАМ. — М.: 2007. — С. 285–289.
111. Muelhaupt R., *Kunststoffe*, 2004, № 8, S. 76–88.
112. Wei B.Q. et al., *Applied Physics Lett.*, 2001, v. 79, № 8, p. 1072–1074.
113. *Geo Focus*. — 2006, № 1–2, с. 22.
114. Проспект фирмы *Bayer Material Science*. Углеродные нанотрубки CNT, 2007.
115. П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. — М.: Техносфера, 2003. — 336 с.
116. Brand J., Drechsler K., Schmidtke K., *Kunststoffe*, 2004, № 10, S. 292–294.
117. Schmid M. *Kunststoffe*, 2007, № 8, S. 154–156.
118. Решетов В., Вокруг света, 2007. — № 4. — С. 84–92.
119. Бланк В.Д., Баграмов Р.Х. Конструкции из КМ, 2004. — № 4. — С. 73–76.
120. Blau W.J., Hugh J., Byrne P., *SPIE*, 2001, № 4468, p. 112–123.
121. *Nanostructured Materials and Technology*, Ed. H.S. Nalwa, Elsevier, 2001, 864 p.
122. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М.Роко и др. — М.: Мир, 2002. — 295 с.
123. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Ed. H.S. Nalwa, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 1–5.
124. *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*, Ed. By Goddard et al., CRC Press., 2002, 848 p.
125. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Ed. B. Bushan, Springer, 2004, 1500 p.
126. *Handbook of Mikrolithography, Micromashining and Microfabrication*. Ed. P. Rai. — Washington: SPIE Optical Engineering Press. 1997, 457 p.
127. Марголин В.И., Тупин В.А. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация. — СПб.: ГЭТУ «ЛЭТИ», 2000. — 56 с.
128. Kohlhepp K.G., *Kunststoffe*, 2006, № 12, S. 80–82.
129. Гуняев Г.М. и др. // Пласт. массы. — 2003, № 10. — с. 10–12.
130. Brandstetter F., *Kunststoffe*, 2006, № 6, S. 32–35.
131. Schonfeld S., Lechner F., *Kunststoffe*, 2003, № 7, S. 28–33.
132. Бухаров С.В. // Пласт. массы. — 2005. — № 1. — С. 51–53.
133. Alig I., *Kunststoffe*, 2007, № 5, S. 280–283.
134. Reinemann U.A.S., *Kunststoffe*, 2006, № 6, S. 46–50.
135. Brisson M., *JEC Composites Magazine*, 2007, № 37, p. 18, 19.
136. Baley C., *JEC Composites Magazine*, 2007, № 37, p. 34–36.
137. Проспект фирмы *So Ficar* (Франция), март 2007.
138. Bittmann E., *Kunststoffe*, 2006, № 3, S. 76–82.
139. Ziegmann G., *Kunststoffe*, 2007, № 4, S. 106–115.
140. *Boeing Presentation Fortron for aircraft applications*. / Проспект фирмы *Ticona/Celanese*, 17.12.2003, 39 p.

141. ИБ «Полимерные материалы», 2003, № 12, с. 110.
142. Вокруг света, 2003, № 12, с. 110.
143. *Popular Mechanics*, 2005, № 6, p. 22.
144. Вокруг света, 2008, № 7.
145. *Brandt J.* и др., *Kunststoffe*, 2004, № 10, s. 290.
146. *Neitzel M., Mitschang P., Handbuch Verbandwerkstoffe, C. Hanser Verlag, München, 2004, 400 s.*
147. Бушуев А. С. и др. // Конструкции из КМ. — 2004. — № 1. — С. 30–36.
148. Буланов Н.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из КМ. — М.: МГТУ, 1998. — 516 с.
149. Елисеев Ю., Токаев Ю. КМ в авиадвигателестроении / Авиапанорама, 2000, март-апрель, с. 16, 17.
150. *Marsh G., Reinforced Plastics*, 2006, № 6, p. 20–25.
151. *Reitzel G., Reuschel G., Kunststoffe*, 2005, № 10, s. 132–138.
152. Голова Л.К. и др. Рос. хим. журнал (ЖВХО). 2002, т. XLVI, № 1, с. 39–57; Химические волокна. 2000, № 4, с. 14–20.

5. Минеральные наполнители и полимерные композиционные материалы на их основе

Минеральные (неорганические, керамические, металлические) наполнители в виде порошков, волокон и текстильных (нетканых) форм из волокон (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани различной текстуры) наряду с органическими наполнителями (древесная мука, природные волокна хлопка, льна, конопли и др.) длительное время были основными наполнителями в производстве наполненных полимерных композиций.

Большое разнообразие минеральных наполнителей (некоторые из которых удешевляют большой ассортимент изделий) позволяет регулировать в широких пределах упругопрочностные, электрические, теплофизические, триботехнические, химические и другие свойства (деформационную теплостойкость, огнестойкость, специальные свойства, например, радиопоглощение при использовании в качестве наполнителей ферритов, порошков и волокон аморфных металлов).

Высокая поверхностная энергия минералов, металлов ($200\text{--}1000\text{ эрг/см}^2$) приводит к реализации благодаря взаимодействию таких наполнителей с полимерными связующими, условий для «стесненной» деформации, что повышает модуль упругости наполненных композиций (формоустойчивость и стабильность размеров изделий), деформационную теплостойкость (в зависимости от природы матричного полимера на $40\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$), снижает усадки.

Повышение толщины и объема адсорбционного слоя в полимерной композиции с компонентами с высокой поверхностной энергией требует оптимизации (снижения) поверхностной энергии наполнителей, что достигается использованием поверхностноактивных веществ (аппретирование).

5.1. Тенденции развития ПКМ с минеральными наполнителями

На основе минеральных наполнителей разработан большой ассортимент ПКМ с дисперсными наполнителями (пресс- и литьевые композиции), с наполнителями в виде волокон (волокниты, в том числе с требуемой анизотропией свойств), с наполнителями в виде тканей (текстолиты).

Особую группу полимерных материалов представляют нанокomпозиты (см. также раздел 4.1.4.4), использующие в качестве наполнителей минеральные наноразмерные частицы (керамические природные «наноглины», керамические синтетические и металлические наночастицы).

5.1.1. Микродисперсные минеральные наполнители и ПКМ на их основе

Дисперсные наполнители минеральной (неорганической) природы в виде порошков (табл. 5.1) и коротких волокон широко используются для получения полимерных композиций (матричных ПКМ) с требуемыми эксплуатационными свойствами и изделий из них разнообразных форм (в том числе сложных, тонкостенных) и объемов, в основном литьем под давлением и экструзией.

Целесообразно наполнять дисперсными наполнителями реакто- и термопласты, имеющие низкую вязкость расплава (полиэтилены, полипропилены, полиамиды) и большие усадки. Форму частиц наполнителей выбирают исходя из конфигурации деталей. Для изделий малых размеров с тонкой арматурой в качестве наполнителей используют порошки, для изделий с более высокими прочностными свойствами — дискретные волокна длиной не более 15 мм (при литье волокна в композиции измельчаются до 2–2,5 мм), не перекрывающие литьевые каналы. Многие минеральные наполнители имеют высокую твердость, приводящую к износу поверхностей формирующей оснастки. Оптимальная обработка поверхности минеральных порошков и дискретных волокон предотвращает неприемлемо высокую вязкость расплавов композиций, затрудняющую их переработку литьем под давлением и экструзией, требующей повышения давления при формовании изделий (до 100 МПа) и температуры (табл. 5.2).

Таблица 5.1. Основные характеристики неорганических дисперсных наполнителей [1]

Тип наполнителя	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Модуль упругости частиц E , ГПа	Коэффициент Пуассона частиц, μ	Форма частиц	Диаметр частиц, мкм	Плотность частиц ρ , г/см ³
Стеклосферы:						
монокристаллические	0,3	60	0,23	Сферическая	25–44	2,8
полые	0,6	0,2	0,40		50–150	2,48
Мел молотый	1,2	26	0,27	Блочная	5–35	2,71
	0,3	26	0,27		120–590	
Волластонит	1,1–1,4	30	0,30	Блочная	0,6–4,4	2,9
Барит	0,6	30	0,30	Блочная	3–40	4,5
Кварцевая мука	0,8	30	0,30	Блочная	10–74	2,65
Каолин	18–22	20	0,30	Блочно-чешуйчатая	0,6–10	2,58
	6–10	20	0,30		5–45	
Тальк	6–8	20	0,30	Блочно-чешуйчатая	6–60	2,8
Слюда	30	30	0,30	Чешуйчатая	5–14	2,82
Гидроксид алюминия	6–8	30	0,30	Чешуйчатая	0,7	2,4
Асбест	0,6	145	0,20	Волокнистая	0,17	2,4–2,6

Легкость, хорошие диэлектрические и теплофизические свойства характерны для полимерных композиций на основе реакто- и термопластов, использующих в качестве наполнителей микросферы, в том числе, полые. При наполнении полимеров полыми микросферами (табл. 5.3–5.7) такие составные (синтактные) пенопласты (разработаны и синтактные эластомеры), кроме низкой плотности, приобретают более высокие показатели прочности при сжатии, при ударных нагрузках.

Микросферы незначительно повышают вязкость расплава композиции, уменьшают усадки, обеспечивают лучшее распределение напряжений, практически не разрушаются при прессовании, экструзии, литье под давлением, обеспечивают низкую тепло- и температуропроводность, высокую диэлектрическую проницаемость, радиопрозрачность.

Органические микросферы получают из отвержденных фенольных реактопластов (г. Владимир, Россия, компоненты ТИМ и сублимирующихся ТЗМ), продуктов сжигания каменного угля (крезосферы, диаметр 20–350 мкм, плотность 0,50–0,65 г/см³) [5].

Таблица 5.2. Температуры переработки ненаполненных и наполненных термопластов

Термопласт	Температуры переработки литьем под давлением, °С	
	Ненаполненный термопласт	Стеклонаполненный термопласт (соответственно 20 и 50 %масс., стеклянных волокон длиной 3–15 мм, оптимум 2–2,5 мм)
Ударопрочный полистирол	200–260	260–280
Полицеталь	175–200	200–230
Полиамид-66	250–290	260–305
Полиамид-6	215–260	215–280
Полиамид-612	230–290	280–305
Полиамид-12	175–180	175–180
Полифениленоксид	275–305	300–325
Поликарбонат	320–340	360
Полиэфирсульфон 200Р	215–230	230–250
ПЭВП	215–230	230–250
Полипропилен	175–230	240–260
Полистирол	200–235	240–280
Сополимер стирола и акрилонитрила	220–240	260–280

Таблица 5.3. Свойства полых микросфер различного химического состава [2, 3]

Свойства	Химический состав		
	SiO ₂ (84–86%) ¹	Al ₂ O ₃ (99,7–100%) ²	ZrO ₂ (100%) ³
Температура плавления, °С	1000	1800–2050	2700
Средний диаметр частиц, мкм	35–60	60–120	50–80
Плотность, кг/м ³	100–200 (90–400)	280–350 (90–650)	400–500 (90–900)
Плавучесть, %масс.	95	100	100

Окончание табл. 5.3

Свойства	Химический состав		
	SiO ₂ (84–86%) ¹	Al ₂ O ₃ (99,7–100%) ²	ZrO ₂ (100%) ³
Прочность при гидростатическом сжатии, $\sigma \cdot 10^7$ Па	350–400	500	–
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц	–	2,0–2,2	–

¹Для ультралегких огнеупоров, высокопористых шлифовальных кругов (повышение производительности шлифования инструментальных, легированных сталей, постоянных магнитов в 2,5–8 раз).

²Синтактные полимерные пены для изделий радиотехники и электроники, работающих в ВЧ и СВЧ диапазонах.

³Для фольгированных диэлектриков в производстве печатных схем.

Таблица 5.4. Свойства полых минеральных микросфер [2,4]

Свойства	Типы микросфер			
	МСО-А9 ¹	МС-ВП ²	ВК ³	Т ⁴
Плотность, г/см ³	0,24–0,40	0,28–0,40	0,25–0,40	0,45–0,60
Диаметр, мкм	15–150	10–80	10–100	60–160
T _{раб.макс} , °С	600	500	1000	2000
Диэлектрические свойства полиэфирных синтактных пен:				
ε при 10 ⁸ –10 ¹⁰ Гц	1,7–1,9	–	1,6–1,7	2,0–2,1
tg φ при 10 ⁸ –10 ¹⁰ Гц	0,009	–	0,003–0,005	0,002–0,003

¹Из натрийборосиликатного стекла, Новгородский завод стекловолокна, тип МСО-А9, А1, А2 с плотностью 0,26–0,3 г/см³, тип МСО-А9 Б1, Б2 с плотностью 0,30–0,35 г/см³.

²Из многокомпонентного стекла.

³Из кремнезема.

⁴Из корунда Al₂O₃.

Таблица 5.5. Составы стекол, используемых зарубежными фирмами в производстве полых стеклянных микросфер ПСМ [6]

Фирма	Химический состав стекла для ПСМ, %масс.							
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	Оксиды Р, Fe, Al	F	S
3М (США)	60–90	1–30	2–20	0–25	–	0–10(P ₂ O ₃)	0–5	0,005–0,5
	70–80	2–6	3–8	8–15	–	–	–	0,2–1,5
	72,2	–	14,2±0,2K ₂ O	8,8±3,3MgO	–	12(Al ₂ O ₃)	–	–
SAInt-GobAln Virtag (Франция)	68	5,9	13,85	6,8	0,95	2,5(P ₂ O ₃)	–	0,77
	55–80	5–15	11–16	0,1–3	1–5	3–8(Al ₂ O ₃)	0–5	0,3–0,8
	72	7	18,8	–	–	1,0(Al ₂ O ₃)	–	1,2
	68,0	6,0	13,5	8,5	1,5	0,059 (Fe ₂ O ₃)	0,8	0,94

Окончание табл. 5.5

Фирма	Химический состав стекла для ПСМ, %масс.							
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	Оксиды P, Fe, Al	F	S
<i>Glaverbel</i>	70	–	25	5	–	–	–	–
(Бельгия)	65,5	15	19,5	–	–	–	–	–
<i>Nippon Sheet</i>	68,4	10,3	19,4	–	0,94	–	–	0,82
<i>Glass Co.</i>								
(Япония)								
<i>Tokai Kogyo Co.</i>	60–80	6–15	2 – 12,5 0–3K ₂ O+Li ₂ O	5–15 0–3MgO	0–3	0–3 (Al ₂ O ₃)	–	0,05 – 1
(Япония)								

Таблица 5.6. Свойства полых стеклянных микросфер (ПСМ) [6]

Фирма-производитель, торговая марка	Тип ПСМ	На- сыпная плот- ность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Коэффи- циент за- полнения объема, %	Гидро- стати- ческая плот- ность, %	Плаву- честь, %
<i>Emerson and Cuming,</i> <i>Eccospere</i> (США)	<i>IG101</i>	0,19	0,31	80	59	55	94,0
	<i>SI</i>	0,15	0,25	50	62	63	99,0
	<i>FTD-202</i>	0,15	0,24	45	59	80	99,8
	<i>FTD-340</i>	0,24	0,38	35	63	62	99,8
	<i>FTD-420</i>	0,14	0,22	30	65	68	99,9
<i>3M, 3M Glass Bubbles</i> (США)	<i>LTD-630</i>	0,18	0,29	—	60	96	99,9
	<i>C15/350</i>	0,09	0,15	60	60	4	99,9
	<i>B23/500</i>	0,15	0,23	60	65	16	96,0
	<i>B28/750</i>	0,19	0,28	60	66	36	96,0
	<i>B3 7/2000</i>	0,24	0,37	60	67	90	95,0
	<i>B3 8/4000</i>	0,25	0,38	50	65	95	97,0
	<i>E22X</i>	0,14	0,23	30	60	35	99,5
	<i>SSX</i>	0,37	0,60	50	—	—	—
	<i>A20/1000</i>	0,11	0,20	45	59	30	99,5
	<i>A3 2/2500</i>	0,21	0,32	30	65	90	99,5
	<i>A3 8/4000</i>	0,24	0,38	30	62	98	99,5
	<i>D32/4500</i>	0,14	0,33	30	60	85	99,5
<i>Graverbel, Kicrocel</i> (Бельгия)	<i>K23/A3</i>	0,14	0,23	60	65	35	97,0
	<i>K28</i>	0,17	0,28	45	65	58	97,0
	<i>K35/A3</i>	0,19	0,35	45	60	58	92,0
<i>PQ Co., Q-Cel</i> (США)	200	0,11	0,20	75	55	18	89,0
	300	0,11	0,21	65	—	—	—
<i>PA Industries,</i> <i>Extendspheres</i>	<i>SG</i>	—	0,32–0,40	90	—	—	—
<i>Fillite</i> (Великобритания)	<i>Fillite</i>	0,18–0,45	0,70	150	—	—	—

Примечание: стеклянные микросферы производят также фирмы *3M Deutschland GmbH*, *SOVITEC GmbH* (Германия).

Таблица 5.7. Типы и свойства полимерных композиций (сферопластов), наполненных минеральными полыми микросферами

Типы сферопластов	Свойства сферопластов		
	ρ , г/см ³	σ , МПа	σ/ρ , км
Сферопласты СФП ¹			
СФП-1-60	0,575	29,5	0,513
СФП-7	0,70	40,0	0,571
СФП-2 ²⁾	0,56	35,0	0,625
СФП-5 ²⁾	0,80	62,0	0,775
СФП-8 ²⁾	0,90	70,0	0,778
Зарубежные сферопласты			
<i>Corfil</i> 615	0,60	33,0	0,553
<i>DTA</i>	0,65	29,2	0,449
<i>BR</i>	0,67	28,0	0,418
<i>A</i> ²	0,60	42,2	0,703
<i>Z</i> ²	0,67	53,6	0,800
<i>EC-3524 B/A</i>	0,485	15,5	0,320
<i>EC-3500 B/A</i> ²	0,85	59,6	0,701

¹Разработки ВИАМ (Россия).

²Композиции «горячего» отверждения.

В России Синпрег (микростеклосферы+связующее ХЭФ-10 из смолы ЭХД с аминоэток-си фосфазеном) используют в качестве интерьерных материалов в самолетостроении.

5.1.2. Нанодисперсные минеральные наполнители и нанокомпозиты на их основе

Развитие нанотехнологий (см. раздел 4.1.4.4) предопределило при разработке наполнителей полимерных материалов переход от использования макро- и микроразмерных наполнителей к использованию наноразмерных.

Использование углеродных наноразмерных наполнителей (наносажи, фуллерены, нанотрубки и др.) позволило получить прежде всего новое поколение токопроводящих материалов. В производстве наполненных полимерных материалов экономически более приемлемо использование наноразмерных минеральных наполнителей природного происхождения (модифицированные органофильные слоистые силикаты, *Layered Clay*, *Organoclay*, «наноглины» (*Nanoclays*), пластинки толщиной 1–1,5 нм из алюмосиликатов шириной 70–150 нм, из магнийсиликатов шириной менее 70 нм) и синтетических (наночастицы оксидов и гидроксидов металлов, металлические, стеклянные наночешуйки и др.).

Природные слоистые силикаты расслаивают до нанопластинок, используя процессы интеркалирования и диффузии, под воздействием сдвиговых напряжений.

Неорганические синтетические наночастицы получают различными методами с использованием наномельниц, тонкого распыления, в том числе лазерного, газопламенных процессов, вытяжки, золь-гелевых реакций, коагуляции коллоидных систем с выделением

фракционированием наночастиц размером 3–100 нм, реакции ионного обмена при синтезе элементосодержащих полимеров с образованием наноразмерных кластеров.

Разработаны технологии получения минеральных наночастиц различного состава (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, кремниевой кислоты, сульфата бария и др.), нановолокон, нанотрубок.

Введение 2–5 %масс. неорганических наночастиц в полимеры повышает модуль упругости нанокомпозиций, их прочность, деформационную теплостойкость, огнестойкость, снижает водопоглощение, повышает барьерные свойства (снижение газо- и паропроницаемости наполненных материалов, пленок, покрытий).

Наряду с получением нового поколения полимерных материалов — полимерных нанокомпозитов с наноразмерными керамическими, металлическими (и органическими, при использовании дендромеров, полимерных нанотрубок, природных органических наноприфирил) нанофазами, использование наноструктур позволило создать новое поколение полимерных покрытий, пленок, мембран, клеев.

5.1.2.1. Полимерные нанокомпозиты с природными модифицированными минеральными наноразмерными наполнителями

Первыми представителями наноразмерных наполнителей, нашедших (наряду с углеродными нанотрубками) промышленное применение, стали природные слоистые силикаты («наолины», *Nanoclays*).

Для получения нанокомпозитов с наполнителями в виде пластинок наноразмеров используют слоистые силикаты, неорганические полиэлектролиты, катиониты (алюмосиликаты, бентониты, монтмориллониты; магниисиликаты, текториты) и аниониты (синтетические глины, гидроталькит $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Наибольшее применение имеет слоистый алюмосиликат монтмориллонит.

Монтмориллонит входит в состав (более 70%) глин группы смектитов (бентониты, бейделлиты и др.). Кристаллическая решетка всех смектитов многослойная, причем верхний и нижний слои состоят из тетраэдров AlSiO_4 , средний слой — из октаэдров с атомами Al, Fe, Mg в центре (рис. 5.1).

Трехслойный пакет имеет отрицательный заряд, обусловленный замещением трехвалентных элементов (Al, Fe) в октаэдрическом слое на двухвалентные элементы (Mg) или четырехвалентного кремния на Al в тетраэдрическом слое.

В межслоевом пространстве располагаются положительные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}), после взаимодействия с водой — с гидратированными оболочками, что приводит к увеличению объема в 2–20 раз (набухание), особенно щелочного монтмориллонита, в котором главным обменным катионом является Na.

Так как щелочные монтмориллонитные глины достаточно редки их получают, замещая катионы Ca^{++} , Mg^{++} на ионы Na в магниевых бентонитах (обработка водными растворами Na_2CO_3 , «мокрая» активация) или смешением соды с увлажненным бентонитом («сухая» активация) [126–128].

Химический состав монтмориллонита обуславливает наличие на поверхности слоев неорганических катионов, придающих поверхности высокую гидрофильность, и несовместимость с полимерами. Использование природных частиц размером 5–60 мкм приводит к получению полимерных композиций, свойства которых соответствуют свойствам обычных дисперснонаполненных порошками композиций с микроразмерными наполнителями. Для

получения наполнителя в виде наноразмерных пластинок толщиной 1 нм, длиной 70–150 нм и обеспечения их взаимодействия с полимерами для получения полимерных композиционных материалов со специфическими свойствами, придаваемыми им присутствующими в составе наноразмерными наполнителями (наноккомпозитов), проводят (обычно в водной среде) предварительную обработку гидрофильной поверхности силиката, внедряя (интеркалируя) в межслойное пространство органические длинноцепочечные (объемные, раздвигающие слои при адсорбции) катионы. Замещение неорганических катионов органическими, например, ионами алкиламмония, снижает полярность алюмосиликата, делая его органофильным. Без такой модификации используют органофильные аниониты (гидроталькит) с положительными зарядами на поверхностях слоев.

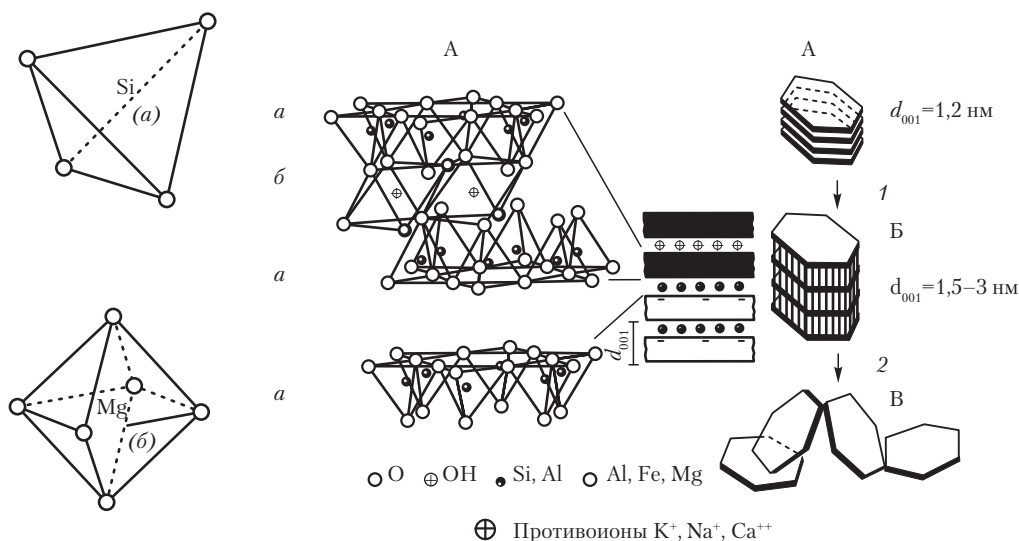


Рис. 5.1. Структура слоистого силиката с тетраэдрическими (а, структура SiO_4 , атом Si в центре тетраэдра из атомов кислорода) и октаэдрическим (б, структура MgO_6 , атом Mg в центре октаэдра из атомов кислорода) органофобными гидрофильными слоями (немодифицированный, А), после интеркалирования (*Interkalierung*, внедрение и адсорбция органических катионов для придания органофильности (1, Б) и после расслоения до нанопластинок (*Exfolierung*, 2, В) [124, 125]

В качестве веществ, придающих органофильность поверхностям слоев алюмосиликатов, используют органические катионы длинноцепочечные ионы аммония $N^+(R)_4$, реже фосфония $P^+(R)_5$, аммонийхлориды, аминокислоты (где R-алкил-, гексил-, бутил-, тетраметил-, бензилтриметил- и др.).

В качестве интеркаляторов при наполнении органофильными слоистыми силикатами ПА-6, ПП фирма *Süd Chemic* (Германия) использует аминокислоты (12-аминододециловая кислота, $H_2N(CH_2)_{11}COOH$ в слоистом силикате *Nanofil 784*) и третичные амины (октадецилгидроксиэтиламин, $(C_{18H_{37}})_2-N^+-(C_2H_4OH)_2$ в слоистом силикате *Nanofil 804*; диок-

тадецилдиметиламин ($C_{18}H_{37}_2-N^+-(CH_3)_2$ в слоистом силикате *Nanofil* 848; октадецилбензилдиметиламин ($C_{18}H_{37})(C_6H_5)-N^+-(CH_3)_2$ в слоистом (расстояние между слоями 2 нм) силикате *Nanofil* 919 [125]; фирма *Southhern Clay* (США) диалкилдиметиламмоний хлорид (*Cloisite* 15A), метил-2-гидроксиэтилалкиламмоний хлорид (*Cloisite* 30B) для наполнения ПА-6; фирма *Nanocore* (США) — *Nanomer* [130].

Полностью расслоенные концентраты, содержащие до 40 %масс. органофильного бентонита, получаемые его химической обработкой (ионно-плазменной) в газовой среде (без использования третичных аминов и фосфинов) с последующим интеркалированием мономеров (технология *in situ*) и расслоением слоистого алюмосиликата при экструдировании наполненных расплавов производит компания «Олента» (Москва) для наполнения (2–5 %масс.) ПЭНП, ПП, ПЭТФ, ПОМ [131].

От состава, строения органического катиона зависит механизм интеркаляции, степень расслоения силиката до наноразмерных частиц (пластинок) в полимерном нанокомпозите. При увеличении концентрации органических катионов увеличиваются межплоскостные расстояния (упругопрочностные свойства нанокомпозитов коррелируются с ними). Из-за перехода плоских структур к наклонным ускоряется процесс набухания, диффузии полимерных макромолекул в межслойное пространство. Тип органического катиона, плотность создаваемого им поверхностного заряда определяет морфологию (плотность упаковки, степень кристалличности) полимерной фазы. Органические катионы ускоряют процессы вулканизации каучуков, наполненных органофильными силикатами.

Эффективно использование для интеркаляции смесей органических катионов.

Производители керамических наноразмерных наполнителей поставляют для получения полимерных нанокомпозитов алюмосиликаты подготовленные интеркаляцией к расслоению, а диспергирование и расслоение (эксфолирование, *Exfoliated*) их до наноразмерных частиц проводят при переработке полуфабрикатов, полученных различными способами совмещения с интеркалированными алюмосиликатами.

В некоторых случаях, например, при наполнении расплава сополимера этилена и винилацетата, процессы интеркалирования и расслоения проходят без предварительного придания органофильности алюмосиликату (в расплав сополимера органический катион вводится одновременно с наполнителем) [132].

Композиции с интеркалированными органическими катионами слоистыми силикатами (наполнителями) получают их совмещением с мономерами, смесями олигомеров и эластомеров (термореактивными связующими, резиновыми смесями), с растворами и расплавами полимеров:

1. При введении наполнителя в расплав мономера (ϵ -капролактама, бутадиен, акрилонитрил), его молекулы диффундируют в межслойное пространство, расширяя его. После полимеризации мономеров на месте (*in situ*) образуется нанокомпозит расслоенной структуры с расстоянием между пластинами алюмосиликата более 30 нм. Взаимодействие между полимерной матрицей и пластинками алюмосиликата возрастает, если адсорбированный на их поверхности органический катион инициирует процесс полимеризации или сополимеризуется с ним. Например, при использовании алюмосиликатов, интеркалированных аминокислотой, ее карбоксильные группы образуют ионно-координационные связи с поверхностью нанопластин, а аминогруппы инициируют полимеризацию ϵ -капролактама, обеспечивая химическое взаимодействие полиамида с наполнителем [133, 134].

После введения алюмосиликата в жидкие мономеры (стирол, стирол+акрилонитрил и др.) нанокомпозит получают, проведя эмульсионную полимеризацию *in situ* [138].

2. При использовании растворной технологии после набухания органофильных алюмосиликатов в полярных растворителях их вводят в раствор полимера (полиамида, ПЭВП), а после интеркалирования его молекул в межслоевое пространство растворитель удаляют [135].

При наполнении эпоксидных связующих органофильными алюмосиликатными наночастицами суспензию алюмосиликата в ацетоне смешивают с эпоксидным связующим, выдерживают смесь для набухания (частичного расслоения, в результате интеркаляции в межслойное пространство компонентов связующего) и проводят отверждение композиции [136].

При наполнении полиимидов ПИ и полиамидимидов ПАИ (термопластичных и растворимых типов) органофильный алюмосиликат диспергируют в м-крезоле при 100 °С, смешивают суспензию с растворами имидообразующих мономеров и после их полимеризации до ПИ или ПАИ при нагреве до 270 °С получают нанокомпозит [137].

Из водных дисперсий эластомеров (латексов НК, СКН) с интеркалированными алюмосиликатами после сушки и вулканизации получают эластичные пленки и покрытия [138].

3. Для совмещения органофильных слоистых алюмосиликатов с расплавами полимеров (основной способ получения нанокомпозитов) используют оборудование, традиционное при переработке термопластичных полимерных материалов (смесители, вальцы, генераторы ультразвука, экструдеры).

Диспергирование слоистых силикатов до нанометровых размеров проходит главным образом за счет физико-химических, а не механических сил, которые усиливают этот эффект, но не являются его причиной.

Процесс расслоения слоистых силикатов, возможность проникновения полимерных макромолекул в межслоевое пространство и их удержание в нем определяется термодинамическими (энтропийными, характеризующими подвижность компонентов, находящихся между слоями, уменьшающимися при увеличении подвижности, и энтальпийными, характеризующими взаимодействие между ними) факторами. Удержание макромолекул в межслоевом пространстве связано с понижением энтропии. Для снижения энтальпии взаимодействия полимера с поверхностью силиката необходимо расширение внутренних галерей слоистого силиката, оптимальное содержание макромолекул в межслоевом пространстве, что имеет место, когда взаимодействие полимер–алюмосиликат энергетически выгоднее взаимодействия органический катион–алюмосиликат [129].

Только для полярных полимеров (полиамиды, полиимиды и др.) избыток энтальпии достаточен для формирования расслоенной диспергированной структуры нанокомпозита. Переход от интеркаляции к полному диспергированию (расслоению, эксфолизации) определяется параметрами взаимодействия χ (при $\chi < 0$ внедрение макромолекул приводит к склеиванию слоев силиката, при $\chi > 0$ макромолекулы раздвигают слои). Так, при содержании всего 0,8 % масс. полярных групп в привитом полиэтилене (обработка малеиновым ангидридом) проходит полное расслоение силиката до наночастиц. При получении нанокомпозитов поликарбонаты, ПЭ, ПП модифицируют привитыми сополимерами, блок-сополимерами, фторосодержащими ПАВ.

Для улучшения расслоения и диспергирования наноглин в расплавах полимеров в композиции вводят блок-сополимеры. Наиболее эффективны углеводородные блок-сополимеры

с аминными, ангидридными, эпоксидными функциональными группами (модификаторы компании *Dyneon*). Они способствуют эффективному расслаиванию наноглин при экструдировании расплавов и при содержании 1 %масс. повышают E^+ композиции с полипропиленом на 40–50% по сравнению с использованием 5 %масс. сополимера малеиновой кислоты и этилена.

Расслоение алюмосиликатов проходит в результате диффузии макромолекул в межслоевое пространство, их интеркаляции с последующим расслоением слоистых алюмосиликатов (эксфолиации) под действием гидродинамических сил, возникающих при смешении их с расплавами полимеров в смесителях различных типов, в основном экструдерах. Степень расслоения зависит как от способа предварительной обработки слоистого алюмосиликата (природы функциональных групп на поверхности, определяющих когезионные взаимодействия, концентрации органического катиона и его типа, использованного для придания органофильности), так и вязкости расплава матричного полимера, температуры смешения, скорости и усилия сдвига, продолжительности процесса смешивания.

Степень расслоения слоистых силикатов до наночастиц с учетом термодинамических факторов (энтропия, энтальпия, параметр взаимодействия) на практике определяется сдвиговыми усилиями, возникающими при смешении компонентов в экструдруемых расплавах, молекулярной массой полимера. Увеличение механической энергии при смешении способствует диспергированию (расслоению) интеркалированных силикатов до наночастиц. Увеличение молекулярной массы полимера, используемого для получения нанокомпозита, снижает скорость проникновения макромолекул в межслоевое пространство (скорость интеркалирования), но возрастание сдвиговых напряжений, необходимых при получении композиций на основе полимеров с высокой вязкостью расплава, обеспечивает более полное расслоение стопок слоистых силикатов на наночастицы, их диспергирование и равномерное распределение в объеме матричного полимера.

Введением интеркалированных, подготовленных к расслоению до наноразмерных частиц, алюмосиликатов получают термопластичные нанокомпозиты на основе полистиролов, ПЭТФ, алифатических полиамидов.

При определенной продолжительности процесса смешения оптимальное расслоение и диспергирование нанопластинок расслоенного алюмосиликата в расплавах термопластов (например ПА-6) достигается при использовании двухшнековых экструдеров с противовращением без стыковых блоков [140].

В зависимости от уровня сдвиговых напряжений и интенсивности диффузионных процессов диспергирование в наполненных полимерных композициях интеркалированных органофильных слоистых алюмосиликатов (рис. 5.2) в расплавах полимеров проходит через стадии образования хаотически распределяемых в полимерной фазе стопок частично расслоенных силикатных слоев (тактоидов, рис. 5.2, 1), агломератов со сдвинутыми структурами (тактоидов малых размеров, рис. 5.2, 2), полностью расслоенных (эксфолизованных) за счет деформации сдвига и диффузии нанопластинок, распределенных в полимерном связующем (рис. 5.2, 3).

В зависимости от степени расслоения алюмосиликата образуются:

- 1) нанокомпозиты с включениями. Частично расслоенные тактоиды совмещаются, смешиваются с расплавами термопластичных полимеров, с мономерами с последующей их полимеризацией (технология *in situ*) или с термореактивными связующими;

2) расслоенные нанокompозиты с полностью расслоенными частицами, наноразмерными наполнителями;

3) микрокомпозиты со свойствами, обычными для наполненных дисперсными микроразмерными порошками полимерных материалов [141, 142].

Слоистые силикаты после исследований, направленных на нахождение условий, обеспечивающих их расслоение до наноразмерных тактоидов и пластин, заняли ведущие позиции в качестве наполнителей полимерных нанокompозиционных материалов. Типы полимеров, используемых в качестве связующих (матриц) нанокompозитов, включают термопласты (ПС, ПММА, ПЭ, ПП, ПК, полиимиды), реактопласты (эпоксидные, полиуретановые), эластомеры (часто в виде латексов на стадии совмещения с силикатными наночастицами).

Полимерные композиты, наполненные силикатными нанопластинами, имеют при степени наполнения до 10 %об. (обычно 2–5 %об.), благодаря проявлению квантовых эффектов, высокой величины и активности поверхности наночастиц высокие упругопрочностные свойства, деформационную тепло-, термостойкость, низкие усадки, низкое водопоглощение и газопроницаемость (высокие барьерные свойства, нанопластины создают извилистые пути диффузии), высокую огнестойкость (образование на начальных стадиях горения карбонизованных науглероженных структур, продуктов взаимодействия углерода с силикатами с низкой тепло- и температуропроводностью, экранирующих диффузию кислорода; возможность резкого снижения концентрации традиционных антипиренов).

Пластины монтмориллонита толщиной 1 нм прозрачны, что используется для получения упаковочных пленок с высокими барьерными свойствами.

Свойства нанокompозитов определяются как их составом, так и условиями получения. Средняя плотность наночастиц в 1 мкм² нанокompозита на основе ПА-6 высокой, средней и низкой молекулярной массы (степень наполнения 3 %масс.) составляет соответственно 240, 210 и 90 со средней длиной пластинок 77, 82, 122 нм.

При содержании 1 %масс. наносиликата в полиамидоимиде слои толщиной 1–3 нм в тактоидах раздвинуты на 28 нм, при 1,5 %масс. — присутствуют крупные малорасслоенные тактоиды, при 3 %масс. — силикат присутствует в виде микрофазы [143].

Расплавы композиций с наносиликатами, имеющими высокую поверхностную энергию, имеют высокую вязкость, для снижения которой повышают температуру при их переработке, что может привести к деструкции матричного полимера. Так, при температуре 230 °С из-за деструкции полипропилена резко увеличивается объемный показатель текучести расплава (*MVR*, *Melt Volume Rate*) наполненной композиции (*MVR* при 230 °С 12–16 см³/10 мин).

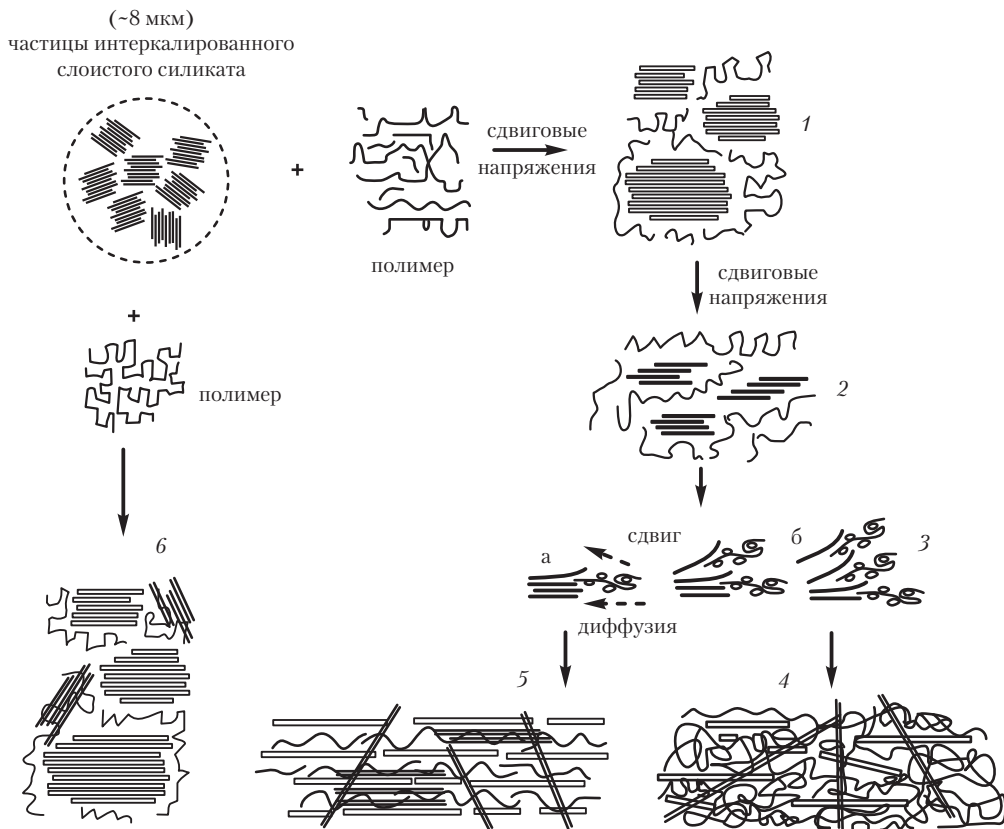


Рис. 5.2. Стадии диспергирования интеркалированных органическими катионами органотфильных слоистых силикатов в расплавах наполненных ими полимеров при экструдировании (1 – тактоиды, стопки с частично расслоенными слоями; 2 – тактоиды малых размеров; 3 – полностью расслоенные до нанопластин через переход от плоских структур «а» к наклонным «б» тактоиды) и типы получаемых дисперснонаполненных композиций: расслоенные наноккомпозиты (4), наноккомпозиты с включениями (5), микрокомпозиты (6)

Для термостабилизации композиций используют нетрадиционные для ненаполненных полипропиленов фосфитные и лактосодержащие термостабилизаторы, а специальные (типа *Ciba I6X NC 66*), снижающие активность поверхности наносиликата и связывающие амины, образующиеся из аммониевых соединений, примененных для интеркаляции.

Введение 1% об. таких термостабилизаторов предотвращает термодеструкцию полипропилена с *MVR* при 230 °С, равным 12–16 см³/10мин [144].

Изготовление литьем под давлением изделий сложной конфигурации малого объема из композиций ПБТФ с 30 %об. дискретных стеклянных волокон из-за высокой вязкости расплава (5·10² Па·с при 275 °С и напряжении сдвига 10² с⁻¹, 50 Па·с при 275 °С и 10⁴ с⁻¹) сложно. Расплав такой композиции с наночастицами размером 50–300 нм (*Ultradur High Speed B4300G6*, *BASF*, Германия) имеет на 50% меньшую вязкость [155].

Упругопрочностные свойства нанокompозитов возрастают как при увеличении содержания наночастиц, так и при увеличении отношения их длины к толщине.

Модуль упругости ПА-6 с 3 %масс. монтмориллонита на 50%, поликарбоната — на 35% выше E^* микрокомпозитов, наполненных тальком, частицами коллоидной кремниевой кислоты. КЛТР полиимидного нанокompозита с 3 %об. нанопластин силиката снижается на 23%.

Слоистые силикаты существенно изменяют вязкопластические и реологические свойства наполненных ими композиций, повышают модуль динамических потерь и динамический модуль упругости. Присутствие в полимерной матрице 3–5 %об. анизотропных частиц нанометровой толщины приводит к формированию развитой межфазной фазы сетчатой скелетной структуры (перколяционного кластера), что повышает динамический модуль на 1,5–6 порядков (в зависимости от типа полимера).

Силикатные наночастицы изменяют морфологию полимерной матрицы (в термопластичных — степень кристалличности, форму кристаллов), механизмы деформации под действием нагрузок. На начальной стадии пластических деформаций в нанокompозите формируются микротрещины в матрице между стопками силикатных пластинок, которые затем выполняют роль стопперов, что повышает ударную вязкость, а высокий модуль упругости нанокompозитов определяется упругими свойствами наночастиц [145].

Введение в ПА-6 5 %об. наносиликатных частиц повышает модуль упругости, твердость, деформационную теплостойкость нанокompозита в той же степени, как и при введении 30 %об. традиционных минеральных порошков [146].

Увеличение E^* и σ^* композиции на основе натурального каучука при введении 10 %масс. органотфильного монтмориллонита равноценно введению 40 %масс. теxуглерода или SiO_2 , σ^* и $\sigma_{\text{вн}}$ резин на основе СКН и СКС при 20 %масс. органотфильного монтмориллонита возрастает в 2–5 раз.

Сплавы ПА-6 (*Domamid* 32) и 15 %масс. ПП (*Domolen* 1100L, фирма *Domo Caproleuna GmbH*), наполненные алюмосиликатом интеркалированным диоктадецилдиметиламином (*Nanofil* 848, фирма *Süd Chemic*, Германия), использованы (смешение в двухшнековом экструдере при 220–260 °C) для получения пленок с высокой водостойкостью и барьерными свойствами.

Модуль упругости E^* ПА-6, ПА-6 + 15% ПП, ПА-6 + 15% ПП + 3 %масс. *Nanofil* 848, ПА-6 + 15% ПП + 5 %масс. *Nanofil* 848 соответственно равны 3200, 2800, 4400, 4400 МПа, после выдержки при 23 °C и 95% H_2O в течение 300 ч 1500, 1900, 2200, 3000, после 4000 ч выдержки в воде 500, 600, 900, 1250 МПа.

Скорость диффузии воды (пленки толщиной 100 мкм, 23 °C, 85% H_2O) составляет соответственно 60, 25, 21, 21 г/м² в сутки; для пленок из сплава ПА-6 и 40% ПП с 3 %масс. *Nanofil* 848 — 2,5 г/м² в сутки [125].

Фирма *LG Chemical* производит композиции *Hyperior* и планирует стать лидером в производстве барьерных полимерных материалов (табл. 5.8), обеспечить ими в 2008 г. 30% мирового рынка материалов с высокими барьерными свойствами по отношению к газам, воде, растворителям, для изготовления емкостей для автомобильного топлива, контейнеров для пищевых продуктов, косметики, пестицидов [148].

Влагопроницаемость полиимида с 2 %масс. наноалюмосиликата снижается на 60% [169].

Проницаемость резин на основе этиленпропиленовых каучуков по азоту снижается на 30%. Резины на основе бутилкаучука с силикатным наноапполнителем в десятки раз дольше удерживают воздух в камерах шин и имеют повышенную износостойкость.

Для многих термопластов, кремнийорганических резин снижение степени набухания проявляется уже при 1 %об. нанонаполнителя [150].

Нанокмпозины с 2,5–5 %об. силикатных нанопластин толщиной 1–2 нм имеют высокую огнестойкость (без введения антипиренов) благодаря замедлению диффузии кислорода в зону горения, снижению теплопроводности (теплопроводность полиэтилена 930 кВт/м², с 4 %об. нанопластин — 350 кВт/м²), образованию карбонизованных многослойных структур со слоями из пластинок термоустойчивых силикатов с высокими теплоизоляционными свойствами, препятствующих массопереносу, диффузии продуктов горения. Снижается и концентрация токсичных продуктов горения и тления.

Таблица 5.8. Полимерные нанокмпозиционные материалы, наполненные органофильными алумосиликатами

Тип связующего в нанокмползите	Тип нанокмползита	Фирма-производитель	Характеристики нанокмползита	Области применения
Полиолефины (ПЭ, ПП)	<i>Hifax</i>	<i>Basell USA</i>	Повышенные модуль упругости, прочность, сопротивление царапанию	Автомобилестроение
Полиамид 6	<i>Durethan</i>	<i>Lanxess</i>	Высокие барьерные свойства	Упаковочная пленка
Полиамид 6	<i>Aegis OX, NC</i>	<i>Honeywell Polymer</i>	Высокие барьерные свойства	Емкости для жидкостей, пленки
Полиамид 6, сополимеры	<i>Imperm, Imperm 103</i>	<i>Mitsubishi Gas Chemical Co., Nanocor Inc. (США)¹</i>	Низкая проницаемость O ₂ , CO ₂ , H ₂ O	Прозрачные многослойные бутылки из ПЭТФ-нанокмползита ²
Полипропилен	<i>Forte</i>	<i>Noble Polymer</i>	Повышенные модуль упругости, теплостойкость, трещиностойкость	Автомобилестроение, приборостроение
Полиэфирные и эпоксидные связующие		<i>Polymeric Supply</i>	То же, огнестойкость	Судостроение, транспорт, строительство
Полиолефины	<i>Nanoblend</i>	<i>Poly One</i>	Высокие барьерные свойства, трещиностойкость	Упаковочные материалы
Полиамид 6 (<i>in situ</i>)		<i>Compounder Poly One</i>	Огнестойкость	
Полипропилен, полистиролы	<i>Elan XP</i>	<i>Putsch Kunststoffstoffe GmbH</i>	Сопротивляемость царапанию	Автомобилестроение
Полиамид 12	<i>Ecobesta</i>	<i>Ube</i>	Высокая прочность, теплостойкость	Автомобильные топливные системы
Полиамид 6	<i>NanoComposite Nylon 6</i>	<i>Unitika</i>	То же	Многоцелевое использование
СВМПЭ		<i>Yantai Haili In. and Commerce of China</i>	Высокая стойкость к динамическим ударным нагрузкам	Трубопроводы
ПЭ, ПП, ПА	<i>Hyperior</i>	<i>LG Chemical</i>	Низкие газо- и водопо-нищаемость	Барьерные материалы

Окончание табл. 5.8

Тип связующего в нанокompозите	Тип нанокompозита	Фирма-производитель	Характеристики нанокompозита	Области применения
ПА-6 + ПП	-	<i>Süd Chemic</i>	Высокие барьерные свойства	Пленки
Бутадиен-стирол, метил-акрилаты	<i>Nanostrength</i>	<i>Arkema</i>	Прозрачные, высокая трещиностойкость	Изделия, формуемые раздувом и вытяжкой

¹ Крупнейший в мире производитель наноглин.

² Барьерные свойства по O_2 в 4 раза, по CO_2 — в 2 раза, по H_2O — на 200% выше, чем у ПЭТФ.

Тепловыделение при горении нанокompозитов, наполненных 5 %об. наносиликата ПА-6 и полистирола, снижается на 63%. При выгорании органической фазы в полиамидных и эпоксидных нанокompозитах с 1,0–7,5 %об. органофильного силиката поверхностные слои материалов толщиной в сотни нм обогащаются неорганическими компонентами, защищая материал от контакта с пламенем.

Полипропиленовый нанокompозит (антипирен — галогеннесодержащий аммонийполифосфат, наполнитель — пластинки органофильного монтмориллонита толщиной 1,5 нм, E^+ 2300 МПа, a_k по Шарпи без надреза 26 кДж/м²) при оценке огнестойкости параметрами стандарта *UL94* относится к категории V-0 — самозатухающий, горение прекращается через 7 с [130].

5.1.2.2. Полимерные нанокompозиты с синтетическими минеральными наноразмерными наполнителями

Минеральные наночастицы различного химического строения (оксиды кремния, алюминия, цинка, титана, индия, германия, свинца, сульфат бария, гидроксид алюминия, кремниевая кислота, каолин) диаметром 3–100 нм получают флуккуляцией (осаждением) органо- и гидрозолей (золь-гель технология), пламенными, электрохимическими (карбид вольфрама) и другими способами. Например, методом селективного окисления галлий-алюминиевого расплава получена гидратированная аморфная окись алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ со структурой аэрогеля (нити диаметром 20–100 нм, удельная поверхность 2820–4320 м²/г, λ 0,02 Вт/м·К, ρ_r 4,2·10⁻¹⁰ Ом·м после термообработки при 1000 °С, ГНЦ РФ-ФЭИ, г. Обнинск).

Неограниченные запасы кремнийсодержащих горных пород, достижения в области коллоидной химии кремнезема стимулировали развитие золь-гельной технологии получения нанодispersных материалов, изучение коллоидно-химических закономерностей синтеза золь-гель кремнезема химическими конденсационными методами и природы агрегативной устойчивости золь-гелевых гетерогенных дисперсных систем [152].

Золь-гель технология используется как для синтеза минеральных частиц, так и получения нанокompозитов [124, 153, 154].

Минеральные металлоксидные наночастицы, пластинки, волокна золь-гелевой технологией формируются из органоалкоксисиланов в виде кластеров с функциональными группами [153].

Золь-гель технологией получают нанокompозиты с полимерной и керамической фазами, в которых компонентами, образующими керамическую фазу, служат алкоколяты кремния,

алюминия, титана, циркония, бора $M(OR)_n$, а компонентами, образующими полимерную фазу, — полимеры, получаемые полимеризацией мономеров и олигомеров, и термопластичных полимеров (полиамиды, полиимиды, полистиролы и др.).

Золь-гель реакции в спиртовых растворах мономеров и смесей олигомеров (смолах, связующих), в набухших полимерах проходят при гидролизе алкоксисоединений до алкоколятов с последующей их поликонденсацией, не требуют высоких температур и приводят к образованию молекулярных наноразмерных структур со взаимопроникающими неорганическими, например, $\equiv Si-O-Si \equiv$ и полимерными (в случае многофункциональных мономеров и олигомеров) сетками, других надмолекулярных организаций.

Полимер-керамические нано(молекулярные)композиты, сочетающие упругопрочностные свойства и перерабатываемость полимеров и твердость, износостойкость, оптические свойства керамик, перспективны в качестве конструкционных материалов, адгезивов, адсорбентов, материалов для оптических волокон [154].

Наногибридные материалы (нанокомпомеры) получают осаждением наночастиц $Al(OH)_3$, ZnO , $Mg(OH)_2$, SiO_2 на поверхность частиц полимерных латексов с образованием оболочек неорганического состава. При переработке оболочки разрушаются, наночастицы распределяются в расплаве полимера и фиксируются в его объеме при охлаждении (центр исследования материалов г. Фрайбурга, Германия). В нанокомпомерах обеспечивается эффективное адгезионное взаимодействие полимерных матриц с минеральными наночастицами за счет ионных связей (нанокомпомер — производное от слов нано, композит, иономер), высокая прочность, трещиностойкость (a_k наноэластотермопласта *Kraton G-1652* по Изоду 9 кДж/м²), низкие коэффициенты диффузии и проницаемости жидких и газовых сред [130].

Наночастицы кремниевого золя *Levasil* размером 5–100 нм (*Levasil 50 CK* — 1,27 нм) аморфного оксида кремния с группами OH на поверхности получают ионным обменом, используя коллоидные растворы (золи) мономерных и полимерных кремниевых кислот.

При наполнении поликарбоната, ударопрочных полистиролов, сополимеров стирола и акрилонитрила (САН) с органофосфатными антипиренами наночастицами *Bayblend FR* (фирма *Bayer Materials Science*) повышение огнестойкости связано с ускорением образования карбонизованных структур.

Наночастицы *Levasil* позволяют получать покрытия с шероховатостью поверхности менее 1 нм, что используется при наноминиатюризации литографических структур в нанoeлектронике (технология *CMP* — химико-механическая планаризация на атомном уровне положек, например, ячеек запоминающих устройств). Наноструктурирование поверхностей мощных танталовых конденсаторов повышает их удельную электрическую емкость.

Наночастицы *ZnO Dispercoll S 5005*, 4510, 4020, 3030 с удельной поверхностью 50, 100, 200, 300 м²/г, с размером частиц соответственно 35, 30, 15, 9 нм фирма *Bayer* использует в качестве наполнителя латексных дисперсий и тиксотропных водостойких клеев. Материалы *Levasil*, *Dispercoll* разработаны фирмой *Bayer Materials Science* (Германия) [156].

Введение в полипропилен 5 %об. сферических частиц *Sidistar* (диаметр до 150 нм, удельная поверхность 20 м²/г, компания *Elkem*, Нидерланды) повышает a_k на 30% [157]. Наполнение полипропилена наночастицами безгаллоидного антипирена $Al(OH)_3$ повышает огнестойкость и E^+ до 2200 МПа [130]. Огнестойкие композиции *Nanofil* фирмы *Süd Chemie AG* с наночастицами $Al(OH)_3$ с высокими механическими и барьерными свойствами используют в производстве электрических кабелей. Наночастицы Al_2O_3 , SiO_2 (20 нм), сульфата бария

присутствуют в полиакрилатных (*Nanocryl*) и эпоксидных (*Nanopox*) лаках и эмалях фирмы *Hanse Chemic* [130]. Прозрачные полиэфиракрилатные лаковые покрытия с 0,25 %об. 20 нм — наночастицами Al_2O_3 устойчивы к воздействию жесткого УФ-излучения [159].

10 %об. частиц β -сиалона (твердый раствор Al_2O_3 и AlN в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) размером 80 нм, 60 м²/г и оксинитрида кремний-иттрия (64 нм, 43 м²/г) снижают объемный КТР ароматического полиамида фенилон С-2 на 25% [158].

Полиэфирсульфон с 4 %об. частиц нанокaoлина горит без выделения токсичных продуктов. Тепловыделение после 2 мин горения (критерий *FAR 25* для авиационных материалов, норма ≤ 600 кВт/м²) полиэтилена с 4 %об. наночастиц каолина — 350 кВт/м², без наночастиц 950 кВт/м².

Пленки из поли-*n*-ксилилена с наночастицами PbO проявляют высокую чувствительность к аммиаку (сенсорный эффект). В присутствии NH_3 электрическая проводимость пленки изменяется на несколько порядков при концентрации NH_3 , измеряемой миллионными долями 2–8 ppm (изменения обратимы, без NH_3 проводимость пленки возвращается к исходному значению).

Слои из наночастиц SiO_2 в полиэтиленгликоле, полиизоцианате (структура аэрогеля) задерживают пенетрацию пуль, летящих со скоростью до 600 м/с («жидкая» броня).

Серия наноматериалов (*Advanced Nanomaterials*, *AdNano*) разработана фирмой *Degussa* с использованием наночастиц оксида цинка (*AdNano Zinkoxid*, экранируют УФ), оксида индия (*AdNano ITO*, для прозрачных покрытий с антистатическими свойствами), оксида германия (*Ad Nano Ceria*, для диэлектрических слоев микрочипов). Наночастицы, полученные пламенным способом (фирма *Sasol*), наночастицы кремниевой кислоты (фирма *Degussa*), TiO_2 (фирма *Sachtleben*) вводят в полимеры диспергированием с использованием технологий, обеспечивающих равномерное их распределение в объеме нанокомпозита [130].

Наряду со сферическими наночастицами в производстве нанокомпозитов используют нанопластинки мусковита (*K*-слюда), флогопита (*Mg*-слюда), *Fe*-слюда (типа *Miox* фирмы *KMI*, Австрия), стеклянные наночешуйки толщиной 100 нм (компания *Glassflakes Ltd.*, Великобритания).

Для использования в электронике и материаловедении перспективны неорганические нанотрубки (более 50 типов, компания *Nano Materials*, Израиль), которые синтезируют из оксидов и галогенидов переходных металлов, кремний- и борсодержащих веществ.

Нанотрубки из кремния получают, используя коллоидную суспензию наночастиц кремния в спирте. При воздействии электрического поля наночастицы размером 1 нм осаждаются на положительно заряженной поверхности подложки. Нанопленки кремния после испарения спирта сворачиваются, образуя нанотрубки диаметром 2–5 нм, длиной до 100 мкм. Нанотрубки кремния могут служить нанодиодами и твердотельными нанолазерами, управляемыми с помощью электрического поля. Минерал галлуазит имеет трубчатую структуру. Галлуазитные нанотрубки (фирма *Natural Nano*, США, 40 долл. США за кг), интеркалированные медью, перспективны для использования в качестве нанонаполнителей токопроводящих полимерных материалов, вместо углеродных нанотрубок (250 долл. за г).

5.1.2.3. Полимерные нанокompозиты с металлическими наноразмерными фазами

Наноразмерные частицы металлов получают испарением или распылением металлов, восстановлением солей, ионным обменом, электрическим взрывом в аргоне (нанопорошки вольфрама, частицы размером до 0,1 мкм, молибдена — до 0,15 мкм; алюминия — до 0,2 мкм [161]), используя коллоидные системы.

При введении солей в органозоли (коллоидные растворы в органических жидкостях) или гидрозоли (коллоидные водные системы) ослабляются стабилизирующие золи электростатические силы. В результате флокуляции из зольей осаждаются частицы металлов и полупроводников размеров от 1 до 1000 нм.

Металлические и полупроводниковые частицы образуют кластерные агрегаты с размерами 1–10 нм (содержат от 10 до нескольких тысяч атомов) и огромной удельной поверхностью.

Нелинейные оптические свойства полупроводящих нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в нанoeлектронике и телекоммуникации.

Порошки с наноразмерными частицами железа сферической формы используют в качестве присадок моторных масел двигателей внутреннего сгорания, устраняющих микродефекты и восстанавливающих детали шатунно-поршневой группы, повышающих компрессию в двигателе в 1,1–1,3 раза, снижающих токсичность и дымность выхлопных газов, благодаря образованию на поверхностях тонких (менее 1 мкм) слоев нанопористого катализатора (ОНИЛ-724, Москва).

Наноразмерные (2–17 нм, удельная поверхность 40–100 м²/г) частицы металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru) — высокоэффективные многокомпонентные катализаторы в электрохимических системах с твердым полимерным электролитом, обеспечивающие в топливных элементах рабочие плотности тока не менее 1 А/см² при напряжении 0,7 В (РНИЦ «Курчатовский институт»).

Полимерные нанокompозиты с металлическими и полупроводящими наноразмерными фазами получают как достаточно традиционными способами наполнения полимеров, так и специфическими методами синтеза элементосодержащих полимеров, важнейшими из которых являются:

1. Совместное осаждение паров металла или полупроводника и мономера с последующей его полимеризацией.
2. Введение в набухший полимер солей металлов с последующим их восстановлением.
3. Введение в раствор блок-сополимера (например, из стирола и 2-винилпиридина) солей металлов (серебра, меди, кобальта, кадмия) с последующим их восстановлением (образуются ламеллярные, колончатые, сферические фазы с неорганическими, металлическими, полупроводниковыми нанокластерами).
4. Каталитическая полимеризация норборненовых металлсодержащих (Ag, Cd, Zn) мономеров с образованием наноразмерных доменов металлов или полупроводников [162–166].
5. Синтез металлокомплексных фенолоальдегидных полимеров.

Комплексы щелочных, редкоземельных, переходных элементов ферромагнитной группы (Ba, Pb, Ni, Fe, Zr, Ti, Al, W, Mo, Sm, Er) с олигометилефенолятами по-

сле отверждения образуют ионно-кластерные (плоские циклы до 1 нм) и ионно-доменные (ионные домены размером до 1 мкм) структуры. Связующие на основе элементосодержащих олигометилфенолятов использованы для получения стекло-, базальто-, углепластиков многофункционального назначения (экранирующих от волновых и корпускулярных компонентов ионизирующих излучений; радиопоглощающих и радиоэкранирующих, теплозащитных абляционных, углерод-углеродных и углеродкерамических композиционных материалов) [167].

5.1.3. Минеральные волокна и ПКМ на их основе

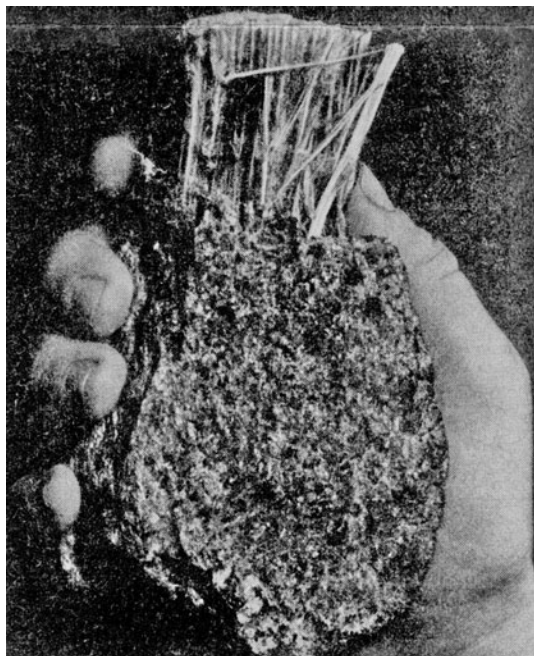
Существенное повышение конструкционных свойств достигается при использовании в качестве наполнителей термо- и реактопластов непрерывных волокон и текстильных форм (нити, жгуты, ленты, ткани) из них. В производстве ПКМ (ВПКМ) используются стеклянные кварцевые, базальтовые, борные, SiC-волокна.

Асбест — редкий случай минерала, образующего трубчатые кристаллы. Наибольший интерес представляет хризотил-асбест, водный силикат магния $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$ в виде пучков волокон длиной 9–50 мм (до 150 мм при длине более 8 мм — текстильный асбест). Пучки волокон диаметром 38 мкм можно расщепить на 1,9 млн филаментов с внешним диаметром 26 нм, внутренним — 13 нм. Многослойные (10–15 слоев) цилиндрические стенки капиллярных филаментов (трубок) имеют сложную структуру (рис. 5.3). В структуре хризотиласбеста слой SiO_2 чередуется со слоями MgO , которые закручены в цилиндры с группами OH на поверхности (13–14,5% воды).

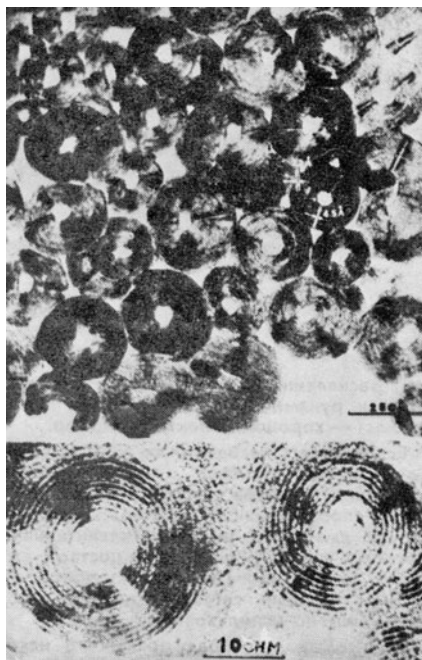
Свойства хризотил-асбеста: ρ 2,4–2,6 г/см³, $T_{пл}$ 155 °С, C_p 0,266 кДж/кг·°С, $\lambda_{130^\circ C}$ 0,62, $\lambda_{260^\circ C}$ 0,86 Вт/м·К, ρ_o 10^{10} – 10^{12} Ом·см, 3,3–4,2 ГПа (до переработки в текстильную нить), 0,6–0,8 ГПа (после переработки), ϵ^+ 1–2%, E^+ 158–210 ГПа [1, 7–10].

Благодаря специфическому составу и строению волокон хризотил-асбест и полимерные материалы, использующие его в качестве наполнителя, имеют уникальный комплекс эксплуатационных свойств — теплоизоляционных (использование в качестве высокотемпературной теплоизоляции и высокотемпературных абляционных ТЗМ), диэлектрических (высокая дугоустойчивость), химических (устойчив к щелочам), триботехнических (использование в тормозных устройствах транспортных средств).

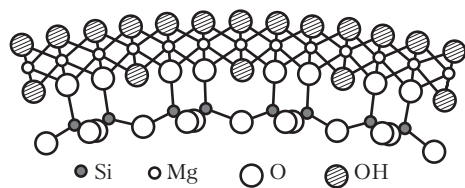
На основе волокон хризотил-асбеста производят ограниченный ассортимент текстильных форм и асбопластиков (с тканью — АТ-1, с лентами — АТ-Л, с нитями АТ-Н, со шнурами АТ-Ш, с асбестовым войлоком), которые хотя не отличаются высокими упругопрочностными свойствами, эффективны в качестве теплоизоляционных, теплозащитных, диэлектрических, фрикционных материалов (табл. 5.9), хотя использование технологии изготовления асбестовых лент из водных дисперсий супертонких филаментов с последующей их ориентацией в нитях (волокна *Fortex* в лентах ТВА) позволяет получать асбоволокниты с σ^+ до 0,5 ГПа (табл. 5.10).



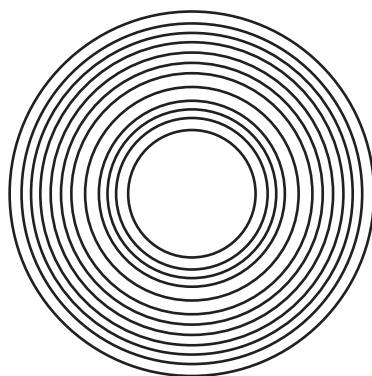
1



2



3



4

Рис. 5.3. Внешний вид (1) волокнистой структуры хризолит-асбеста (2), химический состав слоев (3) в многослойных стенках (10–15 слоев, 4) филаментов [7]

Таблица 5.9. Свойства асботекстолитов (60 %об. асботкани Т-1) [9]

Свойства	Тип связующего		
	Фенолоальдегидные	Меламиноальдегидные	Кремнийорганическое
ρ , г/см ³	1,4–1,8	1,75–1,85	1,7–1,8
σ^+ , МПа:			
вдоль основы	40–150	45,5–84	40–80
поперек основы	40–85	–	–
σ^- , МПа:			
вдоль основы	140–150	189–350	230
поперек основы	126–315	–	–
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа:			
вдоль основы	70–245	115–168	84
поперек основы	70–100	–	–

Таблица 5.10. Сравнительные свойства однонаправленных асбо- и углеволоконитов и металлов [10]

Свойства	Фенольный асбоволокнит (60 %об. асбестовая лента ТВА из ориентированных волокон Fortex)	Эпоксидный углеволокнит (60% об. высокопрочных УВ)	Сталь	Алюминиевый сплав
E^+ , ГПа	70	130	210	72
E^+/ρ , км	2560	8350	2800	2800
σ^+ , ГПа	0,46	1,35	2,5	1,4
σ^+/ρ , км	228	834	712	190

При использовании асбестовых волокон имеются ряд ограничений экологического характера. Пыль асбеста провоцирует три вида заболеваний: злокачественную мезотелиому, рак легких и асбестоз. По данным агентства по охране окружающей среды в США от раковых заболеваний, причиной которых являются асбестосодержащие изделия, ежегодно умирает от 3 до 12 тыс. человек. Создание безасбестовых технических и строительных изделий, которые по свойствам не уступали бы асбестовым, является актуальной проблемой, прежде всего экологической. За рубежом приняты различные виды запрета на использование асбеста. В США практически полностью запрещены любые изделия, содержащие асбест (от теплоизоляции трубопроводов до тормозных систем). Асбест запрещено применять и в России (постановление № 83/478 от 19.09.1983 г), но использование асбеста, несмотря на его канцерогенность, продолжается в строительстве, в транспортных триботехнических изделиях, в теплозащите. Стекланные, минеральные и керамические волокна в узлах трения также генерируют частицы диаметром менее 3 мкм и потенциально опасны. Пока еще не найден эффективный заменитель асбеста для фрикционных изделий. Особенно большие трудности возникают при подборе заменителей для тормозных накладок грузовых автомобилей.

Борные волокна получают (рис. 5.4) пиролитическим восстановлением BCl_3 с осаждением бора на волокнистые подложки из вольфрама или на поверхность высокомодульных углеродных волокон.

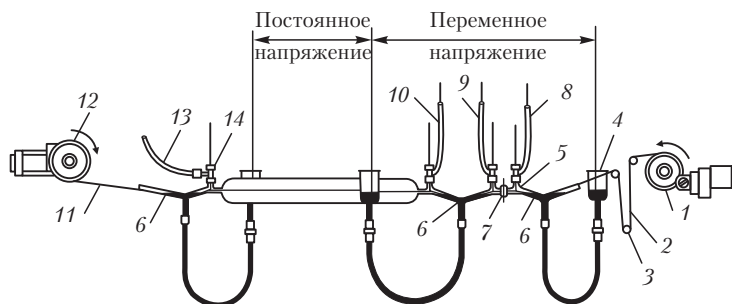


Рис. 5.4. Схема установки для непрерывного производства борного волокна [1, 13, 14]:

1 — подающая бобина; 2 — подложка; 3 — натяжное устройство; 4 — сосуд с ртутью; 5 — направляющее приспособление; 6 — ртутные затворы; 7 — дегазационная камера; 8 — выпуск водорода; 9 — выход водорода; 10 — отходящие газы; 11 — борное волокно; 12 — приемная бобина; 13 — выпуск водорода и треххлористого бора; 14 — трехходовой кран

Поверхность борных волокон состоит из зерен с явно выраженными границами, а сами волокна являются многослойными (сердцевина, керн — вольфрам или углерод, слои переменного состава W_xB_y , слой аморфного бора, на поверхности — оксид бора (рис. 5.5).

На основе борных моноволокон (филаментов Б-1) разработаны вторичные структуры, в которых борные филаменты минимально искривлены (ВИАМ, Россия):

1. Комплексные боростеклянные нити КБСН-7/4 (7 борных филаментов переплетены 4-мя стеклянными) и жгуты КБСЖ-49/4 (из 7 нитей КБСН-7/4).
2. Ленты КБСЛ из филаментов Б-1, связанных капроновыми и лавсановыми нитями.
3. Борополимерные ровинги КБПР.
4. Боростеклянные ровинги КБСР.
5. Комбинированные бороуглестеклонити из КБСН-7/4 и ВМН-4 в 8 и 12 сложений из 6-ти или 4-х борных филаментов Б-1 или 3-х нитей ВМН-4.
6. Ленты из КБСН-7/4, связанных капроновыми нитями (ширина 6–8 мм, толщина 0,38–0,46 мм, 19 нитей в ленте).
7. Однонаправленный уточный рукавной трикотаж УТО-Б49 (диаметр рукава 45 ± 5 мм, 610 ± 50 г/м², уток — КБСЖ-49/4, грунт — ВМ-1).
8. Комбинированные боростеклоткани УБСТ-49 (уток КБСЖ-49), УБСТ-7 (уток КБСЖ-7/4), УБСТ-3 (уток КБСЖ-3/4), основа — стеклонити ВМП.

Поверхностная энергия борных волокон 22–30 эрг/см². После активации поверхности обработкой азотной кислотой, термохимической обработкой (травление, термообработка в аргоне при 500–1000 °С), электрополированием γ_F достигает 54–56 эрг/см², что позволяет получать эпоксидные бороволокниты с $\tau_{сд}$ 100–110 МПа ($\tau_{сд}$, МКМ В/А1, волокна БН диаметра 95 мкм — менее 110 МПа, $\tau_{сд}$ алюминиевых сплавов 150–250 МПа) [15, 16]. Борные волокна в зависимости от вида подложки (керн) и диаметра (повышение диаметра до 200 мкм снижает плотность и повышает удельные характеристики на 10–15%) имеют одновременно высокие значения прочности и модуля упругости (табл. 5.11). Низкие деформации волокон, чувствительность к разрушению ограничивают возможности изготовления из борных филаментов вторичных структур (нити, ленты), тонкостен-

ных изделий сложных форм (минимальный радиус изгиба при диаметре волокна 100 мкм не более 15 мм).

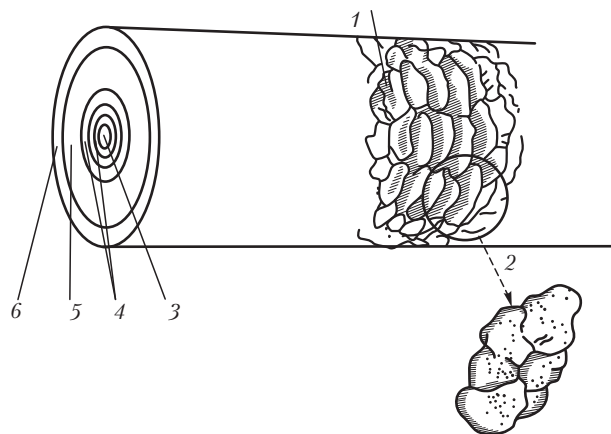


Рис. 5.5. Схематическое строение борного волокна [13, 14]:

1 — внешний вид текстурированной поверхности; 2 — увеличенное изображение отдельного зерна с субструктурой, зависящей от диаметра волокна; 3 — вольфрам (исходный диаметр 12,7 мкм); 4 — кристаллические зоны (с внешним диаметром 18 мкм) состава W_2B_3 и WB_4 ; 5 — слой аморфного бора из частиц размером 2–0,3 нм с плотностью 2,35 г/см³, дающий дифракционную картину, типичную для межплоскостных промежутков 0,42, 0,25, 0,17, 0,14 нм; 6 — поверхность волокна состава B_xO_y

Таблица 5.11. Упругопрочностные свойства борных волокон [13–22]

Страна, фирма	Плотность, г/см ³	Диаметр волокна, мкм	E^+ , ГПа	σ^+ , ГПа	ϵ^+ , %
США, <i>Avco</i> , B/W ¹	2,58	100	400	2,52	0,6
	2,50	143	390–400	3,47	0,9
	2,50	98	390–400	3,39–3,66	0,85
<i>United Aircraft Corp.</i> , B/W	2,50	203	390–400	2,90	0,74
	—	144	—	3,06	—
<i>Hamilton Ltd. Division</i> , B/W+SiC, <i>Borsic</i>	2,76	107	394–403	3,80	0,95
	2,76	147	400	2,53–3,30	0,80
Япония, <i>Toshiba</i> , B/W	2,5	97,4	363–368	3,74	1,0
	2,5	96,7	378–388	3,58	0,93
	2,5	99	374–393	3,23	0,84
Франция, <i>SNPE</i> , B/W ²	2,5	100±5	408	3,57	0,88
Германия, <i>WackerChemie</i> , B/W	2,5	100±5	420	3,10	0,76
Россия, Б-1, B/W	2,5	95±5	390–400	2,95–3,5	0,75–0,9

¹ Борные волокна фирмы *Avco* (кern — высокомодульные углеродные волокна), диаметр 110 и 140 мкм с E^+ 366–380 ГПа, σ^+ 3,3 ГПа; процесс получения быстрее на 40% по сравнению с процессом осаждения бора на вольфрамовые керны [20].

² Борные волокна диаметра 130 мкм фирмы *SNPE* с покрытием B_4C имеют ρ 2,2 г/см³, σ^+ 4,2 ГПа, E^+ до 440 ГПа [19].

В производстве ВПКМ и МКМ использовались также борные волокна с поверхностью, модифицированной покрытиями SiC (*Borsic*) и B₄C (табл. 5.11).

Бороволокниты (табл. 5.12) эффективны в конструкциях, работающих на сжатие, в которых более эффективны, чем угле- и органопластики, и в формоустойчивых конструкциях на основе материалов с высоким модулем упругости (использование КМБ вместо Al, МКМ В/Al – вместо титана). Борные волокна, особенно с SiC-, B₄C-, BN-покрытиями использованы при разра- ботке металлических композиционных материалов (МКМ В/Al и другие, табл. 5.13).

Таблица 5.12. Свойства однонаправленных прессованных бороволокнитов КМБ (55 %об. БН-1) [15, 16]

Тип КМБ ³	Свойства КМБ ^{1,2}						
	ρ, г/см ³	σ ⁺ , ГПа	σ ⁻ , ГПа	σ _{вы} , ГПа	τ _{сд} , МПа	E ⁺ , ГПа	E _{вы} , ГПа
КМБ-1м, 20 °С	2,1	1,3	1,16	1,75	60	270	250
200 °С	—	0,98	1,02	1,73	45	200	220
КМБ-1 к, 20 °С	2,0	0,9	0,92	1,25	48	214	223
КМБ-2к, 20 °С	2,0	1,0	1,25	1,55	60	260	215
300 °С	—	0,63	1,0	1,10	24	160	133
КМБ-3к, 20 °С	2,0	1,3	1,5	1,45	75	260	238

¹ Показатели в направлении волокон. При использовании наполнителей типа КБСН, УБСТ упругопрочностные свойства КМБ снижаются на 10–15%.

² ε⁺ КБМ 0,45–0,55, коэффициент Пуассона 0,2.

³ Связующие в КМБ: эпоксизоциануратное ЭП (КМБ-1), полиимидамидное СП-95 (КМБ-2), эпоксифенольное УП 2130 (КМБ-3), м-моноволокно БН-1, к-КБСН 7/4.

Таблица 5.13. Свойства однонаправленных композиционных материалов, наполненных борными волокнами [14, 18, 20, 22]

Свойства	Типы матриц				
	Эпоксидная	Алюминий	Магний	Никель	Титан Ti-6Al-4V
Содержание борных волокон В/В 100 мкм, %об.	60	50	45	42	38 ¹
Плотность, г/см ³	2,0	2,65	2,2	—	3,74
σ ⁺ , МПа	1730	130/1500 ¹	1225	1310	1370–1540 ²
E ⁺ , ГПа	210	230/245 ¹	196	224	220–231 ²

¹ Использованы волокна В/В с покрытием В₄С.

² В зависимости от технологии.

Хотя бороволокниты были использованы в ряде конструкций авиаракетостроения, они не выдержали конкуренции с углепластиками. Стекланные волокна были разработаны для изготовления парашютных тканей, но из этой области применения они были вытеснены во- локнами из алифатических полиамидов (*Nylon*, капрон).

Использование волокон из минералов с различным содержанием SiO_2 (стекла, кремнезем, кварц) в качестве наполнителей полимеров (прежде всего, термореактивных фенолальдегидных, эпоксидных, на основе ненасыщенных олигоэфиров, полисилоксанов) привело к разработке первого поколения ВПКМ — стеклопластиков. При оптимальной организации взаимодействия между компонентами в стеклопластиках (аппретирование) при использовании высокопрочных ($\sigma_{\text{теор}}^+$ стеклянных волокон 10–14 ГПа, кварцевых волокон — 25 ГПа), волокон типа ВМ-1, 100, М-11, S-2 с $\sigma_{\text{практ}}^+$ 3,8–4,5 ГПа, $E^+_{\text{практ}}$ 93–120 ГПа разработаны однонаправленные прессованные эпоксидные стекловолокниты (60–65 %об. волокон) с $\sigma_{\text{практ}}^+$ 1,85–2,22 ГПа, $E^+_{\text{практ}}$ 74–82 ГПа. Модуль упругости даже однонаправленных эпоксидных стекловолокнитов с волокнами типа ВМ-1, ВМ-100, S-2 [11, 12] ниже модуля упругости большинства конструкционных алюминиевых сплавов.

Прочность и модуль упругости стеклянных и кварцевых промышленных волокнистых наполнителей, по-видимому, достигли своего предела, а ассортимент их близок к стабилизации. Прочностные и диэлектрические свойства стеклопластиков позволяют сохранять им достигнутые рубежи при использовании в конструкциях различного назначения (авиаракетостроение, строительство и др., см. раздел 5.2).

Необходимость расширения ассортимента высокомодульных ВПКМ, термоустойчивых волокон для наполнения металлических и керамических матриц стимулировала разработку технологий изготовления базальтовых, карбидкремниевых, керамических поликристаллических волокон.

Более высокие значения, по сравнению со стеклянными и кварцевыми, модуля упругости базальтовых волокон (до 160 ГПа), наряду с хорошими диэлектрическими свойствами и коррозионной стойкостью в щелочных средах и SiC-волокон (E^+ до 400 ГПа), позволили разрабатывать, наряду с высокомодульными углеволокнитами, новое поколение конструкционных ВПКМ-базальтопластиков и SiC-пластиков.

Карбидкремниевые и керамические волокна эффективны в качестве компонентов не только ВПКМ, но и керамических (ККМ) и металлических (МКМ) композиционных материалов.

5.2. Минеральные волокна на основе SiO_2 . Стеклопластики

Обширная информация о составах, способах получения, свойствах, ассортименте стеклянных, кремнеземных, кварцевых волокон, нитей, лент, тканей различной текстуры [1, с. 649–672; 13, с. 333–413; 14, с. 179–220; 23–31], о стеклопластиках [32–50] позволяет рассматривать лишь некоторые вопросы и тенденции, характеризующие данный тип наполнителей и ВПКМ.

5.2.1. Стеклянные волокна и текстильные формы из них

Составы стеклянных, кремнеземных, кварцевых волокон существенно отличны, однако материалы на их основе обычно называют стеклопластиками, стеклонаполненными композиционными материалами. Иногда композиции с кварцевыми волокнами называют кварцестекопластиками.

Упругопрочностные, диэлектрические, теплофизические, оптические свойства волокон с содержанием SiO_2 55–65 %масс. определяются как составом стекломасс, используемых для изготовления волокон (табл. 5.14–5.20), так и технологическими режимами, обеспечивающими оптимальное протекание процессов плавления и стеклования стекол с различным содержанием оксидов (рис. 5.6, 5.7). Так, высокий уровень упругопрочностных свойств магнизи-альноалюмосиликатных волокон (*S*-2, ВМ-1, ВМП, УП-67) и стекол типа М-11 определяется использованием так называемых эвтектических смесей оксидов, обеспечивающих стабильность стеклянной структуры в условиях расплавления, охлаждения, стеклования смеси оксидов. Оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, бора, свинца, бария в различной степени снижают КЛТР, оксиды кальция, магния, алюминия, цинка, бария, титана повышают химическую стойкость.

Таблица 5.14. Влияние химического состава стекла на температуру размягчения стеклянных волокон [6, 11]

Тип стекла	Температура, °C	
	размягчения при вязкости	стеклования при вязкости
	$10^{6,6}$, Па·с	10^{12} , Па·с
Кварцевое	1610	1180
Высококремнеземное типа «викор»	1500	910
Магнийалюмосиликатное:		
65 %масс. SiO_2	970	810
58 %масс. SiO_2	945	725
Бесщелочное алюмоборосиликатное типа <i>E</i>	768	630

Таблица 5.15. Влияние химического состава стекла на модуль упругости стекол и стеклянных волокон диаметром 5–7 мкм [6, 11]

Тип стекла	E^+ , ГПа		Плотность, кг/м ³		ϵ^+ , волокон, %
	стекло	волокно	стекло	волокно	
Бесщелочное алюмоборосиликатное типа <i>E</i>	86	73,5	2580	2540	3,6
Магнийалюмосиликатное типа <i>S</i>	94,5	87	2520	2490	5,0
Натрийборосиликатное	60	55	2220	2180	4,4
Натрийкальцийалюмосиликатное	76	70	2540	2490	3,5
Свинцовосиликатное	56	51	4800	4300	4,6

Таблица 5.16. Составы стекол, применяемых в производстве стекловолокон [2, 3, 6, 11, 32]

Тип стекла	Содержание оксидов, %масс.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	Другие оксиды
Алюмоборосиликатное E	54,4 (52–56)	14,4 (12–16)	17,5 (16–25)	4,5 (0–6)	8,0 (8–13)	0,5 (0–3)	0,4 (0,05–0,4)	0,3 (0–0,5)	–
Алюмоборосиликатное бесщелочное	54	14,5	16,5	4	10	He более 0,7	–	0,3	–
Высокопрочное S-994	64,32	24,8	0,01	10,27	0,01	0,27	0,21	–	–
Свинцовое L	34,0	3,0	–	–	–	0,5–3,5	–	–	PbO 59,0
Щелочное химстойкое № 7	62,5	6,0	13,5	2,5	–	10,5	1,0	1,5	ZrO ₂ 1,5 MnO 2,5
Щелочное кислотостойкое C	65,0	4,0	14,0	3,0	5,5	8	–	–	–
Натриевое щелочное A	72,0	0,6	10,0	2,5	–	14,2	–	–	SO ₃ 0,7

Таблица 5.17. Основные свойства магнийалюмосиликатных стекол, применяемых для получения высокопрочных стеклянных волокон [11, 32]

Свойства	Марка стекла			
	ВМП	S (США)	УП-68	УП-73
Стекло				
Температура размягчения (°C) при вязкости:				
10 ^{6,6} Па·с	945	970	1150	1260
10 ¹² Па·с	725	810	866	940
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц и 23 °C	5,93	5,21	5,18	4,96
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ¹⁰ Гц и температуре 23 °C	0,010	0,0068	0,008	0,007
Коэффициент теплового расширения α _{20-300 °C} ·10 ⁻⁷ , °C ⁻¹	34,9	28,8	26,3	22,4
Стекловолоконное				
Плотность, г/см ³	2,58	2,49	2,46	2,40
Показатель преломления E ⁺ , ГПа	1,5460	1,5294	1,5186	1,511
Коэффициент Пуассона	93	86,8	84,7	82,6
Химическая стойкость (потеря массы после кипячения в течение 3 ч), мг/0,5 м ²	0,267	0,260	0,247	0,235
в дистиллированной воде	11			
в 1 н. растворе HCl	153–184		Стойки	
в 2 н. растворе NaOH	1200–1400		Не стойки	

Таблица 5.18. Состав и свойства стеклянных волокон для изделий конструкционного назначения [3, 5, 6, 11, 32]

Состав и показатели свойств		Стекло С ²	Стекло Д ³	Алюмобо- росиликат- ное стекло Е (АБС) ⁴	Высокопрочные, магнезиальноалюмосиликатные ⁵					Высокомодуль- ные бериллий- титан- кальций- силикатные УМ-31А (М-11)	Для сравнения	
					S, S-2, S-994 ⁷	Т	Т-273				Кварц ⁶	Базальт, диаметр филамента 8–12 мкм
							ВМ-1	ВМП	УП-67			
Состав, % масс	SiO ₂	65	74,5	53±5	64–65	55–65	56±1	55–60	55–60	54–65	99,9	50
	Al ₂ O ₃	4	0,3	15±5	25	25	25±1	25±1	25±1	ClO ₂ 3	—	16,25
	Fe ₂ O ₃	0,2	—	≤0,4	—	—	—	—	—	0,5	—	14,55 (FeO– Fe ₂ O ₃)
	CaO	14,0	0,5	17±0,4	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	12–13	—	8,0–10,5
	MgO	3–4	—	4±0,4	10– 10,3	10– 10,3	15±0,5	15±0,5	15±0,5	9	—	4,32–5,2
	B ₂ O ₃	5,5–6,0	22	10±0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	Li ₂ O–2–3	—	2,75 (Me ₂ O)
	Na ₂ O+K ₂ O	8±0,5	1	≤0,5	0,27	0,3	≤0,5	0,5	0,5	Be ₂ O 8	—	1,7 (прочие)
	TiO ₂	—	—	≤0,08	2±0,2	2±0,2	2±0,2	2±0,5	2±0,2	8	—	2,15–3,5
	ZrO ₂	—	Li ₂ O	0,5	—	—	—	—	—	2	—	—
Свойства	ρ, г/см ³	2,49	2,16	2,54	2,49	2,49	2,58	2,56	2,47	2,7–2,89	2,21	2,75
	σ ⁺ , ГПа	2,76	2,41	3,5 (2,4–2,6) ¹⁾	4,6–4,9	4,4	4,2	4,5	5,0	3,2–3,5 4,5 (М-11)	6 (2–3) ¹⁾	2–2,8
	E ⁺ , ГПа	68,95	51,7	72–78	86–88	86	95	93–97	85–95	110–116 110 (М-11)	74	110 (до 160)
	ε, %	3,6	4,7	4,8	5,4	5,5	4,8	5,0	5,0	3,0	—	—
	T _{разм} (вязкость 10 ⁶ Па·с)	750	775	840	970	975	880	945	1150	Расстекл.	1575	—

$\alpha^{200-300^\circ\text{C}} \cdot 10^{-7}, \text{K}$	40	17	25–51	16–29	28	36	35	26	30–32	5,5	45
n	1,541	1,47	1,525–1,547	1,523–1,529	1,5–49	1,523	1,541	1,5186	1,635	1,458	—
$\sigma^+/\rho, \text{ км}$	—	—	138	185	177	—	175	200	—	—	—
ϵ при 10^6 Гц , 20°C	6,24	3,56	5,8–6,33	5,21	5,2	5,34	5,93	5,18	—	3,78	—
$\text{tg}\varphi$ при 10^6 Гц	0,0052	0,0005	0,001–0,0015	0,0068	0,026	0,020	0,010	0,008	—	0,00015	—

¹ Промышленный образец (с бобины).

² Высокая химическая стойкость.

³ Повышенная электрическая прочность.

⁴ Устойчиво в щелочах, разрушается кислотами.

⁵ Неустойчива в щелочах.

⁶ Крученые нити КС-17, 34, 68, 136; ровинги РКН 11-400, 11-680, 14-400, 17-1250; ткани ТК-3, ТС 8/3-К; дискретные волокна СКВ, СКВ-6; холсты ХКВ, непрерывные полые волокна, коэффициент капиллярности 0,3–0,35 (ОАО «НПО Стеклопластик», НПК «ТЕРМ»).

⁷ По сравнению с волокнами типа E плотность на 2% ниже, E^+ на 18%, E^+/ρ — на 20% выше; σ^+ при 650°C 1,5 ГПа.

Таблица 5.19. Свойства стеклянных волокон различного состава [2, 3, 6, 11, 32]

Свойства	<i>E</i> (алюмоборо- силикатное)	<i>S</i> -994 (магнийалюмосили- катное высокопрочное)	<i>D</i> (с низкой диэлектри- ческой проницаемостью)	<i>C</i> (щелочное кислотостойкое)	<i>L</i> (свинцовое)	Плавленный кварц
Плотность, г/см ³	2,54	2,49	2,16	2,49	4,3	2,21
$T_{\text{разм}}$ (стекла), °C	846	970	770	750	580	1670
σ^+ , ГПа	3,5	4,65–4,9	2,45	2,8	1,68	6,0
E^+ , ГПа:						
без термоуплотнения	73,5	88	52,5	70	51	73,8
термоуплотненное	86	95	—	—	—	73,8
ϵ^+ , %	4,8	5,4	4,7	—	—	—

Таблица 5.20. Сравнительные свойства волокон и исходных стекол [22]

Свойства	Тип стекла								
	алюмоборо- силикатное <i>E</i> (общего назначения и для электроизоляции)	известково- натриевое <i>A</i> (общего на- значения)	кислотостойкое щелочное		высоко- прочное магнийалю- мосиликатное <i>R</i> -994 ¹	высоко- модульное ВМ-1	<i>D</i> ^{1,3} с низкой диэлектри- ческой проницаемо- стью	<i>L</i> ^{1,2} для ра- диационной защиты свинцовое	плав- ленный кварц
			<i>C</i> ¹	7- <i>A</i>					
Плотность, г/см ³ :									
стекла	2,58	2,49	—	2,61	2,52	—	—	—	2,21
волокна	2,54	—	2,49	2,56	2,49	2,58	2,16	4,30	2,21
σ ⁺ волокна	3000	2400	2800	2000	4750	4200	2450	1680	6000
<i>E</i> ⁺ , ГПа:									
стекла	85	—	—	—	—	—	—	—	74
волокна	73	66	70	74	88	95	52	51	74
ε ⁺ волокна, %	4,8	4,0	—	3,6	5,4	4,8	4,7	—	—
Показатель преломления <i>n</i> :									
стекла	1,548	1,518	—	1,552	1,523	—	1,470	—	1,458
волокна	1,542	1,516	—	1,550	—	—	—	—	1,458
Показатель поглощения в видимой части спектра, мм ⁻¹	0,012	0,02	—	0,13	—	—	—	—	—
Удельная теплоемкость стекла, Дж/кгК	720	—	715	—	670	—	670	—	870

Коэффициент теплопроводности стекла, Вт/(м·К)	0,9	—	1,05	—	—	—	—	—	—
Термический коэффициент линейного расширения $\times 10^6$ при 293–373 К, К ⁻¹ :									
стекла	6,0	—	—	7,7	2,9	—	3,1	—	0,55
волокна	5,0	—	—	7,0	2,5	3,6	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость стекла при:									
10 ² Гц	8,43	—	6,70	—	4,57	—	3,61	—	3,78
10 ⁶ Гц	6,32	—	6,24	—	4,53	—	3,56	9,49	3,78
10 ¹⁰ Гц	6,12	—	6,60	—	6,21	—	4,0	—	3,78
Тангенс угла диэлектрических потерь стекла $\times 10^3$ при:									
10 ² Гц	4,2	—	1,5	—	3,3	—	3,0	—	—
10 ⁶ Гц	1,0–1,5	—	5,2	—	2,0	—	0,5	0,7	0,15
10 ¹⁰ Гц	3,9–5,0	—	13,0	—	6,8	—	2,6	—	0,15
Удельное объемное электрическое сопротивление стекла, Ом·м, при:									
10 ² Гц	1,0611 $\cdot 10^{11}$	—	1,2 $\cdot 10^{10}$	1,0 $\cdot 10^{10}$	1,2 $\cdot 10^{10}$	—	1,7 $\cdot 10^{10}$	—	1,0 $\cdot 10^{16}$
10 ⁶ Гц	1,9 $\cdot 10^8$	—	5,8 $\cdot 10^5$	2,0 $\cdot 10^7$	2,0 $\cdot 10^8$	—	1,0 $\cdot 10^7$	—	1,0 $\cdot 10^{15}$
10 ¹⁰ Гц	5,0 $\cdot 10^3$	—	5,0 $\cdot 10^1$	5,0 $\cdot 10^2$	5,0 $\cdot 10^3$	—	1,0 $\cdot 10^2$	—	—
$T_{\text{размягчения}}, ^\circ\text{C}$	845	—	750	—	970	—	770	580	1670

¹ Производство США.

² В России КТ-19 (20 %масс. РЗЭ), Т-31 (50 %масс. РЗЭ).

³ Алюминизированные стеклянные волокна с высокой электропроводностью используют в качестве наполнителей в ВПКМ, рассеивающих грозовые разряды с силой тока 200 000 А, заземления антенн, экранирования ЭМИ (ослабление на 30–50 дБ), отвод зарядов статического электричества.

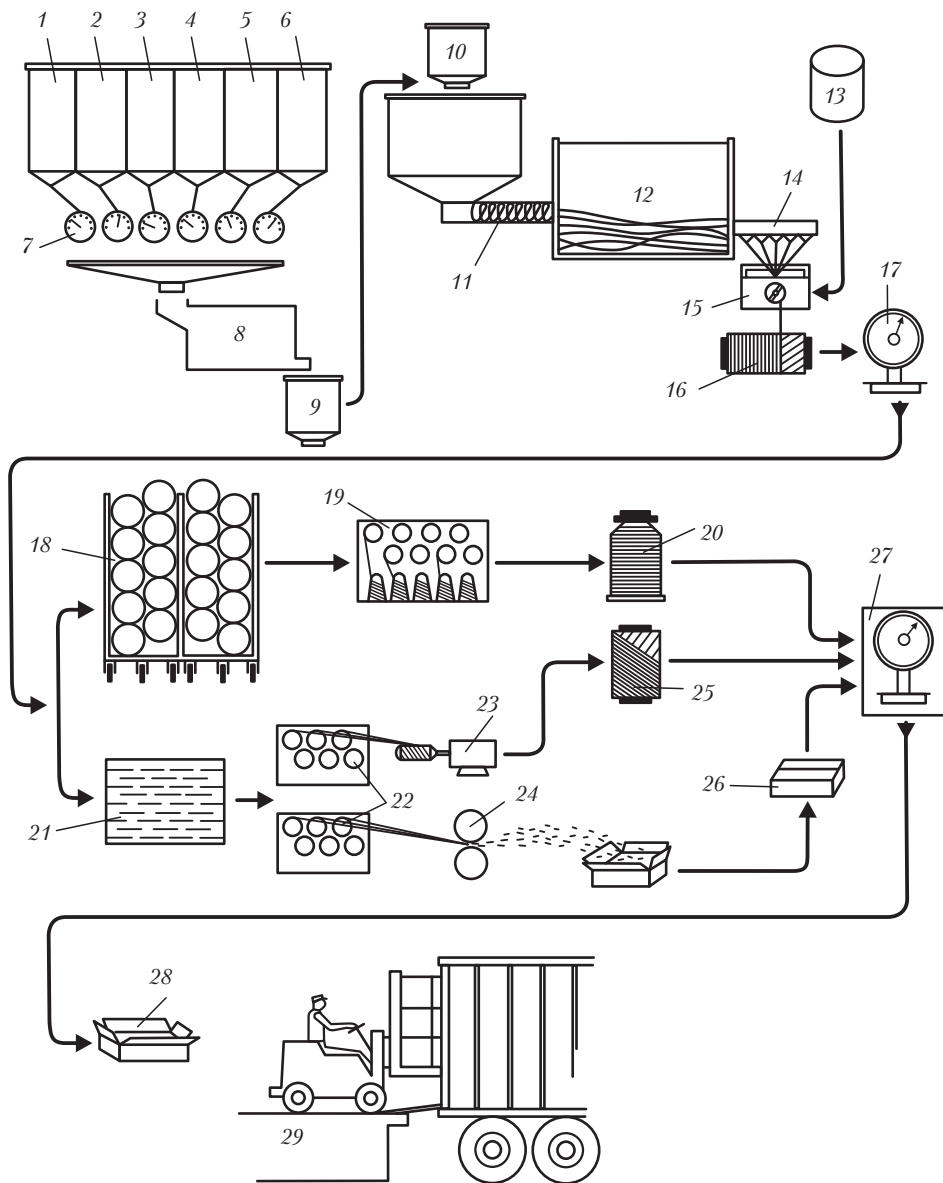


Рис. 5.6. Схема одностадийного получения стекловолокна [5, 6, 11]:

1 — глина; 2 — известняк; 3 — уголь; 4 — кварцевый песок; 5 — флюорит; 6 — борная кислота; 7 — автоматические дозаторы; 8 — смеситель; 9, 10 — бункера; 11 — шнековый питатель; 12 — ванна; 13 — секция приготовления замасливателя (шлихты); 14 — платиновые фильеры (бушинги) с электронагревом и автоматическим управлением; 15 — замасливатель; 16 — высокоскоростное намоточное устройство; 17, 27 — посты контроля и взвешивания; 18 — камера для кондиционирования волокна; 19 — крутильные машины; 20 — участок отделки и упаковки пряжи; 21 — участок

термообработки; 22 — шпулярики; 23 — намоточная машина для ровинга; 24 — резальная машина; 25 — ровинг; 26 — резаное волокно (штапель); 28 — участок упаковки; 29 — участок отгрузки продукции

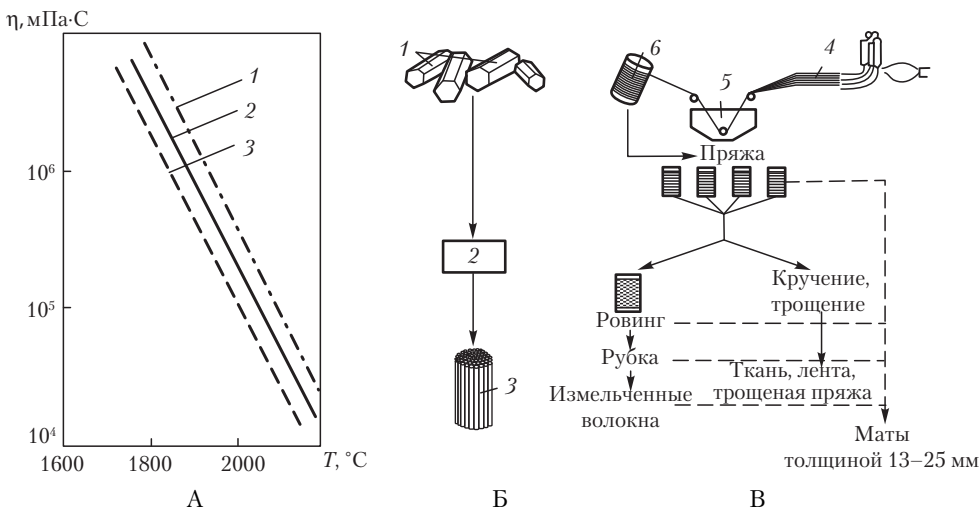


Рис. 5.7. Зависимость вязкости расплава (А) от температуры и схемы процессов получения кварцевых штабиков; 1 — кварца; 2 — кремнезема с 99,1% SiO_2 ; 3 — кремнезема с 98,7% SiO_2 ; В: 4 — секция плавнения штабиков для формирования пряжи; 5 — секция калибровки; 6 — паковка нити [5, 6, 11]

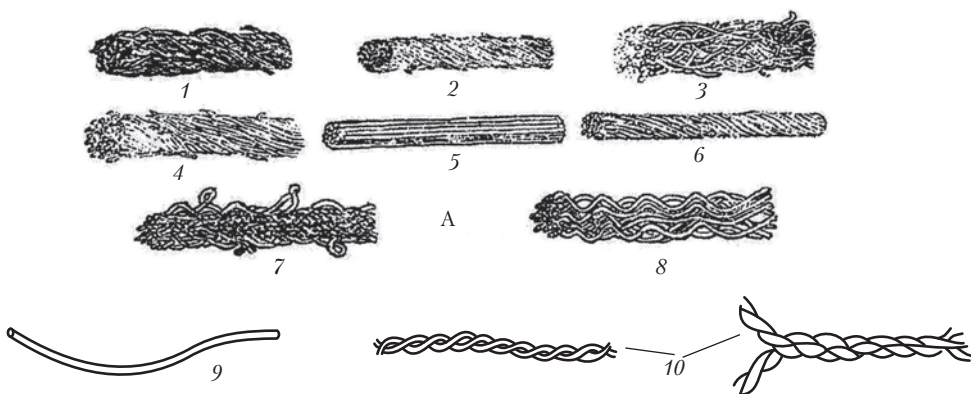


Рис. 5.8. Структуры (А, 1–10) нитей из непрерывных и штапельных волокон и способы (Б, 1–5) создания связей между отдельными волокнами (филаментами) в них [46]:

А: 1 — кордная пряжа; 2 — гребенная штапельная пряжа; 3 — штапельная пряжа; 4 — камвольная штапельная пряжа; 5 — некрученная нить; 6 — крученная нить; 7 — высокообъемная нить;

8 — нить из растянутых волокон; 9 — филамент; 10 — скрученные филаменты (6–8 из непрерывных волокон)

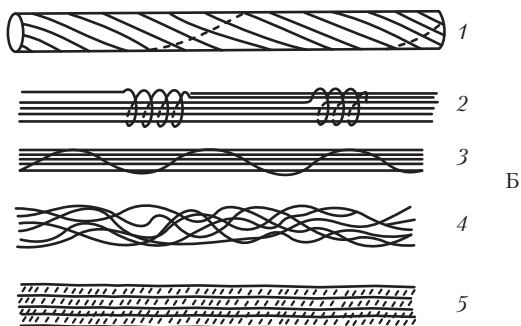
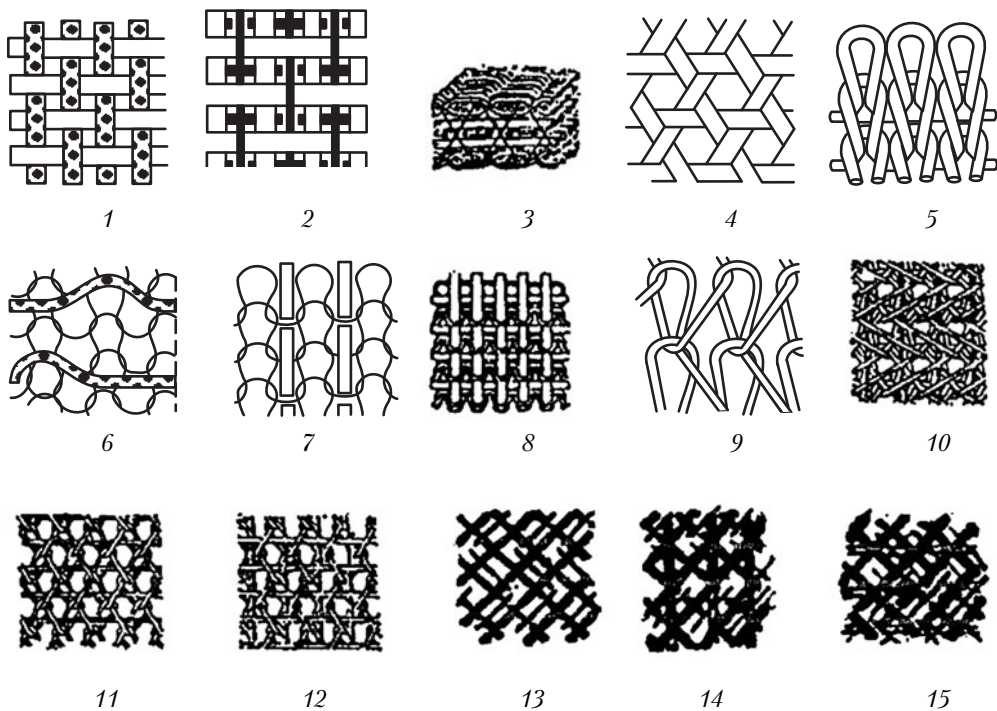


Рис. 5.8. (окончание)

Б: 1 — крутка; 2 — обмотка частями тех же волокон; 3 — обмотка моноволокном (филаментом); 4 — спутывание; 5 — использование клея (шлихты)



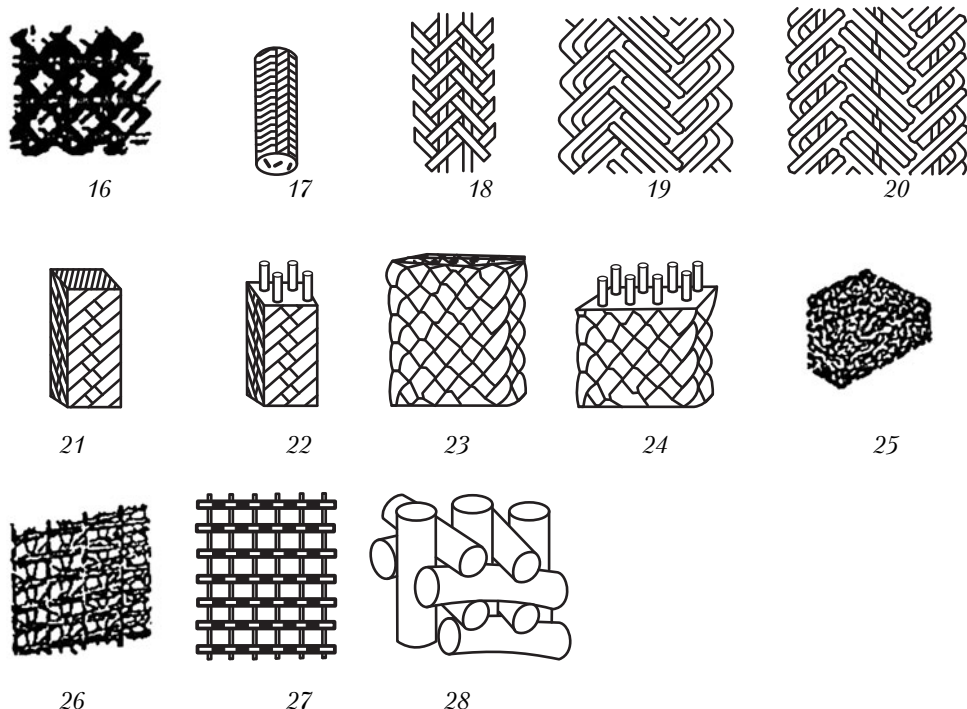
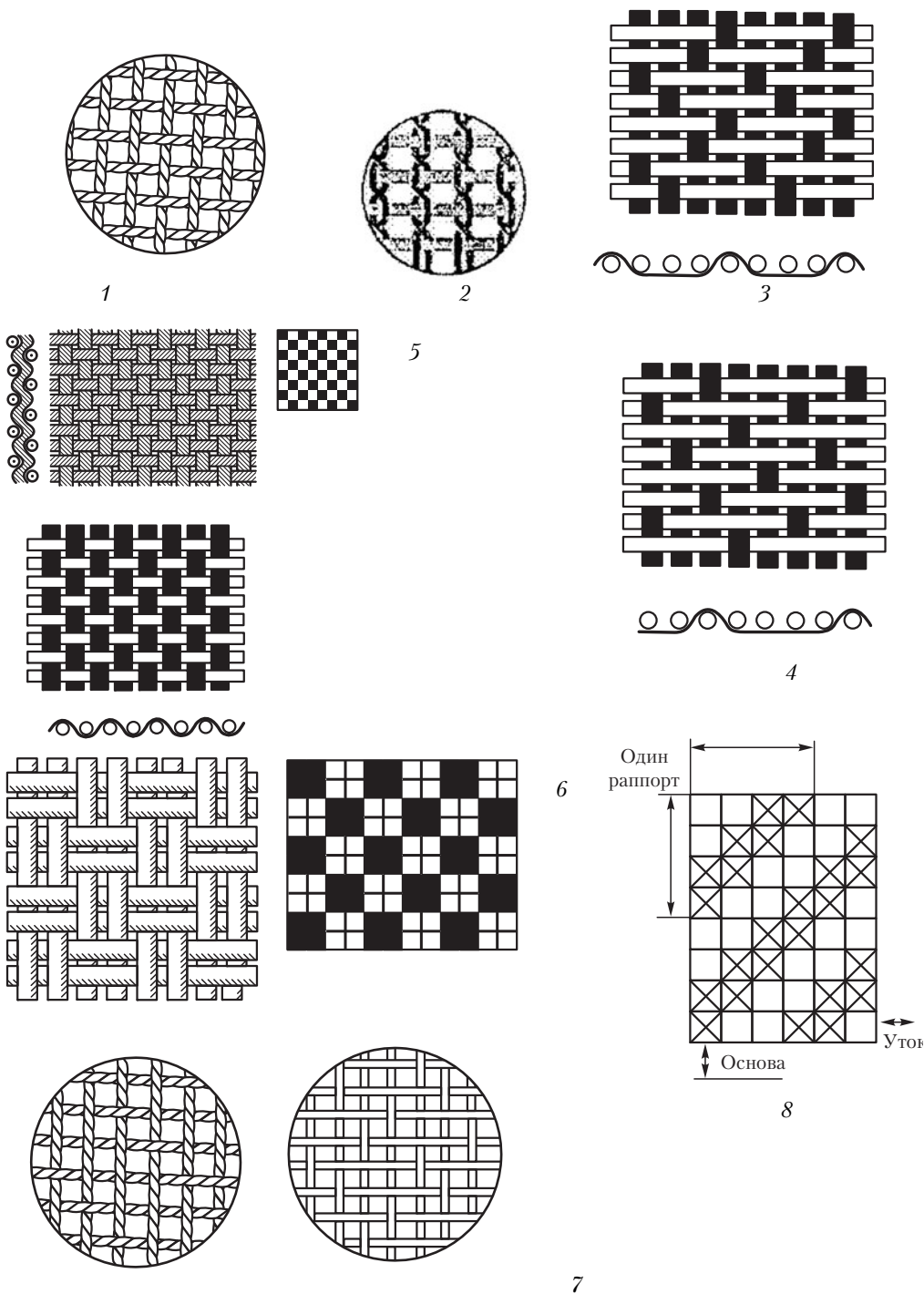
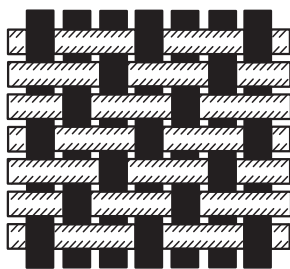


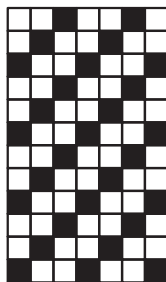
Рис. 5.9. Тканевые (1–4), вязанные (5–16), плетеные (17–24), нетканые (25–28) структуры из непрерывных и штапельных волокон [46]:

1 – двухосная ткань; 2 – высокомодульная ткань; 3 – многослойная ткань; 4 – трехнаправленная плоская ткань; 5 – уточный (кулерный – трикотаж (кулерная гладь); 6 – то же, с проложенной уточной нитью (ластик, полувелле); 7 – то же, с проложенной основной нитью; 8 – то же, с проложенными уточной и основной нитями; 9, 10 – основной трикотаж; 11, 12 – основной трикотаж с проложенными уточными нитями; 13 – многослойный основной трикотаж (45° –; 14 – то же ($0^\circ/45^\circ$ –; 15 – то же ($45^\circ/90^\circ$ –; 16 – то же ($0^\circ/45^\circ/90^\circ$ –; 17 – трубчатое (рукавное – плетение; 18 – то же, с проложенной основной нитью; 19 – плоское плетение; 20 – то же, с проложенной основной нитью; 21 – квадратное плетение; 22 – то же, с проложенной основной нитью; 23 – фанонное плетение; 24 – то же, с проложенной основной нитью; 25 – волокнистый мат; 26 – прошитый материал с проложенными уточной и основной нитями; 27 – проклеенный материал; 28 – каркас из пространственно ориентированных нитей

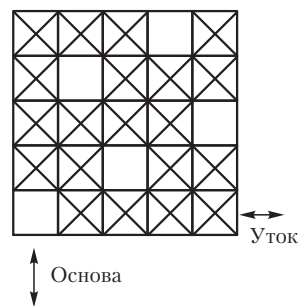
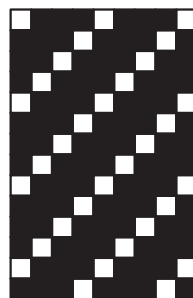
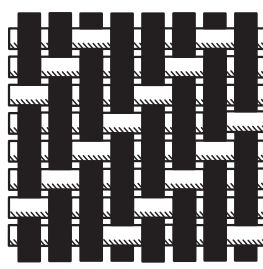




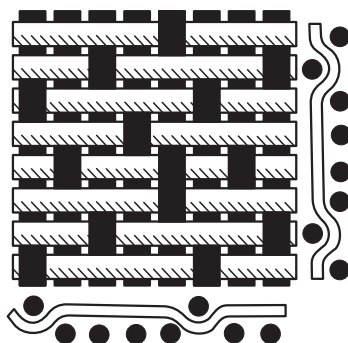
9



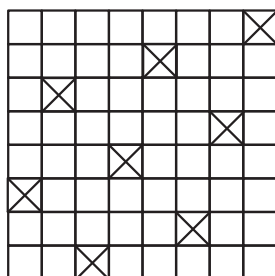
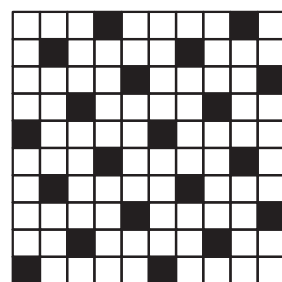
10



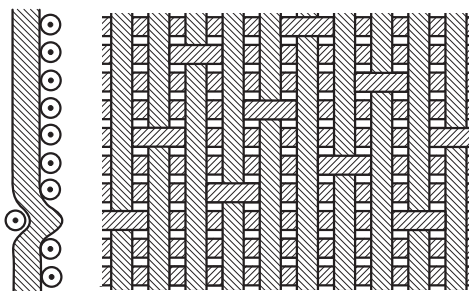
11



12



13



14

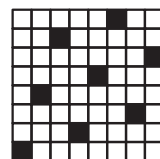


Рис. 5.10. Типы текстур (переплетений нитей) тканей [30, 39, 46, 47]:

1 – гарнитуровое; 2 – перевивочное; 3 – перекрестное 1/3; 4 – атласное 1/4; 5 – полотно 1/1; 6 – рогожка 2/2; 7 – саржа; 8 – саржа 2/2 (диагональные перекрытие); 9 – саржа 1/2; 10 – саржа 3/1; 11 – сатин 4/1; 12 – сатин 5/2; 13 – сатин 7/1; 14 – сатин типа TC-250-8/3 (в тканях Т-10-ТО, Т-10-80

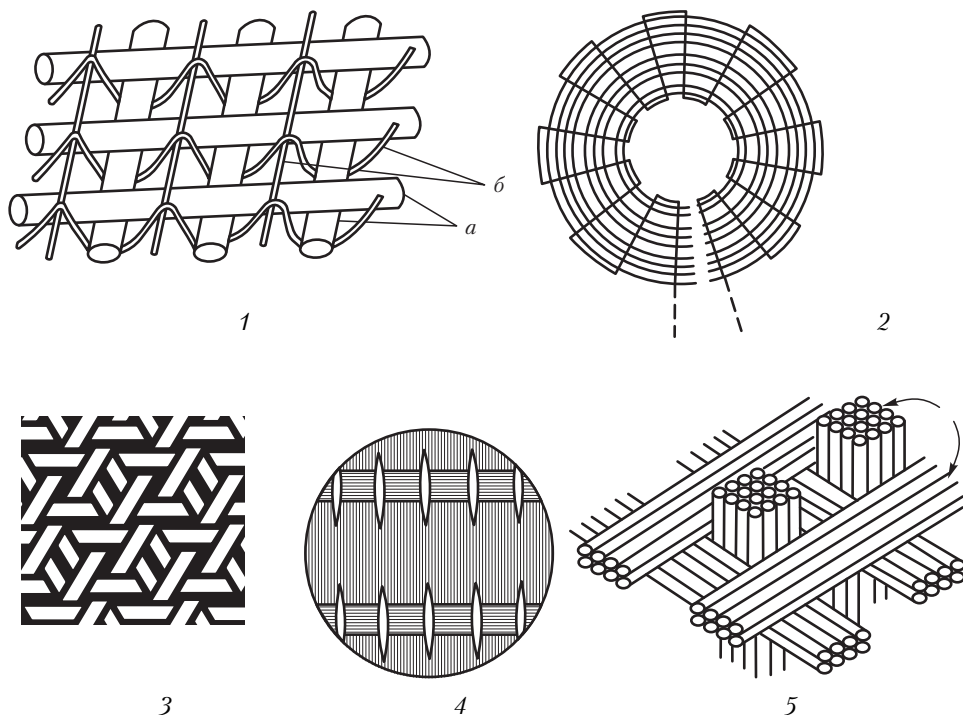


Рис. 5.11. Текстуры тканей специального назначения [13, 14, 27, 46]:

1 – гибридная ткань из волокон различного диаметра и природы (ленты типа УОЛ, КБСН, *a* – стеклянные, углеродные, борные нити, *b* – стеклянные или полимерные нити); 2 – ткань спиральной текстуры; 3 – трехосная ориентация нитей в плоскости; 4 – высокомодульная; 5 – объемная ткань с ортогональной ориентацией нитей

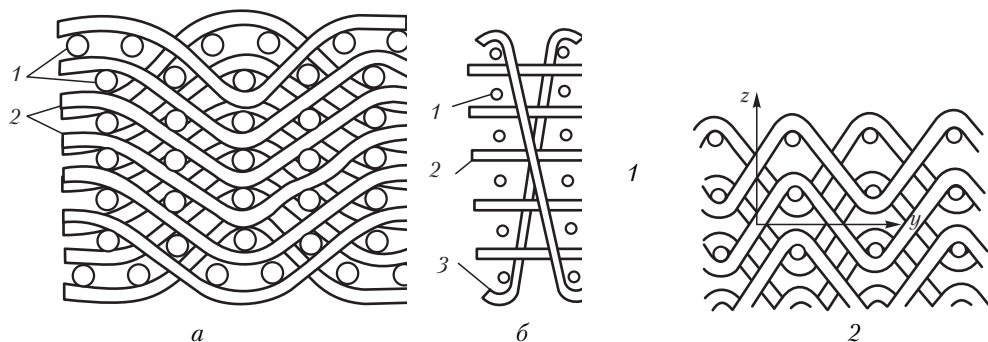


Рис. 5.12. Объемные многослойные структуры [1, 14, 27, 30, 45, 46]:

1 – переплетение нитей в многослойных тканях МТБС (*a*), ИТМ (*b*), уточная нить (1), нить основы (2), перевязочная нить (3); 2 – соединение слоев в плоскости ZX с волокнами направления Y

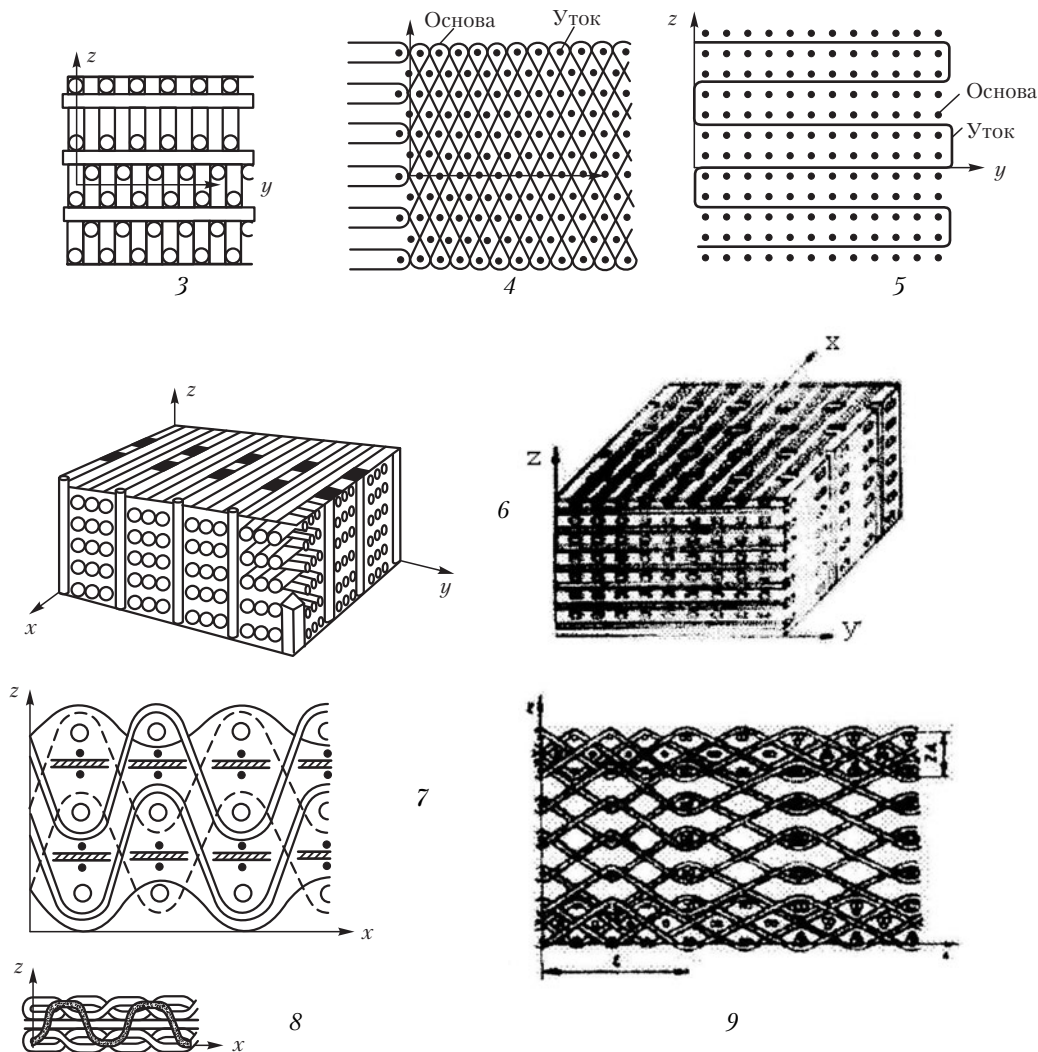


Рис. 5.12. (окончание)

3 — соединение слоев в плоскости ZY с волокнами направления Y ; 4 — соединение слоев по всей толщине в плоскости ZX ; 5 — соединение слоев по всей толщине в плоскости ZY ; 6 — текстуры с неизогнутыми нитями, равномерно распределенными по направлениям X , Y , Z объема; 7 — соединение через два слоя в направлении X прямыми нитями; 8 — соединения через слой в направлении X прямыми нитями; 9 — соединение текстур со слоями переменной плотности

Из непрерывных и дискретных волокон различного химического состава разработан [35, 39, 40, табл. 1.3, 3.5, 3.10] большой ассортимент вторичных структур (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани разнообразных текстур, рис. 5.8–5.12), который постоянно расширяется и совершенствуется.

На основе непрерывных и дискретных кремнеземных волокон (95 %масс, SiO_2 , 4 %масс, Al_2O_3 , ϵ 3,7, $\rho_v \cdot 10^{17-10^{18}}$ Ом·см) в ОАО «НПО Стеклопластик» разработаны ткани КТ-11 (8 типов), нити, ленты, сетки, иглопробивные полотна, супер- и ультратонкие волокна. Кварцевые волокна (99,95 %масс. SiO_2 , σ^+ 3,6 ГПа, ρ 2,2 г/см³, ρ_v при 20 °С $10^{17-10^{18}}$ Ом·см, при 800 °С — $2 \cdot 10^7$, tg ϕ при 10^{10} Гц в интервале 0–700 °С $1,5 \cdot 10^{-4}$, температуры длительного сохранения свойств от 250 до 1200 °С) использованы для изготовления нитей, ровингов, тканей, холстов, в том числе из непрерывных капиллярных волокон для использования в кварцепластиках диэлектрического и абляционного назначения [3]. ОАО «Судогодское стекловолокно» выпускает ровинги РБН 13-1200, 2400; стеклянные ткани полотняного (ЭЗ-180, 200; ТСК-100, Т-13, ТСС-13п), сатинового (Т-11, 5/3) и саржевого (ТСФТ-4п, 3/1) переплетения; ленты ЛЭСБ, ЛСБ; стеклохолсты СБТ, ПТС-МП; нитепрошивные полотна (НПК-210, НКП-330, НПП-750); стеклосетки; рубленые стекловолокна [51]. ОАО «Тверьстеклопластик» производит рубленые стеклонити (ЕС6-34р-ТW5, 4 типа для наполнения термопластов); крученые комплексные нити ЕС634 с текс 5,6-280; электроизоляционные стеклоткани Э1,3-125П, ЭЗ-200П и другие (12 типов); сетки ССК (9 типов); теплоизоляционные полотна ПСХ-Т, ИПС-Т; стеклобандажные ленты (ЛСБЭ для якорей и роторов электрических машин классов изоляции F и H); ленты ЛЭСБ; шнуры ШС; сетки фильтровальные ССФ [52]. Для замены металлической арматуры в бетонах ОАО «Ивот-стекло» производит ровинги РЦР-13, 15, 17-140 (190, 240)-2520-9 из волокон на основе щелочестойких стекол состава SiO_2 -CaO-Na₂O-ZrO₂ [53].

Технологии изготовлению вторичных структур (нити, жгуты, ленты, ткани) из стеклянных волокон используются для формировании нитей, жгутов, лент тканей из волокон другой химической природы с учетом особенностей их деформационных и прочностных свойств (см. главы 3, 4).

5.2.2. Организация взаимодействия между компонентами в стеклопластиках. Аппретирование. Аппреты

В процессе «варки» стекол происходит сплавление оксидов с образованием эвтектических сплавов ($T_{\text{пл}} \text{SiO}_2$ 1730 °С, $T_{\text{пл}} \text{SiO}_2 + 25\% \text{Na}_2\text{O}$ 793 °С). Склонность стекол к кристаллизации зависит от их состава и температуры. При $T < T_{\text{ликвидуса}}$ (плавления) и $T > T_{\text{солидуса}}$ (затвердевания) возможно наличие как кристаллической, так и аморфной (стеклообразной) фаз. Образование кристаллов (кристаллические стекла — ситаллы) в расплавах стекол («расстеклование») не желательно, поскольку их наличие главным образом на поверхности снижает прочность (особенно волокон). Относительно структуры стекол есть несколько гипотез. По одной из них (рис. 5.13, А) структура стекол представляет собой объемную сетку (неорганический полимер пространственного строения, образованный ионными и ионно-координационными связями), аналогичную такой же, но только подвижной, характерной для жидкостей (аморфное, стеклообразное фазовое состояние). По другой гипотезе стекла рассматриваются как скопление сильно деформированных нанокристаллов, особенно в граничных областях (рис. 5.13, Б) стекло-агрегат «кристаллитов»-кластеров, тетраэдров $(\text{HO}_3)\text{-Si-O-Si-(OH)}_3$, Na-Al(OH)_2 с размерами 150–250 нм, упорядоченность которых искажается с приближением к краям кристал-

литов. По кластерной модели структура стекла (рис. 5.14, 3) представляет собой совокупность областей *A, B, C*, внутри которых неупорядоченность меньше, чем в случайной сетке связей (рис. 5.14, 2). На границах кластеров атомные связи слабее, что приводит к некоторому разрыхлению атомной структуры.

Механизм стеклования силикатных стекол — термофлуктуационный распад и затем рекомбинация первичных (химических) связей Si–O, Mg–O и других (линейные органические полимеры характеризуются сегментальным механизмом стеклования).

После предотвращения кристаллизации при формировании волокон главное — снижение термических напряжений отжигом (снижение температуры с низкой скоростью, при температуре отжига при вязкости 10^{12} Па·с термические напряжения релаксируют за 10 мин) и закалкой (быстрое охлаждение стекла, нагретого до температуры более высокой, чем температура отжига).

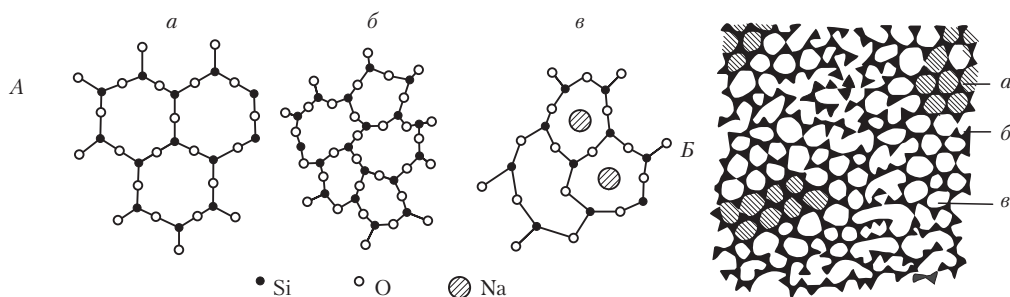


Рис. 5.13. Проекция структур кристаллического кварца (*A, а*), кварцевого стекла (*A, б*) и натрийсиликатного стекла (*A, в*) в виде сеток, в узлах которых расположены атомы, группы атомов, ионы, и структура в виде деформированных нанокристаллитов (*Б, а* — кристаллы кварца, *б* — тетраэдры SiO_4 , *в* — натрий)

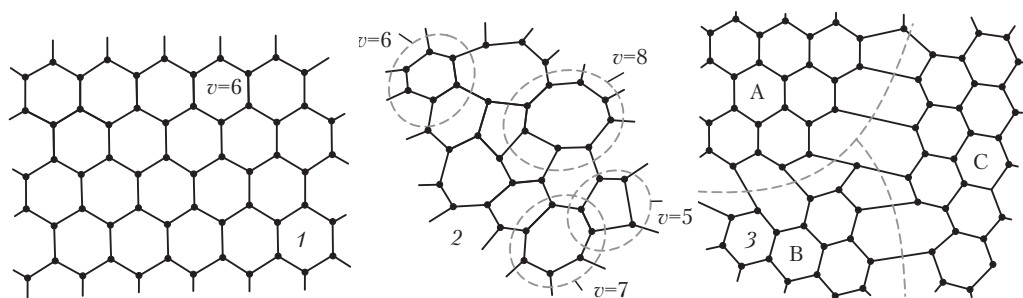


Рис. 5.14. Проекция регулярной сетки атомов в кристалле (1, число атомов v в замкнутом многоугольнике сетки равно 6), непрерывной случайной сетки из тех же атомов в соответствующем стекле (2, $v = 5, 6, 7, 8$), сетки атомов в стекле кластерной структуры (3, совокупность областей *A, B, C* с некоторой внутренней упорядоченностью)

В результате отжига и закалки прочность блочного стекла возрастает в 2,5–10 раз. Релаксация напряжений в стеклянных волокнах (поверхностные слои — сжаты, внутренние — растянуты) и закалка их поверхности происходит в процессе вытяжки (теплообмен облегчен

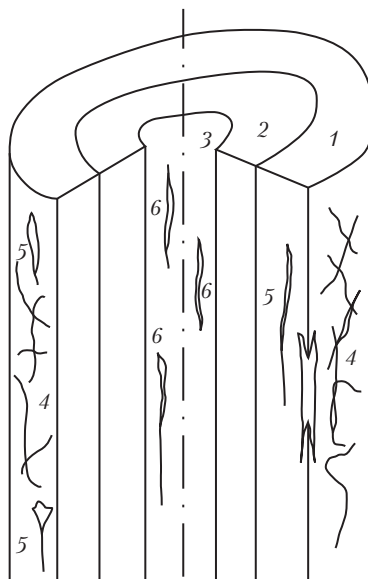


Рис. 5.15. Схематическая структура стеклянного алюмоборосиликатного волокна (филамента) фильерной вытяжки [27]:

1 — поверхностный слой (толщина около 100 нм) с дефектами, снижающими прочность; 2 — промежуточный кольцевой бездефектный слой (высокая степень полимеризации Si—O каркаса, толщина 8000–10000 нм); 3 — центральный слой (цилиндрический) с газовыми аксиальными дефектами; 4 — сетка поверхностных поперечных субмикротрещин, возникающая из-за разрывов поверхностной пленки при охлаждении (количество трещин 10^2 – 10^3 на см^2 зависит от диаметра волокна и скорости вытяжки, длина трещин у волокон диаметром до 10 мкм — от 0,6–1,2 нм до 0,3 мкм, 30–60 мкм — 0,3–0,5 мкм, более 60 мкм — более 0,5 мкм; основной вклад в снижение σ^+ волокон); 5 — сглаженные дефекты, ямки, царапины; 6 — тонкие каналы с заостренными концами, возникающие при вытяжке пузырьков в расплаве

При контакте связующих с поверхностью минеральных волокон в зоне действия адсорбционных сил (адсорбционными на поверхности стекол являются протонодонорные, брэнстедовские кислотные и электроноакцепторные, льюисовские основные центры) проходят процессы, изменяющие состав матрицы и ее структуру, создающие напряженность в межфазном объеме композиционного материала [54–64]. Это приводит к преимущественному зарождению трещин и их прорастанию по границе контакта матрица — наполнитель (по «межфазному» слою) или в зоне контакта межфазный слой—связующее. Наибольший эффект от присутствия волокон в составе композиционного материала достигается, когда матрица в зоне контакта с наполнителем находится под напряжением сдвига $\tau_{\text{сд}}$, а длина l и диаметр d волокон обеспечивает площадь контакта, при которой сдвиговое напряжение, необходимые для отрыва матрицы от поверхности наполнителя, сопоставимо с прочностью $\sigma_{\text{в}}$, то есть когда $l/d > \sigma_{\text{в}}/2\tau$.

Прочность сцепления волокон с матрицей достигается на стадиях:

- растекания (смачивания) расплава или раствора связующего по поверхности волокон с одновременной десорбцией с волокон паров и газов;
- выдержки расплава в зоне действия адсорбционных сил до установления равновесной структуры полимера и его плавного перехода к структуре матричной фазы;
- застекловывания (отверждения связующего) или кристаллизации матрицы в зоне контакта.

А

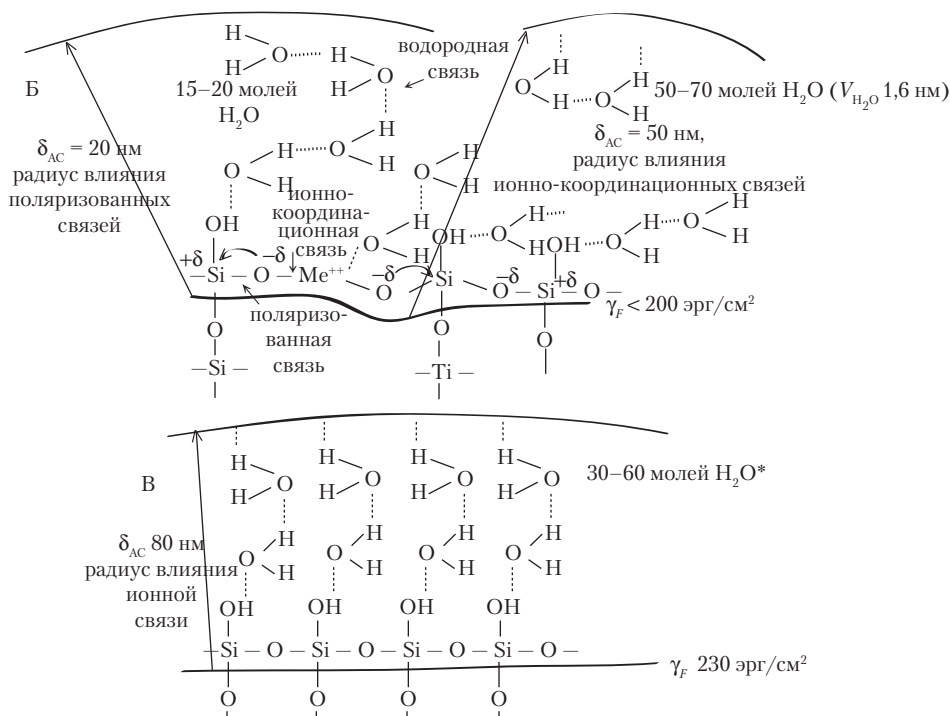
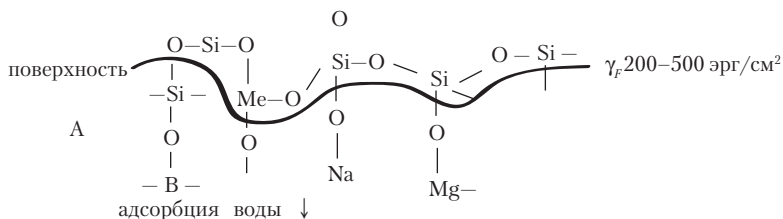


Рис. 5.16. Химический состав поверхности стекол (А, Б) и кварца (В) и схема формирования адсорбционных слоев (толщина δ_{AC}) под влиянием ковалентных поляризованных и ионно-координационных связей и групп ОН на поверхности стекол, ковалентных поляризованных связей и групп ОН на поверхности кварца.

*Количество монослоев H₂O (мезофазное состояние воды в адсорбционном слое с повышенной на 40–60% вязкостью и плотностью 1,3 г/см³) зависит от влажности и составляет (число монослоев) при относительной влажности 10% – 1, 50% – 3, 65% – 5, 80% – 7

Энергия самопроизвольного растекания полимерного связующего по поверхности наполнителя значительно превышает энергию поверхностного натяжения жидкой матрицы. Равновесная форма капли на твердой поверхности описывается соотношением

$$\xi_{\text{Т-Ж}} = \xi_{\text{Г-Г}} - \xi_{\text{Г-Ж}} \cdot \cos \theta,$$

где $\xi_{\text{Т-Г}}$ — энергия адгезионного взаимодействия наполнителя и связующего; θ — угол растекания связующего по твердой поверхности.

Скорость растекания связующего на гладкой поверхности наполнителя V описывается уравнением Френкеля:

$$V = dr/dt = 3\xi_{\text{Ж-Г}} \cdot r_0 / 2\pi - r \cdot \eta,$$

где r — конечный радиус капли после растекания за время t ; r_0 — начальный радиус капли; η — вязкость жидкости.

В случае олигомерного состава связующего равновесное самопроизвольное растекание достигается за 5–10 мин контакта. Растекание высоковязких расплавов термопластов по минеральной поверхности требует нескольких часов контакта.

Контакт связующего с реальными наполнителями, сформированными в нити, ленты, ткани из филаментов существенно отличаются от контакта филаментов со связующими. Для реализации свойств волокон в ВПКМ необходимо обеспечить не только поверхностный контакт нити, ткани со связующим, но межфиламентный контакт. В тех случаях, когда пустоты в наполнителях различной текстуры меньше диаметра клубка макромолекул в расплаве или растворе связующего, определяющими становятся диффузионные процессы.

Согласно уравнению Фика, константа диффузии D уменьшается с уменьшением радиуса капилляра и возрастанием вязкости расплава полимера:

$$D = K\xi_M \cos \theta / \epsilon \eta,$$

где K — константа, характеризующая взаимодействие выбранной пары; ϵ — константа, характеризующая пористость поверхности твердого тела.

Суммарный объем, незаполненный связующим из-за неполного смачивания наполнителя, определяют по отклонению плотности сформированной композиции от расчетной по закону аддитивности

$$V = \left[1 - \frac{\rho_{\text{КМ}}}{m_{\text{КМ}} \left(\frac{m_{\text{м}}}{\rho_{\text{м}}} + \frac{m_{\text{в}}}{\rho_{\text{в}}} \right)} \right] \cdot 100, \%,$$

где V — объем пустот в КМ; $m_{\text{КМ}}$, $m_{\text{м}}$, $m_{\text{в}}$, $\rho_{\text{КМ}}$, $\rho_{\text{м}}$, $\rho_{\text{в}}$ — соответственно масса и плотность КМ, матрицы, волокон.

Скорость достижения равновесной структуры адсорбционного слоя снижается с повышением молекулярной массы полимера. Для расплава олигомеров максимальная плотность адсорбционного слоя достигается за 15–20 мин контакта с наполнителем. Скорость достижения максимальной плотности высокомолекулярного полимера в граничном слое определяется его молекулярной массой, полярностью полимера и растворителя, вязкостью раствора, размером пор в поверхностном слое частиц наполнителя. Равновесная структура расплава адсорбционного слоя образуется через несколько суток контакта.

В реальных условиях производства препрегов с термопластичной матрицей структура граничного слоя не является равновесной и степень его разрыхленности определяется средней молекулярной массой полимера, его фракционным составом и условиями смачивания наполнителя.

В случае отверждающихся связующих реакция химических превращений в адсорбционной зоне (следовательно, и вне ее) происходит при измененном соотношении между смолой и отвердителем. Твердая поверхность оказывает каталитическое или ингибирующее влияние на процесс отверждения или принимает непосредственное участие в реакции. Усадочные напряжения в адсорбционной зоне создают фрикционную составляющую в суммарной прочности сцепления. Ее роль становится определяющей в перераспределении напряжении с матрицы на волокна, если низка свободная энергия поверхности наполнителя и отсутствует химическое взаимодействие между фазами в зоне их контакта. При высокой энергии поверхности и малой гибкости макромолекул за пределами плотно упакованного адсорбционного слоя имеется промежуточный слой, плотность которого ниже плотности матрицы. Применительно к реактопластам, отверждающимся по реакции поликонденсации, различно проявляют себя минеральные наполнители неионогенного и ионогенного состава. С повышением поверхности возрастает скорость отверждения связующего и адсорбционный слой не успевает достигнуть равновесной структуры. Ионогенная поверхность замедляет процесс отверждения, но образование ионно-координационных связей повышает деформационную теплоустойчивость и модуль упругости.

Кристаллизация или застекловывание термопластичной матрицы, отверждение термоактивной с уплотнением адсорбционного слоя и различия в КЛТР матрицы и наполнителя вызывает остаточные напряжения. Усадки (уменьшение свободного объема) повышают вклад фрикционной составляющей в значения $\tau_{сд}$.

Существенное влияние на состав межфазного объема композиционного материала оказывает эффект селективной (избирательной) сорбции компонентов связующих. Минеральные наполнители из системы смесь эпоксидных олигомеров/аминный отвердитель в первую очередь сорбируют олигомеры, а избыток отвердителя (в случае полиэтиленполиамина) пластифицирует матрицу, снижая ее модуль упругости (нарушаются условия сохранения монолитности композиции из-за изменения соотношения E_v/E_m). Если в состав связующих введен эластификатор, то из-за избирательной сорбции в межфазный объем олигомеров связующего он не предотвращает прорастание трещин в нем и вдоль волокон [59]. В связующих на основе олигоmaleinатов и акрилатов в водно-щелочной среде на поверхности стеклянных волокон проходит гидролиз активных двойных связей (но появление групп ОН повышает смачиваемость олигоэфирными поверхностями) и эфирных связей $-O-CO-$. Отверждение олигосилоксанов осложняется процессами циклизации олигомеров в щелочной среде, что приводит к образованию редкосетчатой микрогелевой структуры с высоким уровнем напряжений (пленка отвержденного полисилоксана отрывается от минеральной поверхности), высоким КЛТР, набухаемостью на 50–60 % масс. в растворителях [55].

Свободная энергия поверхности минеральных наполнителей высока, высока и гидрофильность поверхности. Адсорбированный слой воды в результате ионного обмена приобретает щелочную реакцию, что изменяет механизм, скорость реакции отверждения термоактивных связующих, плотность образующихся сетчатых матричных полимеров, увеличивает газо- и паропроницаемость. Гидрофильная поверхность минеральных наполнителей плохо

смачивается полимерами с малой полярностью, тем более такими гидрофобными, как отверждающиеся полиэфирные составы, полиэтилен, полистирол. Вода, не вытесненная с поверхности волокон, осмотическим давлением отслаивает матрицу и разрушает волокна в местах микротрещин.

Гидрофобизация поверхности наполнителей со снижением поверхностной энергии снижает смачиваемость наполнителей полимерами и взаимодействие между ними.

Минеральные волокнистые наполнители поступают для производства препрегов, покрытые пленкой «замасливателя» толщиной 40–60 нм (привес 2–5%).

«Замасливатели» защищают волокна от разрушения при трении друг о друга при текстильной переработке (текстильные замасливатели), о поверхность оборудования, от склеивания их в нить (невозможность межфиламентной пропитки), от действия влаги. В качестве замасливателей используют пластифицированный вазелином крахмал (за рубежом), желатин, парафиновую эмульсию (парафиновый водно-эмульсионный замасливатель), полимеры (поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакрилаты, полималеинаты).

В состав замасливателей вводят поверхностно-активные вещества, антистатики, пластификаторы, адгезионно-гидрофобные вещества (например, триалкоксиалкилсиланы в прямых «активных» замасливателях с различными функциональными группами в алкильном радикале).

Текстильные замасливатели препятствуют адгезионному взаимодействию между волокном и связующим, в результате чего в условиях повышенной влажности прочность стеклопластиков при изгибе и сжатии снижается на 50–60% с одновременным ухудшением диэлектрических свойств. Для устранения этого недостатка перед нанесением связующего проводят при 300–320 °С термическую обработку стеклянного наполнителя для удаления большей части замасливателя.

Для целенаправленного регулирования зоны контакта минерального наполнителя с полимерным связующим, после отверждения реактопласта и стеклования, кристаллизации термопласта — с полимерной матрицей, на поверхность наполнителя наносят низкомолекулярные вещества различного состава с биполярной структурой молекул — аппреты. Более полярная группа в структуре аппрета адсорбируется или химически присоединяется к поверхности минерального наполнителя, менее полярная — совмещается или химически взаимодействует с полимером, выполняющим роль связующего (матрицы).

Использование в качестве аппрета «активных» замасливателей из-за необходимости подбора активных групп в них под конкретный состав полимера, выполняющего функцию связующего-матрицы, быстрой дезактивации активных групп при контакте с окружающей средой (вода, кислород, температура) имеет существенные ограничения. Целесообразнее перед совмещением наполнителей со связующими удалить замасливатели термической обработкой (при 300–320 °С, реже используя растворители) и заменить их аппретами с закреплением на поверхности. Например, при использовании в качестве аппрета композиции с γ -аминопропилтриэтоксисилоном (АГМ-9, N80, А-1100) после отжига замасливателя и промывки водой аппрет наносят из 5 %-ного раствора АГМ-9 в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (выдержка в растворе не менее 10 мин) с последующей выдержкой при 100 °С не менее 30 мин.

Варьируя составом и протяженностью слоя аппрета на поверхности волокон (или наполнителя другой формы частиц), в каждом конкретном случае стремятся: 1) достигнуть полного смачивания аппретом поверхности частиц наполнителя, вытесняя из всех микротрещин и пор газы и пары воды, адсорбированные наполнителем; 2) создать на поверхности наполни-

теля пленку из аппрета, прочно удерживаемую и совместимую с полимером в составе связующего; 3) ускорить достижение равновесной структуры полимера связующего в граничном слое путем совмещения со слоем аппрета или участием последнюю в реакции отверждения (реактопласта) или кристаллизации, стеклования (термопласта); 4) предотвратить избирательную сорбцию компонентов связующего поверхностью наполнителя и влияние поверхности на процесс кристаллизации (стеклования) термопласта или отверждения реактопласта, чтобы избежать различия в структуре связующего в зоне действия адсорбционных сил и за ее пределами; 5) снизить уровень остаточных напряжений в зоне контакта, порожденных усадкой связующего в процессе охлаждения и особенно отверждения и различием в модулях упругости; 6) достигнуть равномерного перераспределения напряжения с матрицы на волокна и одновременного эффективного поглощения энергии ударного разрушения (повышение трещиностойкости).

В зависимости от условий эксплуатации композиционных материалов (ВПКМ) слои аппрета выполняют функцию буфера, обеспечивающего более плавный переход от параметров свойств наполнителя к параметрам свойств матрицы, либо функцию демпфера с модулем упругости ниже модуля упругости матрицы. Объем демпирующего слоя должен быть достаточным для локального пластического деформирования. Если толщина слоя аппрета мала для данной пары волокно–матрица, пластическое течение в нем не реализуется и матрица вместе со слоем аппрета отрывается от волокна. Если толщина слоя аппрета превышает оптимальное значение, то снижается эффект перераспределения напряжений с матрицы на наполнитель и уменьшается прочность материала.

Чтобы обеспечить образование граничного слоя оптимальной структуры, в каждом конкретном случае подбирают аппрет, целенаправленно регулирующий состав и протяженность этого слоя. Подбором аппрета можно повысить эксплуатационные свойства материала. Обоснованный выбор аппрета служит ключом к технологии производства надежных в эксплуатации композиционных материалов, которые являются трехкомпонентными структурами: наполнитель–аппрет–матрица (связующее).

Аппреты наносят не только на волокна, но и на ткани, пленки, бумагу, порошки, микросферы, вводимые в состав материала.

В каждом конкретном случае подбирают состав аппрета и наносят его (обычно из разбавленных растворов) на поверхность наполнителя перед совмещением его со связующим (значительно реже вводят в состав связующего в расчете на его диффузию к поверхности). Слой аппрета не должен затруднять проникновение связующего в межволоконное пространство нитей, жгутов, лент, тканей. Присутствие аппрета не должен снижать теплостойкость и устойчивость материала к жидким средам, изменять его модуль упругости или усталостную прочность. Попытки оценить вязкоупругие свойства граничного слоя затруднены тем, что его толщина не превышает 30 нм. Обычно свойства граничного слоя оценивают косвенно, по отклонению от закона аддитивности механических свойств ВПКМ с однопослойным расположением волокон, по изменению прочности при межслойном сдвиге, по изменению сопротивления ударному нагружению.

Стремление к оптимизации состава и свойств межфазного объема в полимерных композициях с минеральными наполнителями привело к разработке и использованию нескольких классов аппретов, среди которых ведущие позиции занимают низкомолекулярные полифункциональные кремнийорганические соединения (табл. 5.21).

Алкилтриалкоксисиланы R-Si(OR)_3 гидролизуются на гидрофильной поверхности минеральных наполнителей до алкилсилантриолов R-Si(OH)_3 и адсорбируются на освободившейся от воды поверхности, создавая с ней водородные и химические связи с одновременной при $120\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение $20\text{--}30$ мин поликонденсацией по силанольным группам с образованием пленки полисилоксана. Алкильные радикалы в ней содержат функциональные группы, способствующие совмещению слоя аппрета с матрицей, а в случае реактопласта участвуют в реакциях отверждения (рис. 5.17).

Аминные группы аппрета АГМ-9 (А-1100) могут ориентироваться на группы OH на поверхности стекла [56, 73] с последующей циклизацией, блокировкой OH -групп, образованием мицелл, возможны реакции групп NH_2 и $\text{-OC}_2\text{H}_5$ [69].

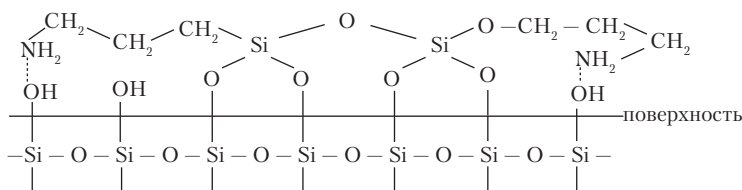


Таблица 5.21. Кремнийорганические аппреты [66–74]

1. Аппреты с алкильными и арильными радикалами (силановые эфиры, R-SiX_3 , X – гидролизующие группы)

$\text{CH}_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ метилтриэтоксисилан А-154, SC-3100, SWS-442

$\text{CH}_3\text{Si(OCH}_3)_3$ метилтриметоксисилан А-163

$\text{CH}_3(\text{Cl})_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ амилтриэтоксисилан А-16

$\text{Cl(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ γ -хлорпропилтриметоксисилан А-134, Z-8-0999, для полистирола

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ этилтриэтоксисилан SC-3735

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_3)_3$ фенилтриметоксисилан, 6071

$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2$ п-хлорфенилтрихлорсилан, Kand K, 13181

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ диметилдихлорсилан, SWS-441

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ октилтриэтоксисилан, А-137

$\text{CH}_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ метилтриэтоксисилан, А-162

Фирма OSI производит также аппрет А-1230 и Y-11597

Трис-[3-(триметоксисилан)пропил]изоцианурат

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{Si-OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ метилдиэтоксирезорциноксисилан, MP-1

2. Аппреты с аминными группами

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ γ -аминопропилтриэтоксисилан, А-1100, 1101, 1102,

АГМ-9, «замасливатель» № 80

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (6-аминогексиламинометил) триэтоксисилан, «замасливатель» № 78, АГМ-3

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ диэтиламинометилтриэтоксисилан, АДЭ-3, «замасливатель» № 76

$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{N(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ N,N'-бис(β -гидрооксиэтил) аминопропилтриэтоксисилан, А-1111

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ N(β -аминоэтил)- γ -аминопропилтриметоксисилан, А-1120, Z-6020

$[H_2N(CH_2)_3SiO_{1.5}]_n$ аминоалкилкремния (раствор), А-1106, модифицированный аминокорганосилан, А-1108, 40% р-р в метаноле, А-1126, 50% раствор, А-1128

$NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ γ -аминопропилтриметоксисилан, А-1110

$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ А-1130

$HN[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$ бис-(γ -триметоксисилилпропил) амин, А-1170

$CH_3OCO(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ С-600

Фирма OSI производит также аппреты Y-9669 (N-фенил- γ -аминопропилтриметоксисилан), Y-11343 (модифицированный полидиметилсилоксан), А-1387 (смесь полиазаминов кремния, 50%-ный раствор в метаноле), А-2120 (N- β (аминоэтил)- γ -аминопропилметилдиметоксисилан).

3. Аппреты с винильными группами

$CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$ винилтриэтоксисилан, А-151, Z-6075 (для ПЭ, ПП)

$CH_2=CH-COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, А-174, Z-6030 (для ПА, полиакрилатов)

$CH_2=CHSi \begin{matrix} \diagup (OCH_3)_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$ винилдиметоксиэтоксисилан (для ПЭ, ПС, ПП, ПММА)

$CH_2=CH-Si(OC_2H_4OCH_3)_3$ винил-3(β -метоксиэтокси)силан, А-172, Z-6075

$CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$ винилтриметоксисилан, А-171, Y-4302

$CH_2=CHSiCH_3(OCH_3)_2$ винилметилдиметоксисилан, А-2171

$CH_2=CHSiCl_3$ винилтрихлорсилан, А-150

$CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ винилтриацетоксисилан, А-188, Z-6075

$CH_2=CH-nC_6H_4CH_2NH(CH_2)_3-NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ гидрохлорид
винилбензиламиносилана, XZ-8-5069

$CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$ метилвинилдихлорсилан, Z-1227

Фирма OSI выпускает аппрет RC-1 (состав запатентован) с винильными группами.

4. Аппреты с эпоксидными группами

γ -2,3 эпоксидциклогексил – $(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ А-186, Y-4086 (для ПВХ, ПК, ПС, ПА, ПЭ)

$\begin{matrix} CH_2-CHCH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 1,3-бис(3,2-глицидил)тетраметилдисилоксан, Z-6077

$\begin{matrix} CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \\ \diagdown O \end{matrix}$ γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, А-187, Z-6040,
Y-4087, ЭС-1 (раствор в толуоле, для ПВХ, ПК, ПС, ПА,

ПЭ, ПП), T_c полимера в пленке аппрета – 60+80 °С (ТМА) [69]

5. Аппреты, содержащие серу, с мочевиными (уреидными) и изоцианатными группами.

$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ γ -меркаптопропилтриметоксисилан, А-189

$S_4[Si_2(OC_2H_5)_4]$ бис-3-(триэтоксисилил) тетрасульфан, А-1289

$NH_2CONH(CH_2)_2Si(OCH_3)_x(OC_2H_5)_{3-x}$ γ -уреидопропилтриметоксиэтоксисилан, А-1160

$NH_2CONHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ γ -уреидопропилтриметоксисилан (50%-ный раствор в метаноле), Y-11542

$OCN(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ γ -изоцианатопропилтриэтоксисилан, А-1310

Примечание.

1. Продукция фирмы *Union Carbide* – А, фирмы *Dou Corning* – Z, Y, фирмы OSI – А, Y.

2. Фирма *Petrarch Systems* (США) производит силановые аппреты с ароматическими звеньями ($T_{\text{деструкции}} > 450$ °С): С-12902 (для стеклопластиков на основе ПАИ *Torlon*), С-132493 (повышение

влагостойкости стеклонанполненных ПК, полисульфонов, полифениленсульфида), полифункциональные аппреты (типа силилсульфонил азидов) [68].

При использовании аппрета А-151 (0,1 %-ный раствор) на 100 кв. ангстремов поверхности адсорбируется 60 молекул аппрета (15 монослоев), из 2 %-ного раствора — 615–812 молей (154–203, до 270 монослоев) аппрета [69].

Химическое закрепление аппретов на поверхности минеральных наполнителей проходит при 100–170 °С в условиях полной доступности его функциональных групп для реакций окисления, гидролиза. Так, практически при термообработке наполнителей с нанесенными на их поверхность из растворов аппретов с аминными группами до 30% групп NH_2 дезактивируются.

Функциональные группы других типов за 2–4 месяца хранения аппретированных наполнителей утрачивают свои функции.

При хранении идет частичный гидролиз полимера, сформированного из аппрета на поверхности стекла. Основная часть аппрета удаляется после промывки холодной водой. Из 10 монослоев хемосорбированного аппрета через 3–4 часа в кипящей воде остается монослой [69].

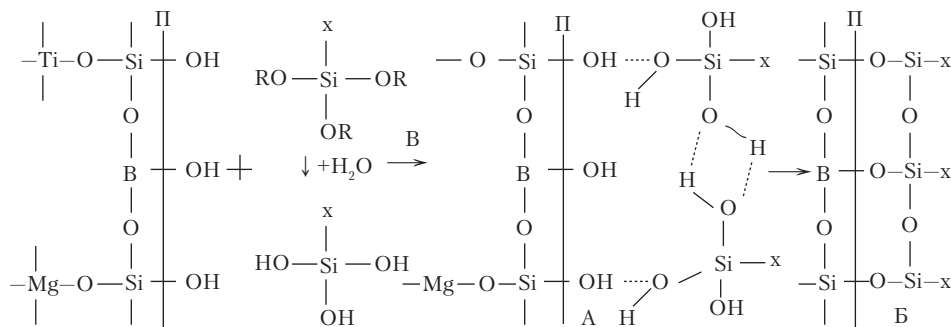
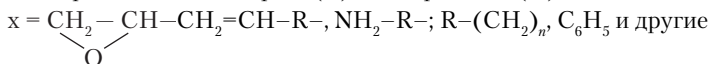


Рис. 5.17. Идеализированная схема адсорбции (А) и химического присоединения (Б) кремнийорганического аппрета (В) к поверхности (П) стекла



После закрепления аппрета на поверхности наполнителя следует сразу совместить аппретированный наполнитель с реакто- или термопластом.

Слой аппрета на наполнителе снижает его поверхностную энергию, обеспечивает химическое взаимодействие со связующими, устраняет эффект избирательной сорбции компонентов связующего.

Универсальных аппретов нет. К каждому типу матричного полимера необходимо подобрать аппрет и условия отверждения, стеклования, кристаллизации, чтобы обеспечить физическую и химическую совместимость аппрета и полимера.

Для минеральных волокон в сочетании с эпоксидной матрицей целесообразно использовать алкилтриалкоксисилан с аминной группой в алкильном радикале (АГМ-9, γ -аминопропилтриэтоксисилан, рис. 5.18), в сочетании с ненасыщенными олигоэфирами — винилтриэтоксисилан, с фенолоальдегидными связующими — оксифенилтриэтоксисилан.

При отверждении эпоксидных олигомеров (диглицидиловых эфиров бисфенола А, *Epon* 828) метилэндиковым ангидридом (фирма *Fischer Scientific*, США) на поверхности алюмосиликатного стекла (*E, Craneglass* 50-01), обработанной аппретом со вторичными аминными группами (N-метиламинопропилтриметоксисилан, фирма *Petrarch System*, США), зафиксировано (ИК-спектрометр *Digilab FTS-14* с Фурье-преобразованием) образование на поверхности стекла многослойной структуры со слоями отвержденного эпоксидного полимера различного состава и плотности сетки. Обработка поверхности стекла аппретом увеличивает степень отверждения связующего в объеме, примыкающим к пленке аппрета, на 5–10%. Взаимодействие активных вторичных аминных групп аппрета (нанесен из 0,5–2,0 %масс. водного раствора с последующей сушкой и термообработкой при 50 °С в течение 10 ч) с эпоксидными группами фиксируется появлением частот поглощения связей $-\text{NH}-\text{CO}-$ (1640 см^{-1}), а образовавшиеся ОН-группы ускоряют процесс отверждения эпоксидных олигомеров (промежуточный слой в межфазном объеме — сополимеры из эпоксидных олигомеров и молекул аппретов) [70, 72].

Аппреты с аминогруппами малоэффективны в случае фенолоальдегидных связующих, усиливают циклизацию олигосилоксанов, ингибируют отверждение эфирвинильных (малеиновых, акрилатных) связующих. Аппреты с оксифенильными группами используют для обработки минеральных поверхностей перед сочетанием с фенолоальдегидными связующими, реже с олигосилоксанами, с эпоксидными связующими «горячего» (выше 130 °С) отверждения, ингибируют процесс отверждения эфирвинильных связующих. Аппреты для последних должны содержать винильные группы. Аппреты с эпоксидными группами целесообразно использовать в композициях с эпоксидными, кремнийорганическими связующими.

Эффективными аппретами для наполненных дисперсными минеральными наполнителями термопластов (полиэтилен, полипропилен) являются аппреты с карбоксильными группами и алифатическими радикалами, совмещающимися с полиолефинами.

Толщина межфазного слоя в композиции с аппретированным наполнителем обычно составляет 1–5 нм (радиус атома Si 0,1175 нм, длина связи Si–O 0,17–0,18 нм, длина $\equiv\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_2$ 0,32 нм, при нанесении аппрета АГМ-9 из водного раствора, толщина хрупкой несплошной пленки около 5 нм). Для предотвращения диффузионного проникновения воды к поверхности стекла, необходимы покрытия из более 10 мономолекулярных слоев аппрета.

В тонких (до 20 нм) хрупких слоях, образованных кремнийорганическими аппретами, зона пластического деформирования слишком мала. Расширение межфазной зоны достигается при использовании поверхностно-активных блок-сополимеров, сочетающих в своей структуре жесткие и эластичные блоки, при смачивании поверхности мигрирующих в зону контакта, толщина которой определяется молекулярной массой блок-сополимера и его концентрацией в составе матрицы [71].

Толщина пограничного слоя на поверхности наполнителя может быть повышена до 38 нм при использовании гребневидных блок-сополимеров КЭП на основе полидиметилсилоксана

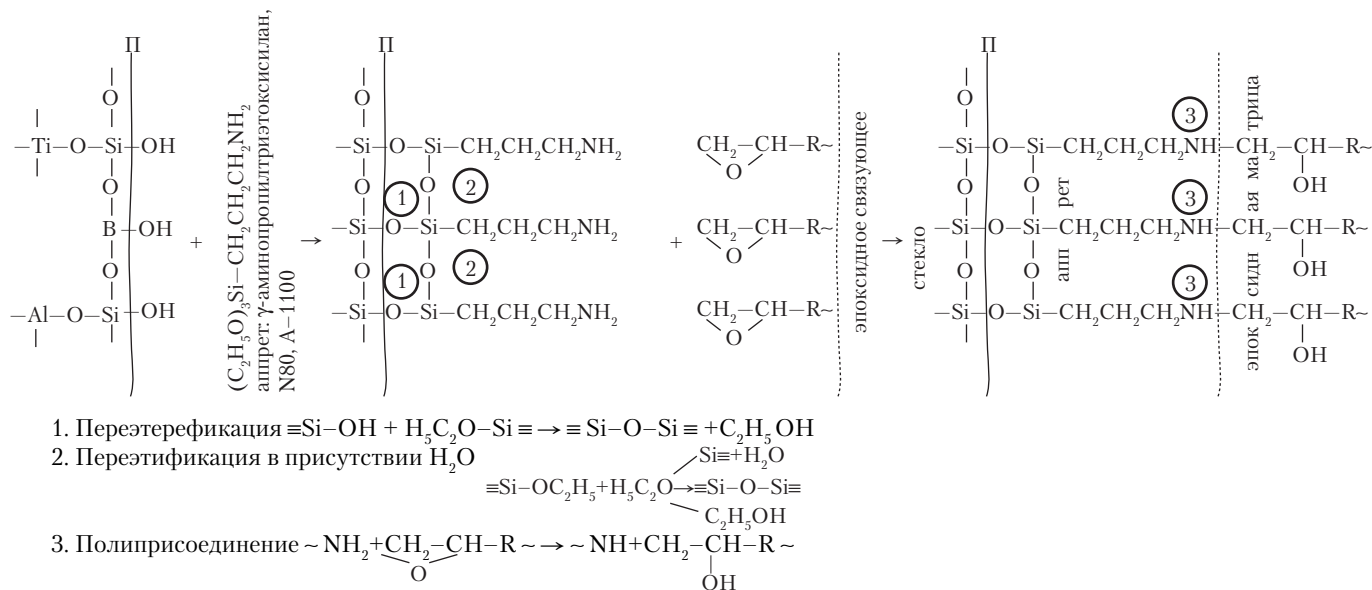
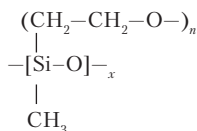


Рис. 5.18. Идеализированная схема взаимодействия аппрета γ -аминопропилтриэтоксисилана с активными группами на поверхности (II) стекла и активными группами эпоксидных олигомеров

(адсорбируется поверхностью) с боковыми олигоэтиленоксидными группами (совмещаются с матричными полимерами) с молекулярной массой 7000 г/моль.



Обработка минеральных поверхностей КЭП эффективна при наполнении поликарбоната, полиэтилена, фенолоальдегидных связующих (снижение напряжений в матрице с 38–42 МПа до 17–20 МПа).

В присутствии КЭП σ^+ однонаправленного стекловолокнита возрастает в 2–2,5 раза [59].

Кремнийорганические аппреты, используемые для обработки поверхности стекол, из-за отсутствия возможности образовывать ионно-координационные связи с поверхностью кварца, мало эффективны при изготовлении кварцепластиков.

Силикановые покрытия на минеральных поверхностях разрушаются при 200 °С на 75%, при 300 °С — полностью.

Состав базальгов представляет существенное отличие химии и физики поверхности базальтовых наполнителей от характеристик поверхности стеклянных, кремнеземных, кварцевых наполнителей и стимулирует расширение ассортимента аппретов (табл. 5.22–5.24).

Группы $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ в составе аппретов повышают совместимости наполнителей с олимерами средней полярности, группы $-\text{O}-\text{PO}-(\text{O})_2$ повышают огнестойкость, снижают вязкость эпоксидных композиций, пластифицируют ПВХ, группы $-\text{O}-\text{S}(\text{O}_2)-$ придают тиксотропные свойства [69].

Эффективность аппретирования минеральных наполнителей, влияние процессов организации взаимодействия между компонентами в ВПКМ с минеральными наполнителями на их свойства обычно оценивают сравнительным анализом эксплуатационных свойств ВПКМ с наполнителями, поверхность которых модифицирована различными способами (табл. 5.25–5.32).

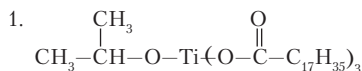
Таблица 5.22. Органотитананые аппреты [66, 67, 69]

А. Титановые соли

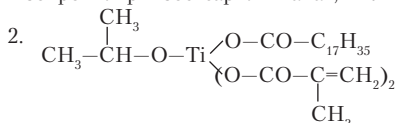
высших органических



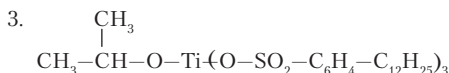
кислот — алкоксититанаты



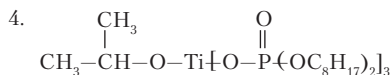
Изопропилтриизостеарилтитанат, KR TTS



Изопропилдиметакрилизостеарилтитанат, KR 7

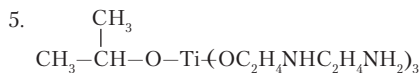


Изопропилтридодецилбензосульфонильтитанат, KR 9S

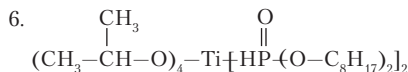


Изопропилтри(диоктилфосфат)титанат, KR 12

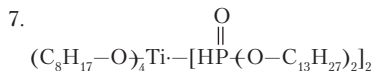
Изопропилтри(диоктилпирофосфат)титанат, KR 38S



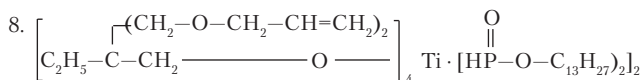
Изопропилтри(N-этиламин-этиламин)титанат, KR 44



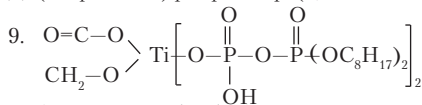
Тетраизопропилди(диоктилфосфит)титанат, KR 41B



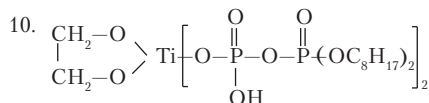
Ди(дидецилфосфит)тетраоктилосититанат, KR 46B



Ди(дитридецил)фосфиттетра(2,2-диаллилосиметил-1-буксокси)титана, KR 55



Ди(диоктилпирофосфат)оксиацетат титана, KR 138S



Ди(диоктилпирофосфат)этиленитанат, KR 238S

 Б. Тетраалкилтитанаты $(\text{R}-\text{O})_4\text{Ti}^{2+}$

 R в $(\text{R}-\text{O})_4$: изопропил $(\text{CH}_3)_3\text{CHO}-$,

 Н-бутил $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}-$,

 2-этилгексил $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$

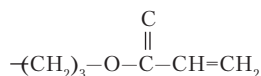
 крезил $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$

Примечания:

Аппреты 1–5 моноалкоксидного типа; 6–8 — координационного типа; 9, 10 — хелатного типа (не гидролизуются); эффективны для аппретирования стеклянных волокон, талька, алюмосиликатов. Длинные радикалы гидрофобизируют поверхность. Образуют слои, химически присоединенные к поверхности, участвуют в процессе отверждения реактопластов.

Эффективны для стеклонеполненных термопластов:

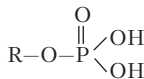
R для полистиролов


 R для полиамида 66 и ПММА $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

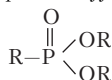
 2. Аппреты фирмы *Stauffer* [67].

Таблица 5.23. Фосфорсодержащие аппреты [67]

1. Фосфаты

R: бутиловый (фирмы *Stauffer, Mobil*), этиловый изоамиловый.

2. Фосфонаты



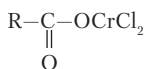
R: дифенилфенил, диметилметил, диэтилэтил.

Зибутилбутил, бис-(2-этилгексил)-2-этилгексил;

3. Фосфиты $(\text{R}-\text{O})_2\text{P}-\text{OH}$ R: диметил, диэтил, диизопропил, диоктил, *Westkink E* (структура не сообщается).

Таблица 5.24. Аппреты – комплексы хрома [67]

1. В растворе (0,1–5 %масс. в изопропиловом спирте, ацетоне, воде) — комплексное соединение смеси хромовых солей метакриловой, стеариновой и соляной кислот (а) и хромосихлорида (б)

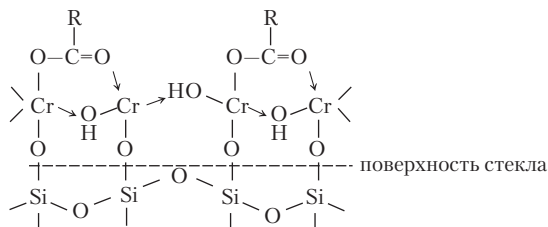
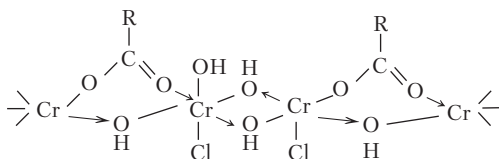
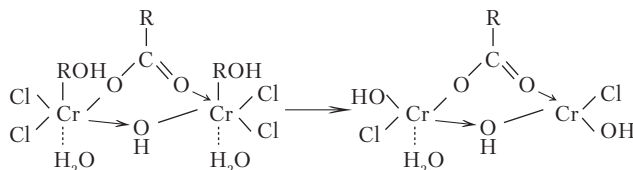


а



б

2. На поверхности стекла

R: метакрильный $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$ — Волан А (*Volan*)стеаратный $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}$ — *Valchrome 5015*

5.2.3. Свойства стеклопластиков

Стеклопластики — полимерные композиционные материалы, сочетающие высокие прочностные и диэлектрические свойства с относительно невысокой плотностью, высокой трещиностойкостью, радиопрозрачностью, химической стойкостью.

Размещение стеклянных волокон в плоскости армирования и слоистость структуры в направлении, перпендикулярном этой плоскости, вызывают анизотропию механических теплофизических и других свойств, вследствие чего значения определяемых характеристик зависят от направления их определения. Так, прочность однонаправленного стеклопластика при растяжении в направлении армирования более чем на порядок выше прочности в перпендикулярном направлении. У однонаправленных стекловолоконитов диаграмма растяжения в направлении армирования с большой точностью следует закону Гука. При нагружении под углом к направлению армирования эта диаграмма становится существенно нелинейной. Слоистость структуры стеклопластиков предопределяет их относительно слабое сопротивление межслойному сдвигу ($\tau_{\text{сл}}$ около 100 МПа) и поперечному отрыву. При изгибе стеклопластик может разрушиться не от того, что нормальные напряжения (растягивающие или сжимающиеся) достигают предельного для данного материала значения, а вследствие того, что касательные напряжения превосходят сопротивление материала межслойному сдвигу. Повышение сопротивления стеклопластиков межслойному сдвигу и поперечному отрыву достигается использованием наполнителей объемной текстуры.

Полимерная природа связующих обуславливает повышенную чувствительность стеклопластиков к предыстории изготовления и к температурно-временному режиму последующей эксплуатации, который, как и для других материалов, определяет прочностные и деформативные свойства. Модуль упругости и особенно прочность стеклопластиков повышается при увеличении скорости деформирования. Длительная прочность стеклопластика (время испытания — 10 000 ч) в зависимости от направления действия нагрузки относительно главных осей симметрии составляет 25–70% от значения разрушающего напряжения при кратковременных статистических испытаний.

Относительно низкий модуль упругости стеклопластиков (E^+ однонаправленных от 6000 до 73 000 МПа) приводит к тому, что несущая способность тонкостенных конструкций лимитируется не прочностью, а деформативностью и устойчивостью. Для более полного использования высоких прочностных характеристик стеклопластиков целесообразны многослойные конструкции с ребрами жесткости.

Деформационные характеристики стеклопластиков отражают свойства компонентов и могут регулироваться их типом, соотношением и конструктивно-технологическими характеристиками материала изделия.

В большинстве практических задач стекловолокно принимается идеально упругим, а полимерная матрица — упруговязким. Высокоэластичные матрицы, имеющие существенно нелинейную зависимость σ – ϵ применяются в стеклопластиках не так часто, поэтому считают, что стеклопластик при кратковременном нагружении характеризуется практически линейной зависимостью между напряжением и деформацией почти вплоть до разрушения. Хотя трещинообразование начинается, как правило, при напряжениях 0,13–0,2 от предела прочности, линейный участок деформаций существует вплоть до напряжений, составляющих 75–90% уровня статистической прочности.

Стеклопластики не обладают пределом текучести. Прочность стеклопластиков существенно зависит от многих факторов, характеризующих процесс испытаний (форма и размеры образца, метод его получения, скорость нагружения, температура, время выдержки под нагрузкой, число нагружения и их уровень, схемы и режимы нагружения, наличие предварительного испытательного нагружения, внешняя среда и др.). При испытании различных образцов одного и того же стеклопластика на различных машинах и образцах могут получиться несопоставимые результаты.

Важнейшим из перечисленных факторов являются температура и скорость нагружения. В зависимости от их значений материал может испытывать упругие, высокоэластические или необратимые пластические деформации. При очень быстрых (мгновенных) нагрузках проявляется чистая упругая деформация, а при очень медленных — пластическая. Поэтому прочность стеклопластика, то есть способность сопротивляться разрушению или необратимому деформированию, можно понимать как сопротивление хрупкому разрыву или пластической деформации.

Различия в протекании релаксационных процессов в стеклопластиках приводят и к разному различию зависимости прочности и других свойств от скорости деформирования. Увеличение скорости деформации стеклопластиков в 100–1000 раз изменяет предел прочности на 10–15% (термопластов на 10–20%) уже при увеличении скорости деформации в 5–10 раз. При повышении температуры эти изменения составляют соответственно 15–20 и 30–40%. Особенно чувствительны к скорости деформирования стеклопластики на более пластичных матрицах. От скорости деформирования их существенно зависит вклад энергии межслойного разрушения в механизм деформирования материала.

При выборе скорости нагружения при испытаниях важно учитывать реальную скорость нагружения конструкции при эксплуатации.

Широкая область упругого деформирования стеклопластиков обуславливает и специфику процесса их разрушения, которое происходит как бы внезапно. Связано это в основном с гетерогенностью структуры стеклопластиков, специфичностью поведения под нагрузкой стекловолокна и полимерной матрицы, а также с наличием неизбежных макродефектов структуры в виде пор, трещин, газовых и инородных включений и самой границы раздела волокно–матрица. Кроме этих концентраторов напряжений в материале существует определенный уровень остаточных напряжений, возникших главным образом вследствие усадки связующего при отверждении.

В процессе деформирования такого изделия при испытательных и эксплуатационных нагрузках упругая энергия, накопленная материалом, в определенный момент приводит к разрыву полимерной матрицы по дефектному месту, характеризующемуся наличием трещин критических размеров. Развитие трещины по теории Гриффита проходит с критической скоростью (теоретически — скоростью звука в данном материале, а практически — со скоростью, равной тангенсу угла наклона зависимости долговечности от нагрузки) до тех пор, пока вершина трещины не наткнется на поперечное армирующее волокно, прочность которого несоизмерима с когезионной прочностью полимерной матрицы, и не произойдет уравнивание энергии упругого деформирования материала.

В процессе дальнейшего деформирования уровень накопленной упругой энергии становится настолько большим, а концентрация напряжений в вершине образовавшейся трещины настолько велика, что и стекловолокно разрывается. Развитие трещин прогрессирует.

Развивается своего рода цепная реакция, приводящая к хрупкому разрыву всего материала. При этом у высоконаполненных материалов разрушение носит более вязкий характер, чем у чистых терморезистивных полимеров, что проявляется не только в отсутствии осколков, но и в «разлохмачивании» мест разрыва стеклопластика.

Особенностью циклического нагружения стеклопластиков является прохождение материалом перед разрушением стадий разрыхления, растрескивания и расслоения.

В случае многократных деформаций более значительное место занимает термофлуктуационный процесс разрыва основных молекулярных цепей полимерной матрицы. Образованные при этом свободные радикалы на концах оборванных цепей инициируют вторичные химические процессы, изменяющие объемную структуру полимера. Механика процесса разрушения стеклопластиков сложна и ни одна теория не охватывает ее полностью.

Чувствительность стеклопластиков к концентраторам напряжений мала по сравнению с этим показателей для металлов, тем не менее их роль необходимо учитывать, особенно при работе материала при повышенных температурах и напряжениях. С повышением уровня действующих нагрузок все больше развивается область пластического деформирования компонентов стеклопластика, отображаемая нелинейным участком кривой деформирования.

Природа хрупкой прочности стеклопластиков проявляется в накоплении материалом повреждений, вследствие чего ухудшается его герметичность без заметного снижения прочности, а затем конструкция полностью становится негерметичной задолго до потери ею прочности.

Для обеспечения сохранения герметичности вплоть до момента разрушения оболочек необходимо:

1. Применение матриц, обладающих относительным удлинением при разрыве, по крайней мере на 2–3% превышающим относительное удлинение при разрыве волокон. Это условие трещиностойкости матрицы допускает пластические и упругие перемещения волокон в стеклопластике без разрушения.
2. Повышение содержания матрицы в стеклопластике и снижение плотности материала при выполнении условия трещиностойкости, при использовании наполнителей с повышенными прочностью и жесткостью, с высоким качеством их укладки. Для получения повышенных прочности и модуля упругости стеклопластика на практике чаще всего добиваются высокой плотностью укладки стекловолокон (например, при уменьшении диаметра используемого волокна, увеличении натяжения при намотке, более точном выполнении схемы намотки). Увеличение трещиностойкости стеклопластика одновременно повышает его герметичность и прочность.
3. Применение тонких герметизирующих оболочек (из эластомеров, термопластов, металлов) в составе комбинированных стенок изделий. Такие оболочки существенно усложняют конструкцию и технологический процесс изготовления изделия и поэтому могут применяться лишь тогда, когда другими способами не удастся добиться требуемой герметичности стеклопластикового изделия.

Упругопрочностные характеристики ВПКМ определяются коэффициентом вариации, представляющим собой отношение среднего квадратического отклонения к среднему арифметическому значению исследуемой величины.

Намотанные стеклопластики имеют коэффициент вариации прочности 20–45%, а модуля упругости 4,3–11,5%.

Серийная технология, как правило, дает большие значения коэффициента вариации. Коэффициент вариации, как характеристика структурной неоднородности материала, прежде всего отражает несовершенство применяемой технологии его получения, а также связан с особенностями конструкции изделия, его формой и размерами. Влияние на коэффициент вариации масштабного эффекта учитывается изменением допустимой нагрузки при переходе к более крупному изделию или от модели к реальной конструкции.

При оценке свойств материалов в конструкции, особенно в условиях длительного и циклического нагружения, необходимо, помимо абсолютных значений, принимать также во внимание коэффициенты вариации различных характеристик, в том числе удельной прочности, так как стеклопластик с большей удельной прочностью при большом коэффициенте вариации может оказаться менее надежным, чем материал с меньшей удельной прочностью, но малым коэффициентом вариации. Специфика стеклопластиков и особенности их поведения в условиях сложного комплекса экстремальных воздействий, активизирующих, например, процессы старения в полимерах, показывают, что обеспечить надежную работу конструкции из таких материалов, произведя расчет по заданному параметру материала и его коэффициенту вариации, бывает достаточно сложно.

Коэффициенты запаса прочности выбирают главным образом эмпирически на основе многолетнего опыта проектирования и эксплуатации изделий. Минимальные значения выбирают такими, чтобы надежно обеспечить восприятие действующих нагрузок еще в упругой зоне. Для металлов это обычно значения 1,3–1,5, для стеклопластиков характерен большой запас прочности (1,8–2). В случаях, когда масса изделия не играет решающей роли, а также когда конструкция должна обладать повышенным уровнем длительной и усталостной прочности, принимаемые при проектировании коэффициенты запаса могут быть и большими.

Очевидно, что, вводя соответствующие значения этого коэффициента, можно гарантировать заданную степень надежности конструкции, не проводя разрушающих испытаний. Однако от коэффициента запаса прочности зависит масса изделия, поэтому увеличить этот коэффициент без достаточных к тому оснований нецелесообразно [33, 39, 42].

Большой ассортимент аппаратов (табл. 5.22–5.24) и совершенствование технологии аппретирования позволили реализовать упругопрочностные свойства стеклянных волокон практически полностью (табл. 5.25–5.40).

Составы, свойства, ассортимент стеклопластиков (стеклопресс- и литьевых композиций, стекловолокнитов, стеклотекстолитов) на основе термореактивных (фенольных, эпоксидных, эпоксифенольных, олигоэфирных, кремнийорганических, полиимидных) и термопластичных (в том числе на основе полиариленов) связующих представлены в работах [1, 11–14, 32–50, 75], в табл. 1, 1.7, 1.8–1.17, 1.23, 1.24, 1.26, 1.27, 3.51, 3.58–3.67, в главе 6, на рис. 1.9, 1.10, 1.12–1.16, 1.22–1.26, 1.28, 3.26, 3.30.

Таблица 5.25. Повышение $\sigma_{\text{вн}}$ (в %) композиций на основе эпоксидного и винилэфирного связующих и дисперсных минеральных наполнителей в зависимости от типа обработки их поверхности [1]

Тип связующего	Тип дисперсного минерального наполнителя	Тип апперта	Повышение $\sigma_{\text{вн}}$ (в %)	
			Сухих образцов	Образцов после равновесного водопоглощения
Эпоксидное	SiO ₂	A-1100	20	150
	Al-порошок	A-186	50	—
	Fe-порошок	A-186	40	—
	Волластонит	A-178	20	50
Винилэфирное	SiO ₂	A-174	90	100
	Волластонит		18	50
	Al ₂ O ₃		55	60
	Тальк		42	13
	Глина		21	37
	ZrSiO ₄		24	22
	TiO ₂		18	17
	SiC		87	181

Таблица 5.26. Зависимость свойств стеклонаполненного полипропилена (20% дискретных волокон из E-стекла) от типа обработки поверхности стеклянных волокон [9]

Свойства	Тип обработки поверхности волокон		
	Отжиг замасливателя ¹	После отжига обработка	
		Стеариновой кислотой	Алкоксисиланом
σ^+ , МПа	35,6	86,9	56,8
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	54	112,8	87,9
$E_{\text{вн}}$, МПа	4300	4700	3600
a_k , кДж/м ²	16,3	34,5	31,3
без надреза			
с надрезом	6,2	9,8	10,0

¹Полное удаление замасливателя после нагрева при 300–350 °С в течение 50–60 ч, при нагреве в течение менее 50 ч остается до 1% парафинового замасливателя.

Таблица 5.27. Зависимость $\sigma_{\text{вн}}$ термопластичных стеклотекстолитов (20 %об. стеклоткани Т-11) от типа обработки поверхности стеклоткани [76]

Тип обработки	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа стеклотекстолита со связующими	
	ПЭНД	ПП
Без апперта	60	100
ГВС-9 ¹ с подслоем в виде пленки	112,7	200
ГВС-9 ¹ с подслоем из дисперсии ПЭНД	158,9	—

¹Аппрет — водный раствор ГВС-9.

Таблица 5.28. Влияние аппретирования на свойства термопластичных стеклотекстолитов (20%об. стеклоткани типа Т-10) [14]

Состав стеклотекстолита	Упрочностные свойства			
	В исходном состоянии		После 2000 ч на воздухе с влажностью 60%	
	σ^+ , МПа	E^+ , МПа	σ^+ , МПа	E^+ , МПа
Полистирол, стеклоткань с аппретом:				
A-174	340	12700	218	11800
A-186	300	11800	236	11250
A-1100	210	8800	165	8400
неаппретированная	170	10000	110	8800
Полиамид 66, стеклоткань с аппретом:				
A-186	350	10800	290	10300
A-187	330	9800	290	9300
A-1100	380	11800	289	9800
неаппретированная	184	8400	130	6350
Полиакрилат, стеклоткань с аппретом:				
A-1100	436	11800	376	10800
A-174	335	13200	296	11800
A-186	310	11800	260	10800
A-187	239	9800	220	9300
неаппретированная	300	11200	194	10300

Таблица 5.29. Зависимость прочности олигомалеинатных стеклотекстолитов от типа обработки поверхности стеклянных тканей

Вид обработки, Тип аппрета	$\sigma_{\text{м}}, \text{ МПа}$	$\sigma^-, \text{ МПа}$
Без обработки	259/154	112/70
Отжиг «замасливателя»	364/140	175/70
Винилсилоналят натрия	560/483	238/224
Волан	511/399	245/203
В-хлораллилэпоксивинилдихлорсилан	560/539	322/287

Примечание. Данные в числителе — для сухих образцов, в знаменателе — для образцов после кипячения в воде в течение 2-х часов.

Таблица 5.30. Влияние обработки поверхности стеклоткани (тип 1581) на свойства винилэфирных и эпоксидных стеклотекстолитов [14]

Свойства	Показатели свойств в зависимости от типа аппрета				
	Без аппрета	A-112	Волан	A-172	A-174 Z-6030
Винилэфирные стеклотекстолиты:					
$\sigma_{\text{м}}, \text{ МПа}$	278,6/174,4	222,7/219,3	504,7/406,8	474,4/455,8	520,6/533,6
$\sigma^-, \text{ МПа}$	164,1/86,2	278,6/83,4	331,0/268,2	324,8/309,2	456,4/405,4
$\sigma^+, \text{ МПа}$	331,6/–	142/–	344/336,5	344,8/353,7	359,9/349,6

Окончание табл. 5.30.

Свойства	Показатели свойств в зависимости от типа аппрета				
	Без аппре- та	A-112	Волан	A-172	A-174 Z-6030
Эпоксидные стеклотекстолиты:					
$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	539,2/528,8	524/499	557,8/573	492/475	591/568
σ , МПа	443/403	437/373	487,5/446	434/434	465/410
σ^* , МПа	392/384	336/325	398/387	351/341	401/360

Примечание. Числитель — при 20 °С, знаменатель — после кипячения в воде в течение 2-х часов.

Таблица 5.31. Влияние аппретирования поверхности стеклотканей (тип 181) на $\sigma_{\text{вт}}$ эпоксидных (связующее *Epon 828*) и винилэфирных (связующее *Paraplex P43*) прессованных стеклотекстолитов [14]

Тип аппрета	$\sigma_{\text{вт}}$, МПа	
	Исходные образцы	После кипячения в воде в течение 8 ч
1. Y-4086, A-186	497	406
2. Y-4087, A-187	532	406
3. A-172	483	427
4. A-174	609	553
5. Без обработки	427	161
6. Без обработки	549	203
7. A-1100	644	469
8. Y-4086, A-186	567	357
9. Y-4087, A-187	679	420
10. Y-2967	609	385

Примечание. 1–5 — винилэфирные стеклотекстолиты; 6–10 — эпоксидные стеклотекстолиты.

Таблица 5.32. Зависимость $\sigma_{\text{вт}}$ полиимидных стеклотекстолитов от типа обработки поверхности стеклоткани [77]

Тип аппрета	$\sigma_{\text{вт}}$, МПа стеклотекстолитов на основе	
	Термопластичного поли- имида <i>Durimid (LARC-TPI)</i>	Термореактивного полиме- ризующегося связующего <i>PMR-15</i>
1. Без аппрета	44/15,7	123/–
2. Аппрет с аминопропильной груп- пой (тип A-1100)	96,9/70,3	141/–
3. Аппрет с карбоксиаминной группой: на поверхности стекла	115/84,9	153/–
в растворе связующего	105/84,3	126/–

Примечание. Данные в числителе — для сухих образцов, в знаменателе — после равновесного водопоглощения.

Таблица 5.33. Теплопрочностные свойства прессованного эпоксидного (связующее ЭДТ-10П) стеклотекстолита ВПС-7 (60 %об. стеклоткани Т-10-80)

Свойства	Продолжительность выдержки при 20 и 200 °С, ч					
	0,1	1	10	100	500	1000
σ^+ , МПа, 20°С	510	440	450	420	400	380
200°С	300	290	280	265	260	250
$\sigma_{\text{ви}}$, МПа, 20°С ¹	515	500	480	470	460	450

¹Сохранение $\sigma_{\text{ви}}$ после 30 мин при 150 °С – 95%, после 30 мин при 180 °С – 60%, после 30 мин при 200 °С – 20%.

Таблица 5.34. Упругопрочностные свойства (в МПа) стеклотекстолита ВПС-7

Условия и температура испытаний	$\sigma_{\parallel}^+/\sigma_{\perp}^+$	$E_{\parallel}^+/E_{\perp}^+$	$\sigma_{\parallel}^-/\sigma_{\perp}^-$	$\sigma_{\parallel,\text{ви}}/\sigma_{\perp,\text{ви}}$	$\tau_{\text{ск}\parallel}/\tau_{\text{ск}\perp}$
Исходные, 20 °С	560/287	27000/17600	438/296	573/350	36,3/35
100 °С, 100 ч	438/182	28300/14900	270/137	445/267	16,5/17,5
100 °С, 200 ч	420/—	25900/17000	296/150	435/282	16,9/16
200 °С, 100 ч	355/107	22900/10800	78/—	71/63,5	—/—
200 °С, 200 ч	330/75	22400/—	87/—	68,5/57,5	3,9/4,7

Таблица 5.35. Свойства прессованных стеклотекстолитов (60 %об. стеклоткани Т-10-80) на основе полиимидных связующих поликонденсационного типа (плотность 1,7–1,75 г/см³, водопоглощение за 24 ч – 0,75 %масс., температура отверждения 350 °С, пористость около 15%) [75]

Свойства (при 20 °С)	Температура выдержки, °С				
	20	300	350	400	300, 2000 ч
$\sigma_{\text{ви}}$, МПа	500–800	350–400	220–250	200–220	210–250
	640	490	460	270	—
σ^+ , МПа	480–500	420–450	400–430	410–420	185–200
	520	410	410	380	—
σ^- , МПа	340–370	250–280	160–180	100 125	180–210
	370	360	350	240	—
E^+ , ГПа	30,5–31,3	28,8–29,5	25,5 27,0	24,4–26	23–25
	34	32	—	—	—

Примечание. Данные в числителе – связующее СП-6, в знаменателе – СП-97

Таблица 5.36. Прочность при изгибе прессованных стеклотекстолитов (60 %об. ткани Т-10-80) на основе эпоксифенольных связующих [44]

Тип связующего	$\sigma_{\text{ви}}$, МПа	
	при 20 °С	После 100 ч при 250 °С (измерение при 20 °С)
ЭН-6	650	370
ЭТФ	630	400
ЭДУ	600	420
ЭДФ	550	80

Таблица 5.37. Типичные свойства прессованных стеклотекстолитов (60% об. стеклоткани Т-10-80) на основе реактопластов

Свойства	Типы связующих			
	Фенолоформаль-дегидные	Эпоксидные	Олигоэфирные	Кремнийорганические
Плотность, г/см ³	1,5–1,8	1,6–1,9	1,4–1,75	
Прочность, МПа:				
σ^+	300–600	400–600	140–450	150–350
$\sigma_{\text{шт}}$	200–600	400–800	150–500	150–350
σ^-	100–300	200–400	100–300	100–350
E^+ , МПа	18 000–25 000	22 000–32 000	11 000–25 000	18 000–25 000
Модуль сдвига, МПа	2500–3500	2500–4000	2500–3500	2500–3500
Коэффициент Пуассона, ν	0,10–0,17	0,15–0,22	0,10–0,20	0,10–0,20
Ударная вязкость, кДж/м ²	50–200	100–300	70–300	35–250
Коэффициент теплопроводности ккал/м·ч·°С	0,22–0,35	0,25–0,35	0,25–0,35	0,25–0,35
Температурный коэффициент линейного расширения, 1/°С	$(6-10) \cdot 10^{-6}$	$(6-10) \cdot 10^{-6}$	$(4-12) \cdot 10^{-6}$	$(8-16) \cdot 10^{-6}$
Электрическая прочность, кВ/мм	8–14	7–16	7–14	8–27
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$10^{11}–10^{12}$	$10^{12}–10^{14}$	$10^{10}–10^{14}$	$10^{12}–10^{15}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$10^{11}–10^{13}$	$10^{13}–10^{14}$	$10^{11}–10^{14}$	$10^{12}–10^{15}$

Таблица 5.38. Свойства эпоксидных намоточных стекловолокнитов [14]

Свойства	Однонаправленные стекловолокниты	Кольцевые образцы		
		ПТН	ППН	СН
Плотность, кг/см ³	1800/2210	1650/1910	1800/2100	1900/2100
σ^+ , МПа	686/2073	392/735	588/1078	588/1029
		196/353	333/559	333/608
E^+ , ГПа	27,4/67,6	21,6/50,9	20,6/61,7	25,5/54,9
E^- , ГПа	18,6/56,8	12,2/28,4	18,6/29,4	11,8/39,2
Удельная прочность, км	60/100	25/38	37/60	30/60
Удельная жесткость, км	1900/3250	1700/2200	1600/1900	1100/1200
$\sigma/E \cdot 10^{-4}$	250/350	145/180	170/230	170/220
ϵ^+ , %	0,7/2,5	0,5/2,2	0,5/2,5	1/2,5
Коэффициент Пуассона	0,11–0,2	0,13–0,22	0,14–0,18	0,25
	0,05–0,17	0,06–0,17	0,1–0,12	0,1

Примечание. 1. В числителе приведены свойства материала в окружном направлении, а в знаменателе — в осевом. 2. ПТН — прямая тканевая намотка, ППН — продольно-поперечная намотка, СН — спиральная намотка.

Стекло- и кварцпластики благодаря высоким диэлектрическим свойствам (табл. 5.40), являются материалами радиопрозрачных конструкций (радопрозрачные обтекатели, укрытия, отражатели, рефлекторы с поляризационными решетками, антенны РЛС и средств связи), используемых в самолето-, вертолето-, ракетостроении, судах ВМФ и гражданского назначения, подводных лодках и глубоководных аппаратах, ракетно-артиллерийских и зенитных комплексов, наземных объектов управления и связи, плавающих и всплывающих радиотехнических средствах [43, 50].

Толщина стенки обтекателя антенны РЛС

$$\delta = n\lambda / 2(\epsilon - \sin^2\theta)^{0,5},$$

где δ — толщина стенки; n — коэффициент ($n = 1$ для стенки толщиной, равной длине полу-волны); λ — длина волны ЭМИ; ϵ — диэлектрическая проницаемость; θ — угол падения волн ЭМИ.

Использование стеклопластиков на основе капиллярных стеклянных и кварцевых волокон ($\epsilon = 2,5\text{--}3,1$) позволяет эффективно эксплуатировать антенные обтекатели с оптимальной толщиной стенок в полосе частот, превышающих K -диапазон (10,9–36,0 ГГц) с коэффициентом затухания 0,001–0,005 (при 1–10 МГц) [14, 50].

В конструкциях ЛА из стеклопластиков изготавливают элементы силового набора и обло-чки крыльев, оперения, фюзеляжа, носовых и хвостовых конусов самолетов, сопел, статоров ГТД.

Конструкции из стеклопластиков не электропроводны, что исключает возникновение блуждающих токов и электроосмоса (использование в морских сооружениях, находящихся в зонах с переменным уровнем воды).

Стойкость стеклопластиковой арматуры в бетонах, в кислой среде более чем в 10 раз, а в растворах солей более чем в 5 раз выше стойкости стальной арматуры. Через 5 лет затраты на замену стальной арматуры окупаются (по опыту США), через 20 лет экономический эффект достигает двукратной стоимости возведения конструкции.

Таблица 5.39. Упругопрочностные свойства прессованных эпоксидных однонаправленных стекловолоконитов с высокомодульными волокнами [48]

Тип волокон	Упругопрочностные свойства (вдоль волокон)				
	волокон		стекловолоконитов (60 %об. волокон)		
	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ , ГПа
ВМ-1	3,8	93	2,2	74	1,95
ВМ-100	3,5	105	1,92	78	2,0
М-11	4,3	112	2,2	78	2,1
М-12	4,5	120	1,85	82	2,0

Таблица 5.40. Диэлектрические свойства стеклопластиков¹

Тип связующих и стеклопластиков	ϵ		$\text{tg } \delta$	
	10^6 , Гц	10^{10} , Гц	10^6 , Гц	10^{10} , Гц
Эпоксидные²:				
ЭДТ-10+Т-22-80	—	4,7–4,81	—	0,011
ЭДТ-10+Т-10П	—	3,72–3,87	—	0,009–0,01
ЭДТ-10+Д-4П	—	3,0–3,16	—	0,0069
ЭХД+ТЭАТ+Т-10-80	5,35	—	0,018	—
ЭФ-32-301+Т-10-80	4,5	4,5–4,7	0,027	0,014–0,017
Фенольные³				
СК-9Ф(ЛБС-А+К-9)	4,7–5,3	—	0,008	—
СТФЭ-2	7,6	—	0,026	—
ФН	—	3,8–4,2	—	0,016
ВФТ	—	4,0–4,2	—	0,019
БФ-2	2,8	2,91	0,01	0,017
Кремнийорганические⁴				
СКМФ-29	3,6–4,5	—	0,003	—
КС-9	3,8	—	0,018	—
ЭМР-К(кварц) ⁵	—	3,3	—	0,009
ЭМР	—	4,2	—	0,014
СК-9Ф	4,7–5,3	4,01	0,008	0,016
Олигоэфирные⁶				
СГ-911С	4,9–5,1	4,3–4,8	0,023	0,015
СГ-39	3,9–4,5	3,85–4,3	0,014	0,010
Полиимидные⁷				
СП-6,97, АПИ	4,0–4,5	—	0,004–0,005	—

¹Диэлектрическая проницаемость ϵ стеклотканей при 10^{10} Гц: Т-10 сатин 8/3 — 3,6; Т-11 сатин 8/3, 5/3 — 3,7; Т-12 сатин 8/3, 5/3 — 3,4; А-1 полотно — 3,2; Т-14 полотно — 3,9; из капиллярных волокон: Т4-ПП полотно — 3,1; Т-10П, ДЧП — 3,2; Т-15П-76 полотно — 2,6.

²С защитными покрытиями из-за водопоглощения эпоксидных связующих до 6–8 %масс. H_2O .

³Данные для стеклотекстолитов с тканями типа Т-10; ϵ резольных фенолоальдегидных связующих 5–7, ϵ новолачных 28–30.

⁶Данные для стеклотекстолитов с тканями типа Т-10.

⁵Связующие К-9-70 (раствор олигометилфенилсиланов в тетраэтоксисилане) с тканью ТС-8/3К-ТО из кварцевых волокон (в том числе в виде цельнотканых чехлов объемного плетения).

⁶Связующие ПН-1, 3, 609-21М, олигоаллилалаты ($\epsilon = 2,1\text{--}2,3$), ткани типа Т-10.

⁷В стеклопластиках 60 %об. тканей Т-10-80.

5.3. Базальтовые волокна и материалы на их основе

Базальт — минерал, в состав которого входит не менее 9 оксидов (в %масс. SiO_2 до 60%, Al_2O_3 до 20%, в том числе в виде анионов $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, Fe_2O_3 0,9–9,4%, FeO 0,7–12,9%, TiO_2 до 3%, CaO до 15%, MgO до 15%, K_2O до 3,5%, Na_2O до 5%, P_2O_5 менее 1%), определяющих pH минерала (кислые — аргиллиты, андезиты, основные — базальты, диабазы, ультраосновные — амфиболиты) и вязкость расплавов (η при 1400°C $10^{0,7}–10^{3,6}$ Па·с).

Базальты — это высокостабильные по химическому и минералогическому составу экзотрузивные магматические горные породы, запасы которых в мире практически не ограничены и составляют от 25 до 38% площади, занимаемой на Земле всеми магматическими породами. Они являются продуктами вулканической деятельности третичного и четвертичного периода и реже — юрского и мелового. Более древние разрушенные и измененные процессами хлоритизации «палеотипные» базальты выделяются под названием диабазов (Урал, Карелия, Кавказ). Хлорид придает им зеленоватую окраску, вследствие чего они носят название зеленокаменных толщ. Известен также амфиболит, образующийся за счет средних и основных магматических пород ряда габбробазальтов (Урал, Казахстан, Кавказ, Кольский полуостров, Восточная Сибирь, Украина и т. д.), более легкоплавкий порфирит. Эти горные породы применяются, в основном, в строительстве в виде щебня при подсыпке автомобильных и железных дорог, в качестве наполнителя при получении бетонов и т. п.

Химический состав базальтов различных месторождений (в %масс.): SiO_2 35,9–59,8; TiO_2 0,3–5,3; Al_2O_3 11–19,3; Fe_2O_3 0,9–9,4; FeO 0,7–12,9; CaO 1,4–14,5; MgO 1,5–5,5; MnO 0,18–0,23; Na_2O 1,2–5,1; K_2O 0,1–1,3; P_2O_5 0,20–0,44 (при содержании фосфатов в количестве 1–6% снижается скорость кристаллизации), SO_3 0,01–0,84%, прочие 1,13–3,15%.

Для практического использования материалов на основе базальтов большое значение имеют базальтовые волокна (ρ 2,9–3,1 г/см³, σ^+ 2,23–3,2 ГПа, E^+ до 160 ГПа, ϵ^+ 1,9–2,2%).

Базальтовые волокна получают из однокомпонентного дешевого сырья (базальта) при одностадийном технологическом процессе, что обуславливает их более низкую (на 15–20%) себестоимость по сравнению, например, со стекловолокнами и во много раз более низкую по сравнению с волокнами, производимыми по многостадийным технологическим схемам. При этом из 1 кг базальтового сырья получается практически тот же 1 кг готового базальтового высококачественного волокна. Установки для производства базальтовых волокон являются экологически чистыми, компактными и в процессе работы не выделяют промышленных отходов; в атмосферу уходят только продукты полного сгорания природного газа, прошедшие предварительное охлаждение в рекуператорах и очистку в фильтрах.

Базальтовые волокна обладают уникальными свойствами: высоким уровнем физико-механических и химических свойств, повышенной стойкостью в агрессивных средах и к вибрациям, долговечностью (не менее 100 лет), стабильностью свойств при длительной эксплуатации в различных условиях, хорошей адгезией к различным связующим, что определяет их как перспективнейший материал (наполнитель композиционных материалов — базальтопластиков и изделий из них различного назначения) [1, 48, 53, 78–87].

Волокна работоспособны в широком диапазоне температур от -260 до $+700^\circ\text{C}$, при которых разрушаются углеродные ($600–800^\circ\text{C}$) и стеклянные (ниже -60°C и выше $+500^\circ\text{C}$) волокна. Базальтовые волокна экологичны, не выделяют опасных для здоровья людей веществ в воздушной и водной средах, негорючи, взрывобезопасны. Они полностью могут заменить

асбест во многих областях применения, превосходя его по теплоизоляционным свойствам более чем в 3 раза. Базальтовые волокна в качестве наполнителей ВПКМ эффективнее стеклянных волокон.

Материалы и изделия на основе базальтовых волокон обладают высокими конструкционными, теплозвукоизоляционными, диэлектрическими и другими свойствами, позволяющими широко использовать их в различных отраслях промышленности: авиа-, судо-, автомобилестроении, химической, нефтеперерабатывающей и газовой, радиоэлектронной и электротехнической, сельском хозяйстве и транспорте, металлургии и строительстве, в коммунальном хозяйстве. Высокая химстойкость (щелочестойкость) базальтов позволяет использовать базальтоволокнисты на основе щелочестойких полимеров вместо стали при армировании бетона.

Опыт эксплуатации базальтоволокнистых материалов и изделий в реальных объектах (дороги; трубопроводы для нефтепродуктов, воды, кислот; строительные конструкции; огнезащитные сооружения; электроизоляционные и конструкционные материалы; детали машин; фильтры и т. п.) подтверждают все преимущества этих материалов перед металлическими и стекловолоконными как по эксплуатационным свойствам и долговечности, так и по ценовым показателям.

Базальтовые волокна и текстильные формы из них

Для изготовления материалов различного назначения используют непрерывные базальтовые филаменты диаметром 7–24 мкм, текстильные формы из них (нити, ткани) и дискретные волокна БСТВ (базальтовые супертонкие волокна, диаметр филаментов 3–9 мкм, длина 40–60 мм).

Определяющими параметрами в технологии формования базальтовых волокон является вязкость расплавов исходных горных пород и температура их кристаллизации (табл. 5.41).

Изготовление непрерывных волокон возможно при температуре верхнего предела кристаллизации, равной 1260–1275 °С. Изготовление супертонких штапельных волокон в зависимости от метода формования (изготовление волокон диаметром 0,5–2,5 мкм раздувом первичных волокон, диаметром 8–20 мкм вертикальным раздувом воздухом) возможно при температуре верхнего предела кристаллизации ниже 1250 °С при вязкости расплава менее 9 Па·с (1400 °С), менее 35 Па·с (1250 °С).

Таблица 5.41. Свойства расплавов базальта, диабазы, амфиболита [53]

Тип горных пород	Вязкость, Па·с при T, °C ¹				Температура верхнего предела кристаллизации, °С
	1400	1350	1300	1250	
Базальт ¹	5,1–7,4	5,7–11,7	6,3–18	8,9–34,8	1215–1250
Диабаз ²	6,7–8,7	7,4–10,2	10,6–12,4	20,6–21,3	1215–1230
Амфиболит	9,1	12,5	18,7	81	1250

¹Интервалы вязкости для пород различных месторождений.

²Поверхностные натяжение расплава при 1300–1350 °С 349–354 дин/см.

Для оценки свойств расплавов базальтов используют значения мольного модуля кислотности M_k и молярного модуля вязкости M_v ,

$$M_k = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{MgO}$$

$$M_v = M_{\text{SiO}_2} + 2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}/2M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + M_{\text{FeO}} + M_{\text{CaO}} + M_{\text{MgO}} + \dots$$

которые характеризуют текучесть и вязкость расплавов применительно к возможностям изготовления волокон различных типов (супертонкие, штапельные и т. д.) различными технологическими процессами.

Базальтовые волокна непрерывные и дискретные изготавливают ОАО «Судогодское стекловолокно», НТЦ «Базальт» при ГУП «НИИГрафит», АО «Рось», АО «Мостермостекло» (МТС), ЛЭМЗ, ряд предприятий «Укрстройматериалы», АО «Теплозвукоизоляция» по технологиям, ранее разработанным в НИЛБВ ИПМ, АО «ИНЭП», Киев, ООО «Каменный век» (С-Петербург) [79–81, 88, 89]. При формовании непрерывных волокон используют фильерную технологию (НИЛБВ ИПМ, Судогодское стекловолокно) супертонких дисперсных волокон типа БСТВ центробежно-валковую, центробежно-дутьевую технологии, вертикальный раздув воздухом (ВРВ), раздув первичных волокон (РПВ).

Промышленные установки для производства непрерывных базальтовых волокон включают устройства для подготовки расплава, вытяжки и формирования волокон, обработки их поверхности («замасливание») и отличаются аппаратным оформлением (струйная загрузка, щелевая загрузка фильерного питателя и др.), обеспечивающим термическую однородность расплава и регулирование температуры фильерных устройств (рис. 5.19).

При формовании волокон используют фильеры с цилиндрическими и коническими цилиндрическими (конусная часть — конфузор предотвращает турбулентность течения и обрыв филаментов) сечениями (масса платино (98%) — родиевой фильеры около 2,8 кг при съеме не менее 50 т волокон пригодна в течение 3-х месяцев).

Диаметр филаментов определяется диаметром фильерных отверстий, вязкостью расплава, скоростью вытяжки (3000 об/мин — 15 мкм, 4800 об/мин — 9 мкм). Из-за низкой теплопроводности базальтовые расплавы затвердевают в 1,5–2 раза медленнее расплавов бесщелочных стекол.

Штапельные базальтовые волокна диаметром 1–3 мкм получают как фильерной (длина волокон 10–40 мм, НИЛ БВ, ИНЭП), так и по бесфилиерной технологии (длина волокон 3–25 мм, ЛЭМЗ, МТС).

БСТВ Б-10 по технологии бесфилиерной индукционной плавки в холодных тиглях (ИПХТ) в сочетании с вертикальным раздувом воздухом (ВРВ) струй базальтового расплава (рис. 5.20) производит ЛЭМЗ и АО «Рось» [82].

Супертонкие волокна получают непосредственно из расплава, минуя процесс изготовления первичных филаментов, что удешевляет базальтовые материалы, но σ^+ дискретных волокон в 2,1–5,3 раза, E^+ в 1,2–2,7 раза ниже σ^+ и E^+ волокон, полученных по фильерной технологии.

Снижает вязкость базальта не только индукционный нагрев, но и использование акустических ультразвуковых дутьевых головок.

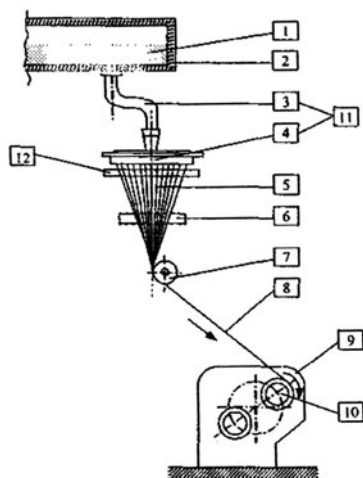


Рис. 5.19. Схема получения непрерывных базальтовых волокон со струйной загрузкой фильерного питателя [53]:

1 — расплав базальта; 2 — устройство узла плавления (фидер печи); 3 — струйный питатель; 4 — фильерный питатель; 5 — элементарные волокна; 6 — узел замасливателя; 7 — нитесборник; 8 — жгут готового волокна (200–400 филаментов с замасливателем); 9 — механизм вытяжки и намотки; 10 — бобина; 11 — узел формования (включает струйный и фильерный питатели); 12 — холодильник (ламель)

Ассортимент базальтоволокнистых материалов включает базальтовые микротонкие (не более 0,6 мкм), супертонкие (около 2 мкм), ультратонкие (не более 1 мкм), тонкие штапельные (12–15 мкм) волокна в виде ваты, рулонных материалов, ровинги РБ-9, РБ-12 из филаментов 9 мкм (σ^+ 375 мН/текс), 12 мкм (σ^+ 280 мН/текс), холсты из штапельных волокон 17 мкм, теплоизоляционные шнуры БТШ-10-40 (диаметр 10–40 мм), картонные ТК-1 из супертонких волокон толщиной 2, 5, 8, 10 мм, картонные ТК-4 (длина 300–1200 мм, ширина 300–1000 мм), вязально прошивные материалы из БСТВ (рулоны шириной 1800 мм, длинномерные полосы, многослойные нетканые материалы (толщина 5–20 мм), плиты теплозвукоизоляционные, прошивные материалы МБП, теплозвукоизоляционные маты БЗМ, рулонные материалы РОМБ-С, Ф, КТ, ФТ с облицовкой тканями, фольгой, непрерывные волокна (диаметр 8–13 мкм, σ^+ 1,85–2,15 ГПа, E^+ 93,2–112,8 ГПа [79, 88].

Свойства материалов на основе базальтовых волокон приведены в табл. 5.42–5.50.

Комплекс свойств базальтовых волокон (упругопрочностных, диэлектрических, акустических, теплофизических, триботехнических, химстойкость, огнестойкость) предполагает их использование в качестве компонентов теплоизоляционных, фрикционных, химически стойких, конструкционных материалов, базальтопластиков на основе термоактивных и термопластичных связующих с базальтовыми наполнителями различных типов и форм.

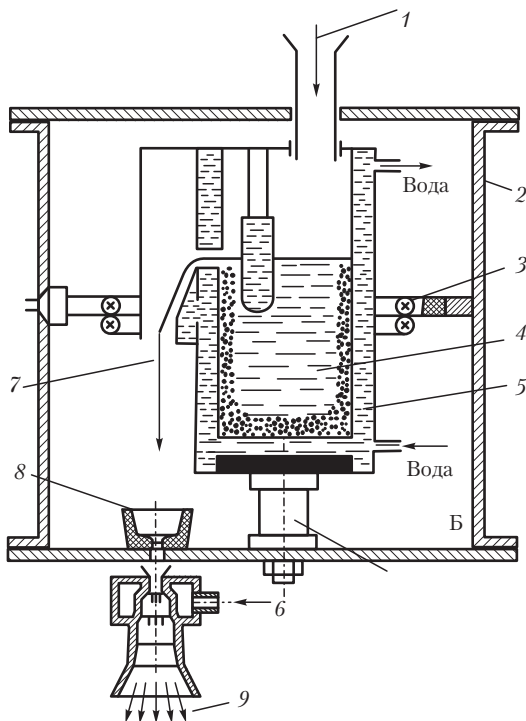
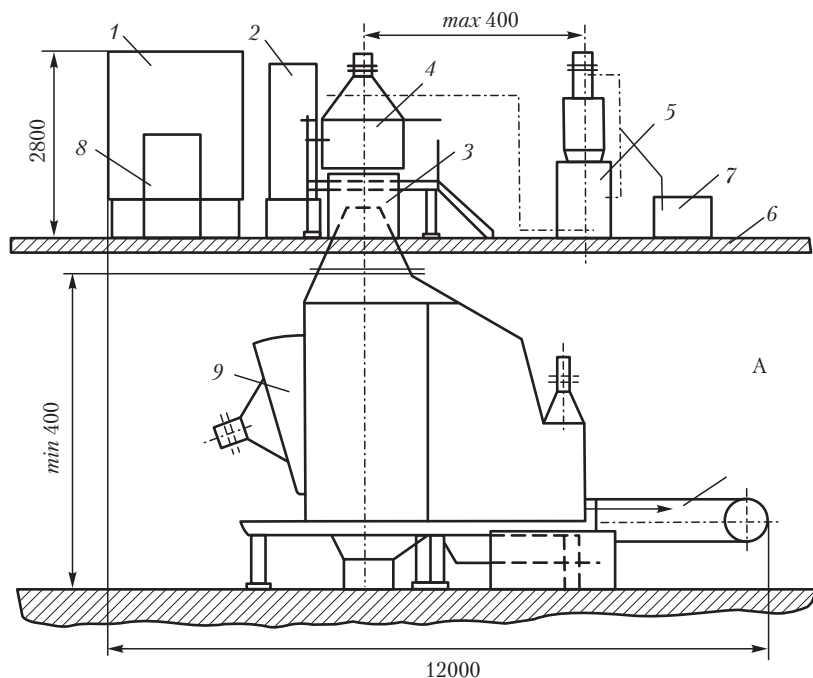


Рис. 5.20. Схема установки (А) изготовления базальтовых дисперсных волокон ВМ10: 1 — генератор; 2 — нагрузочный контур; 3 — дутьевое устройство; 4 — индукционная печь; 5 — дозатор подачи шихты; 6 — эстакада; 7 — технологический запас шихты; 8 — коллектор системы водораспределения; 9 — камера волокноосаждения; 10 — сетчатый транспортер; и индукционной печи (Б): 1 — базальтовая руда; 2 — корпус; 3 — индуктор; 4 — расплав; 5 — тигель; 6 — сжатый воздух; 7 — струя расплава; 8 — воронка; 9 — дисперсные волокна [82]

Теплозвукоизоляционные базальтовые материалы

Штапельные волокна БСТВ длиной 30–60 мм позволяют формировать слоистые теплоизоляционные материалы (из ваты, плиты, маты, картон и другие формы) и благодаря возможности формировать стабильные спутанные структуры без использования связующих (2,5–10% феноспиртов), изготавливать огнестойкие ТИМ с плотностью 20–280 кг/м³.

Таблица 5.42. Сравнительные свойства минеральных волокон [82]

Свойства	Типы волокон		
	Базальтовые	Стекло <i>E</i>	Асбест
Диаметр филамента, мкм	7–17	6–17	–
Плотность, г/см ³	2,6–2,8	2,2–2,6	2,5–2,7
σ^+ , ГПа	2,2–2,8		0,3–1,25
Сохранение σ^+ , % от $\sigma_{+20^\circ\text{C}}$			
20 °C	100	100	100
200 °C	80–95	40–92	60
400 °C	80–82	40–52	12
500 °C	50–80	–	–
Интервал рабочих <i>T</i> , °C	–260–700 ¹	–60–+350	до 250–300
<i>E</i> ⁺ , ГПа	91–120 (90140)	72	–
Водопоглощение за 24 ч, %масс.	0,02	1,7	6,4
Гигроскопичность, %масс.	Менее 1	до 10–12	–
ρ_v , Ом·м	10 ¹²	10 ¹¹	–
tgφ, 1 МГц	0,005	0,0047	–
ε, 1 МГц	2,2	2,3	–
Коэффициент звукопоглощения	0,9–0,99 ³	0,8–0,93	
% потери массы (сохранение σ^+ , %) после кипячения в течение 3 ч в:			
H ₂ O	0,2/–	0,7/–	–
2N NaOH	5,0/92–96 ²⁾	6,0/–	–
2N HCl	2,2/65–85 ²⁾	38,9/–	–

¹ В зависимости от состава до +900 °C.

² В зависимости от состава; устойчивы к воздействию щелочной среды гидратирующихся цементов (бетонов) [84].

³ Для ТИМ из супертонких волокон химическая стойкость: снижение σ^+ с 0,94–1,02 ГПа после 3-х месяцев контакта в C₂H₅OH до 0,75–0,8 ГПа, в бензоле — до 0,9–0,7 ГПа, в CH₃COOH до 0,36–0,5 ГПа.

Таблица 5.43. Сравнительные свойства базальтовых волокнистых структур [82]

Свойства	Тип волокон					
	Ровинги			Дуплекс-процесс	Раздув	
	РБН (6) 13-1200	РБ10- 1000	РБК- 600		горячим воздухом	воздухом при 20 °С
Количество филаментов	20	20	25	23	9	26
Диаметр филаментов, мкм	10,1	10,5	9,5	12,2	6,3	14,8
K_d , %	9,1	13,5	19,2	37,7	47,6	48,0
σ^+ , МПа	2880,0	1760,0	3470,0	731,8	840,3	656,3
K_σ , %	44,5	29,5	25,6	102,0	40,4	90,9
E^+ , ГПа	91,9	87,5	86,1	66,8	71,9	34,6
K_E , %	7,0	9,5	12,7	120,3	27,3	93,4
ϵ^+ , %	3,29	2,13	4,36	1,12	1,17	1,90
K_ϵ , %	44,2	32,7	24,3	26,8	29,8	29,5

Примечание. Из базальтовых филаментов изготавливают также крученые комплексные нити МБ9-15×1×3(75), МБ9-15×1×6(75), ровинг МБ9-15×3, крученые ровинги МБ9-45×1×2(75), МБ9-45×1×3(75); ткани БТ из ровингов, рубленые базальтовые ровинги РБВ [81]; ровинг BCF 13.2400, KB12 (из филаментов диаметром 13 мкм, линейная плотность 1200 текс, ρ 2,66 г/см³, σ^+ 2,9–3,2 ГПа, 700–750 мН/текс, E^+ 85–95 ГПа, ϵ^+ 3,2%) [87].

Таблица 5.44. Сравнительные свойства асбестовой АТ-1 и базальтовой ТБСр-1000 тканей [82]

Свойства	АТ-1	ТБСр-1000
Ширина, мм	1040	1500
Толщина, мм	1,6	1,6
Масса 1 м ² , г	1000	1000±10%
Число нитей на 100 мм (основа/уток)	80/40	80/40
	65/30	250/200
Потери при прокаливании, %	29	<1,0
Рабочая температура, °С	130–400	До 500

Таблица 5.45. Базальтовые ткани (ширина 100 см, длина рулона 200–350, до 400 м) ОАО «Судогодское стекловолокно» [85]

Тип ткани	Тип переплетения	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мм	Разрывная нагрузка, Н, по	
				основе	утку
БТ-5	Полотно	160±15	0,15±0,015	882	539
БТ-8	Полотно	210±20	0,18±0,02	931	384
БТ-10	Сатин 5/3	255±20	0,17±0,02	931	980
БТ-11	Сатин 5/3	345±25	0,29±0,03	1715	980
БТ-13	Полотно	260±20	0,29±0,03	1225	784
ТБК-100	Полотно	210±20	0,19±0,025	784	784

Таблица 5.46. Свойства базальтовых тканей [82]

Свойства		Марка ткани		
		ТБСр-750	ТБСр-470	ТБП-580
Поверхностная плотность, г/м ²		687	481	488
Разрывная нагрузка, Н	основа	3012	1137	3259
	уток	2011	1498	899
ε ⁺ , %:	основа	7,0	5,0	7,0
	уток	8,0	10,0	8,5
Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² ·с	при 5 мм вод. ст.	298	417	42
	при 10 мм вод. ст.	450	534	63

Таблица 5.47. Свойства базальтовых тканей [82]

Свойства	Марки тканей (около 1,5% замасливателя, $T_{\text{раб}}$ 500 °С)									
	ТБСТ-220	ТБП-240	ТБП-270	ТБА-350	ТБП-580	ТБП-750	ТБСр-750	ТБП-1000	ТБСр-1000	СПАП-Б
Тип переплетения	Сатин	По-лотно	По-лотно	Атлас	По-лотно	По-лотно	Саржа	По-лотно	Саржа	Сетка
Вес, г/м ²	220	240	270	350	580	750	750	1000	1100	480
Структура (основа уток), нитей/см	10×11	12×12	16×12	22×11	7×8	7×8	7×8	10×7	10×8	4×2
Ширина, см	107	90	90	90	150–170		150		90	
Толщина, мкм	180	220	220	230	650		750	920	860	750
Разрывная нагрузка, кгс:										
основа	80	104	123	182	300	335	350	487	493	244
уток	80	107	86	73	90	320	220	281	365	160

Таблица 5.48. Сравнительные свойства базальтовых БТШ и асбестовых ШАОН шнуров [82]

Свойства	БТШ (10 мм)	БТШ (20 мм)	БТШ (30 мм)	ШАОН (10 мм)	ШАОН (20 мм)
Рабочая температура, °С	700	700	700	400	400
Водопоглощение, % масс.	2	2	2	—	—
Теплопроводность, Вт/м·К	0,055	0,055	0,055	—	—
Линейная плотность, текс	25	60	100	56–79	200–240
Плотность, кг/м ³	450	200	190	—	—

Таблица 5.49. Холсты из микро-, ультра-, супертонких базальтовых волокон (ОАО Мосасботермостекло) [82]

Свойства	Типы (марки) холстов из штапельных волокон			
	БМТВ	БУТВ	БСТВ-сп	БСТВ-ст
ρ , кг/м ³	18	18	20	23
Диаметр волокон, мкм	0,6	1,0	2,0	3,0
λ , Вт/м К, при				
25±5 °С	0,033	0,037	0,038	0,040
125±5 °С	0,052	0,055	0,058	0,060
300±5 °С	0,084	0,087	0,095	0,096
Содержание неволокнистых включений, %	1,8	1,8	4,8	8,0

Таблица 5.50. Сравнительные свойства картонов из базальтовых и асбестовых волокон [82]

Свойства	Типы картонов			
	ТК-1-5 (5 мм)	ТК-1-10 (10 мм)	ТК-4-6 (5 мм)	КАНО (5 мм)
Рабочая температура, °С	700	700	700	500
Предельная температура применения, °С	900	900	700	—
σ^+ , МПа	0,07	—	0,32	1,5
Плотность, кг/м ³	170	250	90	1000-1400
Потери при прокаливании, %	—	—	6	15

Эффективность ТИМ определяется соотношением толщины (δ , м), коэффициентом теплопроводности (λ , Вт/м К) ТИМ, тепловым сопротивлением $k = \delta/\lambda$, м²·К/Вт (величина, обратная количеству тепла, проходящему через единичную поверхность в единицу времени при разности температур в один К). Значения λ (Вт/м К) и предельные температуры эксплуатации (в °С) материалов в качестве ТИМ определяются химической природой и структурой ТИМ: воздух 0,02; волокнистые ТИМ из природных и полимерных волокон 0,035–0,18; засыпные ТИМ 0,1–0,25; вспененные ТИМ 0,2–1,5 (пенополистирол 0,04, асбестовые ТИМ 0,11–0,16 (до 450 °С), шлаковата, шлакоплиты 0,15–0,25 (до 600–700 °С), стекло- и базальтовата 0,038–0,046 (соответственно до 500 и 700–900 °С); минеральная вата 0,077–0,12 (до 600 °С), ТИМ на основе шамотных, мулитокремнистых, алюмосиликатных волокон до 1350 °С; волокнистые ТИМ на основе мулитокорунда до 1450–1600 °С (табл. 5.51, 5.52).

Таблица 5.51. Сравнительные свойства ТИМ [82]

Свойства	Типы ТИМ			
	Мат из БСТВ	Шлаковата	Минеральная вата	Пенополистирол
λ , Вт/м К	0,04	0,048	0,058	0,038
Температура использования до °С	+700	+250	+300	до +40
Горючесть	—	—	—	+
Выделение токсичных продуктов	—	+	+	+
Ср, Дж/кг К	500–800	100	1050	1210
Вибростойкость	+	—	—	+

Оценка теплопроводности теплоизоляционных изделий из базальтовых волокон, проведенная на образцах ваты различной плотности их базальтовых волокон, полученных фильерным («дуплекспроцесс») и бесфильтерным (ТВЧ) методами, и плит, содержащих органические и неорганические связующие указывает на высокую эффективность базальтовых ТИМ. Измерения проводились методом стандартного теплового потока в среде воздуха при комнатной температуре (толщине образцов 5–6 мм, табл. 5.52).

Таблица 5.52. Теплопроводность базальтовых ТИМ различной плотности [82]

Тип материалов	Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, λ , Вт/м °С
Фильерная вата	37,3	0,045
Фильерная вата	69,0	0,047
Фильерная вата	97,0	0,045
Фильерная вата	114,0	0,050
Бесфильтерная вата	114,0	0,952
Плита с неорганическим связующим, ⊥ поверхности плиты	194,0	0,066
Плита с неорганическим связующим, ⊥ поверхности плиты	231,0	0,066
Плита с неорганическим связующим, поверхности плиты	308,0	0,073
Плита с неорганическим связующим, ⊥ поверхности плиты	129,0	0,073

Проблемы высокотемпературной теплоизоляции трубопроводов при температуре теплоносителя выше 150 °С эффективно решаются использованием базальтоволокнистых ТИМ (и мулитокремнеземных ТИМ) в виде матов, шнуров, полос из БСТВ.

ТИМ из БСТВ и мулитокремнеземных волокон с минеральными связующими с λ 0,1 Вт/м К работают как ТИМ до 1100 °С.

Структуры из базальтовых волокон — эффективные звукопоглощающие материалы (табл. 5.53).

Таблица 5.53. Коэффициенты звукопоглощения базальтоволокнистых материалов [82]

Диапазоны частот, Гц	Коэффициент звукопоглощения			
	Толщина, мм			
	30	50	100	200
Низкочастотный (100–250)	0,05–0,15	0,05–0,44	0,14–0,92	0,60–0,80
Среднечастотный (250–1000)	0,15–0,90	0,44–0,75	0,81–0,92	0,60–0,80
Высокочастотный (1000–2000)	0,85–0,90	0,75–0,85	0,81–0,89	0,80–0,86

Ткани из базальтовых волокон используются в качестве *фильтрующих материалов* сред с температурой 300 (кратковременно 350 °С). Применение тканей типа ТБП-580, ТБСр-750

с воздухопроницаемостью $50\text{--}500 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ (табл. 5.44) позволяет уменьшить габариты фильтровальных установок, установок очистки промышленных газов.

В фильтрах импульсных пылесборников и сухой фильтрации сетки из базальтовых волокон дублируются со слоями нетканых материалов из термоустойчивых полимерных волокон (полиимидных, полиариленовых) или используются фильтрующие слои из таких волокон, соединенные с основой из базальтовых тканей при помощи иглопробивной технологии (защита от частиц с $T > 350^\circ\text{C}$, прожигающих фильтры из полимерных волокон, табл. 5.54).

Таблица 5.54. Фильтровальные материалы фирмы *Albarrie Canada* [82]

Состав фильтра ¹	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мм	$T_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$	σ , кгс, <u>вдоль</u> поперек
Нетканый материал из полиимидных волокон +сетка из базальтовых волокон	864–956	1,3–1,8	260, до 275	<u>400</u> 200
Нетканый материал из полиоксидиазольных волокон+сетка из базальтовых волокон	902–998	1,5–2,0	290, до 350	<u>400</u> 200
Нетканый материал и сетка из полиимидных и полиэфирных волокон (для сравнения)	499–551	1,4–1,9	135, до 160	<u>70</u> 140

¹Воздухопроницаемость 119–166 л/дм³ мин.

Базальтопластики

Базальтопластики — ПКМ на основе термореактивных и термопластичных связующих и наполнителей из дисперсных, непрерывных базальтовых волокон и текстильных (нити, ровинги, ткани) и нетканых форм из них, перерабатываемые в изделия технологическими приемами, традиционными для таких ПКМ, ВПКМ, как стеклопластики. Более высокая жесткость при меньшей гидрофильности и теплопроводности базальтовых наполнителей несколько отличает режимы формования изделий из базальтопластиков. Применительно к препреговой технологии эффективно использование в качестве связующих смесей фенолоальдегидных и олигоэфирных олигомеров. После пропитки наполнителей (ровинги, ткани) проводится облучение композиции пучком быстрых электронов для иницирования отверждения олигоэфирных олигомеров за счет образования при радиоллизе активных радикалов (радиационно-химический способ).

Технологичность и длительная жизнеспособность препрегов являются следствием иммобилизации реакционноспособных групп, обеспечивающих реакцию отверждения связующего при формировании изделий активными группами первичной полимерной сетки, сформированной в связующем при воздействии облучения.

Ровинги из непрерывных волокон используют для намотки труб диаметром 5–2000 мм (выдерживают давление до 400 атм), баллонов низкого и высокого давления [87], производства арматуры, стержней, профилей методом пултрузии (в том числе из полуфабрикатов на основе тепло- и химстойких полиариленов, например, полифениленсульфида *Fortron*, волоконно-пленочная технология, МАТИ, кафедра ТПНМ, химстойких фенолофурановых, модифицированных эпоксидных связующих). Свойства базальтопластиков различного со-

става приведены в табл. 5.55–5.61. Базальтовые волокна эффективно заменяют асбестовые во фрикционных композициях (табл. 5.61). Трубы их базальтоволоконитов имеют существенные преимущества по сравнению со стальными, стеклопластиковыми, трубами из термопластов (ПЭ, ПП, ПВХ) (табл. 5.63).

Таблица 5.55. Свойства эпоксидных прессованных базальтопластиков [88, 89]

Свойства	Тип наполнителя		
	Ровинг, 80% масс., однонаправленный базальтоволоконит	Ткань, 70% масс., базальтотекстолит	Бумага, базальтогетинакс
σ^+ , МПа	1080–1380	430–480	140–220
$\sigma_{\text{вр}}$, МПа	670–700	580–680	120–200
σ^- , МПа	460–490	440–460	–
E^+ , ГПа	89–93	39–40	12–14
Водопоглощение за 24 часа, % масс.	0,01	0,02	0,02

Таблица 5.56. Сравнительные свойства стали, однонаправленных прессованных эпоксидных стекло- и базальтоволоконитов [53, 82]

Свойства	Сталь	Стекловолоконит	Базальтоволоконит
σ^+ , МПа	200	140	150
E^+ , ГПа	210	56	70
ρ , г/см ³	7,8	1,9	1,7
λ , ккал/м·ч·°С	47	0,5	0,3
ρ_v , Ом·м	–	10^{-10} – 10^{-11}	$4,6 \cdot 10^{-12}$ – $2,3 \cdot 10^{-13}$

Таблица 5.57. Свойства прессованных фенолоальдегидных (связующее ЛБС) базальтопластиков [81]

Свойства	Наполнитель в базальтопласте	
	Ткань из ровинга БТ, ¹ 65-70% об.	Вязально-прошивной материал из БСТВ, 30% об.
ρ , г/см ³	1,83	1,33
σ^+ , МПа	340	30
$\sigma_{\text{вр}}$, МПа	580	130
σ^- , МПа	360	90
E^+ , ГПа	30	–

¹Аппрет — сополимер диметилсилоксана и алкоксисилоксана (КЭП, «замасливатель» АЗ-5-2), толщина слоя 20–25 нм.

Таблица 5.58. Свойства прессованного фенолальдегидного базальтотекстолита (50 %масс. ткани БТ-8) [53, 82]

Вид испытаний	Упругопрочностные свойства				
	σ , МПа	K_{σ} , %	E , ГПа	K_E , %	ϵ , %
Сжатие	102,8	10,2	22,3	13	0,49
Растяжение	275,3	13,3	19,8	7,6	2,76
Изгиб	189,0	24	20,0	8,2	-

Таблица 5.59. Сравнительные свойства прессованных фенолоальдегидных стекло- и базальтотекстолитов [90]

Свойства	Базальтотекстолит, 60 %об. ткани БТ-1	Стеклотекстолит 60 %об. Э1-100
ρ , г/см ³	1,8–1,9	1,7–1,85
$\sigma_{\text{шт}}$, МПа	700–740	500–650
$E_{\text{шт}}$, ГПа	45	28
$\tau_{\text{сд}}$, МПа	30	28
a_k , кДж/м ²	80	30
ρ_s , Ом	10 ¹²	10 ¹²
ρ_v , Ом·см	10 ¹³	10 ¹²
Электрическая прочность, кВ/мм	16	13

Таблица 5.60. Свойства прессованных базальтоволокнитов, наполненных (50 %об.) дисперсными волокнами БН, длиной 120 мм [90]

Тип БН	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{шт}}$, МПа	$E_{\text{шт}}$, ГПа	a_k , кДж/м ²	ВП, %масс.
БН ¹	2,03	635/627	45	200	0,21
БН-1 ²	1,935/2,0	422/518	32/39	190/210	0,33/0,26
БН-2 ²	1,511/1,607	192/289	16/22	154/178	0,44/0,35

¹ В числителе для композиций с исходными волокнами, в знаменателе – для композиций с волокнами, выдерженными 2 ч в дист. Н₂О при 100 °С.

² Числитель – волокна без термообработки, знаменатель — после т/о при 250 °С в течение часа.

Таблица 5.61. Сравнительные свойства термопластичных литевых композиций на основе полипропиленов, наполненных дискретными волокнами (25 %об.) [86]

Свойства	Типы композиций на основе полипропилена		
	ПП0103+базальтовые волокна БСТВ	ПП0103+волокна из стекла E	Морозостойкий ПП22007-310+БСТВ
ПТР, г/10 мин.	3,5	1,5–2	4,5
T_b (VST/B/5), °С	150	140	154
σ^+ , МПа	27,7	26,4	29,3

Окончание табл. 5.61

Свойства	Типы композиций на основе полипропилена		
	ПП0103+базальтовые волокна БСТВ	ПП0103+волокна из стекла Е	Морозостойкий ПП22007-310+БСТВ
ϵ^+ , %	17	18	15
a_k , по Изоду без надреза, кДж/м ²	38	25	33

Таблица 5.62. Сравнительные свойства фрикционных композиций [90]

Свойства	Тип композиций		
	Традиционная ¹	Фенолоальдегидные с базальтовыми волокнами	
		дисперсными	непрерывными
$\sigma_{\text{среза}}$, Н/мм ²	4–6	5–8	30±7
σ , Н/м м ²	40–60	55–100	18–25
КТР в интервале:			
20–70 °С	0,35	0,63	0,36
100–120 °С	0,58	0,61	–
150–300 °С	–	0,50	0,4
Износ, мг/кгс·м ² композиции	6,5	1,5	0,8
Контртела (чугун)	0,2	0,041	0,010

¹Новолачное связующее СФП-011, каучук СКН-30МС, асбестовые волокна 30 %масс., серно-кислый барий 12 %масс., глиозем 8,6 %масс., графит 5 %масс. и др.

Таблица 5.63. Сравнительные характеристики труб из различных материалов [53, 82]

Характеристики	Материал труб			
	Сталь	Стеклопластик	Базальтопластик	ПП
Диаметр трубы, мм	100	100	100	90
Долговечность, лет	6	20	60–100	50
Выдерживаемое давление, атм	30	300	200	20
Температура применения, до °С	120	120 ¹	–100, +250 ¹	90
Трудоемкость монтажа, усл. ед.	5	2	2	1,5
Экологичность, усл. ед.	7,9	5,1	6,1 ⁴⁾	6,8
Масса погонного метра, кг ⁵	17,9	2,98	2,97	3,4
КЛТР, 10 ^{–6} , °С ^{–1}	1,32	1,3	1,1 ²⁾	11
Коррозионная стойкость	–	+	+ ³	+

¹ Зависит от состава связующего.

² При диаметре более 500 мм не требуют дополнительной теплоизоляции.

³ Используются для транспортировки агрессивных жидкостей, газов, сред.

⁴ Обеспечивают экранирование кабелей, проложенных внутри трубы, от электромагнитных излучений (трубы с металлическими слоями), не требуют электрохимической защиты, устойчивы к факторам окружающей среды (корродирующие грунты, микроорганизмы и др.).

⁵ Стоимость 1 пог. м труб из стали и базальтопластика в зависимости от диаметра отличаются в 5–9 раз. В США с 2000 г. более 50% трубопроводов используют трубы из ПКМ.

Волокна диаметром 13–17 мкм, длиной 6, 12, 18, 24 мм (фибра, БКМ-Волна, г. Красноярск) эффективны наполнители в строительных фибробетонах [123].

5.4. Карбидокремниевые волокна и материалы на их основе

Карбид кремния SiC — химическое соединение, имеющее стехиометрический состав из 50 %атом. Si и 50 %атом. С (отклонения от соотношения Si/C 1,032:1) с преимущественно ковалентными связями, образующее кристаллы с тетраэдрической пространственной конфигурацией sp³-гибридизированными связями.

Углерод и кремний, образующие SiC, относятся к sp-элементам подгруппы IV В периодической системы. Своёобразные свойства SiC объясняются особенностями электронного строения этого соединения [91].

При образовании кристаллов SiC из этих элементов происходит стабилизация sp-конфигурации, их перестройка за счет перехода в более стабильное sp³-состояние, устойчивость которого уменьшается с увеличением главного квантового числа p-электронов (этим, в частности, обусловлены диэлектрические и полупроводниковые свойства алмаза, кремния, германия, серого олова. Для свинца с его низкой устойчивостью sp³-состояний последние вообще практически не образуются и свинец является металлом, вырожденным полупроводником.).

Атомы компонентов карбида кремния в изолированном состоянии имеют валентные sp-электроны с одинаковой конфигурацией s²p² и разным главным квантовым числом.

Электронные sp-переходы в атомах углерода и кремния приводят к образованию энергетически устойчивых конфигураций sp³, ответственных за реализацию прочных ковалентных связей при образовании кристалла SiC, обладающего алмазоподобной кристаллической структурой. Так как sp³-конфигурация имеет наиболее устойчивую энергетическую устойчивость при наименьшем главном квантовом числе, она является весьма прочной в энергетическом отношении системой, близкой по физическим характеристикам к алмазу. Ниже, для сравнения, приведены относительные значения энергии связей:

Связь.....	s	p	sp	sp ²	sp ³
Относительное значение энергии.....	1,0	1,732	1,993	1,991	2,0

К чисто ковалентному состоянию относится 78% общей энергии связи Si–C; 3% соответствует такому состоянию, когда оба валентных электрона находятся на атоме углерода, а 10% приходится на долю смешанных состояний.

Тетраэдрические радиусы углерода и кремния соответственно равны 0,077 и 0,117 нм и расстояние Si–C должно быть равно 0,077 + 0,117 = 0,194 нм. В то же время, исходя из ионных радиусов C⁴⁻ и Si⁴⁺ (r_c = 0,151 нм; r_{Si} = 0,041 нм), с учетом поправочного коэффициента 0,93 для четвертой координации, характерной для данной структуры, расстояние Si–C должно быть равно 0,93 · (0,151+0,041) = 0,179 нм.

Реальная длина связи Si–C равна 0,1888 нм, что лучше согласуется с ковалентным типом связи.

По данным Полинга, разность электроотрицательностей атомов углерода и кремния Δχ = 2,5 – 1,8 = 0,7, что позволяет предполагать, что связи Si–C присущ и ионный тип (ионность связи 12%).

Ковалентный характер и высокая прочность определяют энергетическую и механическую прочность карбида кремния.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура (после получения кристаллов по методу Ачессона) двух основных модификаций; SiC-кубической со структурой типа сфалерита (β -SiC) и гексагональной плотноупакованной (α -SiC).

Структурами, изоморфными сфалериту и вюрциту, обладают и другие кристаллы с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей.

Вещество	Сфалерит		Вюрцит	
	$a \cdot A$	a/A	$c \cdot A$	c/A
Углерод (алмаз)	3,56666	2,57	4,12	1,633
Нитрид бора (боразон)	3,615	2,55	4,20	1,644
Карбид кремния	4,3596	3,076	5,048	1,635
Сульфид цинка	5,423	3,819	6,247	1,633

Примечание: a , c , A — параметры кристаллических решеток карбида кремния и изоморфных ему веществ.

В кислородосодержащих средах при высоких температурах на поверхности SiC формируется пленка SiO_2 . Работоспособность материалов (объемных, волокнистых) на основе SiC, содержащих C, Si, SiO_2 , высокотемпературное окисление SiC определяется термодинамической вероятностью и кинетикой прохождения гетерогенных реакций в системе Si-C-O, содержащей индивидуальные компоненты: C, Si, SiO , SiO_2 , SiC, CO, CO_2 , (4 конденсированные фазы — SiC, SiO_2 , Si, C и газовая фаза ($\text{SiO} + \text{CO}$)).

Анализ диаграммы состояния системы Si-C-O позволяет определить температурный интервал и составы газовой фазы, при которых может происходить синтез SiC в условиях промышленного процесса восстановления кремнезема углеродом, а также максимальную температуру эксплуатации карбидокремниевых материалов в окислительных средах, определяемую условием совместимости защитной пленки SiO_2 , с карбидом кремния. Температура начала взаимодействия карбида кремния с кремнеземом SiO_2 находится в интервале 1450–1600 °C, что соответствует верхнему пределу работоспособности карбидокремниевых материалов в кислородосодержащих газовых средах. При 1600 °C разрушается защитная пленка SiO_2 .

Высокие температуры плавления карбидов стимулировали разработку (начиная с 1960-х годов) непрерывных волокон SiC, B_4C , покрытий из SiC, B_4C на борных волокнах (*Borsic*, борные волокна с покрытием SiC для МКМ с Al-матрицей, фирма *United Alrcraft*; борные волокна с покрытием B_4C , фирма *SNPE*, Франция).

При производстве SiC-волокон используют:

- газофазное осаждение продуктов пиролиза хлорсиланов на поверхность волокон из вольфрама или углеродных волокон (керновые SiC-волокна фирмы *AVCO*, США; *Berghof*, ФРГ; *SNPE*, Франция), табл. 5.64 [1, 13, 14, 18–20, 45, 92–97];
- пиролиз волокон из поликарбосилана (непрерывные поликристаллические волокна *Nicalon*, SiC 61–69%, фирма *Nippon Carbon Co*, Япония) [98–104].

В 1966 г. фирма *General Technology* получила SiC-волокна с σ^+ 2,75–3,45 ГПа, фирма *Texsano Experement* — σ^+ ~ 3,0 ГПа (газофазное осаждение из смеси метилтрихлорсилана и метил-

дихлорсилана на борные или углеродные волокна, диаметр 100, 140, 200 мкм, соответственно 4,26, 2,10, 1,02 текс).

Ведущей фирмой по производству SiC-волокон методом химического осаждения SiC из паровой фазы в США является *AVCO Corp.* (σ^+ 3,5 ГПа, E^+ 430 ГПа, $T_{\text{раб}}$ 1200 °С, во Франции — компания *SNPE* (табл. 5.64) SiC на вольфрамовой или углеродной (нековые волокна, 33 мкм) поверхности осаждаются при пиролизе смеси H_2 , CH_4 , $SiCl_4$ при 1300 °С в поликристаллической β -форме (размер кристаллов 27,5–100 нм, кристаллы бора 0,2–0,3 нм). Технология получения SiC-волокон освоена и в России.

При осаждении продуктов пиролиза на поверхность вольфрама из-за диффузии углерода и образования карбидов вольфрама такие kernовые волокна имеют меньшие показатели прочности по сравнению с прочностью волокон на углеродной подложке (взаимодействие SiC + C отсутствует).

Для получения SiC-волокон в герметическую камеру вводят газовые компоненты (хлорсиланы, углеводороды, водород), содержащие карбидообразующие элементы. Внутри камеры движется нить-подложка и происходит осаждение на нить образующегося в реакционном пространстве карбида кремния (рис. 5.21).

Таблица 5.64. Волокна на основе карбида кремния SiC

Тип, фирма	Плотность, г/см ³	Диаметр филамента, мкм	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа
Nicalon ¹ (<i>Nippon Carbon Co</i>)	2,55–2,80	10–15	2,5–3,5	180–200
SiC ² (<i>Azko</i> , США)	3,13–3,18	100–140	3,1	410–430
SiC ³ (<i>Azko</i> , США)	2,7–3,3	143	3,4–4	400–430
SiC ³ (<i>Berghof</i> , Германия)	3,2	100–140	3,15	430
SiC ² (<i>SNPE</i> , Франция)	3,4	100	3,3	450

¹ Разработка НИИ материалов при университете Тохоку; получают пиролизом волокон (500 филаментов, σ^+ 10 МПа) из поликарбосилана (мол. масса 1500); окисление при 190 °С, термообработка при 1200–1300 °С, при температуре выше 1000 °С — образование β -SiC, состав: 61–69% SiC, 24–28% SiO₂, 7–10% С. Профиль сечения круглый, число филаментов в нити 500, линейная плотность в нити — 200 текс, КЛТР $3,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, ρ_v 10^3 – $5 \cdot 10^3$ Ом·см. Нет ползучести до 1000 °С при нагрузке 0,9 ГПа, сохраняют 70% σ^+ при 1370 °С (волокна B/W полностью разрушаются при 650 °С). Совместим с алюминием и титаном. В России разработаны аналоги.

² Kernовые волокна (59,9% SiC) на вольфраме.

³ Kernовые волокна, подложка — углеродные волокна из пека диаметром 33 мкм, осаждение SiC пиролизом смеси H_2 , CH_4 , $SiCl_4$ при 1300 °С.

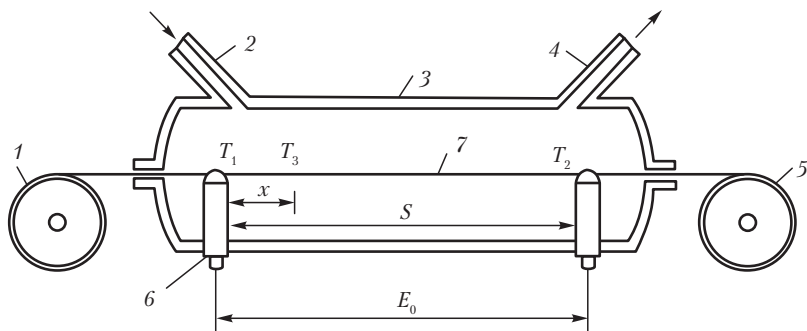


Рис. 5.21. Схема установки для получения керновых SiC-волокон;

1 — подающий намоточный барабан; 2 — штуцер для подачи газовой смеси; 3 — камера осаждения; 4 — штуцер для удаления газов; 5 — приемный намоточный барабан; 6 — электрод; 7 — нить-подложка (кern); E_0 — напряжение, необходимое для нагревания нити-керна; S — расстояние между электродами; T_1, T_3 (на расстоянии x от T_1, T_2) — температуры, определяющие процесс осаждения и структуру SiC

Нить-подложка должна обладать высокой электропроводностью. При пропускании через нее электрического тока нить нагревается, благодаря чему в камере создается температура, обеспечивающая разложение газообразных продуктов. Подложкой служит вольфрамовая или углеродная нить. Для поддержания постоянной температуры нити по всей длине аппарат оснащен несколькими электродами. В многокамерных аппаратах последовательно осуществляется осаждение карбида кремния на движущуюся нить.

SiC-волокна, полученные методом газофазного осаждения, являются бикомпонентными. Технология их получения совпадает с технологией получения борных волокон, а оборудование может быть использовано для получения керновых волокон с газофазным осаждением оксидов, карбидов, нитридов, боридов при пиролизе соответствующих керамикообразующих композиций [97].

При получении SiC-волокон газофазным осаждением SiC на подложки из вольфрамовых волокон подается смесь алкилсиланов, что требует циркуляционно-очистительной системы, включающей процесс очистки, выделения и удаления продуктов олигомеризации силанов (алкилхлорсиланов и дисиланметиленов, включающих 2 атома кремния в структуре Si—C—Si, металлическую группу, хлор, связанные с атомами кремния). Потери силанов за счет этих процессов соизмеримы с количеством силанов, идущих на образование SiC.

Прочностные свойства SiC-волокон определяются наличием локальных дефектов (поверхностные дефекты, посторонние включения, зерна). Утолщения на поверхности волокон образуются в результате локальных нарушений вязкости при формовании углеродных волокон-подложек из пеков и из-за наличия частиц в пеке. Нарушения поверхности волокна-подложки образуют участки локальных напряжений на внутренней поверхности осажденного SiC даже после осаждения на поверхность углеродного волокна подложки пироуглерода. Осажденный SiC имеет поликристаллическую структуру р-формы с размерами кристаллов около 27,5 нм (увеличение размеров кристаллов до 100 нм при термообработке выше 1200 °C). В SiC-волокнах отсутствуют участки локальной кристаллизации, но дефек-

ты на поверхности вызывают повышенный ток в слоях SiC. Электрические повреждения при осаждении SiC предотвращают введением ~ 10–4 % кислорода в смесь водород–силан, что повышает проводимость SiC.

Плотность kernовых SiC-волокон определяется диаметром SiC-углеродных волокон-подложек — 33 мкм):

Диаметр филамента, мкм	ρ, г/см³	Линейная плотность, текс
100	2,98	4,26
140	3,075	2,10
200	3,128	1,02

Текстура поверхности SiC-волокон гладкая, неравномерность текстуры, снижающая σ⁺, связана с условиями осаждения. Волокна SiC/C сохраняют свойства при нагреве лучше, чем SiC/W-волокна. Углерод в SiC/C-волокнах не взаимодействует с SiC-оболочкой. В SiC/W-волокнах углерод из оболочки диффундирует в вольфрамовую подложку и образуются карбиды вольфрама с быстрой потерей прочности SiC-волокон.

Для получения бескernовых SiC-волокон *Nicalon* используют технологию, аналогичную технологии изготовления углеродных волокон ($T_{\text{сублимации}} \text{ углерода } 3650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{ SiC } 3100\text{ }^{\circ}\text{C}$), когда из-за невозможности изготовления волокон, непосредственно из углерода, их получают контролируемым пиролизом волокон гидратцеллюлозы (ГЦ), поликрилонитрила (ПАН), пек-овых (в том числе из жидкокристаллического пека) волокон. При изготовлении бескernовых SiC-волокон контролируемому пиролизу (окисление при 450–600 К, термообработка в инертной среде при 1370–1570 К) подвергают волокна из поликарбосиланов (ПКС). Разработан процесс получения высокопрочных и высокомодульных бескernовых SiC-волокон, учитывающий низкую прочность исходных волокон ПКС (σ⁺ 5 МПа), который включает стадии синтеза ПКС, формирование ПКС-волокон из расплавов ПКС, пиролиз ПКС до SiC (рис. 5.22).

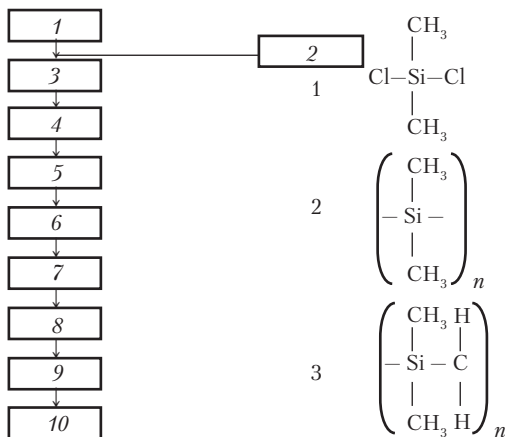


Рис. 5.22. Этапы производства волокон карбида кремния марки *Nicalon* пиролизом волокон из поликарбосилана:

1 – диметилхлорсилан; 2 – натрий; 3 – химическая реакция; 4 – полисилан; 5 – полимеризация; 6 – поликарбосилан; 7 – прядение нити; 8 –придание нитям неплавкости; 9 – пиролиз; 10 – волокна из карбида кремния марки *Nicalon*

ПКС получают из полиорганосиланов, диметилдихлорсилана, дифенилборосилоксана.

ПКС могут иметь линейную, разветвленную, циклическую или полициклическую структуру. Главная цепь ПКС состоит из атомов кремния, углерода и боковых органических групп: $[-C(R_1R_2)-Si(R_3R_4)-]_n-$, где:

$R_1, R_2, R_3, R_4-H, CH_3$, акрил, арил и другие; в полициклах $(-C-)_n, -CH_2-, -CH_2-CH_2-, (-CH_2-)_n, (n \geq 3), -CH=, -CH=CH-, -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-, -C \equiv C-CH_2-$, арилены, ксилилены и другие.

Большую часть используемых ПКС составляют полисилметилены (ПСМ, $R_1-CH_3, R_{2,3,4}-H$), в которых роль мостиков выполняют метиленовые группы. При пиролизе таких ПСМ образуется продукт, по составу наиболее близкий к чистому карбиду кремния.

В целях расширения областей использования ПКС и улучшения свойств технической керамики на их основе синтезированы ПКС, модифицированные металлами, бором, азотом и другими элементами. Эти элементы входят в структуру полимера в виде звеньев: $\equiv M-O-, =B-O-, =B-N=$ [105–107].

Формирование полимерных волокон из расплава ПКС проводится на специальных машинах (формовочных, прядильных). Технологический процесс получения волокон на формовочных машинах состоит из ряда операций:

- подача прядильного расплава к фильере;
- продавливание расплава через отверстие фильеры с образованием элементарных струй;
- отвердевание струй с образованием элементарных нитей, их термическая обработка;
- соединение элементарных нитей в комплексные нити или жгуты, их прием на приемные механизмы различного типа.

На формовочные машины ПКС подается в виде расплава. Система распределения расплава по отдельным формовочным местам должна обеспечить постоянный подпор материала перед дозирующими насосами, устанавливаемыми на каждом месте, а также исключить возможность застоя по всей длине коммуникаций. Из трубопровода формовочной машины расплав поступает в формовочные насосы, предназначенные для точного дозирования расплава, что необходимо для обеспечения постоянной линейной плотности нити (или жгута).

Для точного дозирования вязких жидкостей при подаче к фильере обычно применяют шестеренчатые дозирующие насосы. Рабочей частью насоса являются две шестерни, находящиеся между собой в зацеплении и плотно шлифованные торцевыми плоскостями к наружными поверхностями зубьев. Чем больше число зубьев и чем меньше модуль зуба подающих шестерен, тем равномерней подача. Частота вращения шестерен дозирующих насосов изменяется обычно от 10 до 40 об/мин. Перед дозирующими насосами для создания необходимого напора расплава устанавливают напорные насосы аналогичной конструкции или используют спаренные насосы. Необходимость в установке напорных насосов отпадает, если подача расплава к дозирующему насосу осуществляется экструдером.

Для удаления загрязнений, которые могут попасть в расплав, при транспортировании на пути от дозирующего устройства к фильере устанавливают фильтры.

Расплав фильтруют в фильерном комплексе через несколько слоев кварцевого песка и металлические сетки. Кварцевый песок различной дисперсности располагается слоями, причем дисперсность песка увеличивается при приближении к фильере. Металлические сетки, расположенные над фильерной пластиной, имеют 10–15 тыс. отверстий на 1 см. Профильтрованный расплав поступает к фильере.

Фильеры служат для разделения общего, точно дозированного потока расплава на отдельные струйки, из которых формируются филаменты, соединяющиеся затем в комплексную нить или жгут. Разделение потока жидкости осуществляется при прохождении его через отверстия, расположенные в доньшке фильеры.

Материал, из которого изготавливают фильеры, должен быть достаточно твердым во избежание деформирования доньшка фильеры и отверстий в процессе длительной эксплуатации и выдерживать продолжительное воздействие высоких температур. Фильеры для формирования волокон из расплава изготавливают из высоколегированных нержавеющей жароупорных сталей. Фильеры различаются числом отверстий их диаметром и формой. Для формирования волокон из расплава во избежание слипания элементарных нитей применяют фильеры с числом отверстий от 8 до 4000.

Отверстия, через которые продавливается расплав, представляют собой обычно короткие капилляры небольшого диаметра. Фильеры для формования из расплавов имеют отверстия диаметром от 250 до 1200 мкм. Отношение длины капилляра к диаметру (L/d) сравнительно невелико и колеблется от 0,5 до 3.

При входе в канал отверстия фильеры наблюдаются так называемые входные эффекты, возникновение которых связано с переходом от медленного течения вязкой жидкости перед входом в канал к быстрому течению через капилляр. Скорость течения жидкости при этом возрастает в десятки и сотни раз. При этом наблюдается резкое увеличение напряжения сдвига и градиента скорости не только в радиальном направлении, но и вдоль оси отверстия фильеры. Кроме того, при входе в канал отверстия фильеры могут возникнуть вихревые потоки.

Возникновение больших входных эффектов (и соответственно избыточных напряжений) и вихревых потоков может привести к образованию неоднородной струи, вытекающей из отверстия фильеры, к нарушению сплошности потока жидкости, а следовательно, к образованию дефектов в формирующейся элементарной нити или к полному ее обрыву. Для рассредоточения напряжения сдвига и снижения градиента скорости входная часть капилляра должна быть выполнена в виде конуса с плавным переходом от конического участка к цилиндрическому.

Величина заходного угла является индивидуальной для каждого вида волокна и колеблется от 15 до 120°. Наиболее благоприятные условия течения жидкости создаются, когда длина конического входа составляет 2/3 длины капилляра.

Высушенные гранулы ПКС пневмотранспортом загружаются в бункер, расположенный над несколькими рабочими местами формовочной машины. Из бункера гранулы самотеком по трубопроводу поступают в плавильную головку, в которой расплавляются на плавильном устройстве. Расплавленный полимер напорным насосом по расплавопроводу подается в формовочную головку, в которой расположен дозирующий насос и фильерный комплект. Вытекающие из отверстия фильеры струйки расплава, окисляясь при медленном нагревании до 200–300 °С на воздухе, в камерах отверждаются до неплавкого состояния. Полученный пучок элементарных нитей принимается последовательно на два диска, вращающихся с одинаковой скоростью, и наматывается на бобину посредством фрикционного цилиндра. В случае применения непрерывной схемы синтеза полимера и формования волокна расплав подается непосредственно в формовочную головку, при этом конструкция машины упрощается, так как отпадает необходимость в установке бункеров и плавильных головок.

Для сохранения формы волокон, полученных из ПКС, проводят термообработку для отверждения полимера и получения неплавкого волокна окислением при медленном нагревании до 180–300 °С на воздухе, в токе кислорода или в присутствии окислителей. При этом наблюдается увеличение массы примерно на 10%.

Для волокон из ПКС характерна зависимость σ^+ и E^+ от привеса (увеличение массы) после термоокисления. При привесе < 8% σ^+ резко снижается из-за недостаточного отверждения, при привесе > 1 % — из-за образования SiO₂. На рентгенограмме образцов волокон, полученных в различных условиях, видно, что с увеличением содержания кислорода с 10 до 14 %масс. кристаллизация аморфного SiC замедляется.

Поскольку введение кислорода приводит к снижению прочности, используют бескислородные способы отверждения ПКС. ПКС, содержащие металлические и гидрильные заместители, можно отверждать под действием электронов и γ -облучения.

Пиролиз волокон проводят в инертной атмосфере при температуре 1200 °С. Процессы, происходящие при превращении ПКС в SiC, связаны с выделением газообразных продуктов пиролиза. При 600–900 °С в процессе термообработки ПКС происходит выделение водорода и метана. При дальнейшем повышении температуры до 1130 °С выделение водорода наблюдается лишь для неотвержденного ПКС. В отвержденном полимере при 1300 °С происходит процесс с образованием СО, что связано с уплотнением структуры ПКС вследствие протекания реакций дегидрогенизации по Si–H и C–H-связям в CH₂ и CH₃-группах на первой стадии пиролиза (300–550 °С) и термодеструкции боковых цепей Si–H и Si–H₃ на второй стадии (550–850 °С).

При температуре выше 850 °С полностью заканчивается превращение полимера в неорганическое состояние и происходит кристаллизация аморфного SiC.

Количество выделяющегося водорода значительно превышает количество метана, что приводит к образованию избытка углерода в SiC-волокне. В образцах SiC, обработанных при 800–1400 °С, присутствуют микрокристаллы углерода (< 5 нм) гексагональной структуры.

Объемное содержание частиц углерода составляет около 20% (относительно SiC). При температуре выше 1500 °С происходит выделение углерода из структуры керамического материала в виде СО.

При температуре в интервале 1000–1200 °С σ^+ растет в результате кристаллизации SiC. В точке максимальной прочности при 1200 °С ($\sigma^+ = 1,96$ ГПа) материал волокна представляет собой обогащенный углеродом аморфный SiC, в котором равномерно распределено небольшое количество нанокристаллов (1 нм) C и SiC. При этом углерод предотвращает рост фазы SiC и удерживает частицы SiC, заполняя гибким монослоем пространство между SiC и SiO₂.

При температурах выше 1200 °С происходит рост кристаллов, а при достижении 1500 °С наблюдается резкое снижение σ^+ [108]. Скорость роста кристаллов (3–20 нм) резко увеличивается в результате удаления углерода в виде СО и ослабления связей между зернами. Таким образом проявляется отрицательное действие кислорода, находящегося в волокне.

Упругопрочностные свойства SiC-волокон *Nicalon* (61–69 %масс. SiC, 24–28% SiO₂, 7–10% C) заметно снижаются в воздушной среде при температуре выше 800 °С (рис. 5.23), углеродные волокна начинают окисляться при 400 °С.

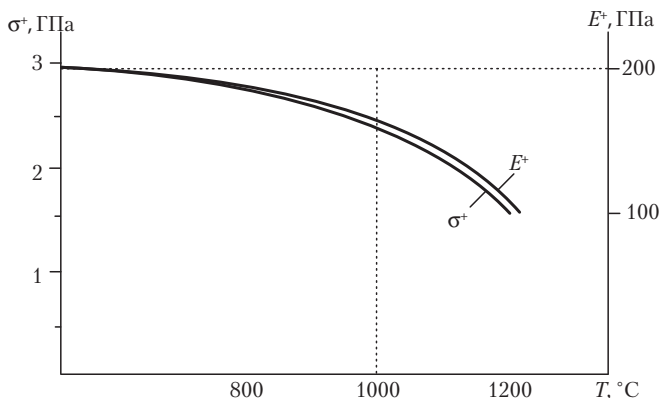


Рис. 5.23. Зависимость σ^+ и E^+ SiC-волокон *Nicalon* от температуры [14]

Методом электронной дифракции установлено, что SiC в волокнах при температуре выше 1000 °C кристаллизуются. При исследовании высокотемпературной ползучести появляются дифракционные кольца, соответствующие плоскостям [111; 220; 311] кристаллического β -SiC с кубическим типом решетки. Измерение размеров кристаллов показывает, что при ползучести под нагрузкой 0,5 ГПа при температуре 1300 °C рост кристаллитов заканчивается примерно через 20 ч, а размер зерен постигает 3 нм, тогда как при температуре 1200 °C размер зерна увеличивается в течении 70 ч.

Анализ поверхности разрушения показывает, что волокна разрушаются хрупко как на воздухе, так и в аргоне. Разрушение волокон начинается либо с поверхности, либо от внутреннего дефекта волокна [108].

Испытания при длительном нагружении и повышенной температуре показали наличие ползучести в волокнах при температурах выше 1000 °C.

В отличие от проводящих электрический ток углеродных волокон волокна SiC являются полупроводниками и в определенных пределах их проводящие свойства можно регулировать.

Ткани, нити, ленты, войлоки из SiC-волокон благодаря высокой термо- и термоокислительной устойчивости перспективны для изготовления конвейерных ремней и лент для транспортировки веществ при высокой температуре, теплоизоляционных экранов в конструкциях высокотемпературной техники (печи для непрерывной тепловой обработки, рафинирование металлов, оборудование для вальцевания, сварки, фильтрации), носителей катализаторов в химических производствах, конструкциях горелок, акустической техники, электротехники (щетки для снятия статического электричества).

Композиционные материалы с SiC-волокнами

SiC-волокна сохраняют при 1300–1500 °C 30–50% σ^+ и E^+ от σ^+ и E^+ при 20 °C, на 50–70% при 700–800 °C (σ^+ и E^+ углеродных волокон резко снижается при температурах выше 350–400 °C, уровень снижения их упругопрочностных свойств зависит от типа волокон и состояния их поверхности). Относительно высокая поверхностная энергия SiC-волокон,

равная $\gamma_F = 100 \text{ эрг/см}^2$ (γ_F углеродных волокон после электрохимического окисления поверхности $40\text{--}60$ (80) эрг/см^2), обеспечивает хороший их контакт с полимерными, металлическими и керамическими матрицами при производстве ПКМ, МКМ, ККМ и изделий из них.

Благодаря высоким упругопрочностным свойствам и термоустойчивости SiC-волокна и текстильные формы из них, использованные в качестве наполнителей композиционных материалов, расширяют ассортимент конструкционных материалов.

ПКМ с SiC-волокнами в воздушной среде до $120\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ (эпоксидные), $180\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$ (маленимидные), $300\text{--}350$ (400) $^\circ\text{C}$ (полиимидные) сохраняют более высокие показатели упругопрочностных свойств, чем угле- и боропластики с соответствующими полимерными связующими.

Для нагруженных «горячих» конструкций разработаны металлические (Al/SiC), керамические (SiC/SiC, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, Pyrex/SiC), углеродные C/SiC, углеродкерамические SiC, C/SiC материалы для использования в авиаракетостроении, двигателестроении и других областях техники.

Полимерные композиционные материалы с SiC-волокнами

Оптимальное соотношение поверхностной энергии SiC-волокон и поверхностного натяжения растворов и расплавов полимерных связующих (прежде всего эпоксидных) позволяет при изготовлении ВПКМ использовать SiC-наполнители без специальной обработки поверхности. Адгезионные характеристики и оптимальный уровень напряжений в межфазном объеме позволяет получать однонаправленные эпоксидные SiC-волокниты с $\tau_{сд}$ до 120 МПа (табл. 5.65).

Таблица 5.65. Свойства однонаправленных прессованных эпоксидных SiC-волокнитов [14]

Свойства ¹	Температура, $^\circ\text{C}$	
	23	180
$\sigma_{\text{вн, }}$, МПа	2270	1470
$E_{\text{вн, }}$, ГПа	210 ²	175
$\sigma_{\text{вн,⊥}}$, МПа	125	780
$E_{\text{вн,⊥}}$, ГПа	21	8,3
$\tau_{сд}$, МПа	120	63
σ^+_{\perp} , МПа	76	—
E^+_{\perp} , ГПа	21	—
ϵ^+_{\perp} , %	0,48	—

¹ 74 %масс. SiC-волокон, лента из 5500 филаментов диаметром 140 мкм; $\rho = 2,21 \text{ г/см}^3$.

² 30 ГПа при использовании волокон фирмы *Arcso*.

Если имидопласты на основе связующих *PMR-15*, АПИ и углеродных наполнителей даже с «аппретами» типа А1100, N80 (в межфазном объеме контакт ПИ-связующее–УВ обеспечивается связями $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$) работоспособны при 230–260 °С в течение 50 000–70 000 ч, при 260–315 °С в течение 500–1000 ч, при 480–540 °С — кратковременно, то замена углеродных наполнителей на более термоустойчивые SiC-наполнители повышает продолжительность эксплуатации SiC-полиимидных волоконитов (сохранение не менее 50% $\sigma_{\text{ви}}$ от $\sigma_{\text{ви}}$ при 20 °С) при этих температурах.

Пластики с SiC-наполнителями эффективны в производстве высоконагруженных (лопасти вертолетов, винты ВВД, балки силового набора, детали ГТД и др.) и радиопоглощающих (SiC-волокна-полупроводники, SiC-пластики-токопроводящие материалы с параметрами, позволяющими минимизировать коэффициент отражения ЭМИ радиодиапазона) конструкций с малой радиолокационной заметностью.

Металлические композиционные материалы с SiC-волокнами

Сохранение высоких упругопрочностных свойств SiC-волокон при высоких температурах (вплоть до 1000–1350 °С) предопределяет их использование в качестве наполнителей металлических (МКМ), керамических (ККМ) и углеродных (УКМ) композиционных материалов.

От типа матрицы зависит тип защитного покрытия SiC-волокон, которое должно служить барьером для прохождения нежелательных реакций и в то же время обеспечивать требуемый контакт (физический и химический) с матрицей. Необходимость тщательного подбора защитных барьерных слоев было выявлено уже при использовании борных волокон, так как борные волокна разрушаются при контакте с расплавом алюминия. При получении kernовых волокон SiC/W за счет диффузии углерода из SiC в вольфрам в зоне контакта образуются соединения типа W_nC_m с потерей прочности SiC-волокон. Волокна SiC при контакте с расплавами Al-сплавов практически с ними не взаимодействуют. Для предохранения SiC-волокон от взаимодействия с расплавами металлов эффективны барьерные покрытия на поверхности волокон из карбидов вольфрама, тантала, гафния, титана.

Благодаря сравнительно низкой температуре плавления сплавов Al, близости их плотности к плотности SiC-волокон (2,5–4,0 г/см³) однонаправленные МКМ Al/SiC-материалы сохраняют до 80% σ^+ при 400 °С от σ^+ при 20 °С (рис. 5.24).

Качество межфазного объема в МКМ Al/SiC зависит не только от наличия барьерных покрытий на поверхности SiC-наполнителей, но и от состава алюминиевого сплава (табл. 5.66). МКМ с SiC-волокнами (табл. 5.67) с высокой усталостной прочностью (рис. 5.25) — конструкционные материалы для лопастей винтов, лопаток турбин.

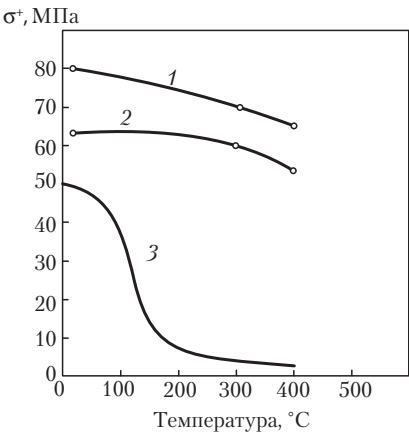


Рис. 5.24. Зависимость σ^+ МКМ Al/Nicalon (1–35 %об. Nicalon, 2–30 %об.) и сплава Al 7075 от температуры

Таблица 5.66. Свойства однонаправленных МКМ Al/SiC

Состав МКМ	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	$\tau_{сд}$, ГПа	E^+ , ГПа
Al 16061/Nicalon	2,6	0,75	0,10	115
Al АК-И-1/Nicalon	2,75	0,40	0,18	70

Таблица 5.67. Свойства однонаправленных SiC-волоконитов с металлическими матрицами

Состав матрицы	Содержание SiC/W-волокон, %об.	ρ , г/см ³	$\sigma^+_{ }$, МПа	σ^+_{\perp} , МПа	$E^+_{ }$, ГПа	Фирма
Al 6061	50	2,93	1540	—	237	DWA Composites
Al 6061	35 ¹	2,60	816	91	112	Nippon Carbon
Al	—	—	1750	—	220	Avco
Ti-6Al-4V	35	3,93	1255	535	273	DWA Composites
Ti ²	—	—	1750	—	210	Avco
Сплав Ni ³	40	—	1050	—	280	—
	50	—	1300	—	315	—

¹ Волокна Nicalon.

² $T_{раб}$ длительно 480 °C.

³ Электrolитическое осаждение никеля в межволоконный объем заготовки из волокон SiC/W.

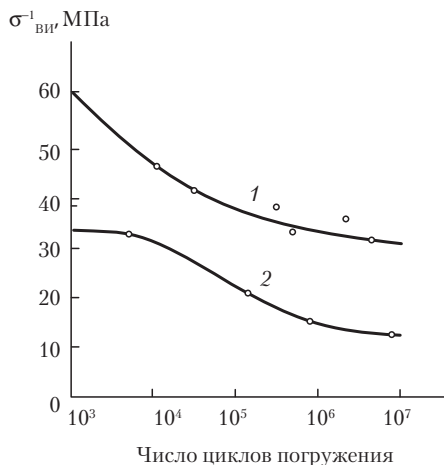


Рис. 5.25. Усталостная прочность при изгибе $\sigma_{\text{вн}}^{-1}$ МКМ Al 6061/Nicalon (1) и алюминия 6067-T6 (2)

Керамические композиционные материалы с SiC-волокнами

Важной задачей в общем комплексе разработок ККМ является разработка материалов, способных работать длительное время в окислительной среде при температурах 1400–1500 °С и выше. Такие материалы необходимы для повышения эффективности двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей в авиации и автомобилестроении, газовых турбин различного назначения. Используя материалы, работающие при 1400–1500 °С за счет практически полного отказа от воздушного охлаждения, можно вдвое увеличить удельную тягу и на 5–6% термическую эффективность двигателя.

Керамические материалы представляют значительный интерес для современной техники благодаря высоким значениям упругопрочностных свойств при статическом нагружении, диэлектрическими свойствами, сохранению свойств при высоких температурах (табл. 5.68, 5.69).

Рабочие температуры карбидов ≥ 2000 °С (SiC до 1850 °С, TiC до 1100 °С), боридов ≥ 1000 °С (смешанные бориды циркония с хромом — 2200 °С, тантала, гафния с хромом до 3315–3590 °С; используют в качестве покрытий на молибдене, вольфраме, тантале, УКМ), нитридов — не менее 1000 °С (нитрид кремния — 1050–1350 °С, устойчив к лазерному излучению; нитриды гафния, циркония 1500–1700 °С), оксидов — не более 1000 °С (оксид циркония с 6–8% иттрия 1000 °С).

Керамические материалы широко используются для нанесения покрытий на детали из различных материалов, работающих при повышенных температурах: карбиды ($\text{Ta}_4\text{C}_3 + \text{Ta}_3\text{C}_2$ — покрытия типа «малахит» на графите, УКМ, УУКМ; $T_{\text{раб}}$ до 2400 °С, начало «разгара» критического сечения РД — 3100 °С; SiC, BC — на графите, УКМ, 1850 °С; TiC, твердость H3000; TiCN, H4000; сверхтвердые покрытия V_xC_y , Ta_2VC_3), нитриды, газофазное осаждение (Hf_xN_y , Zr_xN_y , 1500–1700 °С; Ti_3N_4 — износостойкое твердое покрытие «Булат»; нитриды тантала, ниобия, кремния, бора — защита газовых трактов 1700–1850 °С),

бориды (борид гафния, $T_{пл}$ 4150 °С, защита УУКМ и ККМ SiC/SiC от окисления для ВКС «Hermes»; для защиты сопел РД от окисления и эрозии используют борид циркония с хромом в качестве связующего сплавы боридов тантала и гафния с хромом; покрытия на Mo, W, Ta, УКМ выдерживают температуру пламени 3315–3590 °С) [110, 111].

Таблица 5.68. Свойства объемных керамических материалов [109]

Свойства	Нитрид алюминия	Карбид кремния	Нитрид бора	Карбид бора
ρ , г/см ³	3,24	3,05–3,1	>1,9	2,5
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	350±40	310–450	55–110	400±50
σ , МПа	2100	1300–2900	160–190	2200±200
E^+ , ГПа	310	360–405	50–80	400±40
$K_{\text{лс}}$, МПа/м ^{0,5}	3,35	10–12	—	—
λ 20 °С, В/м.К	150	80–105	10–58	92
α 20–100 °С ·10 ⁶ , 1/К	5,6	4,1–4,4	1–8	5,6
ρ_v , Ом·см	≥1012	50–80 (SiSiC–0.1)	1013–1015	0,1
ϵ (1 МГц)	8,6	—	4,4	—
tgδ (1 МГц)	0,5	—	0,0002	—
Электрическая прочность, кВ/мм	>20	—	>10	—
Температура термоокисления, К	1800	1650–1900	1100 (в азоте – 2400)	1000 (в азоте – 2200)

Таблица 5.69. Теплофизические свойства карбидов и нитридов [98]

Тип керамики	ρ , г/см ³	$T_{\text{пл}}$, °С	$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°С	λ , ккал/см·с·°С
TiC	4,25	3230	7,60	0,041
SiC	3,21	2820 (разложение)	4,7	0,1
B ₄ C	2,51	2450	4,5	0,07-0,2
BN	2,27	2983	0,05-10	0,04-0,12
Si ₃ N ₄	3,44	1899 (сублимация)	2,47	0,045

Среди керамических материалов особое значение имеют 3 группы.

1. Высокотемпературная сверхпроводящая оксидная пятикомпонентная керамика [117]:

Химический состав	Обозначение	$T_{\text{крит}}$, К
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	YBCO 123	92
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{10-x}	BSCCO 2212	92
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{12-x}	BSCCO 2223	110
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{12-x}	TBCCO 2223	125
HgCd ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{10-x} или (1+x)	HBCCO 1223	133

2. Материалы солнечных батарей: аморфный кремний (КПД 5–8%, до 10%, многослойные — 13–20%, $T_{\text{раб}}$ до 300 °С), кристаллический кремний (КПД 27%), арсенид галлия As_3Ga_5 ($T_{\text{раб}}$ до 400 °С), теллурид кадмия ($T_{\text{раб}}$ до 400 °С, производство с 1992 г. на КС «Мир», паровое осаждение покрытий со скоростью 10 мкм/мин для фотоэлектрических элементов), фосфид галлия $\text{Ga}_2(\text{HPO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{раб}}$ до 450 °С, высокий КПД после тысячи часов работы при 300 °С; Ga и As — p-элементы, заполняются p-подоболочки).

3. Керамические материалы для электроники и оптоэлектроники (транзисторы на основе As_3Ga_5 , обеспечивают сотни млрд переключений в с; источники светового сигнала — полупроводниковые лазеры и светоизлучающие диоды в волоконной оптике на основе As_3Ga_5 ; крупные, до 10 см сверхчистые монокристаллы SiC, сублимационная (*Lely Method*) технология для пластин микросхем процессоров, использование пластин SiC и Si для 0,25–0,17 мкм процессоров с переходом на 30 нм–0,03 мкм технологию, позволяющей создавать микропроцессоры на более чем 40 млн транзисторов с тактовой частотой 10 ГГц; нанопровода из сульфида кадмия диаметром несколько сотен миллионных долей миллиметра для полупроводниковых оптоволоконных лазеров, встраиваемых в микросхему для зондирования живых клеток и гравировки микросхем; нанопровода из оксида цинка УФ-диапазона).

4. Оптические стекла (более 400 марок для волоконной оптики — передача света, изображения в специальных оптических приборах; оптическая керамика для тепловизоров; ИК-прозрачные обтекатели (MgO , MgS), оптические кристаллы для ИК и лазерной техники; оптическое кварцевое стекло, прозрачное в ИК- и УФ-диапазонах).

Особую группу конструкционных, радиопрозрачных керамических материалов составляют ситаллы. Ситаллы — продукт кристаллизации стекол (размер кристаллов 0,01–1 мкм), в котором мелкие кристаллы распределены по объему и срослись между собой или соединены тонкими прослойками аморфного стекла (последовательная кристаллизация стекла при регулярном повышении температуры, образование метастабильной кристаллической фазы с малой свободной энергией на границе кристалл–стекло, что обеспечивает высокие упругопрочностные свойства:

Свойства	Кварцевое стекло	Ситаллы	Хромоникелевая сталь (для сравнения)
ρ , г/см ³	2,2	2,5–2,7	7,98
T начала размягчения, °С	1250	1050–1450	1400–1450
$\alpha \cdot 10^{-7}$, °С ⁻¹	5–6	от –3 до +150	110
$\sigma_{\text{вр}}$, ГПа	0,45–1,1	1,2–3,0	6,0
σ , ГПа	3,1–6,5	10–16	До 10
a_k , Дж/м ²	1,5–2,0	≈6	500–1500
ϵ , 10^{10} Гц, 25 °С	3,8	4,8–9,4	–
$\text{tg}\delta$, 10^{10} Гц, 25 °С	0,0017	0,0004–0,01	–

Существенным препятствием для использования керамических материалов в нагруженных конструкциях является их низкая трещиностойкость, особенно в условиях динамического нагружения. При введении волокон в керамическую матрицу возрастает вязкость разрушения материала, его прочность, устойчивость к тепловому удару. Среди ККМ материалы SiC/SiC исследованы наиболее полно.

Композиционные материалы SiC/SiC содержат непрерывные бескерновые или кернаые армирующие волокна SiC и карбидокремниевую матрицу. Матрицу в ККМ SiC/SiC совмещают с волокнами химической газофазной инфильтрацией (технология фирмы SEP, Франция), пропиткой кремнийорганическими полимерами с последующим пиролизом, реакционным спеканием порошка SiC и другими методами. Технология SEP [112] позволяет изготавливать детали размером до 2500 мм. ККМ с матрицей, сформированной пиролизом поликарбосилана, имеет при 1200 0,35 ГПа (в три раза выше, чем у объемной SiC – керамики) при плотности 1,8 г/см³. ККМ SiC/SiC с использованием поликарбосилана (Япония) для получения SiC – волокон (Nicalon) и SiC – матрицы работоспособен при 1200 °С (кратковременный нагрев), при 1000–1100 °С (длительно).

Пиролитический процесс термообработки поликарбосилана приводит к образованию матрицы сложного состава (табл. 5.70).

Таблица 5.70. Сравнительные свойства объемной SiC-керамики и однонаправленных керамических волоконитов [113,114]

Свойства	SiC-керамика	Тип материала	
		Однонаправленные волокниты	
		SiC/SiC ¹	BN/SiC ¹
Содержание SiC-волокон Nicalon, %об.	—	60	67
ρ , г/см ³	3,18	3,12	1,91
σ^+ , ГПа	3,5	4,2–5,9	3,3

¹Матрица сформирована при пиролизе поликарбосилана, включает Si₃N₄.

Керамические КМ структуры 3Д получают осаждением из паровой фазы SiC (и Si₃N₄) в пустоты плетеных заготовок (преформы - профили) из волокон SiC. ККМ Si₃N₄/SiC (6 %об. коротких волокон) имеет σ^+ на 55%, σ^+ на 20% выше, чем σ^+ не наполненного Si₃N₄ (горячее прессование). ККМ Si₃N₄/SiC (30–45 %об.) имеет $\sigma_{\text{вн}}$ 690–860 МПа и вязкость разрушения 29 МПа при 1200 °С (a_k 18 Дж/м²), один из самых высоких показателей для керамики (объемный Si₃N₄ имеет вязкость разрушения 5–8 МПа, a_k 3 Дж/м²). Материал получен спеканием при 1700 °С и 35 МПа [115].

Сравнение КМ SiC/C и SiC/SiC показывает (табл. 5.71), что при одинаковой плотности 2,3–2,5 г/см² и пористости (10 %об.), ККМ SiC/SiC имеет весьма высокий силовой показатель трещиностойкости K_{Ic} , который выше только у β -Si₃N₄ со специфической структурой переплетенных нитевидных кристаллов (K_{Ic} = 9 МН/м^{3/2}) [116].

Таблица 5.71. Сравнительные свойства ККМ

Свойства	ККМ SiC/C	ККМ SiC/SiC
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа, 1250 °С	580	400
$\sigma_{\text{вн}}$, МПа, 2000 °С	70	70
K_{Ic} , МН/м ^{3/2} , 20 °С	0,3	3

Наиболее распространенным межфазным покрытием для ККМ типа SiC/SiC является покрытие из аморфного углерода. На бескеровых волокнах SiC такое покрытие малой толщины образуется даже самопроизвольно при их изготовлении и переработке в результате взаимодействия карбида кремния и кислорода воздуха с выделением углерода на поверхности.

Обычно в качестве многофункционального покрытия используют пироуглерод с ориентацией слоев вдоль оси волокна. Для повышения окислительной стойкости пироуглерода его лигируют карбидом кремния и элементарным бором. Применяют покрытия из нитрида бора (BN), аналога пироуглерода по кристаллической структуре, обладающего высокой химической стойкостью. Эти покрытия обеспечивают создание требуемых адгезионных условий на межфазной поверхности. Однако сами по себе они недостаточно прочны, чтобы надежно защитить волокно от окисления, так как в самом покрытии возникают поперечные трещины, а их собственная работоспособность ограничивается температурами 800–1100 °С.

Покрытия из Al_2O_3 и Zr_2O_3 устойчивы к окислению до 1500 °С, но не могут сохранить достаточно плотную структуру, чтобы эффективно препятствовать диффузии кислорода к волокну. Эти материалы используются в основном для регулирования физико-механических условий на межфазной поверхности.

С такой же целью используют металлические покрытия из Mo, W, Nb, Cr и других металлов, стремясь к созданию пластичных покрытий. Регулирование сдвиговых напряжений в системе SiC-волокно/керамическая матрица осуществляют, используя металлы различной пористости. Один из методов — нанесение молибденового покрытия с последующим (после формирования матрицы) удалением его окислением и отводом летучих оксидов. Аналогичный процесс проводят и при нанесении покрытия из углерода. Роль демпфера, регулирующего адгезию SiC-волокна к керамической матрице, в этом случае играет оставшийся после удаления покрытия зазор, а передача нагрузки от матрицы к волокну осуществляется за счет шероховатости и кривизны поверхности на границе фаз (фрикционный контакт).

Тугоплавкие соединения типа карбидов, боридов, нитридов, алюминидов и силицидов (TiC , B_4C , TiB_2 , Si_3N_4 , AlN , Ti_3Al , MoSi_2), карбидо-нитриды, карбидо-бориды, карбидо-силициды могут быть эффективны в виде межфазных покрытий на поверхности SiC-волокон. Недостатком всех этих соединений (кроме MoSi_2) является недостаточная термодинамическая совместимость с SiC и недостаточная окислительная стойкость. Это ограничивает температуру длительной работы материалов с SiC-волоконками ($T_{\text{раб.длит}} < 1200$ °С).

Дисилицид молибдена и ряд его модификаций — эффективный компонент комплексных межфазных покрытий в ККМ SiC/SiC.

Дисилициды молибдена и рения обладают удовлетворительной окислительной стойкостью при температурах 1400–1600 °С и не уступают в этом карбиду кремния. Высокая химическая стабильность MoSi_2 проявляется в совместимости практически со всеми керамическими материалами, из которых изготавливают волокна вплоть до 1600 °С. Существенную роль играет более высокая термодинамическая вероятность образования силицидов молибдена по сравнению с образованием карбидов и др. Коррозионная стойкость соединения в горячих продуктах сгорания, растворах кислот и щелочей достаточно высока.

При температуре 1200 и 1500 °С дисилицид молибдена по окислительной стойкости на порядок опережает наиболее стойкие силициды WSi_2 и Ti_5Si_3 и еще в большей сте-

пени остальные соединения этого класса. Технический MoSi_2 в интервале температур 1400–1500 °С по окислительной стойкости близок к SiC и существенно опережает Si_3N_4 горячего прессования. Его окислительная стойкость как в изотермическом, так и в циклическом режиме намного выше, чем стойкость суперсплавов. Так, покрытие из MoSi_2 выдерживает испытание при изотермическом режиме в течение 1000 ч при 1500 °С. Быстрого окисления при циклическом режиме можно избежать, если использовать материалы без пор, трещин и в монокристаллической ненапряженной форме. Эффективно легирование MoSi_2 добавлением в него GeSi_2 и WSi_2 .

MoSi_2 способен образовать сплавы с другими силицидами, что открывает возможности изменения состава материала для увеличения его прочности при высоких температурах, причем в случае легирования MoSi_2 силицидами вольфрама и рения сохраняется высокая устойчивость к термоокислению.

Дисилицид молибдена является интерметаллическим соединением с тетрагональной кристаллической структурой. Он плавится при температуре 2020 °С с плавной линией ликвидуса в широком интервале состава. Теплопроводность близка к теплопроводности суперсплавов на основе никеля и горячепрессованного SiC , она в два-три раза выше теплопроводности Si_3N_4 и Al_2O_3 . Термический коэффициент расширения MoSi_2 обеспечивает ему хорошую совместимость с Al_2O_3 и SiC . Влияние микротрещин в покрытиях на основе MoSi_2 при термоциклировании на свойства уменьшается при нанесении многослойных комплексных многофункциональных покрытий.

В структуре покрытия должны чередоваться плотные (защитные) и пористые (скользящие) слои. Регулируя состав материала покрытия, продолжительность процесса и нанесения числа слоев, можно менять как защитные, так и физико-механические свойства покрытий. Примером является разработка фирмы *ChromAlloy Research and Technology* (США) ККМ типа SiC/SiC на основе 3D-структуры из волокна *Nicalon*. Трехслойное межфазное покрытие на SiC -волокнах состоит из плотного слоя стехиометрического SiC (метод ХГО), рыхлого слоя из SiC (газофазное осаждение) и наружного боросиликатного слоя (метод напыления и пропитки). ККМ SiC/SiC сохраняет прочность длительно до 1200 °С вместо 1000 °С без покрытия, и кратковременно — до 1550 °С [115].

Используются различные технологии нанесения плотных покрытий: ХГО, инициированный, термоградиентный, принудительно-поточный, с фиксированной зоной осаждения, комбинированный способ. Для нанесения рыхлых слоев более удобен метод пропитки армирующих структур разбавленными растворами керамикообразующих полимеров.

Изделия (типа корпусов камер сгорания) из КМ Si/SiC *Silcomp* (*General Electric*, США) получают по многостадийной технологии: углеродная ткань выкладывается на поверхность пустотелой пористой оправки, пропитывается органическим связующим с порошком кремния и нагревается до $T_{\text{пл}}$ кремния, заготовка пропитывается расплавом кремния. С формированием игольчатых кристаллов SiC в матрице Si ККМ *Silcomp* при 1300 °С имеет σ^+ 275–345 кПа и сохраняет 25–35% σ^+ при 1400 °С (кратковременно при 1600 °С) и практически 90% E^+ при 1000 °С (рис. 5.26).

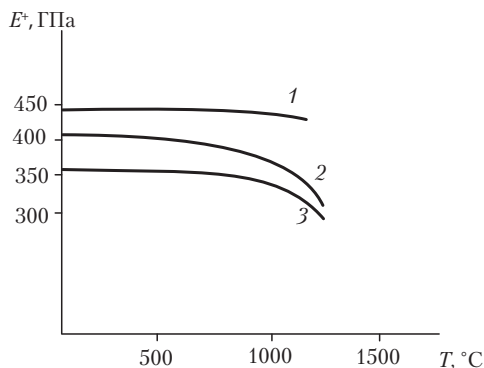


Рис. 5.26. Зависимость модуля упругости E^+ карбидокремниевых материалов различной плотности от температуры: 1 — SiC, ρ 3,20 г/см³; 2 — Si/SiC, ρ 3,11 г/см³; 3 — Si/SiC, ρ 3,07 г/см³

НИЦ NASA-Lewis горячим изостатическим прессованием изготавливает заготовки из ККМ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. Материал из чередующихся слоев матов из непрерывных волокон SiC и слоев кремния прессуют и затем азотируют, переводя SiC в Si_3N_4 . $\sigma_{\text{вн}}$ ККМ на основе стеклянных матриц (Pyrex, LAS, боросиликатных) и SiC-волокон возрастает вплоть до 800 °C, а прочность КМ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ стабильна в интервале 800–1300 °C (рис. 5.27, табл. 5.72). Изменение показателей удельной прочности различных конструкционных материалов от температуры приведены на рис. 5.28.

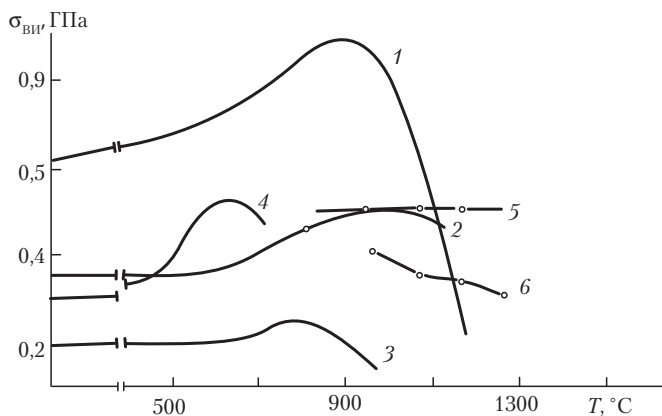


Рис. 5.27. Зависимость прочности при изгибе от температуры для керамических материалов:

1 — однонаправленный ККМ стекло LAS/Nicalon 50 %об.; 2 — волокнит структуры [0/ 90], ККМ стекло LAS/Nicalon 50 %об.; 3 — стекло LAS; 4 — однонаправленный ККМ стекло 7740 Pyrex/Nicalon, 40 %об.; 5 — ККМ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Nicalon}$, 5 %об.; 6 — объемная Si_3N_4 -керамика

Таблица 5.72. Влияние температуры на механические свойства стеклокерамических ККМ Pyrex/SiC

Температура испытаний, °С	$\sigma_{\text{изл}}$, МПа			
	Однонаправленный ККМ [0]		Ортотропный ККМ [0/ 90]	
	SiC, 35 %об.	SiC, 50 %об.	SiC, 35 %об.	SiC, 50 %об.
22	470	801	402	624
600	618	940	288	685
700	651	545	176	200
750	531			
	$E_{\text{изл}}$, ГПа			
22	99,3	118,3	83,3	99,5
600	111,6	101,0	42,5	81,0
700	83,3	76,0	19,7	45,0
750	63,6			

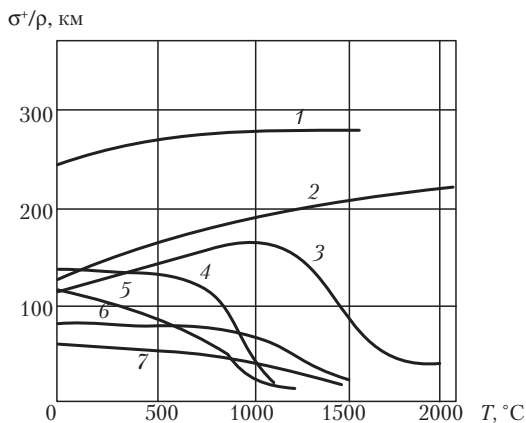


Рис. 5.28. Зависимость удельной прочности σ^+/ρ различных конструкционных материалов от температуры [112]:

1 — ККМ SiC/C (2D, Sepcarb); 2 — УУКМ 2D; 3 — ККМ SiC/SiC (2D Cerasep); 4 — сплав Рене; 5 — Ni- Cr дисперснонаполненный сплав; 6 — молибденовый сплав; 7 — необиевый сплав

Материалы 1–3 фирмы SEP разработаны для теплозащиты ВКС «Hermes».

5.5. Керамические поликристаллические волокна и материалы на их основе

Оксидные керамические волокна, несмотря на сравнительно малую прочность (σ^+ 0,7–3 ГПа), представляют большой интерес для технологии новых материалов благодаря высокому модулю упругости (E^+ 150–420 ГПа) при плотности 2,5–3,95 г/см³, высокой проч-

ности при сжатии и термоустойчивости в окислительной среде до 1000–1600 °С. Они наиболее перспективны для получения КKM и МКМ, имеют высокую химическую стойкость, гибкость, легко перерабатываются в различные текстильные формы (жгуты, ленты, ткани, для теплоизоляции — в маты, войлоки). Разработан большой ассортимент оксидных волокон: *EP* фирмы *Du Pont*, *Nextel* (*AB-312*, *AC-02*, *ZS-11*, 440, 480) фирмы *3M*, *Saffil* фирмы *ICI*, *Alumino Fiber* фирмы *Sumitomo*, волокна (Al_2O_3 79–96%) фирмы *Bayer* [1, 14, 44, 95–97].

Волокна *EP* получают из водных дисперсий α - и β - Al_2O_3 (0,02–2 мкм) и водных растворов $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рН 0,79–0,8) с добавлением $\text{Cr}_5(\text{OH})_6\text{Cl}_9 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дисперсий Al_2O_3 (0,3–2,5 мкм) в полиэтиленоксиде с последующим спеканием при $T > 1000$ °С.

Их выпускают и с покрытием из аморфного SiO_2 толщиной 4–5 нм (газофазное осаждение, из SiCl_4). Волокна *FP* дешевле борных и сохраняют 92% исходной σ^+ при 1000 °С (рис. 5.29).

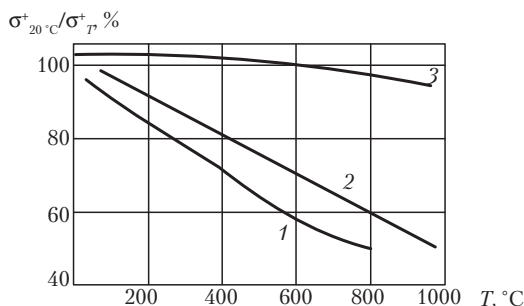


Рис. 5.29. Зависимость прочности вольфрамовых (1), алюмоборосиликатных (2) и *FP* (100% α - Al_2O_3) волокон (3) от температуры [44]

Волокно *FP* фирмы *Du Pont* представляет собой крученую непрерывную нить, состоящую из большого числа филаментов поликристаллического 100%-ного α - Al_2O_3 .

Жесткие филаменты диаметром 20 мкм способны изгибаться с достаточно малым радиусом. Крученые нити отличаются высокой гибкостью.

Несколько типов оксидных волокон выпускает фирма *3M* в виде непрерывных нитей, ровингов, штапеля, объемных и плетеных тканей и лент (для изготовления препрегов). Нити из 390 элементарных волокон имеют линейную плотность 97 (*AB-312*), 88 (*AB-02*), 232 (*ZS-11*) текс. Волокна *Nextel AB-312* получают из водных растворов различных водорастворимых солей алюминия, *AC-02* — из формацетата алюминия с последующей термообработкой (предельная прочность *AB-312*, *ZS-11* 6,85–106 м удельный модуль упругости 6,15–10⁸ м).

Волокна *Saffil* на основе оксидов алюминия и циркония уникальны по своим свойствам. Ни в одном типе волокон не сочетаются такие свойства, как однородность по размерам, отсутствие неволоконистых примесей, гибкость и упругость, термоустойчивость и химическая инертность. Волокна имеют микрокристаллическую структуру, при нагревании не претерпевают фазовых превращений. Элементарные волокна содержат микропоры, что улучшает адсорбционную способность и поверхностные характеристики, присущие оксидам алюминия и циркония.

Процесс производства волокон *Saffil* позволяют достаточно строго выдерживать диаметр волокна, варьируя которым можно оптимизировать их упругопрочностные свойства. Средний диаметр филаментов — 3 мкм. Тонкие волокна имеют низкую теплопроводность и высокую эластичность.

Выпускается 4 основных типов волокон *Saffil*: из оксида циркония стандартный (*S*) и термостойкий (*HT*), из оксида алюминия стандартный (*S*) и термостойкий (*HT*). Стандартные и термостойкие волокна отличаются природой и количеством стабилизатора кристаллической фазы. Удельная прочность волокон *Saffil* из ZrO_2 $1,3 \cdot 10^6$ м, из Al_2O_3 — $4 \cdot 10^6$ м, удельный модуль упругости соответственно $2 \cdot 10^8$ и $4 \cdot 10^8$ м, удельная теплоемкость 0,59 и 1,05 Дж/гК.

Фирма *Sumitomo* получает волокна состава Al_2O_3 (72–100%), SiO_2 (0–28%) пиролизом волокон, сформированных из смеси полиалюмоорганосиликата и кремнийорганических соединений в органическом растворителе.

Из растворов основных солей алюминия оксидные волокна (79–96% Al_2O_3) получает фирма *Bayer*.

Волокна, аналогичные *Nextel* с $\sigma^+ > 1$ ГПа, в России получают из стабильных волокнообразующих растворов. В результате термообработки при 1300 °С волокна имеют состав $3Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Свойства оксидных волокон приведены в табл. 5.73.

В России (ОАО «НПО Стеклопластик», НПК «ТЕРМ») дискретные керамические волокна коалинового состава ВКВ получают методом раздува в электродуговой печи. Волокно стандартного состава содержит 50 %масс. Al_2O_3 и используются в интервале температур от –250 °С до +1260 °С. Выпускаются волокна с содержанием Al_2O_3 54–58 %масс., что увеличивает температуру длительной эксплуатации до 1400 °С. Средний диаметр филаментов 2–4 мкм, содержание неволокнистых включений размером более 0,5 мм не превышает 3%, объемный вес 96–150 кг/м³.

Марка волокна	Содержание Al_2O_3 , %масс.	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К, при температуре, °С			
		400	600	800	1000
ВКВ-50	50	0,09	0,11	0,15	0,21
ВКВ-54	54	0,09	0,11	0,16	0,220
ВКВ-58	58	0,10	0,12	0,16	24

Благодаря низкой теплопроводности и высокой стойкости к тепловому удару волокна ВКВ используются в качестве высокотемпературной теплоизоляции печей и нагревательных приборов, паровых котлов, газовых турбин и т. д. Волокна отличаются повышенной стойкостью к воздействию воды, водяного пара, слабых щелочей, различных кислот, кроме плавиковой и фосфорной, поэтому широко используются в качестве фильтрующего материала, в том числе для фильтрации агрессивных жидкостей и газов.

В России производят (ОАО «НПО Стеклопластик») также полые микросферы из Al_2O_3 (корунда).

Микросферы типа Т из оксида алюминия (99,7% Al_2O_3) — легкий высокодисперсный материал с уникальным сочетанием теплофизических, механических и радиофизических характеристик для частотного интервала 0,1–10 Гц ($\epsilon = 2,4$, $\text{tg} \phi = 0,0003$; для воды $\epsilon = 80$,

$\text{tg} \delta = 0,03$), основным достоинством которых является сочетание низкой плотности ($0,29\text{--}0,40 \text{ г/см}^3$) с высокой температурной эксплуатацией ($T_{\text{пл}} = 1800^\circ \text{C}$).

Таблица 5.73. Керамические волокна на основе оксидов алюминия, кремния, циркония. [1, 14, 44, 95–97]

Тип волокна, состав, фирма	Диаметр филамента, мкм	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ρ , г/см ³	ϵ^+ , %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}/T_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$
<i>FP, DuPont</i> ; 100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15–25	1,41–1,62	350–390	3,95	0,35	2045/1000
<i>DuPont</i> ; Al_2O_3 – 80%, ZrO_2 – 20%	15–25	2,2–2,4	385–420	3,95	0,35	–/1400
<i>Nextel AB-312</i> ; 3М; Al_2O_3 – 1%, SiO_2 – 29%	10–20	1,3–1,72	152–170	2,5–2,7	1,2	1700–1800/ 1300 (до 1600)
<i>AC-02</i> ; 3М; Al_2O_3 – 70%, Cr_2O_3 – 1%, SiO_2 – 29%	10	1,38	159	2,8	1,2	1700/1400
<i>ZS-11</i> ; 3М; ZrO_2 – 68%, SiO_2 – 32%	14	1,03	96,5	3,7	1,1	1700/1000
<i>Saffil, ICI</i> ; <i>S</i> и <i>HT</i> (ZrO_2); <i>S</i> и <i>HT</i> (Al_2O_3 95–99%)	3 3/3	0,7–1,0/ 2,0	100 100/300	5,6 2,8/3,3	13 –/–	2500/1400–1600 2000/1000–1400
Высокосиликатное ($\text{SiO}_2 \geq 99\%$)	1–1,3	0,91	70	1,74	–	–
440; 3М; Al_2O_3 – 70%, SiO_2 – 28%, B_2O_3 – 2%	10	1,72	207–240	3,1	–	1890/1430
480; 3М; Al_2O_3 – 60%, SiO_2 – 40%	10–12	1,9	220	3,05	–	–
<i>Alumino Fiber; Sumitomo</i> ; Al_2O_3 – 85% (72–100), SiO_2 – 15% (0–28)	7–20	1,8–2,6 (до 3,0)	210–250 (до 350)	3,2–3,3	–	–/1250
<i>Bayer</i> 79–96% Al_2O_3 , 3–15 (до 20)% SiO_2 , $C > 0,5\text{--}2,8\%$, C	3–5	1,75–2,75	115–275	3,05	–	–

На основе керамик различного состава различными технологическими приемами получены керамические волокна:

1) из карбида титана *TiC Tyranno* (по технологии, близкой к технологии получения SiC-волокон *Nicalon*) пиролизом полититанкарбосиланов;

2) из нитрида бора *BN* (диаметр филаментов 6–7 мкм; σ^+ 2,1 ГПа; E^+ 210–280 ГПа; ρ при 800°C 10^{10} Ом·см; ϵ при 800°C 4,81; $\text{tg} \delta$ 0,0001) термической вытяжкой и азотированием борных волокон;

3) из карбида бора B_4C на подложке из углеродных волокон (ρ 2,36 г/см³; σ^+ 2,1–2,5 ГПа; сохраняют упругопрочные свойства в кислотах, в хлоре до 700°C , на воздухе — до 800°C , с покрытием SiC до 1300°C) газофазным восстановительным осаждением в среде $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$. $\tau_{\text{сд}}$ КМ с углеродной матрицей с волокнами B_4C — до 50 МПа ($\tau_{\text{сд}}$ УУКМ — 7 МПа);

4) волокна Si_3N_4 для ККМ типа $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$;

5) волокна TiB_2 , TiSi для ККМ с интерметаллическими матрицами с $T_{\text{раб}}$ 815–1370 $^\circ\text{C}$ для использования в конструкциях ГТД (фирма *Textron Speciality Materials*) [118];

6) из карбонитрида кремния (*Fibermatic*, фирмы *Hercules* и *Rhone-Poulence*, Si 55 %масс.; N 22 %масс.; C 15 %масс.; O 8 %масс.; ρ 2,4 г/см³; σ^+ 1,8 ГПа; E^+ 220 ГПа; ϵ^+ 0,9%; ρ_v 10^6 Ом·м; α $3,1 \cdot 10^6$ $^\circ\text{C}^{-1}$; непрерывные жгуты из 250 и 500 филаментов, диаметром 15 мкм) [119];

7) волокна NbT, V_3Ga , NbCN, Nb_3Sn , Nb_3Ge , графитизированные волокна с покрытием NbCN ($\sigma^+ 0,5$ ГПа) с $T_{кр} > 15$ К (низкотемпературная сверхпроводимость);

8) волокна на основе пятикомпонентной оксидной керамики $HgBa_2Ca_2Cu_2O_{1+X}$ ($T_{кр} 133\text{--}144$ К, высокотемпературная сверхпроводимость) для токопроводящих кабелей (плотность тока 15–50 тыс., до 150 тыс. А/см²);

9) волокна для волоконно-оптических кабелей.

Использование керамических волокон в качестве наполнителей расширяет ассортимент конструкционных ПКМ (σ^- однонаправленных эпоксидных волокнитов с 60 %об. волокон *FP*-2500 МПа, с 60 %об. волокон *Kevlar* — 300 МПа), термоустойчивых МКМ (табл. 5.74–5.75).

В качестве матриц в ККМ используют SiC, Si_3N_4 , BN, Si/N/C, SiTiCo, SiO_2/TiO_2 , AlN, алюминиды титана Ti_3Al , TiAl, SiO_2 , стекло, в качестве наполнителей — непрерывные и дискретные волокна Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 .

Освоено производство ККМ SiO_2/SiO_2 (переизлучающие плитки типа ТЗМК-10, 25; спеченные супертонкие, диаметр 1 мкм, капиллярные волокна кварца, для многократной переизлучающей теплозащиты ВКС «*Space Shuttle*», «*Буран*»), SiC/SiC (переизлучающая ТЗ ВКС «*Hermes*», детали двигателей). ККМ с углеродными волокнами типа SiC/C работоспособны до 1800–2000 °С (с антиокислительными покрытиями типа *HfB*). Использование ККМ Ti_3Al/SiC , TiAl/SiC (необходимы барьерные покрытия на волокнах SiC, так как титан взаимодействует с ними) в авиационной и космической технике позволяет снизить массу конструкции на 50–75%. Перспективны ККМ Si_3N_4/C , Si_3N_4/Si_3N_4 , Al_2O_3/SiC . Для газовых турбин ($T_{раб} \geq 1200$ °С) только композиционные керамики типа Si-Al-O-N устойчивы к ползучести при воздействии напряжения в 150 МПа в течении 1000 часов (рис. 5.30).

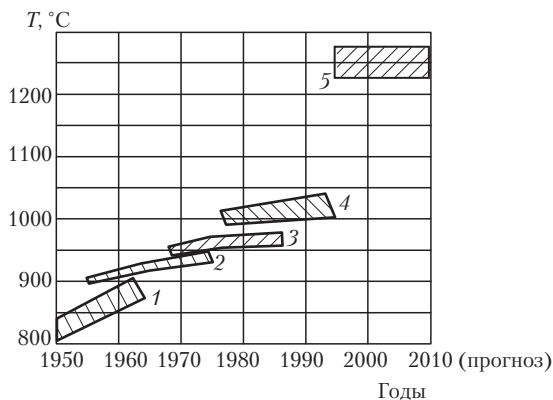


Рис. 5.30. Годы разработки и термостойкость (T , °С — температура развития ползучести после воздействия напряжения 150 МПа в течение 1000 ч) конструкционных материалов для газовых турбин [121]:

1 — деформируемые сплавы; 2 — литейные жаропрочные сплавы; 3 — сплавы для направленной кристаллизации; 4 — монокристаллические сплавы (защита металлов цирконием удлиняет срок службы камер сгорания в 3–4 раза); 5 — керамические системы Si-Al-O-N (*Lucas Cookson Syalan Ltd.* и *RAE*), керамики с Zr-покрытием

Таблица 5.74. Свойства однонаправленных МКМ Al/ α -Al₂O₃ и Al/SiC (содержание волокон 50 %об.) [115, 116, 118–121]

Свойства	Тип волокон	
	α -Al ₂ O ₃ (FP)	Nicalon SiC
ρ , г/см ³	3,3	–
σ^+ , МПа		
20 °С	560–700	800–1200
90 °С	210	–
450 °С	–	>800
E^+ , ГПа		
20 °С	220	100–115
90 °С	140	–
σ^- , МПа		
20 °С	1400–2700	>1100
90 °С	350–400	–
$\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹		
20 °С	7	10–12
90 °С	20	26

Таблица 5.75. Свойства однонаправленных МКМ с непрерывными керамическими волокнами [115, 116, 118–121]

Тип матрицы	Содержание волокон, %об.	σ^+_{\parallel} , МПа	E^+_{\parallel} , МПа
1. Al	SiO ₂ , 47	910 ¹	–
	Al ₂ O ₃ , 35	1130 ¹	–
	10	336 ¹	–
2. Al	SiC (Nippon), 60	800 ²	110
	Al ₂ O ₃ (Sumitomo), 60	800 ²	150
	Al ₂ O ₃ (Du Pont), 60	860	200
3. Al 201	FP (α -Al ₂ O ₃) ³ , 50	1225	222
4. Al	γ -Al ₂ O ₃ ⁴⁾	765	133
5. Al 6061	SiC/W ⁵⁾ , 50	1540	240
	Nicalon ⁶ , 35	815	110
6. Al 01420 (2,5 Mg; 0,12 Zr)	SiC ⁷ , 45	800–1200	100–115
7. Ti-6Al-4V	B ₄ C/B (Borsic) ⁸ , 38	1540	240
	SiC/W ⁹ , 50	1255	270
8. Ni (электролитическое осаждение)	SiC, 40	1050	280
	50	1300	315

Примечания:

¹ σ^+/ρ соответственно 37,5; 35,5; 11,7 км.

² σ^+/ρ 5 км, $E^+/\rho \cdot 10^3$ 7 км (МКМ Mg/Al₂O₃ соответственно 1,9–7 км).

³ ρ 3,3–3,6 г/см³ (Du Pont), σ^+_{\perp} 569–700 МПа.

⁴ ρ 2,9 г/см³ (Sumitomo Kagaku).

⁵ ρ 2,93 г/см³ (DWA Corp).

⁶ ρ 2,6 г/см³, σ^+_{\perp} 90 МПа (Nippon Carbon).

⁷ ρ Al/SiC 2,6 г/см³, σ^- более 1100 МПа.

⁸ ρ 3,74 г/см³, σ^+_{\perp} 360 МПа (DWA Corp).

⁹ ρ 3,96 г/см³, σ^+_{\perp} 535 МПа (DWA Corp).

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. — М.: Химия, 1981. — С. 540–586, 710–714.
2. Асланова М.С. и др. Стекланные волокна. — М.: Химия, 1979. — 360 с.
3. Проспект ОАО «НПО Стеклопластик», НПК «ТЕРМ».
4. Асланова М.С., ЖВХО, 1975. — Т. 20. — № 2. — С. 191–195.
5. Жигалов В.Г. и др., Пласт. массы. — 1987. — № 2. — С. 64–66.
6. Krause L.K., *Sprechsaal*, 1984, Bd. 117, № 9, S. 839–841.
7. Hawkins J.W., *SAMPE Journal*, 1971. — V. 7. — № 1. — P. 17–19, 31.
8. Hoiness D.E., Frances A, *32 Int. SAMPE Symposium*, 1987, april 6–9, p. 1173–1179.
9. Энциклопедия полимеров. — М.: Изд. «Сов. энциклопедия», 1978. — Т. 1. — С. 214–214, 501, 503.
10. Экспресс-информация «Асботехническая промышленность», ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1980–1987.
11. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. — М.: Наука, 1966. — 370 с.
12. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков / Под ред. Г. Д. Андреевской. — М.: Наука, 1967. — 250 с.
13. Современные композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. — М.: Мир, 1970. — С. 304–332.
14. Справочник по КМ: В 2-х кн.: кн. 1 / Под ред. Дж. Любина. — М.: Машиностроение, 1988. — С. 221–230, 236–245.
15. Гуняев Г.М. Бороволокниты. В кн.: Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — С. 246–265.
16. Гуняев Г.М. и др. Авиационные материалы. — ОНТИ ВИАМ, 1977. — Вып. 2. — С. 80–87.
17. Vega-Baggio J., Vingsbo O., *J.Mater. Sci.*, 1977. — V. 12. — № 12. — P. 2519–2524.
18. Проспект фирмы *Avco*, 1983.
19. Mayfield J., *AWST*, 1979. — V. 110. — № 2. — P. 35–37, 40, 41; № 5. — P. 49–52.
20. Wæner F.E., *Fibre Reinforcem. Compos. Mater., Amsterdam*, 1988. — P. 371–425.
21. American Metal Market, 1983. — V. 91. — № 55. — P. 15.
22. NaslAln R., *Aeronaut. et astronaut.*, 1977. — № 4. — P. 25–36.
23. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. — М.: Ростехиздат, 1962. — 224 с.
24. Составы и свойства стекол для производства стеклянного волокна. — М.: ВНИИСВ, 1963. — 36 с.
25. Бадалова Э.И. Нетканые стекловолокнистые армирующие материалы. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
26. Непрерывное стеклянное волокно / Под. ред. М.Г. Черняка. — М.: Химия, 1965. — 320 с.
27. Структура, состав, свойства и формирование стеклянных волокон / Под. ред. М.С. Аслановой. — М.: ВНИИСПВ, 1968. — 250 с.
28. Школьников Я. А. и др. Стеклянное штапельное волокно. — М.: Химия, 1969. — 272 с.
29. Стеклянные волокна и стеклопластики. — М.: ВНИИСВ, 1970. — 250 с.

30. Производство стеклянных волокон и тканей / Под ред. М.Д. Ходаковского. — М.: Химия, 1973. — 170 с.
31. Аппен А.Л. Химия стекла. — Л.: Химия, 1974. — 350 с.
32. Стеклопластики / Под ред. Ф.Моргана. — М.: ИИЛ, 1961. — 390 с.
33. Росато Д.В., Грове К.С. Намотка стеклонитью / Пер. с англ.; под ред. В.А. Гречишкина. — М.: Машиностроение, 1969. — 310 с.
34. Назаров Г.И. и др. Конструкционные пластмассы. — М.: Машиностроение, 1973. — 270 с.
35. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б.Тростянской. — М.: Химия, 1974. — С. 120–203.
36. Справочник по пластмассам / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. — М.: Химия, 1975. — Т. 1. — 448 С. — Т. 2. — 568 с.
37. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. — М.: Химия, 1976. — 170 с.
38. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: свойства и применение. Справочник. — 3-е изд. — Л.: Химия, 1978. — С. 318–356.
39. Альперин В.И. и др. Конструкционные стеклопластики. — М.: Химия, 1979. — 360 с.
40. Промышленные композиционные полимерные материалы / Под ред. М. Ричардсона. — М.: Химия, 1980. — 490 с.
41. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1980. — С. 121–126, 136–160.
42. Калинин В.А., Макаров М.С. Намоточные стеклопластики. — М.: Химия, 1986, 272 с.
43. Гуртовник И.Г., Спортсмен В.Н. Стеклопластики радиотехнического назначения. — М.: Химия, 1987. — 250 с.
44. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. — М.: Химия, 1981. — 232 с.
45. *Fibre reinforcement for composite materials. Ed. R.A.Bunsell, Amsterdam, 1988, 520 p.*
46. Скардино Ф., Хирл Дж. Тканые конструкционные композиты / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 280 с.
47. *Engineered Material Handbook. ASM International Handbook Committee, 1993, 983 p.*
48. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина. — М., МАИ, 1997. — С. 125–245.
49. *CRC Materials Science and Engineering Handbook. 3 Ed., Edited by J.F.Shackelford, W.Alexander, 2000, 1500 p.*
50. Гуртовник И.Г. и др. Радиопрозрачные изделия из стеклопластов. — М.: Химия, 2003. — 368 с.
51. Проспекты ОАО «Судогодское стекловолокно».
52. Проспекты ОАО «Тверьстеклопластик».
53. Базальтоволокнистые материалы. Сборник статей / Под ред. В.И. Костикова и Л.Н. Смирнова. — М.: ООО «Информконверсия», 2001. — 308 с.
54. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. — Киев: Изд. «Наукова думка», 1967. — 190 с.
55. Тростянская Е.Б. Сборник докладов МДНТП, 1969. — С. 3–17.
56. Скола Д. Композиционные материалы // Под ред. Л.Браутмана и Р.Крока. Поверхности раздела в полимерных композитах. — М.: Машиностроение, 1978. — Т. 6.
57. *Piggott M.R., Ind. and Eng. Chem. Res., 1987, v. 26. — № 4. — P. 672–677.*
58. Липатов Ю.С. ЖВХО, 1989, в. 34, № 5. — С. 305–309.

59. Тростянская Е.Б. Конструкции из КМ: МНТЖ/ГУП ВИМИ. — 2000. — Вып. 1. — С. 11–20.
60. Химическая обработка поверхности стеклянного волокна. / Под ред. М.С.Аслановой. — М.: Химия, 1966. — 112 с.
61. Михальский А.И. Успехи химии, 1970. — Т. 39. — № 11. — С. 2050–2060.
62. Зарин А.В. и др. Взаимодействие армирующих волокон со связующими при получении композиционно-волоконистых материалов. — М.: НИИТЭХим, 1978. — 38 с.
63. Новикова О. А. и др. Модификация поверхности армирующих волокон в КМ. — Киев: Наукова думка, 1990. — 245 с.
64. Трофимов Н.Н. и др. Анализ физико-химических процессов, проходящих в переходном слое системы стекловолочно-аппрет-связующее. — М., НИИТЭХим., 1991. — 105 с.
65. Лосев В.Б. и др. // Пластмассы. — 1967. — № 10. — С. 61, 62.
66. *Oswitch S., Golownia R.F., Reinf. Plast.*, 1970. — V. 14. — № 9. — P. 252–257.
67. *Cassidy P.E., Yager B.J., J. Macromolecular Science — Reviews in Polymer Technology*, 1971. — V. D1. — № 1. — P. 1–49.
68. *Modern Plastics International*, 1979. — V. 9. — № 8. — P. 60, 61.
69. Михальский А.И. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники, ВИНТИ, 1984. — Т. 19. — С. 151–222.
70. *Plueddemann E.P. at al, Polym. Plast. Technol. and Eng.*, 1986. — V. 25. — № 3–4. — P. 223–231.
71. *Marle G., Xie M., Composites Science and Technical*, 1991. — № 406. — P. 19–30.
72. *Chwan-Hwa-Chiang, Koenig J.L., Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed.*, 1982. — V. 20. — P. 2135–2143.
73. *Florovic S., Forro J., Plasty a Kauc*, 1976. — V. 13. — № 2. — P. 41–45.
74. Проспект фирмы OSI. Аппреты *Silquest*, 2005, 10 с.
75. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
76. Смирнов В.В. Тезисы докладов НТК «Полимерные материалы и технологические процессы». — Часть 1, ВИМИ, 1991. — С. 66–68.
77. *Ubrich AD. at all., 34 Int. SAMPE Symposium*, 1989. — V. 34. — P. 127–138.
78. Махова М.Ф., Медалович Н.П., Материалы МДНТ. — 1983. — С. 93, 94.
79. Преображенский И.Н. и др. НТП в машиностроении, КМ. — М.:МЦНТИ, 1987. — Вып. 1. — С. 54–58.
80. Тростянская Е.Б. и др. // Пласт. массы. — 1987. — № 1. — С. 28, 29.
81. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. — Киев: ИПМ, 1989. — 164 с.
82. Смирнов Л.Н. и др. // Конверсия в машиностроении. — 1999. — № 5. — С. 24–35.
83. Амирова Л.М. и др. // Журнал прикладной химии. — 2001. — Т. 74. — № 1. — С. 1881–1884.
84. Рабинович Ф.Н. и др. // Стекло и керамика. — 2001. — № 12. — С. 29–32, 43.
85. Проспект ОАО «Судогодское стекловолотно», 1999.
86. Пахаренко В.В. и др. // Химическая промышленность Украины. — 2002. — № 3. — с. 24–26.
87. Павловский Д.В. // Композитный мир. — 2006. — № 6. — С. 25–27.
88. Проспект НИЛБВ ИПМ АН УССР. Материалы из базальта, Киев, 1985.
89. Соколинская М.А. и др., Материалы МДНТП, 1983. — С. 94, 95.

90. Станкой Г.Г. Отчет по НИР «Разработка технологии изделий из базальтоволоконитов пултрузией», МАТИ, 2006. — 48 с.
91. Гнесин Г.Г. Карбидкремниевые материалы. — М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
92. Прилуцкий Э.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. — 1979. — № 5. — С. 125–128.
93. *Fitzer E., Schlichting J., Z. Werkstofftechnik*, 1980, Bd.11, № 9, S. 330–341.
94. Проспект фирмы *Avco*, 1983.
95. Трофимов Н.Н. // Пласт. массы. — 1987. — № 1. — С. 53, 54.
96. Трофимов Н.Н. ЖВХО, 1989. — Т. 34. — № 5. — С. 438–453.
97. Цирлин А.М. Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. — М.: Металлургия, 1992. — С. 438–453.
98. *Aerospace Daily*, 1977. — V. 86. — № 3. — P. 21–27.
99. Ниппон-но кагаку-то гидзюцу. — 1984. — № 3–4. — С. 19.
100. *Abe Y. at al, I. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1984. — V. 22. — № 12. — P. 3759–3769.
101. *Zeigler I.M., ACS Polym. Prepr.*, 1986. — V. 27. — № 1. — P. 109, 110.
102. *Goodwin G.B., Kenney M.E., ACS Polym. Prepr.*, 1986. — V. 27. — № 1. — P. 107, 108.
103. *Chojnowski I, Polim. Tworz. Wielkoc*, 1987. — V. 32. — № 5. — P. 169–175.
104. Цирлин А.М., Попова Н.А. Керамикообразующие кремнийорганические полимеры — поликарбосиланы. Обзорн. инф. Серия «Элементоорганические соединения». — М.: НИИТЭХИМ, 1990. — 58 с.
105. Окамура Киэхито, *Ceram. Jap.*, 1986. — V. 21. — № 10. — P. 936–340.
106. *Kumar K., Litt M.N., J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 1988. — V. 26c. — № 1. — P. 25–32.
107. *Yang S.I., Sato M., J. Mater. Sci.*, 1988. — V. 23. — № 6. — P. 1911–1926.
108. *Taylor S.T. at all., J. Mater. Sci.*, 1998. — V. 33. — № 6. — P. 1465–1480.
109. Проспект фирмы *Sintec Keramik GmbH*, 1988.
110. *Fitzer E. at all., American Ceramic Society*, 1986. — V. 65. — № 2. — P. 326–335.
111. *Alr et Cosmos*, 1989, № 1231. — P. 16–20.
112. Проспект фирмы *Societe Europeene de Pripulsion (SEP)*, Франция, 1992.
113. Проспект ассоциации *SAPEM* «Перспективные материалы», 1986.
114. Злочевская К.М. МВТ. Серия Т. ВИМИ, 1980. Вып. 6. — С. 68–96.
115. *American Metal Market*, 1990, № 10. — P. 4–6
116. *Advanced Materials*, 1987. — V. 9. — № 9. — P. 1,2.
117. Грабай И.Э. и др. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Итоги науки и техники // Серия «Химия твердого тела». — М.: ВИНТИ АН СССР, 1988. — Т. 6. — С. 3–142.
118. *Materials Edge*, 1989. — № 9–10. — P. 7.
119. *Alr at Cosmos*, 1990. — № 1281. — P. 11.
120. Кобунси Како, *Polymer Appl.*, 1991. — V. 40. — № 10. — P. 509–514.
121. *Iron Age Metalwork*, 1977. — V. 16. — № 9. — P. 25, 26.
122. Смирнов-Емельянов И.Д. В кн. Физика композиционных материалов. — М.: Мир, 2005. — Т. 2 — С. 300–344.
123. Композитный мир. — 2006. — № 5. — С. 33.
124. Пул. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006. — С. 238–242.
125. *Reinemann U.A.S., Kunststoffe*, 2006. — № 6. — S. 46–50.

126. Абурагимов Л.А. и др. // Каучук и резина. — 1981. — № 1. — С. 37–39.
127. *Lincoln D.M. et al., Polymer*, 2001. — V. 42. — P. 1621–1629.
128. *Ray S.S. et al., Prog. Polymer Science*, 2003. — V. 28. — P. 1539–1541.
129. *Yala R.A., Giannelis E.P., Macromolecules*, 1997. — V. 30. — P. 7990–7997.
130. *Muelhaupt R., Kunststoffe*, 2004. — № 8. — S. 76–88.
131. Проспект группы компаний «Олента». — М.: Интерпластика, 29.1–1.2.2008.
132. *Alexandre M. et al., Chem. Materials*, 2001. — V. 13. — P. 3830–3834.
133. *Lincoln D.M., Polymer*, 2001. — V. 42. — P. 1621–1625.
134. *Kim G.M. et al., Polymer*, 2003. — V. 44. — P. 1095–1100.
135. *Beyer G., Polymer News*, 2001. — V. 26. — № 11. — P. 370–375.
136. *Salahuddin N. et al., European Polymer Journal*, 2002. — V. 38. — P. 1477–1480.
137. *Huang J. C. et al., Journal of Materials Science*, 2001. — V. 38. — P. 871–875.
138. *Choi H.J. et al., Journal of Materials Science*, 1991. — V. 34. — P. 1505–1507.
139. *Varghese S. et al., Polymer*, 2003. — V. 44. — P. 4921–4924.
140. *Dennis H.R. et al., Polymer*, 2001. — V. 42. — P. 9513–9522.
141. *Gianellis E.P., Applied Organometallic Chemistry*, 1998, v. 12, p. 675–680.
142. *Fornes T.D. et al., Polymer*, 2001. — V. 12. — P. 675–680.
143. *Ranade A. et al., Polymer*, 2002. — V. 13. — P. 3759–3764.
144. *Pfaender R., Kunststoffe*, 2006. — № 6. — S. 64–71.
145. *Yoop P.Y. et al., Polymer*, 2003. — V. 14. — P. 5323–5328.
146. *Detlev Y., Kunststoffe*, 2005. — № 10. — S. 89.
147. *Hsu S.L.C., et al., Polymer*, 2003. — V. 14. — P. 5533–5539.
148. *Modern Plastics Int.*, 2004. — V. 34. — P. 13.
149. *Kelly P. et al., Journal of Materials Science*, 1994. — V. 29. — P. 2274–2280.
150. *Uzuki A. et al., Polymer*, 2002. — V. 13. — P. 2185–2190.
151. *Steffl U., Reinemann S., Kunststoffe*, 2007. — № 5. — S. 86–90.
152. Шабинова Н.А., Саркисов П.Д., Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. — М.: Академкнига, 2004. — 260 с.
153. *Schottner G. et al., Kunststoffe*, 2004. — № 10. — S. 306–311.
154. *Brinker C.Y., Scherer G.W. Sol-Gel Science, Boston*, 1990, 200 p.
155. *Eipper A., V lkel M., Kunststoffe*, 2006. — № 11. — S. 129–132.
156. Проспекты *Bayer Materials Science*, Интерпластика, М., 2006.
157. *Hohenberger W., Kunststoffe*, 2005. — № 10. — S. 188–192.
158. Афашатова З.Х. и др. // Пласт. массы. — 2007. — № 7. — С. 15, 16.
159. *Sawitowski T., Kunststoffe*, 2006. — № 11. — S. 133–135.
160. *Brandt Y. et al., Kunststoffe*, 2004. — № 10. — S. 291–294.
161. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы — методы получения и свойства. — Екатеринбург: УрОРАН, 1998. — 200 с.
162. *Klabunde K.Y., et al., Chem. Mater.*, 1991. — V. 35. — S. 947–952.
163. *Heilmann A., Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1991. — V. 85. — P. 102–112.
164. *Chan Y.N. et al., I. am. Chem. Soc.*, 1992. — V. 114. — P. 7295, 7296.
165. *Majduk D.A. et al., Macromolecules*, 1995. — V. 28. — P. 2570–2573.
166. *Gerasimov G.N. et al., Macromol. Chem. Phys.*, 1996. — V. 197. — P. 1387–1393.
167. Бухаров С.В. // Пласт. массы. — 2005. — № 1. — С. 51–53.

6. Поливолоконистые (гибридные) полимерные композиционные материалы

Определенные недостатки ВПКМ со стеклянными, углеродными, полимерными высоко-модульными волокнами могут быть в значительной степени устранены в поливолоконистых ВПКМ.

Использование трехкомпонентных композиционных пластиков позволяет в более широком диапазоне менять прочностные и деформационные свойства конструкционных пластиков как путем подбора армирующих наполнителей (стекло-углерод, стекло-бор, углерод-бор и т. д.) и матриц с различными прочностными и упругими характеристиками, так и путем изменения их объемного соотношения и взаимной ориентации слоев. Такой подход к конструированию состава и структуры композиционных материалов позволяет предельно оптимизировать их свойства. В том случае, когда оптимизация состава ПКМ производится путем использования в одном материале различных волокон, получается так называемый гетероволокнистый гибридный материал. Когда материал состоит из двух и более матриц, его называют полиматричным гибридным. Если оптимизация ПКМ производится с использованием компонентов различной химической природы (ПКМ-металл, ПМ, ПКМ-керамика), такие материалы называют супергибридным (Алоры, Сиалы и др., см. главу 7).

Отличительной особенностью этих материалов является наличие трех или более твердых фаз с различными химическими и физическими свойствами, отделенных одна от другой поверхностями раздела.

Основным признаком гетероволокнистого материала является наличие различных типов армирующих волокон, находящихся в одной среде, выполняющей роль матрицы. Примерами таких материалов являются углестекло-, борооргано-, углеорганопластики. Отличительным признаком полиматричных материалов может быть непрерывность одного типа армирующего наполнителя на границе раздела двух матриц. Примером супергибридных материалов являются эпоксибороалюминий, имеющий одновременно полимерную и металлическую матрицу (материал Алор), полимерную и керамическую (полимеро-керамическая броня). Свойства таких материалов во многом зависят от конструктивного оформления границы раздела матриц и явлений в ней происходящих. Такие материалы можно получать

диффузионной сваркой, вакуумной пропиткой, прессованием, склеиванием, с использованием травления металлической матрицы, выжигания или травления полимерных матриц.

К супергибридным относят структуры с чередующимися металлическими и полимерными слоями.

ПКМ с чередующимися слоями, если волокна различны в этих слоях, являются поливолоконистыми (гибридными).

Разработаны 4 типа гибридных поливолоконистых композиционных материалов: межслоевые (состоят из слоев двух или более типов композиционных волокнитов, тип волокон в слоях может меняться различными способами, например, один тип волокон — в наружных слоях, внутренние слои одержат другой тип волокон), внутрислоевые (в одном слое содержатся волокна различных типов), межслоевые — внутрислоевые (состоят из слоев межслоевых и внутрислоевых волокнитов, текстолитов, расположенных в определенной последовательности), супергибридные (в структуру включены слои из металла, например, титановая фольга, разновидность многослойных металл-полимерных композиционных материалов, см. главу 7). Обычно матрицы всех слоев межслоевых и внутрислоевых гибридных ПКМ одинаковы. Если же слои имеют различные матрицы (разновидность гибридных ПКМ — полиматричные ПКМ), то при изготовлении изделий из гибридных ПКМ на основе термореактивных связующих используют режимы отверждения, пригодные для обеих матриц, на основе термопластических связующих — режимы, например, штамповки, пригодные для термопластов с близкими технологическими свойствами [1–8].

Межслоевые ВПКМ (рис 6.1, *а*) и внутрислоевые ВПКМ (рис 6.1, *б*) на основе гетероволоконистых нитей и многокомпонентных тканей выполняют различные задачи.

Все эти структуры имеют положительные и отрицательные стороны. Главным недостатком комплексных жгутов, комбинированных тканых и нетканых, прошивных армирующих гетероволоконистых наполнителей является связанность их структуры. Главное преимущество гетероволоконистого материала с распределенной структурой — лучшие условия нагружения и совместной работы различных армирующих волокон, так как площадь границы раздела по полимерной матрице, передающей нагрузку от одного типа волокна к другому типу, имеет максимальную величину. Главное преимущество гетероволоконистого материала с послойным чередованием слоев — большие возможности в плане регулирования свойств по толщине и в плоскости листа, что обеспечивает высокую степень реализации механических свойств мономатериалов, особенно в конструкциях, работающих в условиях сложного неоднородного напряженного состояния [9–12].

Создание поливолоконистых композиций путем совмещения в материалах волокон разной природы является эффективным средством регулирования свойств ВПКМ, но использование в структуре гибридных ВПКМ волокон с различной способностью к контакту со связующими, различными теплофизическими (например, КЛТР) и упругопрочностными свойствами усложняет расчеты и прогнозирование работоспособности таких материалов в сложнагруженном состоянии.

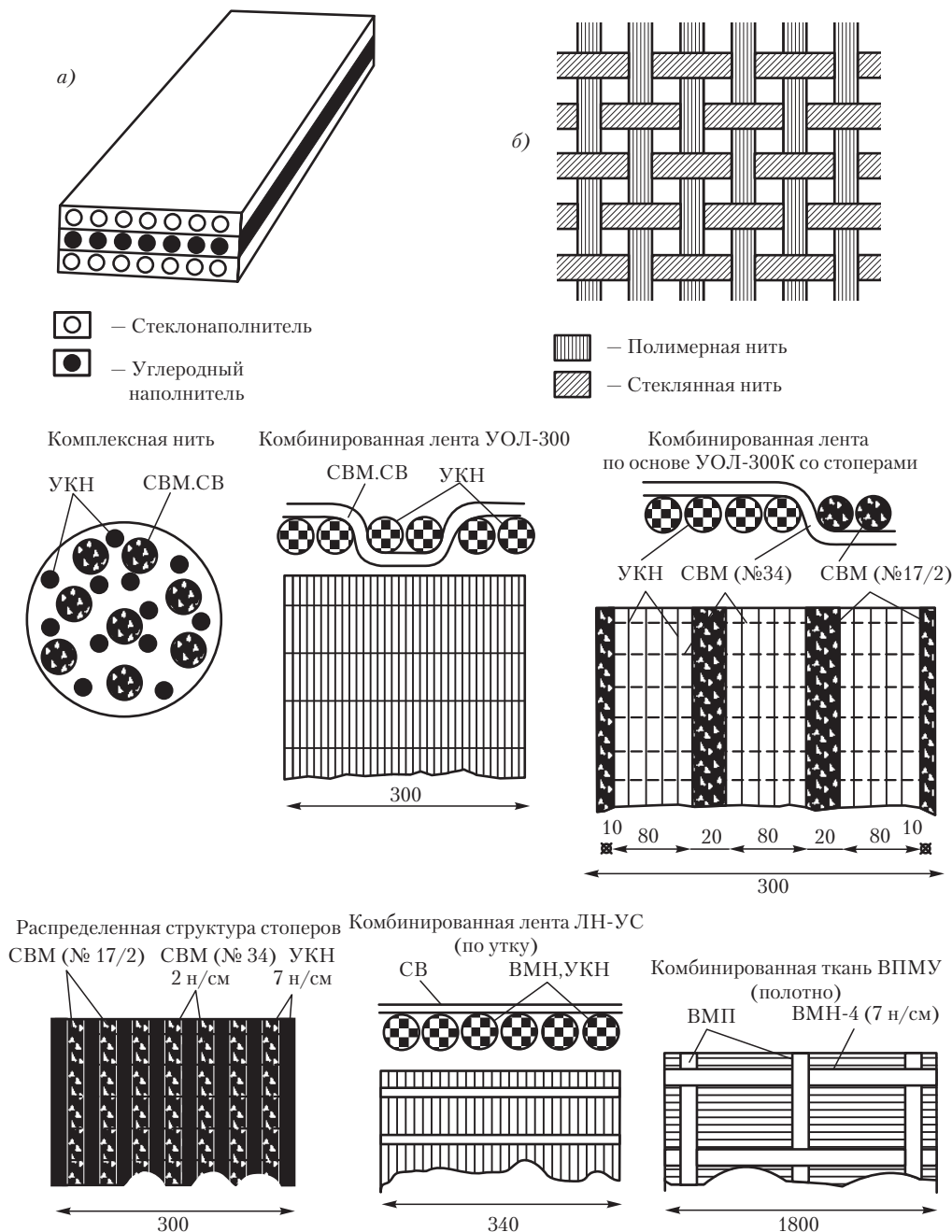


Рис. 6.1. Структура межслоевого (а — послойное чередование слоев) ВПКМ и текстурные формы гетероволокнистых армирующих наполнителей для внутрислоевых (с распределенной структурой); б) ВПКМ [10–12]

6.1. Упругопрочностные свойства поливолоконистых ВПКМ при статическом и динамическом нагружении

Теоретической основой для расчетов свойств поливолоконистых ВПКМ является линейная механика ортотропных слоистых сред [13, 14], методической основой — метод конечных элементов, заключающийся в разбиении рассматриваемого образца материала на элементы малых размеров, оценке их основных характеристик и переходе к описанию системы в целом (расчеты с использованием специальных компьютерных программ). При рассмотрении конечного элемента используют различные величины (напряжения, деформации, их сочетания и др.).

При расчетах в качестве характеристик структуры поливолоконистых ВПКМ принимают направление и взаимные расположения волокон различной природы (тип и схема армирования), суммарное объемное содержание волокон $V_B = V_{B1} + V_{B2}$ (v_1, v_2 — волокна с различными упругопрочностными характеристиками, v_1 — низко модульные), относительное содержание волокон одного типа $a = V_B / V_{B1} + V_{B2}$ [1, 2].

Если объем низко модульных волокон V_{HMB} , объем высоко модульных волокон V_{BMB} , то объем волокон в поливолоконистом ВПКМ $V_B = V_{HMB} + V_{BMB}$, а относительное содержание волокон одного типа $a_{HMB} = V_{HMB} / V_{BMB} + V_{BMB}$, $a_{BMB} = V_{BMB} / V_{HMB} + V_{BMB}$.

Прогнозирование упругопрочностных свойств многокомпонентных поливолоконистых ВПКМ основано на соотношениях правила «смесей», полученных с учетом следующих допущений: 1) структура ВПКМ симметрична относительно средней плоскости; 2) слои деформируются совместно и линейно; 3) в ВПКМ отсутствуют поры и дефекты; 4) в каждом слое диаметры волокон v_1 и v_2 одинаковы; 5) между компонентами (волокнами v_1, v_2 и матрицей) идеальное взаимодействие.

6.1.1. Упругие характеристики поливолоконистых ВПКМ

Для слоистых поливолоконистых ВПКМ в направлении армирования (направление Z)

$$E_z^+ = E_{BMB}^+ (1 - V) + E_{HMB}^+ V;$$

$$\mu_z = \mu_{BMB} (1 - V) + \mu_{HMB} V,$$

где $E_z^+, E_{BMB}^+, E_{HMB}^+$ — модули упругости при растяжении соответственно поливолоконистого ВПКМ, ВПКМ с высоко модульными волокнами, ВПКМ с низко модульными волокнами; $\mu_z, \mu_{BMB}, \mu_{HMB}$ — соответственно 3 значения коэффициентов Пуассона; $V = V_{HMB}, 1 - V = V_{BMB}$ — соответственно объемное содержание слоев с низко модульными (определяется как отношение площади сечения слоев с низко модульными волокнами к общей площади сечения образца ВПКМ) и высоко модульными волокнами.

Упругие характеристики поливолоконистых ВПКМ в системе координат, где z — направление вдоль волокон, x — направление вдоль слоя перпендикулярно волокнам, y — направление перпендикулярно плоскости слоя, определяются следующими аддитивными соотношениями [13]:

1) модули упругости при растяжении E^+

$$E_z^+ = E_m^+ (1 - V_B) + E_{HMB}^+ + a_{HMB} V_B + E_{BMB}^+ a_{BMB} V_B;$$

$$E_x^+ = E_{x,HMB}^+ a_{HMB} + E_{x,BMB}^+ a_{BMB};$$

2) коэффициент Пуассона μ

$$\mu_{yx} = \mu_m (1 - V_B) + \mu_{HMB} a_{HMB} V_B + \mu_{BMB} a_{BMB} V_B;$$

3) модуль сдвига в плоскости zy G_{zy}

$$G_{zy} = G_{zy,HMB} G_{zx,BMB} (a_{HMB} G_{zx,HMB} + a_{BMB} G_{zx,BMB}).$$

Расчетные упругие характеристики поливолоконистых ВПКМ (рис. 6.2) в зависимости от объемного содержания волокон и доли низко модульных волокон с достаточной степенью точности приближаются к характеристикам, полученным экспериментально [3,13].

Допущение о равенстве диаметров волокон практически никогда не выполняется. Обычно диаметры разнородных армирующих волокон различаются, и их объемное содержание в слоях не совпадает. Вычислены поправки на расчетные величины, зависящие от отношения расстояний между волокнами в каждом слое и относительной толщины слоев.

Расчету упругих характеристик поливолоконистых ВПКМ посвящен ряд работ [1–3, 13, 14], основанных на методе сечений. Для случая однонаправленных гибридных ВПКМ, содержащих низко модульные и высоко модульные волокна, расчет характеристик упругости проводят по следующей схеме. На первом этапе расчета рассматривают элемент ВПКМ, включающий только низко модульные волокна и матрицу (упругие характеристики волокна анизотропны, а матрицы — изотропны). На втором этапе расчета переходят к элементу, включающему все три компонента. В этом случае ВПКМ рассматривают как квазидвухкомпонентный: наполнитель — высоко модульные волокна, матрица — композиционный материал (связующее + низко модульные волокна). В ходе расчета принимают матрицу за однородную анизотропную среду, а наполнитель — за изотропный (по упругим характеристикам) материал. Расчет проводят по компьютерным программам. Ввиду сложности функций применяют приближенное интегрирование.

На рис. 6.3 приведены расчетные и экспериментальные данные для органоэпоксидных композиций (эпоксидные связующие ЭДТ-10, $E_z = E_x = E_y = 330$ МПа, $\mu = 0,42$; полиарамидные волокна типа СВМ, $E_z = 95$ ГПа, $E_x = E_y = 3,33$ ГПа, $G_{zy} = 2,42$ ГПа, $\mu_{xy} = 0,21$, $\mu_{yz} = 0,23$; борные волокна Б-1 с $E_z = E_x = E_y = 400$ ГПа, $\mu = 0,20$, условно принята изотропия упругих характеристик), которые хорошо согласуются при $a_{BMB} = 0,3$.

Основные упругие характеристики однонаправленных поливолоконистых ВПКМ (модуль упругости при растяжении E_z , E_{11}^+ , модуль упругости при изгибе вдоль волокон $E_{вн}$, модуль упругости при поперечном растяжении E_x , E_{12}^+ , модуль сдвига G_{yx}) монотонно изменяются с изменением содержания низко модульных волокон V_{HMB} (рис. 6.4), причем для E_z и $E_{вн}$ соответствующие зависимости являются линейными. Чем выше модуль упругости высоко модульных волокон, тем выше модуль упругости соответствующих поливолоконистых ВПКМ (рис. 6.5). При сочетании стеклянных и углеродных волокон, стеклянных и высоко модульных полимерных волокон дополнительный эффект достигается за счет снижения плотности ВПКМ. Коэффициенты Пуассона линейно понижаются от значений, присущих ВПКМ

с низкомодульными волокнами, до величины, характерной для ВПКМ с высокомодульными волокнами (рис. 6.6–6.11, табл. 6.1).

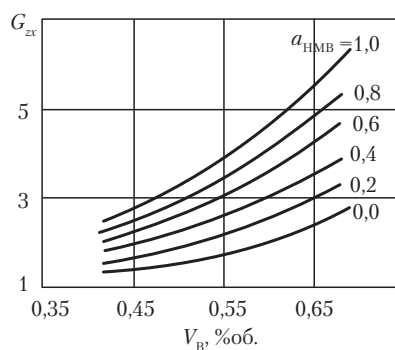
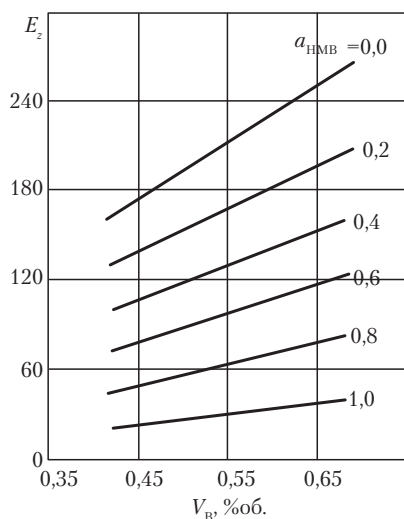
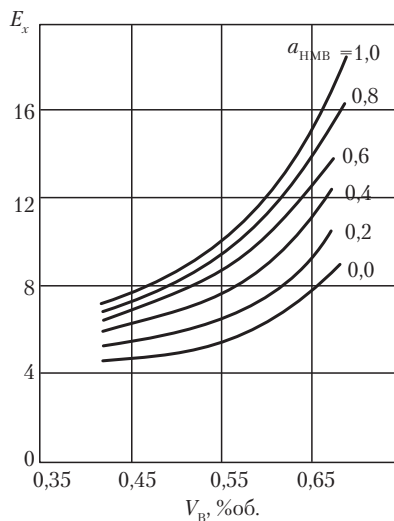
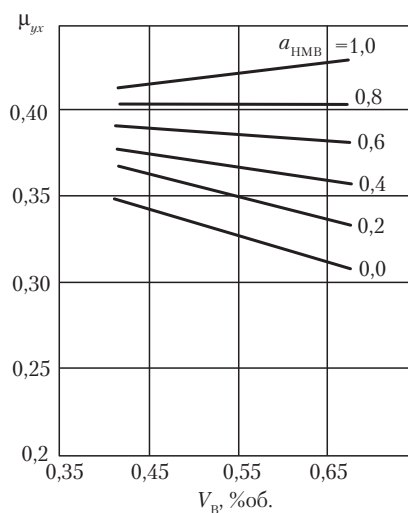


Рис. 6.2. Расчетные зависимости упругих характеристик поливолоконистых ВПКМ от общего содержания волокон V_B и относительного содержания a_{HMB} низкомодульных волокон [3, 13]

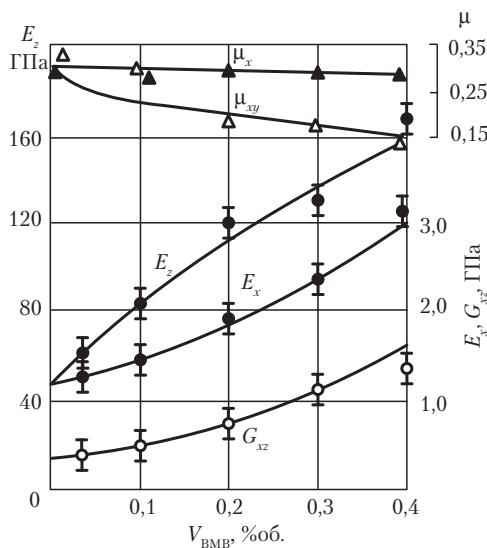
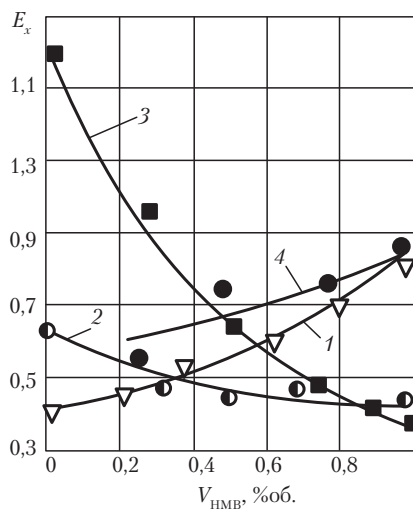
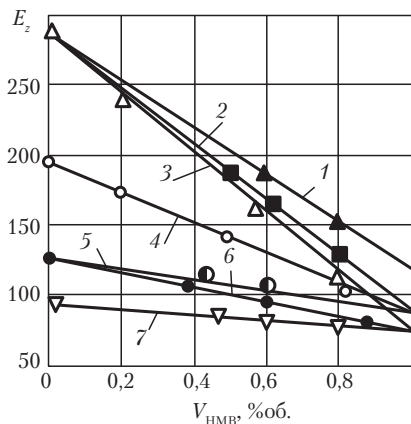


Рис. 6.3. Зависимость упругих характеристик органобороноволконитов от объемного содержания a_{BMB} высокомодульных борных волокон [1, 2, 9]



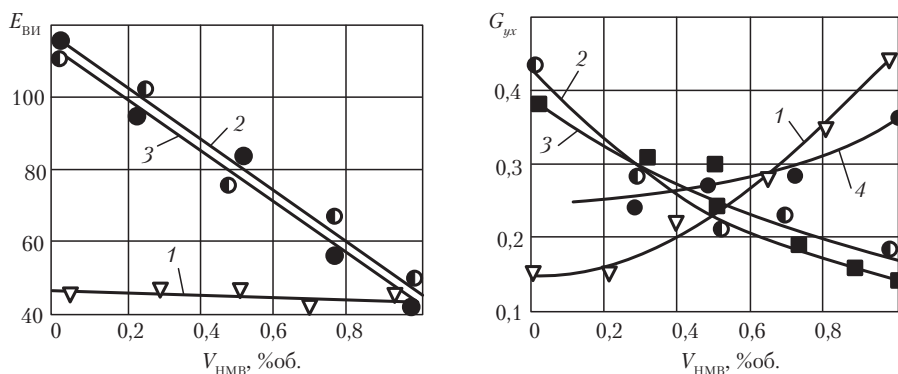


Рис. 6.4. Зависимость упругих характеристик поливолоконистых ВПКМ от содержания в них низко модульных волокон [3]: 1 — углебороволокниты; 2 — органобороволокниты; 3 — стеклороволокниты; 4 — углестеклороволокниты с высоко модульными углеродными волокнами, УВ; 5 — углестеклороволокниты с высокопрочными УВ; 6 — органоуглестеклороволокниты; 7 — органоуглестеклороволокниты

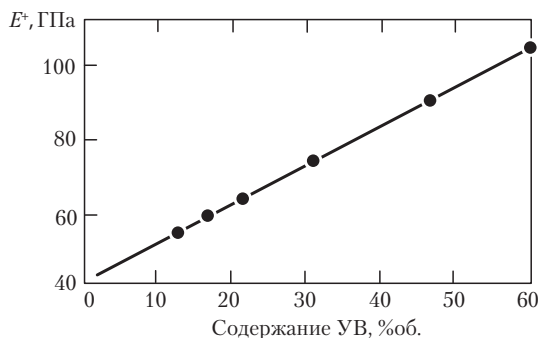


Рис. 6.5. Зависимость модуля упругости при растяжении E^+ однонаправленных прессованных эпоксидных углестеклороволокнитов от содержания углеродных волокон (УВ в поливолоконистых волокнитах 0–60 %об.) от общего содержания волокон в волокнитах, равного 55 %об.) [1, 2].

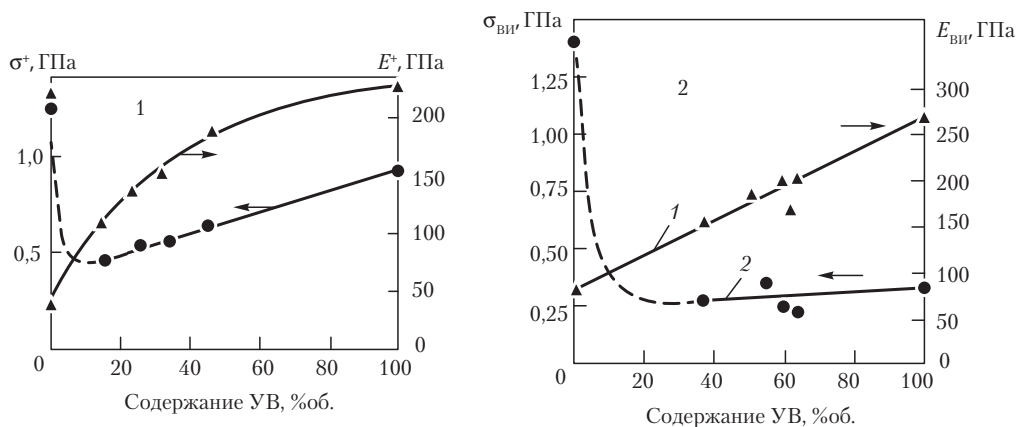


Рис. 6.6. Зависимость прочности и модуля упругости при растяжении (1, σ^+ , E^+) и изгибе (2, $\sigma_{\text{вн}}$, $E_{\text{вн}}$) однонаправленных прессованных эпоксидных волокнитов от содержания углеродных волокон в поливолоконных ВПКМ [1, 2, 5]

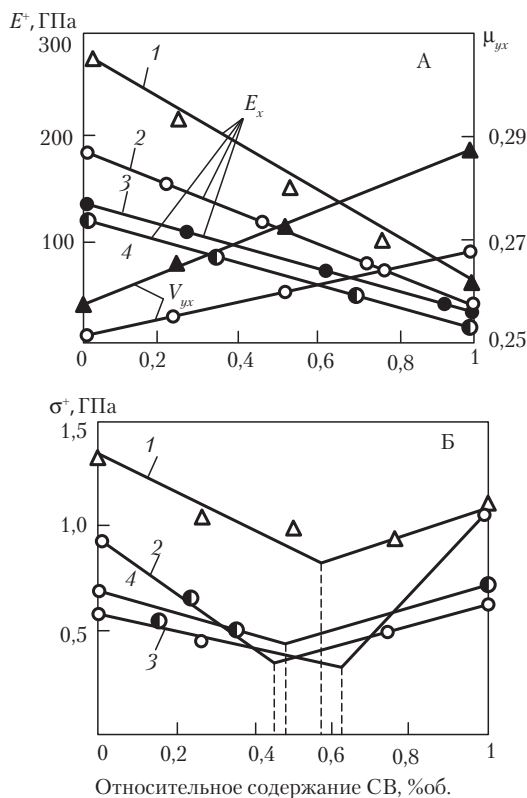


Рис. 6.7. Зависимость модуля упругости при растяжении (E^+ , А), коэффициента Пуассона (μ , А), прочности при растяжении (σ^+ , Б) боростекловолоконитов (1) и углестекловолоконитов различного состава (2–4) от относительного содержания стеклянных волокон СВ (20–80% от общего содержания волокон в волокнитах, равного 55 %об.) [1, 2, 5]

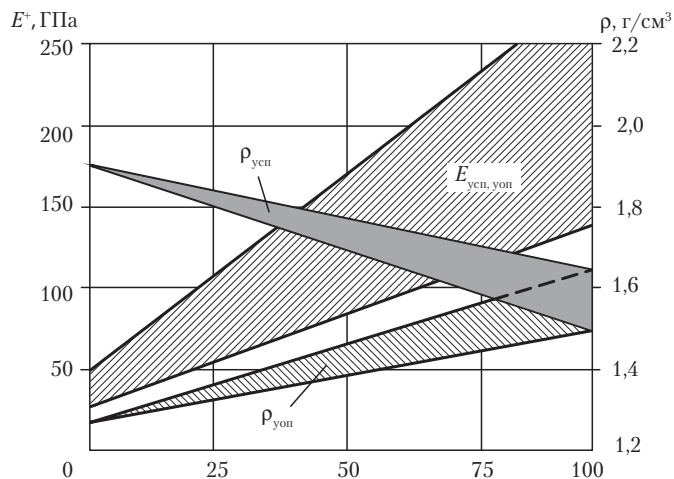


Рис. 6.8. Зависимость модуля упругости при растяжении E^+ и плотности ρ однонаправленных прессованных ВПКМ от соотношения наполнителей [1, 2]. УСП – углестеклопластик; УОП – углеорганопластик; СП – стеклопластик; ОП – органопластик; УП – углепластик

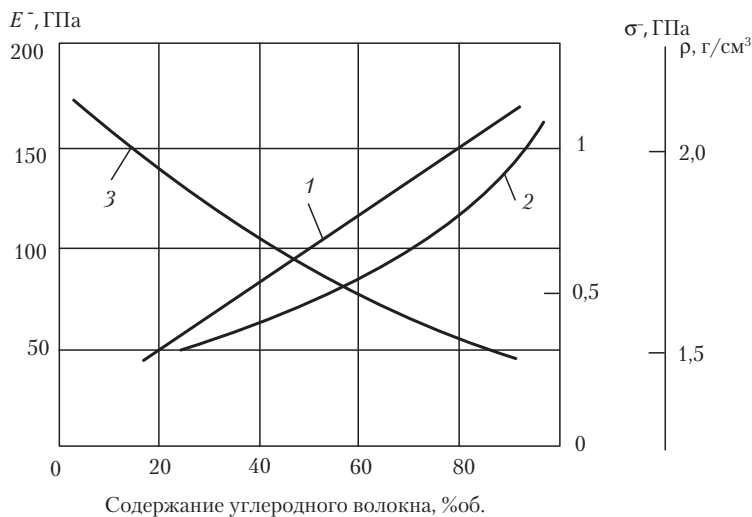


Рис. 6.9. Зависимость модуля упругости при сжатии E^- (1), прочности при сжатии σ^- (2) и плотности ВПКМ (3) от содержания углеродного волокна в стеклоуглеволокните [1, 2, 5]

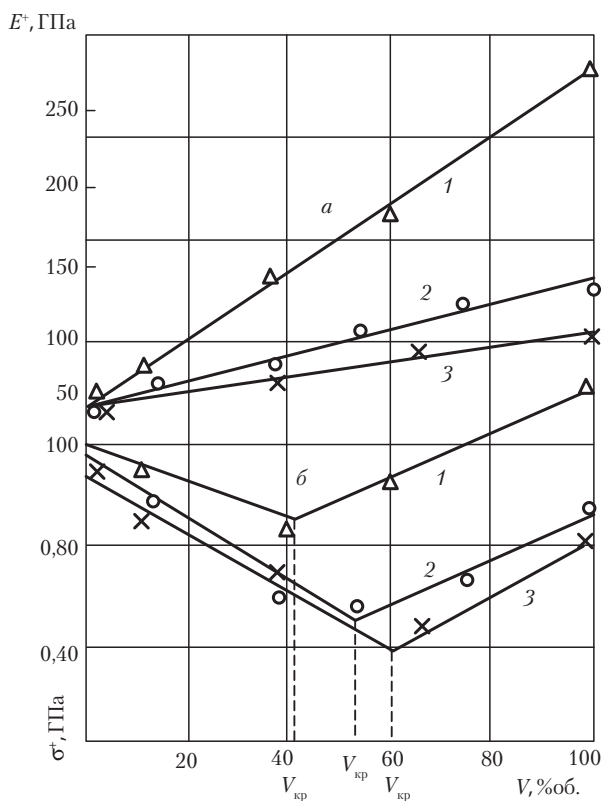


Рис. 6.10. Зависимость модуля упругости E^+ (а) и прочности при растяжении σ^+ (б) поливолоконистых однонаправленных эпоксидных ВПКМ от содержания ($V_{кр}$ – критический объем волокон) высокомодульных волокон [9–12]: 1 – боростекловолокнит (наполнитель КБСН); 2 – угле(ВМН-5)стекловолокнит; 3 – угле(ВМН-3)стекловолокнит

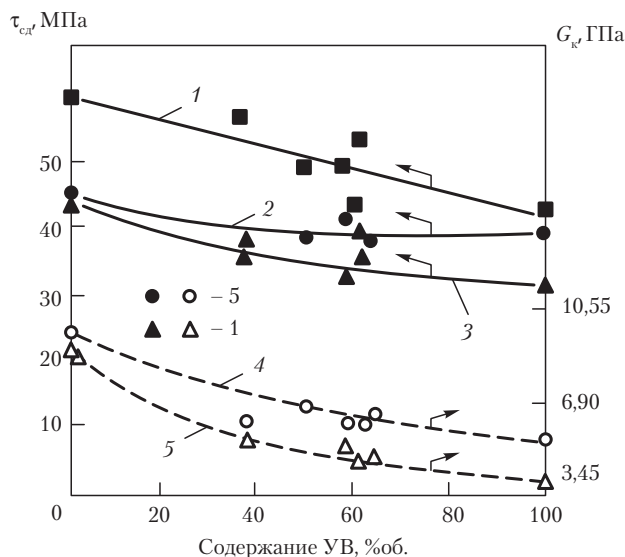


Рис. 6.11. Зависимость прочности при сдвиге $\tau_{сд}$ (1–3) и модуля сдвига при кручении G_k (4, 5) от содержания углеродных волокон в однонаправленных прессованных эпоксидных стеклоуглеволокнистых [1, 2, 5]: 1 — $\tau_{сд}$ определен методом короткой балки; 2–5 — $\tau_{сд}$ при кручении; 6, 7 — продольное и трансверсальное кручение

Таблица 6.1. Зависимость σ^+ и E^+ однонаправленных прессованных эпоксидных поливолоконистых ВПКМ от состава и соотношения компонентов [5]

Состав ВПКМ	Содержание в ВПКМ, %об.					ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа
	Связующее	Поры	Углеродные волокна	Стекловолоконные волокна	Полиамидные Kevlar			
Углеоргано- локнит	37,9	7,9	54,2	—	—	1,38	600	153
	41,1	8,3	38,6	—	22,0	1,34	580	127
	42,0	8,5	26,7	—	22,8	1,30	550	98
	33,7	5,2	—	—	61,1	1,25	1030	53
Углестеклово- локнит	37,9	7,9	54,2	—	—	1,38	600	152
	35,0	8,5	40,8	15,7	—	1,51	660	132
	37,2	6,6	31,9	24,3	—	1,60	650	112
	33,0	3,7	—	63,3	—	1,98	1160	52

Модуль упругости $E_x (E_{11}^+)$ и коэффициент Пуассона μ_{yx} в направлении армирования для поливолоконистых ВПКМ с содержанием $V_{вмв}$ выше критического определяют по закону аддитивности. У поливолоконистых ВПКМ с низким содержанием $V_{вмв}$ значение $E_x (E_{11}^+)$ сохраняется только на начальном участке кривой σ – ϵ при деформации, не превышающей деформацию $\epsilon_{вмв}$ высокомодульных волокон. После разрушения $E_x (E_{11}^+)$ скачкообразно понижается до величины, определяемой по уравнению $E_x = E_m \cdot V_m + E_{нвм} \cdot V_{нвм}$. При использовании волокон с близкими значениями модулей упругости ($E_{нвм} = E_{вмв}$, $\epsilon_{нвм} \neq \epsilon_{вмв}$, $V_{нвм} + V_{вмв} = V_v$) $E_x (E_{11}^+) = E_{нвм(вмв)} \cdot V_v$.

Изменяя состав и соотношение компонентов в поливолоконистых ВПКМ можно повысить модуль упругости в 3–5 раз, модуль сдвига в 10–15 раз за счет введения под оптимальным углом высокомодульных волокон, причем не обязательно использовать разнотипные волокна, например, стеклянные и полимерные, углеродные и органические, а сочетать высокопрочные углеродные волокна (ленты Элур, жгуты УКН) в направлении главных напряжений и высокомодульные волокна (ленты Кулон, ЛУ-24П) в направлениях, требующих повышения жесткости и размеростабильности.

6.1.2. Прочностные характеристики поливолоконистых ВПКМ

Диаграммы растяжения моноармированных ВПКМ с высокопрочными высокомодульными волокнами практически линейны вплоть до разрушения, только для органоволокнитов имеет место заметное отклонение от линейности при напряжениях, составляющих более 60% от разрушающих. Для поливолоконистых ВПКМ, в которых совмещены волокна с различными деформационными показателями ϵ^+ , вид деформационных зависимостей ϵ – σ определяется соотношением компонентов (рис. 6.12, 6.13).

Основные прочностные характеристики ($\sigma_{||}^+$, σ_{\perp}^+ , σ_{\perp}^- , $\sigma_{ви}$) однонаправленных поливолоконистых ВПКМ определяются объемным содержанием низкопрочных волокон. Так, $\sigma_{||}^+ = \sigma_m^+ \cdot V_m + \sigma_{впв}^+ \cdot V_{впв} + \sigma_{нпв}^+ \cdot V_{нпв}$, где σ_m^+ , $\sigma_{впв}^+$, $\sigma_{нпв}^+$, V_m , $V_{впв}$, $V_{нпв}$ соответственно прочность и объемное содержание матрицы, высокопрочных и низкопрочных волокон.

Разрушающие напряжения при растяжении, сжатии и изгибе поливолоконистых ВПКМ с разномодульными волокнами линейно понижаются с увеличением содержания низко-модульных волокон до некоторого критического значения, при котором скачкообразно меняется удлинение, после чего σ^+ , σ^- , $\sigma_{ви}$ начинают возрастать, достигая значений, характерных для ВПКМ с низко-модульными волокнами (рис. 6.7, 6.9–6.11, 6.14).

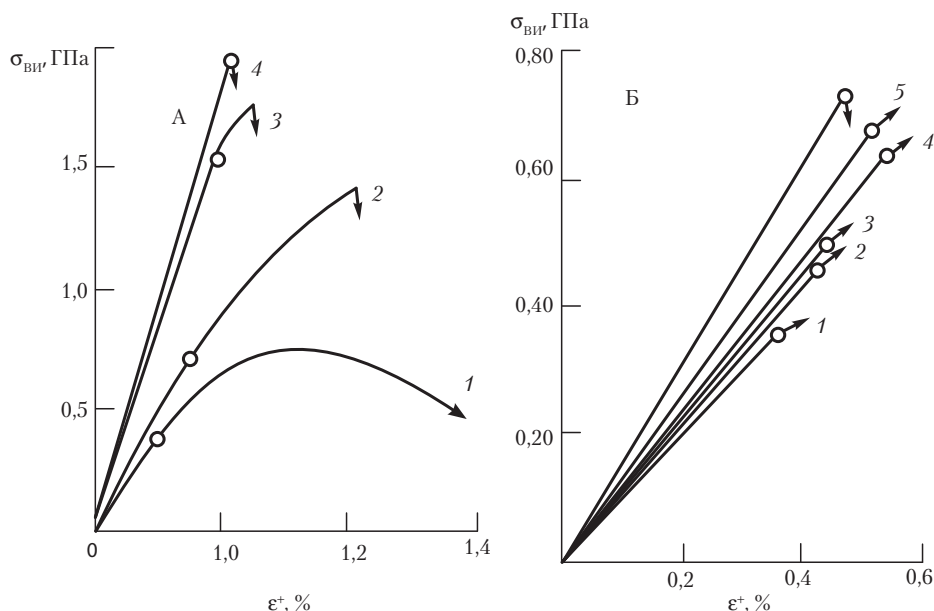


Рис. 6.12. Деформационные зависимости для однонаправленных эпоксидных ВПКМ [1, 2, 5]:

А — внутрислойные ВПКМ (равномерное распределение волокон по сечению образцов): 1 — органоволоконит (60 %об. волокон *Kevlar* 49; 2, 3 — органобороволокониты (соотношение волокон *Kevlar* 49 и борных 43:11,2; 27:29,3); 4 — бороволоконит (51% об. борных волокон);

Б — межслойные ВПКМ: 1 — органоволоконит (59 %об. *Kevlar* 49); 2, 3, 4, 5 — органоуглеволокониты, соотношение волокон *Kevlar* 49 и *HMG*-50 соответственно 44:15, 34:23, 24:33, 8:46; 6 — углеволоконит (57 %об. *HMG*-50)

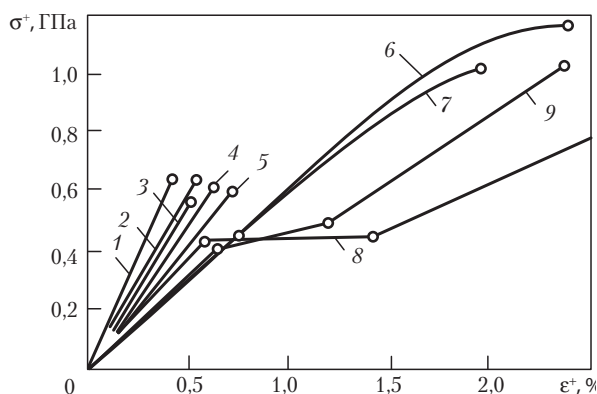


Рис. 6.13. Деформационные зависимости для однонаправленных эпоксидных ВПКМ [5]:

1 — углеволоконит; 2, 4, 8, 9 — углестекловолокониты соответственно с 7, 15, 25, 50 %об. стеклянных волокон; 3, 5 — органостекловолокониты с 25 и 50 %об. полиарамидных волокон; 6 — стекловолоконит; 7 — органоволоконит

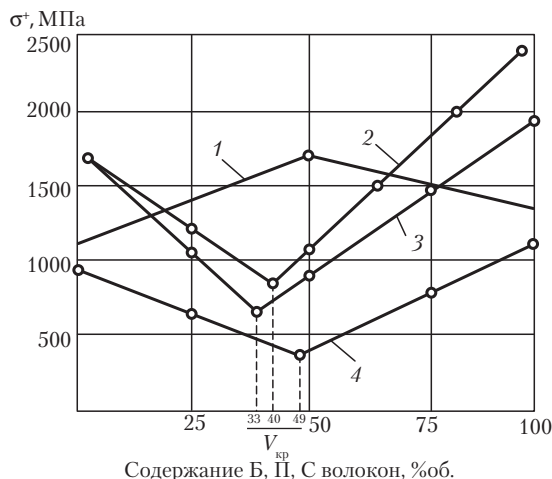


Рис. 6.14. Зависимость прочности при растяжении σ^+ (вдоль волокон, Б — борные, П — полимерные, С — стеклянные) поливолоконных межслоевых эпоксидных однонаправленных прессованных ВПКМ от соотношения слоев в углеборо- (КМУ-4э + КМБ-4к, 1), углеоргановолокнитах (КМУ-7+6Н, 2) и углестекловолоконитах (КМУ-7+ВПС-9, 3; КМУ-4э+ВПС-20, 4) [2, 9]

Характер кривых деформирования гетероволоконных материалов существенно зависит от состава и структуры армирования. Кривые деформирования для материалов с содержанием высокомодульной компоненты ниже критического имеют перелом (рис. 6.14), поэтому такой материал можно использовать только в области их предельной деформации. Конструкции в этом случае следует рассчитывать по предельным деформациям. Зависимость прочности при растяжении трехкомпонентных систем приведены на рис. 6.14. Для исследованных материалов значение $V_{кр}$ высокомодульных углеродных волокон составляет для углестеклопластиков — 33 и 49%, а для углеорганопластиков — 40%.

Зависимость прочности при растяжении однонаправленного углеборопластика от процентного соотношения входящих компонентов отличается от аналогичной зависимости для углепластиков и углеорганопластиков повышением прочности при растяжении. Рост прочности при растяжении углепластика при введении в него борных волокон можно объяснить тем, что часть низкопрочных углеродных волокон заменяется более прочными борными волокнами. Некоторое повышение прочности при растяжении боропластика при введении в него углеродных волокон (до 50% по объему наполнителя) можно объяснить как снижением уровня термических напряжений на границе борное волокно–полимерная матрица за счет понижения коэффициента линейного расширения матрицы по мере увеличения доли углеродных волокон, так и эффектом упрочнения матрицы в боропластике более тонкими углеродными волокнами и улучшением, таким образом, условий передачи нагрузки на борные волокна.

Разрушение при растяжении углепластиков и боропластиков происходит в виде хрупкого разрыва с ровными краями, а поливолоконные ВПКМ разрушаются «метелочкой», причем происходит множественное расслаивание по поверхности раздела слоев.

Критическое содержание низко модульных волокон в поливолоконистом ВПКМ увеличивается при уменьшении разницы между отношением прочностей низко модульных и высоко модульных волокон и отношением их модулей упругости:

$$V_{\text{крит.нмв}} = 1 + \frac{\sigma_{\text{нмв}}}{\sigma_{\text{вмв}}} - \frac{E_{\text{нмв}}}{E_{\text{вмв}}} = \frac{\varepsilon_{\text{нмв}} \cdot E_{\text{нмв}}}{\varepsilon_{\text{вмв}} \cdot E_{\text{вмв}} + \varepsilon_{\text{нмв}} (E_{\text{нмв}} - E_{\text{вмв}})}.$$

Минимальная прочность поливолоконистого ВПКМ обратно пропорциональна $V_{\text{крит.нмв}}$, то есть

$$\sigma_{\text{min}}^+ = \sigma_{\text{нмв}} \cdot V_{\text{вмв}} / V_{\text{крит.нмв}}.$$

При $V_{\text{нмв}} > V_{\text{крит.нмв}}$ прочность при растяжении вдоль волокон

$$\sigma_{\parallel}^+ = \varepsilon_{\text{вмв}} [V_{\text{крит.нмв}} E_{\text{нмв}} + (1 + V_{\text{крит.нмв}}) E_{\text{вмв}}].$$

На зависимостях σ^+ и ε^+ однонаправленных поливолоконистых ВПКМ от $V_{\text{нмв}}$ наклон кривых уменьшается при увеличении доли низко модульного наполнителя. Кривые деформирования материалов с содержанием высоко модульного компонента ниже критического имеют перелом, то есть композиты с небольшим содержанием высоко модульных волокон можно использовать при ограниченных нагрузках, и расчет конструкции в этом случае нужно производить по допустимым деформациям.

При возрастании доли низко модульных волокон на диаграммах появляется излом при деформации, примерно соответствующей предельной для высоко модульных волокон. Далее на кривых может появиться «провал», площадка «псевдотекучести» или последовать плавное повышение напряжения с меньшим эффективным модулем упругости, примерно равным модулю упругости ВПКМ с соответствующим содержанием низко модульных волокон.

На кривых зависимости предела прочности и предельной деформации ВПКМ от относительного содержания низко модульных волокон (рис. 6.15) выделяются два участка: на первом ($V_{\text{нмв}} < V_{\text{крит.нмв}}$) предельное удлинение гибридного ВПКМ примерно равно предельному удлинению высоко модульных волокон, а прочность гибридного ВПКМ меньше прочности моноармированного ВПКМ с высоко модульными волокнами; на втором участке ($V_{\text{нмв}} > V_{\text{крит.нмв}}$) предельное удлинение ВПКМ резко возрастает до значений, близких к предельному удлинению моноармированного ВПКМ с низко модульными волокнами, а прочность начинает линейно возрастать, приближаясь к прочности ВПКМ с низко модульными волокнами.

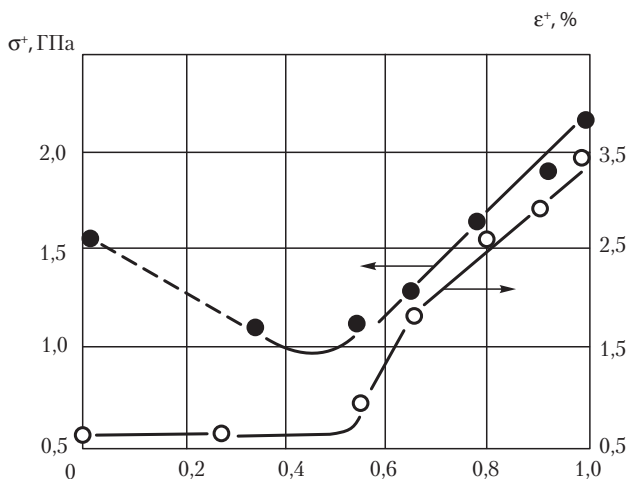


Рис. 6.15. Зависимость σ^+ и ε^+ однонаправленного органобороваолокнита от содержания полимерных волокон (σ^+ 0,95 ГПа) [1, 9]

Механизмы разрушения поливолоконистых ВПКМ определяются содержанием низкокомодульных волокон.

При $V_{\text{нмв}} < V_{\text{крит.нмв}}$ поливолоконистый ВПКМ разрушается, когда исчерпывается несущая способность высококомодульных волокон, и его прочность определяется главным образом вкладом высококомодульных волокон (при малых деформациях вклад низкокомодульных волокон и матрицы невелик):

$$\sigma^+ = \varepsilon_{\text{нмв}} (E_{\text{м}} \cdot V_{\text{м}} + E_{\text{нмв}} \cdot V_{\text{нмв}} + E_{\text{бмв}} \cdot V_{\text{бмв}}).$$

При $V_{\text{нмв}} > V_{\text{крит.нмв}}$ первичными актами разрушения являются разрывы высококомодульных волокон и при соответствующей их деформации появляется перегиб на диаграмме σ – ε . При дальнейшем нагружении несущая способность ВПКМ определяется лишь низкокомодульными волокнами, разрушающимися при предельной деформации $\varepsilon_{\text{нмв}}^*$, которая совпадает с предельной деформацией ВПКМ. Высокомодульные волокна не вносят вклада в прочность σ^+ поливолоконистого ВПКМ

$\sigma^+ = \varepsilon_{\text{нмв}}^* (E_{\text{м}} \cdot V_{\text{м}} + E_{\text{нмв}} \cdot V_{\text{нмв}})$, а влияют лишь на модуль упругости E^+ ВПКМ на первом этапе нагружения, который определяется суммарным вкладом всех компонентов $E^+ = E_{\text{м}} \cdot V_{\text{м}} + E_{\text{нмв}} \cdot V_{\text{нмв}} + E_{\text{бмв}} \cdot V_{\text{бмв}}$, а на втором этапе — вкладом только низкокомодульных волокон и матрицы

$$E^+ = E_{\text{м}} \cdot V_{\text{м}} + E_{\text{нмв}} \cdot V_{\text{нмв}}.$$

При $V_{\text{нмв}} = V_{\text{крит.нмв}}$ равновероятны оба механизма разрушения ВПКМ.

Прочность при растяжении трехкомпонентных материалов в направлении армирования имеет минимальное значение при некоторой критической для данной композиции объемной доле высококомодульного компонента (табл. 6.1), что объясняется одновременным разрушением входящих в композицию волокон, имеющих различную величину предельных деформаций. Чем выше модуль упругости высококомодульной компоненты, тем ниже критическая

величина ее объемного содержания, соответствующая минимальной прочности. Это связано с тем, что разномодульные армирующие наполнители при нагружении композиции воспринимают на себя нагрузку пропорционально модулю упругости, а разрушение материала происходит при достижении предельных значений прочности высокомодульных волокон, величина которых понижается с ростом модуля упругости.

Для различных поливолоконистых ВПКМ рассчитаны критические величины содержания низкомодульных волокон (табл. 6.2). При любых сочетаниях армирующих волокон прочность поливолоконистых ВПКМ меньше, чем прочность моноармированных ВПКМ при одном объемном содержании армирующих волокон. Экспериментальные показатели σ^+ поливолоконистых однонаправленных ВПКМ находятся в хорошем соответствии с рассчитанными.

Таблица 6.2. Критическое содержание (в %об.) низкомодульных волокон $V_{\text{нмв}}$ в поливолоконистых однонаправленных ВПКМ [2, 3]

Тип волокон	Борные, SiC	Углеродные высокомодульные	Углеродные высокопрочные	Полиарамидные	Стекланные
Борные, SiC: $E^+ = 420$ ГПа, $\sigma^+ = 3,0$ ГПа	—	—	73,5	57	50,5
Углеродные: $E^+ = 440$ ГПа, $\sigma^+ = 2,2$ ГПа	—	—	58	46	41,5
Углеродные: $E^+ = 240$ ГПа, $\sigma^+ = 2,8$ ГПа	73,5	58	—	62	51,5
Органические: $E^+ = 130$ ГПа, $\sigma^+ = 3,2$ ГПа	57	46	62	—	66
Стекланные: $E^+ = 75$ ГПа, $\sigma^+ = 3,5$ ГПа	50,5	41,5	51,5	66	—

Величины предела прочности полиармированных ВПКМ при поперечном растяжении, сдвиге и изгибе изменяются прямо пропорционально соотношению армирующих волокон и могут быть в первом приближении оценены по правилу аддитивности (ошибка при этом может составлять $\pm 17\%$ и более). Поскольку поле напряжений в случае изгиба неоднородно по сечению материала, взаимное расположение компонентов может оказывать серьезное влияние на прочность полиармированных ВПКМ при изгибе и сдвиге (при испытаниях методом короткой балки).

Величина σ^- изменяется линейно с изменением соотношения армирующих компонентов. Экспериментальные данные свидетельствуют об изменении σ^- аналогично изменению прочности гибридных ВПКМ при растяжении. При правильном подборе сочетания компонентов прочность ВПКМ при сжатии может возрастать до значений, превышающих прочность при сжатии исходных моноармированных ВПКМ, так как введение небольших количеств вто-

рого армирующего компонента равносильно повышению жесткости матрицы, что приводит к увеличению критического напряжения потери устойчивости основных армирующих волокон, то есть к росту σ^- ВПКМ.

Величина σ^- при этом возрастает, так как критические напряжения ВПКМ в процессе сжатия при постоянной степени армирования зависят от модуля упругости матрицы и волокна. При введении высокомодульных волокон в стекло- и органо-волокониты происходит усиление матрицы (E_m , G_m) и увеличение среднего значения модуля упругости армирующего наполнителя. Степень повышения разрушающего напряжения при сжатии тем больше, чем выше модуль упругости высокомодульного волокна.

Введение 25 %об. углеродных волокон в органо-пластик увеличивает σ^- с 200 до 400 МПа, а 40 %об. — до 750 МПа (рис. 6.16).

Для поливолоконистых ВПКМ со сложными схемами армирования оценка конструктивных, особенно прочностных характеристик, представляют значительные трудности [3]. Замена одного продольного слоя структуры $[0/\pm 45/0]$ с углеродными волокнами на слой с арамидными волокнами приводит к резкому уменьшению σ^+ такого ВПКМ по сравнению с σ^+ углеволоконита $[0/\pm 45/0]$, но при этом сохраняется значение E^+ . Такой же эффект наблюдается и для углестекловолоконитов. Расчет упругопрочностных свойств поливолоконистых ВПКМ с планируемой анизотропией проводят привлечением методов теории слоистых сред по критериям предельных деформаций или напряжений.

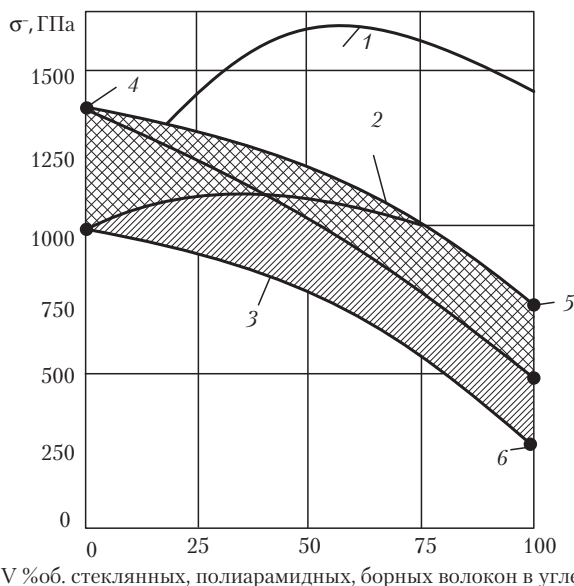


Рис. 6.16. Зависимость прочности при сжатии (σ^- , в направлении армирования) однонаправленных эпоксидных прессованных моно- и поливолоконистых ВПКМ от соотношения углеродных (лента ЛУ), стеклянных (ВПС), борных (Б-1) и полиарамидных (СВМ) волокон [2, 9]:

1 — углебороволокониты; 2 — углестекловолокониты; 3 — углеоргановолокониты; 4 — углеволоконит КМУ-7; 5 — стекловолоконит ВПС-18; 6 — органо-волоконит 7ТО

Сравнение расчетных и экспериментальных значений σ^+ поливолоконистых межслоевых ВПКМ подтверждает возможность двух видов их разрушения: разрушение слоев с низко-модульными волокнами (характерно для ВПКМ с высокими значениями $\tau_{сд}$) и расслоение (характерно для ВПКМ с низкими значениями $\tau_{сд}$) (табл. 6.3). При малом содержании низко-модульных волокон прочность поливолоконистого ВПКМ определяется прочностью высоко-модульных волокон в составе ВПКМ и соответствует правилу аддитивности [2, 9–12].

Таблица 6.3. Характеристики упругости и прочности межслоевых поливолоконистых ВПКМ [2, 9]

Тип ВПКМ	V, %об.	E^+ , ГПа	$\tau_{сд}$, МПа	σ^+ _{расч} , МПа	σ^+ _{эксп} , МПа
Стеклоуглепластик Т-25(ВМ)-78+ЛУ-1	100	42,3	80,0	1000	1000
	95	43,3	70,3	956	972
	83	52,6	56,5	908	900
	71	56,9	49,9	619	613
	49	76,5	38,2	560	606
	0	109,0	25,0	460	460
Стеклоуглепластик Т-25(ВМ)-78+ЛУ-3	100	50,0	93,0	1080	1080
	77	82,2	60,6	933	864
	47	115,4	41,7	642	664
	16	122,9	31,5	552	581
	0	150,0	28,0	636	636
Органоуглепластик 7Т+ЛУ-П	100	30,0	—	765	765
	31	116,9	—	548	556
	7	134,8	—	518	484
	0	1440,0	—	458	458

V — %об. слоев с низко-модульными наполнителями [Т-25(ВМ)-78, 7Т] в стекло-, органо-, угле-стекло- и углеоргано-волокнистых.

При сочетании в ВПКМ волокон разного диаметра, например борных волокон с углеродными или стеклянными, тонкие волокна располагаются между толстыми, увеличивая степень наполнения ВПКМ и его модуль упругости первого и второго рода. E^+ возрастает на величину $\Delta E_x = E_{a1}(V_{a \max} - V_{a2})$, где E_{a1} — модуль упругости тонких волокон; $V_{a \max}$ — теоретическая степень наполнения ВПКМ при смешанной укладке; V_{a2} — содержание в ВПКМ волокон большого диаметра.

В этом случае модуль упругости и плотность боро(или SiC)угле- и боро (или SiC) стекло-волоконитов несколько возрастают, а прочность не изменяется при введении 10–20% углеродных или стеклянных волокон, после чего плотность и модуль упругости материала понижаются до значений, соответствующих двухкомпонентным ВПКМ. Разрушающие напряжения при растяжении и сжатии углеборо-волоконитов с уменьшением содержания углеродных волокон остаются постоянными до некоторого критического их содержания, после чего увеличиваются по линейному закону, и при равном соотношении в ВПКМ борных и углеродных волокон разрушающее напряжение его при сжатии возрастает в два раза по сравнению с ис-

ходным углеволокном. При оптимальном сочетании упрочнителей в углеборо волокнитах достигается выигрыш в удельных показателях модуля упругости и разрушающего напряжения при растяжении по сравнению с этими характеристиками у двухкомпонентных ВПКМ.

Для описания свойств поливолоконистых ВПКМ используют тройные диаграммы, с помощью которых легко определяются свойства ВПКМ (например, эпоксибороуглеволокнитов) при известных свойствах и соотношении компонентов [1, 2, 9].

При использовании вместо борных волокон карбидкремниевых волокон, характер изменения упругопрочностных свойств карбидкремнийуглеволокнитов практически аналогичен изменению свойств бороуглеволокнитов.

Свойства поливолоконистых ВПКМ определяются как различными деформационными свойствами волокон (ϵ^+ борных и SiC, углеродных, полиамидных и стеклянных волокон соответственно 0,7, 0,5–1,0, 2–2,5%), так и их теплофизическими свойствами, прежде всего коэффициентами термического расширения (сжатия) (рис. 6.17, 6.18).

Реализация механических свойств и характер разрушения зависит от соотношения, взаимной ориентации, вида деформирования волокон с различными E^+ , E^- . Необходимо учитывать различия в КЛТР волокон различного состава, испытывающих при растяжении радиальное сжатие (в матрице — растягивающие напряжения), при нагреве — удлинение или сжатие, вызывающие высокую напряженность структуры материала, например, в ортотропных $[0, 90]$ структурах.

Для оптимизации свойств используется рациональная укладка волокон различного состава в соседних слоях, различно деформирующихся при изменении температуры. При использовании матриц со средними значениями E^+ целесообразны лишь определенные структуры армирования (угол армирования углеродных волокон по отношению к стеклянным — 35–40°, борных, SiC — 20–25°), обеспечивающих средние и близкие значения КЛТР (рис. 6.19).

В ВПКМ с волокнами, отличающимися термоупругими свойствами и взаимодействующими достаточно прочно с матрицами, остаточные напряжения в пленке полимера возникают даже в том случае, если нагревание и охлаждение материала не сопровождалось возникновением температурного градиента по толщине материала.

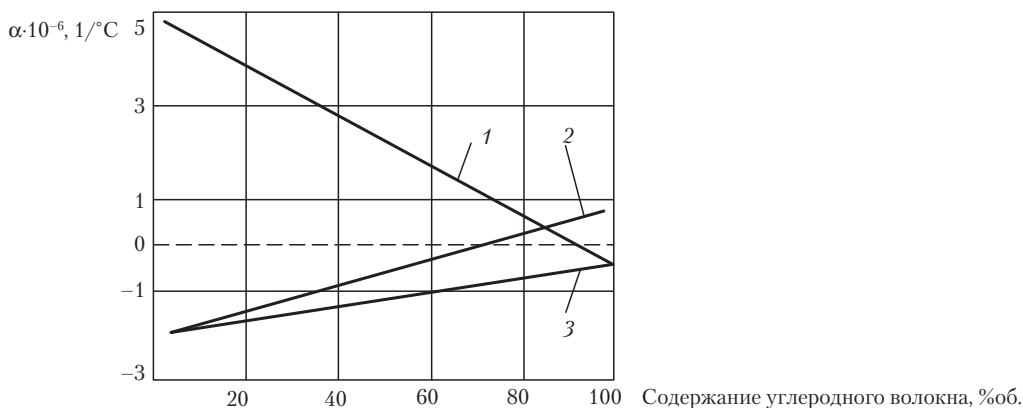


Рис. 6.17. Зависимость коэффициента термического расширения (сжатия, α) поливолоконистых ВПКМ [1, 2]: 1 — стеклоуглеволокнит; 2 — органоглеволокнит (СВМ+УКН); 3 — органоглеволокнит (СВМ+ВМН-4)

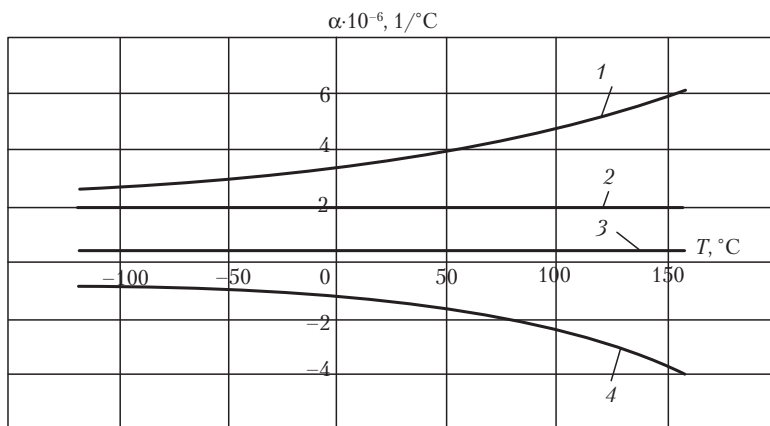


Рис. 6.18. Зависимость α вдоль волокон от температуры для различных эпоксидных однонаправленных ВПКМ [1, 2]: 1 — стекловолокнит; 2 — стеклоуглеволокнит; 3 — органоуглеволокнит; 4 — углеволокнит

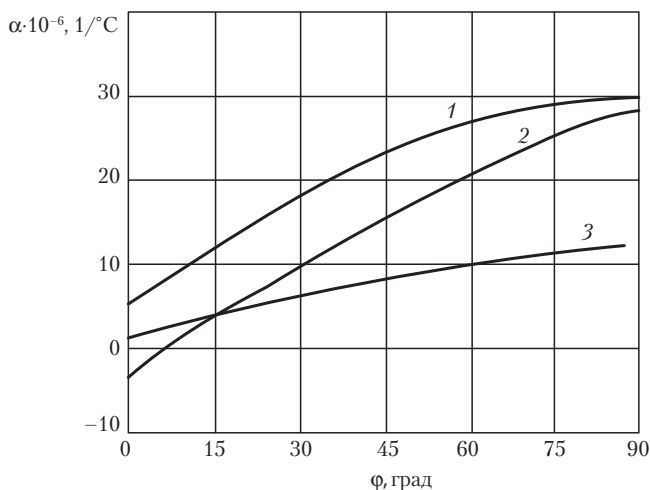


Рис. 6.19. Зависимость α эпоксидных прессованных ВПКМ от угла армирования ϕ [1, 2]: 1 — стекловолокниты; 2 — углеволокниты; 3 — бороволокниты

При одноосном армировании углеродных и стеклянных волокон остаточные напряжения малы. Большие по величине напряжения характерны для структур ВПКМ, в которых углеродные волокна ориентированы относительно стеклянных под углом 90° (стеклопластик сжат, а углеродные слои растянуты). По мере уменьшения угла ориентации остаточные напряжения уменьшаются в углеродных слоях с 70 до 10 МПа, а в стеклянных со 180 до 2 МПа.

При разориентации стеклянных волокон относительно углеродных остаточные напряжения в слое, содержащем стеклянные волокна, находятся примерно на одном уровне (от 10 до 20 МПа), а в углеродном слое сначала снижаются от 36 до 23 МПа, затем находятся примерно на одном уровне (от 10 до 20 МПа) и повышаются при приближении к разориентации на угол 90° до 48 МПа [1–3].

6.1.3. Синергические эффекты в поливолоконистых ВПКМ

Основным свойством конструкционных ВПКМ является возможность их работы без снижения несущей способности при значительном количестве накопленных повреждений, т. е. повышенное сопротивление ВПКМ развитию (росту) трещин. Одной из особенностей поливолоконистых ВПКМ является наличие синергического эффекта (синергия — совместное, согласованное действие нескольких факторов в одном направлении). Синергический эффект первого типа заключается в увеличении кажущейся предельной деформации и предельного напряжения более хрупких волокон в поливолоконистом ВПКМ и в появлении на диаграммах деформирования площадок псевдотекучести.

Синергический эффект второго типа заключается в том, что свойства поливолоконистых ВПКМ не вытекают из свойств компонентов ВПКМ и отличаются от свойств, вычисленных по правилу аддитивности, с превышением свойств в ВПКМ над расчетными (положительный эффект) или со снижением свойств (отрицательный эффект, результат несогласованной работы компонентов, необходимость расчетов, например σ^+ по модифицированному правилу аддитивности) [1–3, 9–11].

Причинами появления синергических эффектов в поливолоконистых ВПКМ являются термические напряжения, статистическая природа прочности ВПКМ, специфика концентрации напряжений в ВПКМ (энергетический эффект). Причиной неаддитивности свойств углестекловолоконитов, углеоргановолоконитов являются также различные свойства межфазных слоев на границе углеродное волокно—матрица, стеклянное волокно—матрица, полиарамидное волокно—матрица.

В процессе охлаждения ВПКМ от температуры формования изделия из него до комнатной в матрице ВПКМ образуются растягивающие напряжения, в волокнах — сжимающие (в волокнах с высоким модулем упругости и низкой деформацией — значительные). При растяжении поливолоконистого ВПКМ часть его деформации компенсируется разгрузкой волокон от начальных напряжений сжатия. После начала растяжения высокомодульных волокон повышается их кажущаяся деформация и прочность.

Статистическая теория прочности с компьютерным моделированием методом Монте-Карло [3] выявляют две особенности этого процесса:

- 1) разделение высокомодульных нитей на отдельные пучки, окруженные низкоимодульными волокнами — уменьшение эффективного объема ВПКМ, рост E и σ высокоимодульного компонента;

- 2) отслаивание пучков высокоимодульных нитей с последовательным уменьшением суммарного эффективного объема ВПКМ, рост E и σ ВПКМ.

Расчеты показывают, что при разрыве волокон в ВПКМ образуются две волны напряжений, разница фаз которых обусловлена различием плотности и ϵ^+ волокон. Коэффициент

концентрации напряжений в поливолоконистых ВПКМ всегда меньше, чем в моноармированном ВПКМ, в котором обе волны напряжений совпадают по фазе, что повышает способность поливолоконистых ВПКМ противостоять развитию трещин. Представления о множественном дроблении высокомодульных волокон в процессе нагружения поливолоконистых ВПКМ подтверждают статистическую и энергетическую природу синергических эффектов.

Особенностью деформационного поведения поливолоконистых ВПКМ при растяжении является «гибридный эффект», заключающийся в том, что деформация ϵ^+ , например, стеклоуглеволокнита превышает (до 80%) значение ϵ^+ углеволокнита, в том числе на 10% благодаря эффекту остаточной деформации сжатия углеродных волокон [15], разрушению которых препятствуют низкомодульные волокна [16].

Согласно правилу аддитивности модули упругости при растяжении, сжатии и изгибе линейно возрастают с увеличением содержания в ВПКМ высокомодульного наполнителя, тогда как прочность гибрида снижается и при $V = V_{кр}$ имеет минимальное значение — меньше, чем прочность любого из компонентов.

В экспериментальных исследованиях различных видов гибридных материалов — стекло- и органоуглепластиков на основе стеклоткани Т-25(ВМ)78, органоткани 7Т и углеродных лент ЛУ-1, ЛУ-3 и ЛУ-П со слоистой гибридизацией, установлены существенные расхождения с величинами разрушающих напряжений, рассчитанными по правилу смесей. Для стеклоуглепластиков различие между экспериментальными значениями и предсказанными правилом смесей усиливается с увеличением объемной доли углепластика и достигает максимальных значений при $V \approx V_{кр}$. В области $V < V_{кр}$ экспериментальное значение предела прочности при $V = 0,16$ согласуется с расчетным. Для органоуглепластика прочность при растяжении линейно снижается с увеличением объемного содержания углеволокон во всем диапазоне изменения величины $V_{нм} = 1 - V$.

Проявление гибридных эффектов можно наблюдать на диаграммах деформирования поливолоконистых ВПКМ. Так, для стеклоуглепластика Т-25 (ВМ-78) + ЛУ3 при $V = 0,47$ не наблюдается характерного перелома диаграммы, соответствующего достижению предельной деформации ВМ-слоев, а при $V = 0,77$ величина вторичного модуля упругости несущественно отличается от его начального значения. Отсутствие горизонтального участка на диаграммах деформирования поливолоконистых ВПКМ (рис. 6.13, 6.20) соответствует потере жесткости и при разрушении высокомодульных слоев позволяет предполагать, что существенную роль в обеспечении несущей способности в зоне разрыва ВМ-слоя играют сдвиговые процессы. Об этом же свидетельствует образование сильно развитой поверхности разрушения в виде расслоений, развивающихся на границе разнородных слоев, что способствует перераспределению напряжений в зонах разрушения слоев с высокомодульными (ВМ-слоев) наполнителями [1, 2].

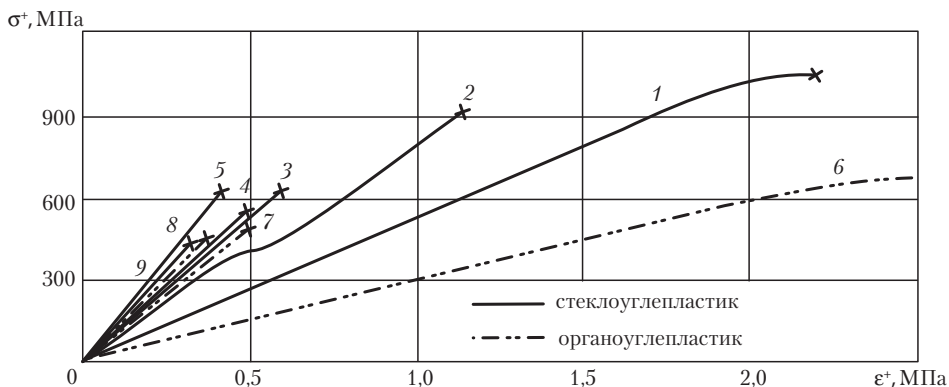


Рис. 6.20. Деформационные зависимости при растяжении межслоевых стеклоуглепластика (Т-25 ВМ-78 + ЛУ-3; 1–5) и органоуглепластика (7Т + ЛУ-П; 6–9) в зависимости от степени гибридации (V , объемное содержание слоев с высокомодульным наполнителем) [1, 2]:

значения V : 1 – 0,7; 2 – 0,77; 3 – 0,47; 4 – 0,16; 5 – 0; 6 – 1,0; 7 – 0,31; 8 – 0,07; 9 – 0

Диаграммы деформирования органоуглепластиков линейны (рис. 6.20) до момента разрушения, хотя чистый органотекстолит обладает существенной нелинейностью. Углеродный наполнитель связывает развитие пластических деформаций в органо волокнах. Для органоуглепластиков характерен механизм хрупкого разрушения путем разделения образца на две части без расслоений.

При сжатии значения разрушающих напряжений стеклоуглепластиков, полученные экспериментально, также существенно отличаются от значений, предсказуемых правилом смесей. Аналогично результатам при испытаниях на растяжение отмечен факт приблизительного соответствия результатов испытаний и расчета по формулам при значениях степени гибридации $V < 0,3$ и $V > 0,7$, тогда как в области $0,3 < V < 0,7$ правило смесей дает заниженные значения.

Экспериментально показано отрицательное влияние гибридации ВПКМ на показатели их прочности при сжатии σ^- . Для всех объемных соотношений слоев ВПКМ со стеклянными и углеродными волокнами прочность при сжатии чистых стекло- и углепластиков выше.

Механизм разрушения стеклоуглепластиков при сжатии носит сдвиговый характер. У некоторых образцов при $V = 0,77$ наблюдаются существенные продольные трещины, раскрытие которых приводило к потере устойчивости слоев с низко модульными волокнами (НМ-слои). При испытаниях на сжатие органоуглепластиков установлено, что прочность при сжатии удовлетворительно описывается уравнениями аддитивности. Вследствие крайне низкого значения $\tau_{сд}$ органоупластиков величина критического содержания полиарамидных волокон в поливолоконных ВПКМ составляет $V_{кр} = 0,92$. Прочность при сжатии органоуглепластиков определяется практически лишь свойствами углеродного наполнителя, а уравнения аддитивности могут быть заменены одним:

$$\sigma^- = \varepsilon_1^- [E_1 (1 - V) + E_2].$$

Значительное расхождение результатов испытаний и значений разрушающих напряжений, рассчитанных по правилу аддитивности как при растяжении, так и при сжатии стекло- и органоуглепластиков, связано с особенностями разрушения таких неоднородных по структуре материалов, какими являются поливолоконистые ВПКМ.

Приближенный анализ напряженного состояния в зоне разрыва ВМ-слоя гибридного материала показывает, что концентрация напряжений в зоне разрыва ВМ-слоя локализована и размер зоны, в которой имеет место влияние повреждения при обрыве ВМ-слоя, определяется величиной неэффективной длины слоя. Максимальное значение коэффициентов концентрации нормальных напряжений k_σ в НМ-слое и межслойных напряжений сдвига α в месте обрыва составляют [9–12]:

$$k_{\sigma \max} = 1 + C (\alpha_1 - \alpha_2); \quad k_{\tau \max} = \sqrt{\frac{G h_2}{G h} C (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)};$$

$$C = \frac{1}{\alpha_1(2 - \alpha_2^2) - \alpha_2(2 - \alpha_1)}; \quad \alpha_{1,2} = \sqrt{\frac{(\rho + 1) \pm \sqrt{\rho^2 + 1}}{\rho}}; \quad \rho = \frac{E_1 h_1}{E_2 h_2},$$

где E_1, h_1, E_2, h_2 — модули упругости и толщины ВМ- и НМ-слоев соответственно; G, h — модуль сдвига и толщина прослойки связующего.

Расчет напряженного состояния в зоне повреждения ВМ-слоя подтверждает возможность двух видов разрушения: разрыва слоев НМ-компонента и расслоения [1, 2]. Первый вид разрушения характерен для ВПКМ с повышенной сдвиговой прочностью. В этом случае прочность поливолоконистого ВПКМ

$$\sigma^+ = [E_1(1 - V) + E_2 V] \varepsilon^+ \left(1 + \frac{E_1 l}{2 E_2 h_2 + \sqrt{2 E_1 E_2 h_2} \sqrt{l}} \right),$$

где $l = n h_1$ — длина трещины, под которой понимается в данном случае толщина соседних разрушенных ВМ-слоев; n — количество ВМ-слоев, уложенных совместно. Длина трещины l связана с объемным содержанием НМ-материала:

$$l = h_1; \quad \text{при } V < V^* < 1;$$

$$l = \frac{1 - V}{V} h_2; \quad \text{при } V^* > V,$$

где V^* — объемное содержание НМ-слоев при равном количестве ВМ и НМ-слоев в пакете.

Условие $V > V^*$ соответствует структурам материала, при которых между НМ-слоями уложен лишь один ВМ-слой.

Второй тип — разрушение расслоением наблюдается в поливолоконистых ВПКМ с низкой прочностью при межслойном сдвиге. Предельное напряжение σ^+ зависит от сдвиговой прочности материала $\tau_{\text{сд}}$:

$$\sigma^+ = [E_1(1 - V) + E_2 V] \sqrt{\frac{2h}{E_1 G l}} \tau_{\text{сд}}.$$

При малом содержании низко модульного компонента $V < V_{кр}$ прочность поливолоконистого ВПКМ определяется прочностью ВМ-фазы и соответствует правилу аддитивности:

$$\sigma^+ = \varepsilon_1 [E_1 (1 - V) + E_2 V].$$

6.1.4. Ползучесть поливолоконистых ВПКМ (ПВПКМ)

При воздействии на ПВПКМ длительной статической нагрузки в материалах развивается явление ползучести — нарастание во времени деформации вследствие накопления различных повреждений (разрывы матрицы и волокон, расслоение по межфазному слою и др.) и выпрямления искривленных волокон. Ползучесть ВПКМ, ПВПКМ определяется величинами модуля упругости армирующих волокон и матриц, стабильностью границ раздела компонентов при длительном нагружении. Деформация ползучести

$$\varepsilon = A + B \cdot \text{Int}$$

зависит от продолжительности действия напряжения (A и B — эмпирические коэффициенты).

Деформации ползучести определяются составом ВПКМ, ПВПКМ. Так, деформация ползучести органоуглеволокнита меньше (стабилизируется быстро в течение нескольких минут), чем у органоволокнита (постоянно нарастает).

Используя принцип полиармирования, можно регулировать длительную прочность и ползучесть ПВПКМ введением высоко модульных волокон или дисперсных частиц, повышающих модуль упругости матрицы (межволоконный наполнитель).

Содержание таких частиц ограничивается требованиями сохранения предельных значений деформаций полимерной матрицы, всегда превышающих предельную деформацию волокон и обеспечивающую перераспределение напряжений на них.

6.1.5. Ударная вязкость и трещиностойкость поливолоконистых ВПКМ

Полиармированные ВПКМ позволяют повысить эксплуатационную надежность изготовленных из них конструкций, в частности, за счет увеличения ударной вязкости. Ударная вязкость как характеристика поглощения энергии при разрушении образца определяется суммарной поверхностью разрушения материала и, в свою очередь, определяет допустимую степень повреждения, то есть надежность КМ. С этих позиций поволоконистые ВПКМ могут быть более надежными, чем моноармированные. Сопротивление ВПКМ ударному разрушению при нагружении поперек волокон зависит от прочностных и деформационных свойств волокон и степени реализации их прочности в ВПКМ.

Ударная вязкость материалов определяется параметром $\sigma_v^2/2E$, наибольшим значением которого характеризуются стекло- и органоволокниты. Для повышения ударной вязкости высоко модульных ВПКМ целесообразно вводить в них высокопрочные стеклянные и органические волокна.

Ударную вязкость поливолоконистых мономатричных ВПКМ $a_{к, \text{ВПКМ}}$, содержащих низко-модульные (нмв) и высокомодульные (вмв) волокна, рассчитывают по правилу аддитивности

$$a_{к, \text{ВПКМ}} = \frac{\sigma_{\text{нмв}}^2}{2E_{\text{нмв}}} \cdot V_{\text{нмв}} + \frac{\sigma_{\text{вмв}}^2}{2E_{\text{вмв}}} \cdot V_{\text{вмв}} + \frac{\sigma_{\text{м}}^2}{2E_{\text{м}}} \cdot V_{\text{м}}$$

где $\sigma_{\text{нмв}}$, $\sigma_{\text{вмв}}$, $\sigma_{\text{м}}$ — реализованные в ВПКМ прочности армирующих волокон и матрицы; $V_{\text{нмв}}$, $V_{\text{вмв}}$, $V_{\text{м}}$ — объемные доли низко- и высокомодульных волокон и матриц; $E_{\text{нмв}}$, $E_{\text{вмв}}$, $E_{\text{м}}$ — соответствующие значения модулей упругости компонентов ВПКМ.

Сочетание в ВПКМ различных армирующих волокон, одни из которых имеют более высокий уровень предельных деформаций, позволяет уменьшить хрупкость ВПКМ без существенного снижения модуля упругости.

Вязкость разрушения повышается за счет более прочного и более низкомолекулярного наполнителя.

Так, при введении в углепластик 17 %об. стеклянных волокон ударная вязкость a_k в направлении волокон увеличивается в 3 раза, а при ударе под углами 45° и 90° соответственно в 7 и 20 раз. Относительная деформация углеволоконитов при ударном растяжении и изгибе с увеличением объема стеклянных волокон возрастает в 3,5 раза, в несколько раз увеличивается продолжительность сохранения целостности материала до разрушения, сохраняется (при некоторых схемах армирования возрастает) величина максимальной нагрузки.

При введении в углепластик 20–30 %об. полиарамидных волокон a_k повышается в 2–3 раза.

Важное значение при гибридизации имеет расположение более вязкой компоненты по толщине пакета в межслоевых поливолоконистых ВПКМ. Наибольшее значение a_k характерно для межслоевых ВПКМ с поверхностным равномерным распределением низкомолекулярных слоев по сравнению с ВПКМ с укладкой слоев пачками и внутри пакетов.

Значения a_k определяются составом и структурой поливолоконистых ВПКМ (рис. 6.21–6.23). Так, значения a_k для однонаправленных органоуглеволоконитов с соотношением волокон *Kevlar* 49 и углеродных волокон *HMG-50* 44:15, 34:23, 24:33, 8:46 составляют соответственно 98, 79, 61, 44 кДж/м² (кевлароволокнит, 59 %об. *Kevlar* 49 — 264 кДж/м², углеволоконит, 57 %об. *G-50* — 26,4 кДж/м²) [5]. Значения a_k по Изоду углеволоконита 1500 Дж/м, органоволоконита — 2560 Дж/м, стекловолоконита — 3850 Дж/м, углекевлароволоконита с 25 %об. *Kevlar* — 1815 Дж/м, с 50 %об. — 2350 Дж/м, углестекловолоконита с 25 %об. стеклянных волокон — 2350 Дж/м, с 50 %об. — 2990 Дж/м [5].

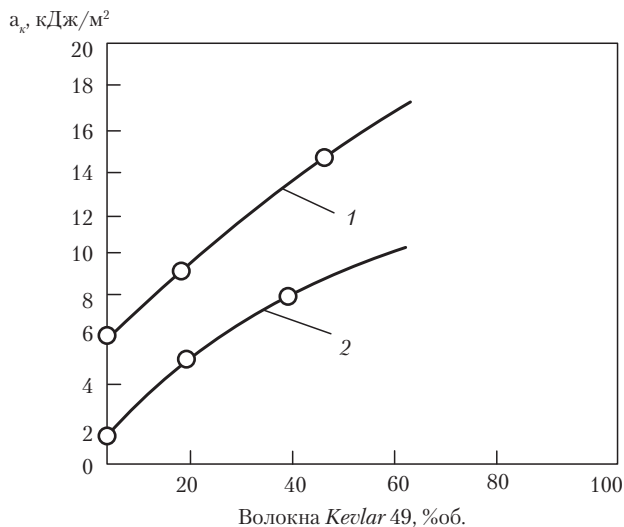


Рис. 6.21. Зависимость a_k однонаправленных поливолоконистых эпоксидных прессованных ВПКМ (V_B 60 %об.) от содержания в них волокон Kevlar 49 [5]:

1 – 60 %об. Kevlar 49 и 40 %об. Hercules HMS; 2 – 60 %об. Kevlar 49 и 40 %об. ThorneI 300

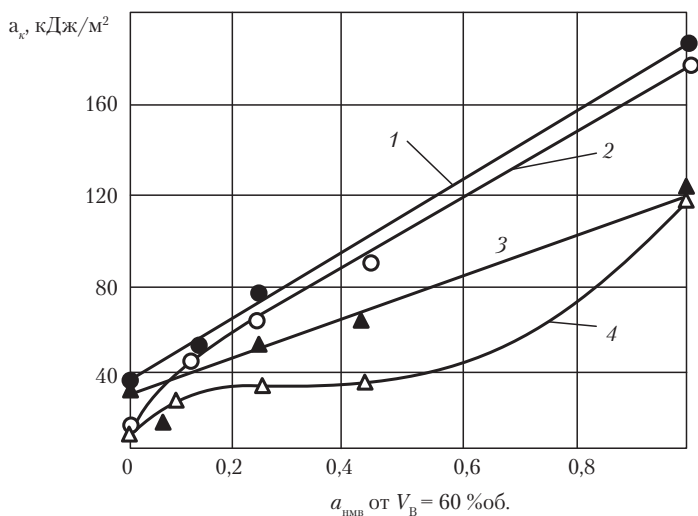


Рис. 6.22. Влияние относительного содержания низко модульных волокон $V_{нмв}$ на ударную вязкость a_k поливолоконистых ВПКМ [3]: 1 – углестекловолокониты, 2 – углестекловолокониты с высоко модульными углеродными волокнами (ВМУВ), 3 – углеоргановолокониты, 4 – углеоргановолокониты с ВМУВ

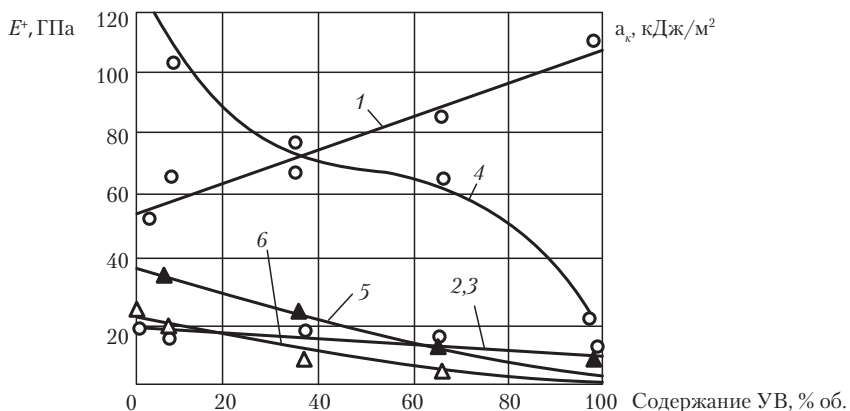


Рис. 6.23. Зависимость E^+ и a_k от содержания углеродных волокон в однонаправленных эпоксидных прессованных углепесткловолоконитах и направления воздействия ударной нагрузки [3]: 1, 2, 3 — E^+ при значениях угла ϕ направления воздействия ударной нагрузки 0, 45 и 90°; 4, 5, 6 — a_k при ϕ 0, 45 и 90°

Повышение удельной ударной вязкости достигается выбором схемы укладки армирующих волокон. Так, максимальные значения a_k достигаются в УП структуры $[\pm 45]$, минимальные — в УП ортогональной структуры.

Критерий a_k является качественным и используется для сравнительной оценки вязкости разрушения различных материалов.

Дополнительную информацию (рис. 6.24) о вязкости разрушения ВПКМ получают, определяя остаточную прочность при ВПКМ после воздействия ударной нагрузки с определенной энергией (качественный отраслевой критерий CAI , см. Приложение).

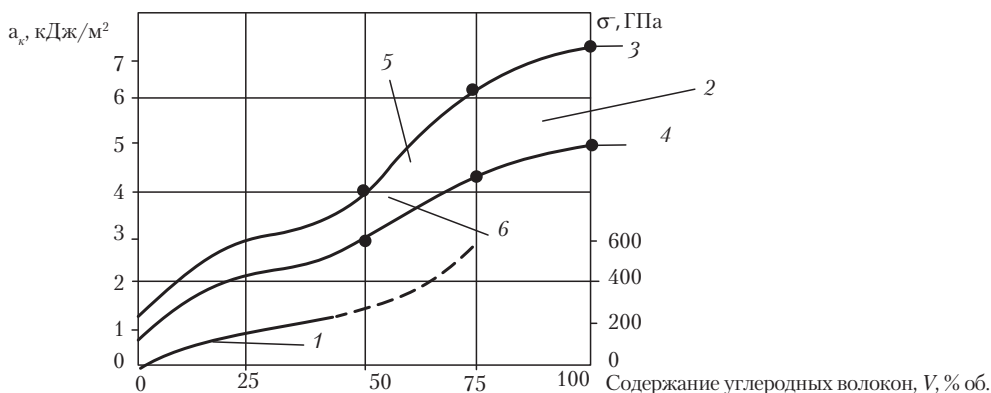


Рис. 6.24. Зависимость a_k и остаточной прочности при сжатии σ после удара с энергией 6,6 Дж ($CAI_{6,6}$, стандарт фирмы Boeing) межслоевых поливолоконистых ВПКМ от содержания волокон различного типа [12]: 1 — значения σ органоуглеволоконитов (7Н + КМУ4Л, структуры $[0/\pm 45/90]$); 2 — область значений a_k ; 3 — органит 7Н; 4 — стеклопластик ВПС-20; 5 — углеоргановолоконит; 6 — углепесткловолоконит

Для повышения трещиностойкости оболочек их изготавливают из межслоевых гибридных ПКМ: несущий слой — из УП, покровный слой — из органопластика. Углепластик КМУ-11э — 0,08 (несущий слой) с покровным слоем из эпоксидного органопластика (наполнитель — СВМ, арт. 56334) сохраняет σ^+ на 40%, σ^+ на 52% после ударной нагрузки с энергией 20 т/мм, с покровным слоем на основе УТ-900-2,5 соответственно на 100 и 60% [12].

В соответствии с представлениями ЛУМР характеристикой надежности КМ является вязкость разрушения (трещиностойкость), которая определяется величиной коэффициента интенсивности напряжений, характеризующего степень возрастания напряжений при приближении к дефектной области в материале, например, к вершине трещины. При повышении некоторого критического значения величины $K_{\text{крит}}$ трещина начинает раскрыться. Коэффициент интенсивности напряжений довольно широко используется в качестве критерия разрушения хрупких материалов, усталостного разрушения. Для пластин бесконечной ширины с трещиной в 2а, расположенной перпендикулярно нагрузке, величина $K_{\text{крит}}$:

$$K_{\text{крит}} = \sigma_{\text{крит}} \cdot \sqrt{\pi \cdot a},$$

где $\sigma_{\text{крит}}$ — равномерное растягивающее напряжение в материале, приводящее к разрушению; a — полуширина трещины.

В случае, когда поведение материала у вершины трещины является нелинейным, используют нелинейную механику разрушения, критерием разрушения в которой служит J -интеграл (интеграл Райса, см. главу 1 и Приложение), характеризующий степень освобождения потенциальной энергии при деформировании тела. Для линейноупругих тел между $K_{\text{крит}}$ и $J_{\text{крит}}$ (материальные константы, используемые для расчетов) существует взаимно однозначное соответствие.

Имеется возможность регулирования вязкости разрушения ВПКМ созданием ВПКМ поливолоконистых и ВПКМ оптимальной структуры. Если однонаправленные углепластики при высокой прочности и жесткости, высоким сопротивлением циклическим нагрузкам из-за низких значений продольной деформации имеют недостаточную величину вязкости разрушения, то прочность и вязкость разрушения углепластика структуры $[0/\pm 45/90]$ достаточно высоки (табл. 6.4).

Разрушение как моно-, так и полиармированных ВПКМ подчиняется законам ЛУМР. Прочность угле- и стекловолоконитов структуры $[\pm 45]$ примерно одинаковы, но при наличии в углестекловолоконите поперечных слоев с углеродными волокнами его прочность по сравнению с прочностью углеволоконита уменьшается, при отсутствии таких слоев — увеличивается (табл. 6.4). Снижение прочности связано с неполным нагружением низко модульных стеклянных волокон при деформациях, соответствующих разрушению поперечных слоев с углеродными волокнами. Характеристики упругости и трещиностойкости ВПКМ различного состава и структуры приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.4. Прочность и трещиностойкость различных ВПКМ [3]

Схемы армирования ВПКМ и ПВПКМ	σ^+ , МПа			Коэффициент интенсивности напряжений, МПа м ^{0,5}	
	Углерастик	Стеклопластик	Углестекло- пластик	Углерастик	Углестекло- пластик
$[0^\circ]_s$	1300	1320	—	—	—
$[\pm 45^\circ]_{2s}$	171	181	—	31,0	—
$[\pm 45^\circ/\pm 45^\circ]_s$	—	—	168	—	36,9
$[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$	462	—	—	36,3	—
$[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$	—	—	366	—	63
$[0^\circ_2/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$	5,84	—	—	59,0	—
$[0^\circ/\pm 45^\circ/0^\circ/90^\circ]_s$	—	—	368	—	52,5
$[0^\circ_2/\pm 45^\circ]_s$	—	—	790	—	135

Введение в КМ со схемой армирования $[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]$ и $[0^\circ_2/\pm 45^\circ]_s$ продольных слоев стек-
лянных волокон с высокой предельной деформацией приводит к значительному увеличению
вязкости разрушения. При этом существенно изменяется механизм разрушения: от хрупко-
го динамического разрыва в случае углерастиков к вязкому расслоению в случае гибридных
КМ, причем даже при наличии многочисленных продольных трещин гибридный КМ не те-
ряет своей несущей способности.

Таблица 6.5. Характеристики упругости и трещиностойкости ВПКМ различного состава
и структуры [11,12]

Тип ВПКМ	Характеристики ВПКМ					
	$E^+_{ }$, ГПа	E^+_{\perp} , ГПа	G_{12} , МПа	μ_{12}	K_{Ic} , Н/мм ^{3/2}	J_{Ic} , Н/мм
Стеклотекстолит (ЭФ 32-301 + сатин АСТ), прессованный	32	15	5700	0,175	808	42,6
Стеклоуглеволокнит (ЭФНБ + корд Т-25-ВМ-78+ЛУ-3):						
а) прессованный однонаправленный	50	16	5200	0,235	1500	142
б) [±45]	—	—	—	—	910	87,4
Стекловолокнит ВМС-6 (связующие 5-211-Б), однонаправленный	46,5	9,5	3150	0,29	2250	519
Органоуглеволокнит (5-211-Б + СВМ + УКН5000), прессованный	150	8,6	5400	0,26	873	63,3

На рис. 6.25 представленна зависимость критического коэффициента интенсивности на-
пряжений от прочности КМ с квазиизотропной структурой.

Для углерастиков эта зависимость является линейной с угловым коэффициентом 0,075 м^{0,5}, для гибридных КМ, в которых волокна в продольных слоях заменены на стеклян-
ные, прямая идет круче, ее угловой коэффициент в 2 раза больше. Это означает, что гибрид-
ные КМ сочетают в себе высокую прочность и высокую трещиностойкость.

Гибридные КМ, в которых лишь в части продольных слоев углеродные волокна заменены на стеклянные, занимают промежуточное положение.

Удалением поперечных углеродных слоев с одновременной заменой продольных углеродных слоев на стеклянные, в поливолоконистых ВПКМ со схемой армирования $[0/\pm 45/90]_s$, можно повысить не только вязкость разрушения, но и статическую прочность материала, причем повышение прочности является настолько значительным, что возрастает и удельная прочность ВПКМ. Поливолоконистые ВПКМ с указанной структурой обладают высокой трещиностойкостью и нечувствительностью к присутствию концентраторов напряжений значительных размеров.

Трещиностойкость полиармированных ВПКМ обычно выше, чем трещиностойкость, реализуемая в результате смешения армирующих компонентов. Коэффициент интенсивности напряжений 12-слойного углепластика составляет $10,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, органопластика – $18,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, а гибридного КМ, в котором четыре слоя углепластика заменены на органо-пластик $14,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, что примерно на 10% выше, чем значение вычисленное по правилу аддитивности.

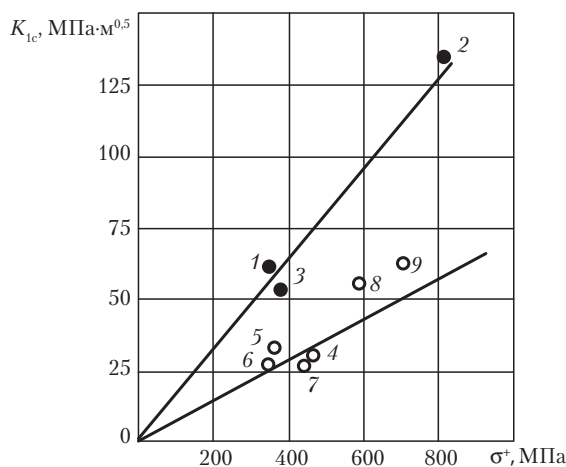


Рис. 6.25. Прочность при растяжении σ^+ и трещиностойкость K_{Ic} углепластиков (1–3) и углепластиков (4–9) с различными схемами армирования [12]: 1 – $[0_{ct}/\pm 45/90]_{2s}$; 2 – $[0_{2ct}/\pm 45]_{2s}$; 3 – $[0_{ct}/\pm 45/0/90]_{2s}$; 4 – $[0/\pm 45/90]_{2s}$; 5 – $[\pm 45/0/-45/90]_{2s}$; 6 – $[\pm 45/0/90]_{2s}$; 7 – $[\pm 45/90/0]_{2s}$; 8 – $[0_2/\pm 45/90]_{2s}$; 9 – $[0_2/\pm 45/0_2/90]_{2s}$; 0_{ct} – слои со стеклянными волокнами

6.1.6. Динамическая усталость и демпфирующие свойства поливолоконистых ВПКМ [1–3, 9–12]

Усталостные характеристики поливолоконистых ВПКМ при циклических нагрузках

Механизм разрушения ВПКМ при циклических нагрузках довольно сложен. Обычно усталостное разрушение инициируется в матрице или в межфазных слоях на поверхности раздела компонентов, при этом нарушаются условия оптимального перераспределения нагрузки между волокнами и перегруженные волокна разрушаются либо вследствие накопления в них усталостных повреждений, либо из-за превышения предела их статической прочности. Поскольку напряжения в матрице и на границе раздела компонентов пропорциональны локальным относительным деформациям, циклическая прочность определяется в основном модулем упругости волокон и циклической прочностью матрицы. Поэтому заменой части волокон на более высококомодульные можно обеспечить повышение циклической прочности материала. Модуль упругости ВПКМ возрастает при этом линейно, соответственно линейно уменьшаются циклические напряжения в матрице и на границе раздела, а циклическая прочность ВПКМ возрастает почти линейно без «провала», характерного для статической прочности поливолоконистых ВПКМ.

Большое значение состав ВПКМ имеет для предела усталостной прочности. Усталостная прочность одноматричного ВПКМ существенно зависит от модуля упругости армирующих волокон, что объясняется эффектом упрочнения матрицы путем ее разгрузки за счет введения более высококомодульных волокон. Этот эффект может быть получен путем изменения состава поливолоконистого ВПКМ в сторону увеличения содержания высококомодульных волокон.

Приращение предела выносливости поливолоконистых ВПКМ происходит по линейному закону и может быть подсчитано, если известны пределы выносливости ВПКМ с индивидуальными волокнами и одинаковой матрицей.

Предел выносливости $\Delta(\sigma_x)_{-1}$ для поливолоконистых однонаправленных ВПКМ, армированных волокнами с различными модулями упругости

$$\Delta(\sigma_x)_{-1} = (\sigma_{x, \text{ВМБ}})_{-1} \cdot \frac{V_{\text{ВМБ}}}{V_{\text{ВМБ}}} \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{ВМБ}}}{E_{\text{ВМБ}}}\right).$$

Приращение предела выносливости поливолоконистого ВПКМ прямо пропорционально содержанию в нем волокон с большим модулем упругости $V_{\text{ВМБ}}$, пределу выносливости моноволоконистого ВПКМ на основе этих волокон и зависит от соотношения модулей упругости сочетаемых армирующих наполнителей. При этом чем выше модуль упругости армирующих волокон, вводимых в поливолоконистый ВПКМ, тем в большей степени возрастает его сопротивление динамической усталости.

Приращение циклической прочности $\Delta\sigma_N$ поливолоконистых однонаправленных ВПКМ

$$\Delta\sigma_N = \sigma_{(N, \text{ВМБ})} \cdot V_{\text{ВМБ}} \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{ВМБ}}}{E_{\text{ВМБ}}}\right).$$

Циклическая прочность поливолоконистых ВПКМ возрастает с увеличением отношения модулей упругости волокон и пропорционально относительному содержанию высококомодульных волокон $V_{\text{ВМБ}}$ (рис. 6.26).

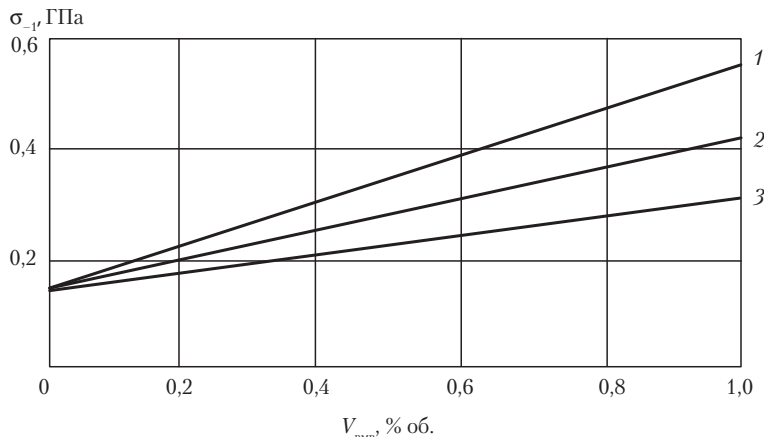


Рис. 6.26. Влияние относительного содержания высокомодульных волокон ($V_{\text{вмв}}$, в ВПКМ волокон 55 %об.) на циклическую прочность σ_{-1} поливолоконистых однонаправленных эпоксидных ВПКМ [2]:

1 — углестекловолокнит (соотношение $E_{\text{YB}}/E_{\text{св}} = 0,33$, $E_{\text{YB}} \geq 300$ ГПа); 2 — боростекловолокнит (соотношение 0,25); 3 — углестекловолокнит (соотношение 0,17, $E_{\text{YB}} 150$ ГПа)

Неодновременность разрушения компонентов поливолоконистых ВПКМ проявляется при нагружении их циклическими нагрузками в малоцикловой области, когда деформации могут превышать предельные значения для слоев высокомодульного материала. Сопротивление гибридных ВПКМ малоцикловому нагружению качественно отличается от их многоцикловой усталости и во многом определяется структурными параметрами материала.

При стационарном циклическом нагружении кривые малоцикловой усталости всех типов гибридных материалов с высокой степенью достоверности аппроксимируются прямыми линиями в координатах $\sigma_{\text{max}} - \lg N$.

Коэффициент корреляции r при этом составляет от $-0,801$ до $-0,975$, а отношения критерия линейности к его основной ошибке во всех случаях не превосходили 1,6. Статистически обосновано описание кривых малоцикловой усталости при растяжении стеклоуглеволоконитов и органоволоконитов:

$$N = N_0 \exp(-b\sigma_{\text{max}}) \text{ или } \sigma_{\text{max}} = a - m \lg N.$$

Так как при $N = 1$ параметр a соответствует σ^+ ВПКМ при кратковременном нагружении [12] обобщенное выражение для усталостной прочности можно представить в виде

$$\frac{\sigma_{\text{max}}}{\sigma^+} + \frac{\lg N}{\lg N_0} = 1,$$

где N_0 — условное число циклов до разрушения, соответствующее $\sigma_{\text{max}} = 0$.

Величина $\lg N_0$ определяет наклон кривой усталости и характеризует степень влияния циклического нагружения на σ^+ . Параметр $\lg N_0$ существенно изменяется в зависимости от соотношения слоев с высокомодульными и низкоимодульными волокнами в межслоевых поливолоконистых ВПКМ (ПВПКМ).

При малоцикловом растяжении механизмы разрушения ПВПКМ близки к механизмам разрушения при кратковременном нагружении. Разрушение стеклоуглепластиков происходит с образованием обширных областей расслоения, тогда как органоуглепластики разрушаются разделением на две части по механизму хрупкого разрушения. Различие механизмов разрушения ПВПКМ принципиальным образом сказывается на их усталостной прочности.

Разрушение материалов с низкой сдвиговой прочностью (органоуглепластиков) происходит вследствие усталости перегруженных низко модульных слоев. В этом случае несущая способность ПВПКМ определяется усталостными свойствами НМ-составляющей ПВПКМ с учетом максимальной концентрации напряжений в зоне разрыва ВМ-слоя и долговечность ПВПКМ можно рассчитать по уравнению кривой усталости слоев с низко модульными волокнами: $\lg N = \sigma_{\text{нмв}}^+ - K_{\sigma, \text{max}} \sigma_{\text{max}}^+ / m_2$, где m_2 — параметр кривой усталости слоя ПВПКМ с низко модульными волокнами.

$$\sigma_{\text{нмв}}^+ = \frac{\sigma^+}{E_{\text{нмв}}} \cdot K_{\sigma, \text{max}} \cdot E_{\text{нмв}}.$$

Управление собственными частотами колебаний элементов из неоднородных КМ можно осуществить путем изменения степени и характера неоднородности материала и (или) углов армирования всего пакета или отдельного слоя (группы слоев). Эффективность выбора управляющего слоя (наружного — несущего или внутреннего — заполнителя) можно оценить по уровню анизотропии его свойств и относительной жесткости.

Наибольшей возможностью управления собственными частотами обладают наружные, относительно толстые и существенно анизотропные слои. Десятью процентами жесткости пакета обеспечивается при отношении модуля упругости несущего слоя к заполнителю (внутренних слоев), равным 2 несущими слоями общей относительной толщиной $h = 0,54, 0,44$. Тот же эффект в случае внутренних несущих слоев достигается при большей в 1,6–4 раза их толщине. Вклад углеродных слоев в общую жесткость стеклоуглепластика с 70–75% содержанием ленты ЛУ-3 составляет для структуры однонаправленного армирования $[0_{\text{ув}}/0_{\text{св}}/0_{\text{ув}}]$ при изгибе и кручении 93–100%. Для структуры $[0_{\text{св}}/0_{\text{ув}}/0_{\text{св}}]$ (ув — слой с углеродными волокнами, св — слои со стеклянными волокнами) этот вклад составляет 50–60% при изгибе вдоль основы и 22–27% вдоль утка и кручении. Изменения частот путем варьирования угла армирования однородного пакета или наружных слоев, составляющих 55–70% от общей толщины, практически одинаково эффективно. Для стеклоуглепластикового пакета при наружном расположении углеродной ленты повышение ее содержания более 70–75% с точки зрения жесткости не целесообразно, так как внутренние слои эффекта не дают.

Влияние неоднородности материала на различные частоты различно и зависит от номера и типа форм колебаний. С увеличением содержания углеродной ленты частоты всех изгибных и крутильных форм при $m > 1$ возрастают, причем в большей степени при ее наружном расположении. Для низких частот пластиночных форм наблюдается обратная картина. При нулевой ($\phi = 0$) укладке армирующих элементов наибольшее значение первой крутильной частоты $f_{11} = 1,08$ наблюдается для пластин со структурой армирования $[0_{\text{св}}/0_{\text{ув}}/0_{\text{св}}]$, содержащей 65–80% углеродной ленты. Снижение содержания ленты ЛУ-3 приводит к уменьшению f_{11} , особенно когда она расположена снаружи.

Существенно расширить диапазон изменения частот можно путем варьирования углов армирования неоднородного пакета или его отдельных слоев. При этом если максимум

частот изгибных форм наблюдается для пластин $[0_{\text{ув}}]$, а низших пластиночных – для $[90_{\text{ув}}]$, то максимум частоты первой крутильной формы достигается при структуре $[\pm 30_{\text{ув}}/0_{\text{ув}}/\pm 30_{\text{ув}}]$. Такая структура обеспечивает также и высокий уровень частот f_{10} и f_{12} .

Наиболее управляемыми являются частоты изгибных, низших и существенно высших крутильных и пластиночных форм. Рекомендации по рациональному армированию слоистого пакета с точки зрения обеспечения необходимой жесткости [10–12]:

1. Наиболее жесткие слои, составляющие 60–70% от общей толщины и обеспечивающие 95–98% жесткости, должны располагаться снаружи пакета.

2. Внутренние слои, занимающие 30–40% толщины, в формировании изгибной и крутильной жесткостей не участвуют. Они в большей степени влияют на жесткость поперечного сдвига. Поэтому их необходимо изготавливать из материала, хорошо работающего на поперечный сдвиг или обладающего другими специальными свойствами, например, высоким демпфированием.

3. Угол армирования наружных слоев и их относительная толщина зависят от условий конкретной задачи. Для достижения, например, больших значений частот изгибных и крутильных форм несущие слои следует армировать под углом $\phi = 20\text{--}40^\circ$. Повышение частот пластиночных форм (особенно низших) можно достигнуть при $\phi = 45\text{--}75^\circ$. В таком случае более существенно снижаются изгибные частоты. В целом же рост толщины наружных слоев с углом $\pm\phi$ способствует увеличению крутильных и пластиночных частот.

4. Межслоевые ПВПКМ обладают лучшими усталостными свойствами по сравнению с внутрислоевыми. Усталостные свойства ПВПКМ зависят от типа используемых волокон и структуры ПВПКМ.

5. При формировании изделий, имеющих криволинейные поверхности высокомодульные волокна следует размещать на внешней стороне изделий.

Демпфирующие свойства поливолоконистых ВПКМ

Для конструкций, подвергающихся воздействию высокочастотных нагрузок, важной характеристикой является демпфирование материала — способность рассеивать энергию механических колебаний. В волоконистых КМ демпфирование определяется потерями на деформацию волокон и связующего, а также потерями на трение на границе раздела компонентов. Степень демпфирования, характеризующаяся величиной логарифмического декремента затухания колебаний, улучшается при снижении модуля упругости волокон, уменьшении прочности границы раздела и усложнении текстильной формы наполнителя (усилении искривленности армирующих волокон). Оценку величины декремента затухания можно производить по правилу аддитивности. Параметром вибропрочности материалов считают произведение декремента затухания θ на предел циклической прочности (σ_N). Поскольку один из множителей θ возрастает, а второй σ_N уменьшается с введением низкоимпульсных волокон, график вибропрочности при изменении соотношения армирующих компонентов имеет максимум (рис. 6.27). Для углестеклопластика оптимальная вибропрочность достигается при относительном содержании стеклянных волокон $E_{\text{нмв}} = 0,2\text{--}0,4$ (20–40 %об. от степени наполнения 55–60 %об.).

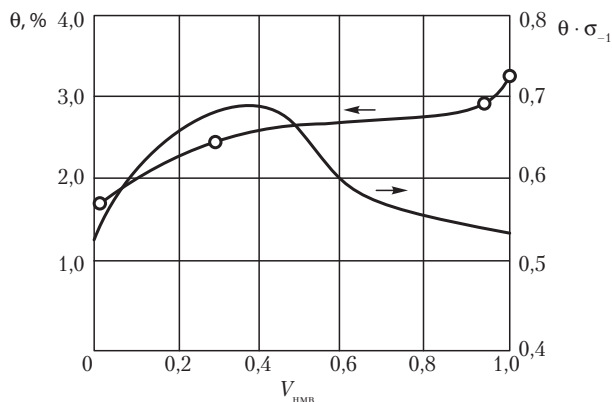


Рис. 6.27. Зависимость декремента затухания колебаний θ и вибропрочности $\theta\sigma_{-1}$ однонаправленных эпоксидных углестекловолоконитов от относительного содержания ($V_{\text{нмв}}$) стеклянных волокон в их составе [2]

Высокое демпфирование в сочетании с малой теплопроводностью ВПКМ является причиной их разогрева при циклических нагрузках (снижение механических свойств). Температура ПВПКМ может возрасть при усталостных испытаниях на 70–80 °С.

Введение в ПВПКМ волокон с большей теплопроводностью, например углеродных, позволяет снизить интенсивность разогрева.

Многокомпонентные ВПКМ имеют большие возможности в плане регулирования их демпфирующей способности. С увеличением доли низко модульных волокон демпфирующая способность в углепластике увеличивается с 1,5 до 3,0% при одноосной ориентации углеродных и стеклянных волокон. Однако при введении в стеклопластик 16% (по объему) углеродных волокон с ориентацией под углом к стеклянным волокнам, демпфирующая способность увеличивается до углов разориентации $\pm 45^\circ$ и достигает 3–4%, то есть более высоких значений по сравнению с чистым стеклопластиком.

ПВПКМ на основе непрерывных волокон весьма перспективны в конструкциях, работающих в условиях высоких вибронгрузок. В этом случае рекомендуется использовать преимущественно углепластики ($\approx 70\%$ по объему) с расположением армирующих волокон вдоль главных напряжений в сочетании со стеклопластиком ($\approx 30\%$ по объему) с разориентацией стеклянных волокон на углы $\pm 45^\circ$ относительно углеродных волокон. При такой структуре армирования гетероволокнистого материала можно получить максимальное значение параметра вибропрочности $\sigma_{-1}\theta$ (рис. 6.28).

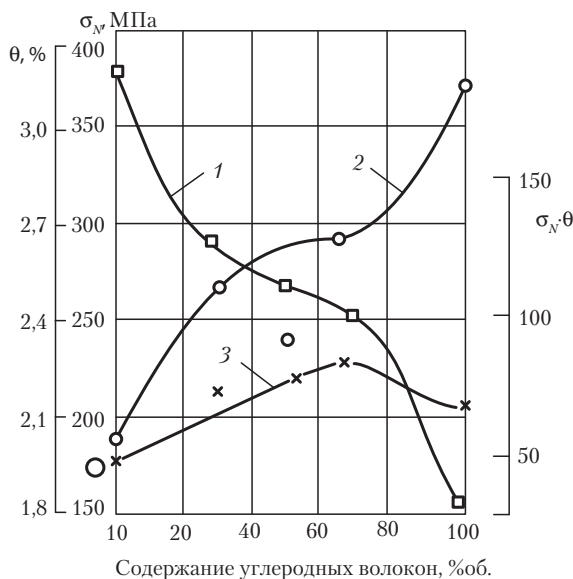


Рис. 6.28. Зависимость демпфирующей способности (θ , 1), усталостной прочности (σ_N , 2) и параметра вибропрочности ($\sigma_N \theta$, 3) однонаправленного эпоксидного углепластика от содержания углеродных волокон [2]

Демпфирующая способность ПВПКМ подчиняется правилу аддитивности и прямопропорциональна корню квадратному из удельного модуля упругости.

С увеличением доли высокомодульного компонента при одноосном армировании стеклянных и углеродных волокон демпфирующая способность материала падает, а усталостная прочность возрастает.

6.2. Конструкционные свойства промышленных поливолоконистых ВПКМ (ПВПКМ)

Среди поливолоконистых (гибридных) ВПКМ наибольшее развитие получили межслоевые (*interply hybrid*) и внутрислоевые (*intraply hybrid*) ПВПКМ, в ряде случаев комбинированные межслоевые-внутрислоевые ПВПКМ. Изменяя состав ПВПКМ, можно изменять модуль упругости в 3–5 раз, модуль сдвига в плоскости в 5–10 раз за счет введения под оптимальными углами высокомодульных волокон, повышающих вязкость разрушения, трещиностойкость, прочность, функциональные свойства (диэлектрические свойства, электропроводность, химстойкость и другие), регулировать плотность, показатели удельных упругопрочностных свойств, усталостные и вибрационные характеристики. Так, с увеличением доли высокомодульного компонента при одноосном армировании стеклянными и углеродными волокнами демпфирующая способность материала падает, а усталостная

прочность возрастает. В результате этого вибропрочность композиции, определяемая как произведение усталостной прочности на логарифмический декремент колебаний, оказывается выше у трехкомпонентной композиции для всех сочетаний стеклянных и углеродных волокон по сравнению с чистыми материалами, стекло- и углепластиков. В случае симметричной разориентации углеродных волокон относительно стеклянных демпфирующая способность трехкомпонентной композиции возрастает и достигает максимального значения при углах разориентации 15–45°. При этом вибропрочность материала достигает максимальной величины. Для предотвращения коробления, например, оболочек из ПВПКМ используют симметричное относительно нейтральной оси расположение слоев с разными термомодеформационными свойствами.

Разработки ПВПКМ связаны с необходимостью устранения недостатков индивидуальных ВПКМ (низкая трещиностойкость углепластиков, низкие значения σ органопластиков, низкие упругие характеристики стеклопластиков), с использованием специфических свойств волокон из продуктов различной природы (высокие значения модуля упругости и прочности, высокая энергия поглощения энергии при разрушении, электропроводность, низкая плотность и др.), с решением экономических вопросов (высокая стоимость высокомодульных волокон).

Межслоевые поливолоконистые ВПКМ получают чередованием слоев из волокон различной химической природы с предварительным или последующим после сборки слоев нанесением связующего (пропиткой растворами, напылением порошков, использованием пленочных связующих, волоконной технологии).

Внутрислоевые поливолоконистые ВПКМ создают на этапе формирования исходной нити, жгута, пряжи, ленты, ткани, армирующего наполнителя. В этом случае распределение различных армирующих волокон в объеме материала наиболее равномерно (при использовании тканых наполнителей типа УОЛ-300, УОЛ-300к, ВМПУ и нетканых комбинированных армирующих наполнителей типа ЛН-УС).

Для получения внутрислоевых ПВПКМ используют большой ассортимент наполнителей из волокон различных типов (комбинированные нити, ленты, ткани): комплексные нити из углеродных УКН и полиарамидов СВМ, УКН и стеклянных волокон; ленты с распределенной структурой стопперов из нитей СВМ (№ 17/2, № 34) и УКН (рис. 6.1); комбинированные ленты типа ЛН-УС из нитей стеклянных ВМП и углеродных ВМН, УКН; комбинированные ткани (например, полотно ВМПУ из ВМП и ВМН-4); комбинированные углеродоорганические ленты УОЛ-55, 150, 300-1А, 300-2А, УОЛ-300 1К, 300-2К, УОЛ-300-1КБ (табл. 1.18); стеклоорганоткани Т-39, Т-42/1-76, Т-42-78; комбинированные ткани из стеклянных и полимерных волокон (ТСН, КТ-11-К и др.); стеклоуглеродные ткани (Т-300-1000, Т-300В-300 и др.). Свойства наполнителей, используемых во внутрислоевых ПВПКМ, приведены в табл. 3.25, 4.23, 6.6–6.10.

Таблица 6.6. Свойства нитей и жгутов, используемых в углеродоорганических лентах УОЛ

Тип	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа
УКН-П-5000 ²	1,75	4,0–4,5	240
УКН-П-2500 ²	1,7–1,75	3,5–3,6	180–230
Армос ¹ (нить, крутка 50 на м)			
58,8 и 100 текс	1,45	4,2–4,5	140–145
167 текс	–	4,5–5,2	145–160 (до 170)
СВМ № 17/2 58,8 текс	1,43	3	120–140
СВМ № 34 29,4 текс	1,43–1,45	3	120–140
СВМ-К 14,3 и 29,4 текс	1,43–1,45	3,8–4,2(4,7)	125–140 (145)

¹ Жгуты А-К; НК; Б-К, 600 текс, σ^+ 4,8–5 ГПа, E^+ до 145 ГПа.

² 390–410 текс.

В лентах УОЛ используются:

- в УОЛ-300-1 (ширина 300 мм, толщина 0,235±0,15 мм): нити основы УКН-П-5000, 390 текс или 410 текс; уток — стеклянные, но обычно нити СВМ 14,3 или 29,4 текс (разреженные);
- в УОЛ-300-2: нити основы УКН-П-2500, 410 текс; уток как в УОЛ-300-1 (СВМ-К 29,4 текс);
- в УОЛ-300-1К: нити основы УКН-П-5000, 410 текс; нити основы СВМ №17/2 или Армос 167 текс; уток СВМ (№34) 29,4 текс;
- в УОЛ-300-2К: нити основы УКН-П-2500, 410 текс; уток как в УОЛ-300-1К.

Таблица 6.7. Разрывные нагрузки тканей, используемых в структурах поливолоконистых ВПКМ

Тип ткани	Разрывная нагрузка кг/50 мм	Тип ткани	Разрывная нагрузка кг/50 мм
	Основа/уток		Основа/уток
Т-39 ¹	980/590	Стекло Т-11, сатин 5/3	260/210
Т-42-78 ² , сатин 5/3 ³	300/100	Однонаправленные стеклоленты	710/–
Сатин СВМ 5/3 полутораслойный	785/196	Стеклоткань (полотно)	390/390
Базальт, сатин 5/3 БТ-11	172/98	Однонаправленная ткань из нитей СВМ	980/785

¹ Кордная стеклоорганоткань Т-39 (для 6ТКС с ЭДТ-10, 7ТКС с 5-211-БН, 8ТКС с ДЕН-6) из ВПМ-500, 40%; СВМ-60%, 240 г/см², толщина ткани 0,35 мм, толщина монослоя в ПКМ — 0,27 мм. Использование вместо ткани из СВМ ткани Т-39 повышает σ^- на 60%, $\sigma_{\text{нн}}$ на 50%, σ^+ на 10–12%. Вместо нитей СВМ возможно использование нитей Армос, вместо ВМП-500 нитей ВМ, ВМПС. Структура ткани Т-39 аналогична структуре кордной ткани Т-26.

² Стеклоорганоткань Т-42-78;

а) Основа — 43% СВМ 58,8 текс (на одной стороне ткани; для предотвращения провисания со-
товых панелей в ячейки); 57% уток — ВМПС 10–40*1*2-76,40 текс (на другой стороне); для орга-
ностеклотекстолита 7ТКС/42 (связующее 5-211-БН), 12ТКС/42 (связующее ЭДТ-69а);

б) Модификация Т-42-78, сатин 5/3, основа СВМ, 58,8 текс, 40%; уток ВМПС 10-40 1 2-76,
60%; толщина — 0,32 мм, поверхностная плотность 280 г/м², число нитей на 1 см, основа — 18±1,
уток — 20±1;

в) для стеклоорганопластика со связующим ЭХД-У;

д) для стеклоорганопластика со связующим УП-2217;

е) Т-42/1-76 (50% СВМ, 58,8 текс; 50% ВМПС, 40 текс);

з) ткани из Армос СВМ и стеклоровинга (ОНТО «Технология»).

³Сатин 5/3, 190 г/м², толщина 0,26 мм, толщина монослоя в ПКМ — 0,22 мм.

Таблица 6.8. Ткани полотняного переплетения из комбинированных стеклополимерных нитей

Тип ткани	Используемые нити	Толщи- на, мм	Поверх- ностная плот- ность, г/м ²	Плотность ткани (число нитей/см)		Разрывная нагрузка для полоски размером 25×100 мм, Н, не менее		Ши- рина, см	Длина ткани в рулоне, м, не менее	Массо- вая доля стек- лянных нитей
				по основе	по утку	по основе	по утку			
ТСН	Бесщелочная стеклонить в комбинации с нитроновой нитью	0,16± 0,03	н/6 120	200±10	200±10	343	294	90	50	—
БТТ	Бесщелочная стеклонить в комбинации с текстуриро- ванной нитью	—	250±25	48±5	20±3	—	—	90 100 110	—	—
КТ-11-К	Кремнеземная нить в комбина- ции с капроно- вой нитью	н/6 0,8	—	80±15	75±1	637	539	80	40	45–55
КТК		н/6 0,9	450±40	80±1	70±1	1470	588	95	50	н/м 50
КТП	Кремнеземная нить в комбина- ции с полипро- пиленовой нитью	н/6 0,9	450±40	80±1	70±1	1470	588	95	50	н/м 50
КСТТ- ПП	Кремнеземная текстуриро- ванная нить в комбинации с полипропиле- новой нитью	—	490±50	30+3	20±3	—	—	90 100 110		20–25

Таблица 6.9. Углеродстеклянные ткани фирмы *Torey* (Япония) из продольных углеродных и поперечных стеклянных волокон [5]

Используемые в тканях волокна	по основе	—	T 300-1000		T 300В 3000	T300В 3000	T 300В 6000	T300В 6000
	по утку	—	ECE 225 1/0				ECG 75 1/0	ECE 225 1/0
Структура ткани		—	4-ремизная ткань гладкого плетения				ткань гладкого плетения	
Плотность укладки нитей	по основе	число нитей на 25 мм ширины	45	35	22,5	15	12,5	18,8
	по утку	число нитей на 25 мм ширины	30	30	22,5	33,8	12,5	10
Размеры ткани	ширина	см	100	100	100	100	100	100
	длина	м	50	50	50	50	50	100
			100	100				
	толщина	мм	0,15	0,13	0,21	0,18	0,27	0,35
Масса ткани		г/м ²	145	120	200	150	235	30

Таблица 6.10. Углеродстеклянные ткани фирмы *Torey* (Япония) из продольных и поперечных углеродных волокон и поперечных стеклянных волокон [5]

Используемые в тканях волокна	по основе	углеродное волокно	—	T 300-1000		T 300-3000	T 300В-3000	T 300-3000
		стекловолокно	—	ECE 225 1/2		ECG 75 1/2	ECD 450 1/2	ECE 225 1/2
	по утку	стекловолокно	—	ECE 225 1/0			ECG 150 1/2	ECE 225 1/0
Структура ткани			—	4-ремизная ткань гладкого плетения	4-ремизная ткань гладкого плетения	4-ремизная ткань гладкого плетения	4-ремизная ткань гладкого плетения	ткань гладкого плетения
Плотность укладки нитей	по основе	углеродное волокно	число нитей	17,7	25	15	8,8	43
		стекловолокно	на 25 мм ширины	35,4	12,5	30	8,8	22
	по утку	стекловолокно		30	22,5	10	30	10

6.2.1. Углестеклопластики

В России разработано и исследовано (ВИАМ, ЦНИИСМ) несколько типов межслоевых углестеклопластиков на основе эпоксидных и эпоксифенольных связующих (табл. 6.3, 6.5, 6.11).

1. Стеклоуглепластик со слоями кордной стеклоткани Т-25ВМ-78 (70 %об) и с углеродной лентой ЛУ-1 (σ^+ 0,6 ГПа, E^+ до 57 ГПа, $\tau_{сд}$ 50 МПа).

2. Стеклоуглепластик со слоями кордной стеклоткани Т-25ВМ-78 (47 %об.) и с углеродной лентой ЛУ-3, связующее ЭФНБ, модификация КМУ-4, рекомендован для изготовления лопастей вертолетов (σ^+ 0,93 ГПа, E^+ до 82 ГПа, $\tau_{сд}$ 61 МПа, K_{ic} [0] 1500, [± 45] 910 Н/мм^{3/2}, G_{12} 5,2 МПа, μ_{12} 0,235, μ_{21} 0,074).

3. Межслоевой-внутрислоевой стеклоуглепластик ГKM-3 (углеродная лента УОЛ-300-1А, 22%; стеклоткань Т-25ВМ-78, 41%; «скрепляющий» слой — стеклосетка «АЖУР-15», 2%; связующее ВС-2561С).

4. Стеклоуглепластик СУП (ЦНИИСМ, стеклонити ВМПС 6-7, 2×4×2-78, углеродные нити УКН-5000, связующее ЭХД-МК) используется для изготовления изделий намоткой. В конструкциях сосудов высокого давления, изготавливаемых намоткой, слои из углепластиков обеспечивают продольную жесткость, верхние слои из стеклопластиков высокую стойкость к воздействию окружных напряжений.

Таблица 6.11. Свойства эпоксидных межслоевых поливолоконистых ВПКМ

Тип ПВПКМ	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	$\tau_{сд}$, МПа
Стеклоуглепластик: слой с Т-25 ВМ-78 (70 %об.) слой с ЛУ-1	0,6	57	50
Стеклоуглепластик: слой с Т-25 ВМ-78 (47 %об.) слой с ЛУ-3	0,93	50-82	61
Органоуглепластик: слой из Органита 7Т слой с ЛУ-П	0,765	117	80
Органоуглепластик: слой из СВМ с 5-211-Б слой из УКН-5000 с 5-211-Б	—	До 150	—

При частичной замене высокомодульных углеродных волокон на высокопрочные стеклянные получают более дешевые углестекловолокониты с высокими (по сравнению с углеволоконитами) прочностными свойствами, трещиностойкостью, ударной вязкостью. Модуль упругости при изгибе изменяется по правилу аддитивности во всем интервале содержания углеродных и стеклянных волокон (рис. 6.29).

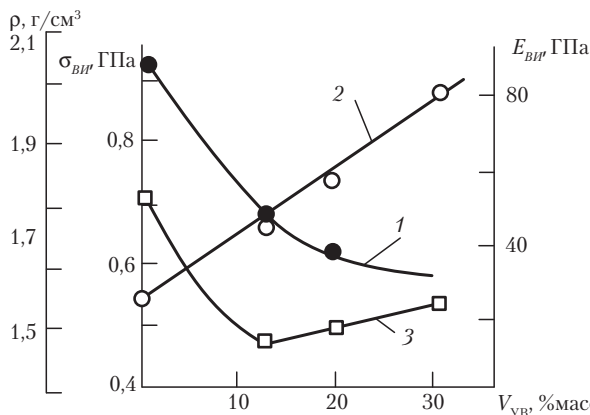


Рис. 6.29. Зависимость плотности (1), модуля упругости $E_{ви}$ (2) и прочности $\sigma_{ви}$ при изгибе (3) эпоксидного межслоевого стеклоглестекстолита с различным содержанием высокомолекулярных углеродных волокон

Усталостные свойства повышаются при введении в ВПКМ углеродных волокон. Модуль упругости межслоевых стеклоглепластиков при изгибе существенно зависит от структуры материала. При содержании 60 %масс. углеродного наполнителя и 40% стеклянных волокон $E_{ви}$ изменяется от 85 до 275 ГПа в зависимости от расположения слоев с углеродными волокнами ($E_{ви}$ стеклоглепластика с внешними слоями из углепластика выше). Значимым оказывается не только соотношение компонентов в ПВПКМ, но и последовательность их включения в их состав. Практический интерес представляют межслоевые ПВПКМ, углеродные волокна в которых противофазно ориентированы относительно стеклянных (табл. 6.12, 6.13). При содержании стеклянных волокон 33 %об., углеродных волокон — 15 %об. оптимальные свойства имеет стеклоглепластик с противофазной ориентацией углеродных волокон относительно стеклянных на 7–15°. С увеличением угла противофазной ориентации снижается степень анизотропии прочностных и упругих свойств в плоскости армирования.

Таблица. 6.12. Свойства межслоевых углестекловолоконитов с различной структурой армирования [1, 2]

Углы противофазной ориентации	Угол между направлениями армирования и приложения нагрузки, град	Разрушающее напряжение, МПа			a_{σ} , кДж/м²	E^+ , ГПа	Логарифмический декремент затухания колебаний, %	Коэффициент Пуассона μ
		σ^+	σ^-	$\sigma_{ви}$				
0	0	510	—	690	172	77	2,0	0,23
	45	55	—	130	46,7	16,6	—	—
	90	50	—	90	25,5	14,15	—	—
±7	0	530	400	520	186	76	—	—
	45	85	167	150	48,6	14	—	—
	90	57	130	80	31,5	14,15	—	—

Окончание табл. 6.12

Углы про- тивофазной ориентации	Угол между направлениями армирования и приложения нагрузки, град	Разрушающее напряжение, МПа			a_{κ} , кДж/м ²	E^+ , ГПа	Логариф- мический декремент затухания колебаний, %	Кoeffи- циент Пуассона μ
		σ^+	σ^-	$\sigma_{\text{вн}}$				
± 15	0	495	395	480	162	68,80	—	—
	45	88	158	155	42	21	—	—
	90	60	120	85	30	12,5	—	—
± 30	0	500	298	400	160	48,2	3,15	0,44
	45	127	218	250	42	25,8	—	—
	90	70	127	60	52	12	—	—
± 45	0	505	220	360	158	32,2	3,15	0,43
	45	195	223	220	54	37	—	—
	90	115	138	130	43	20	—	—
90	0	500	217	320	67	30	3,05	0,076
	45	100	120	130	78	18	—	—
	90	285	320	320	55	63	—	—

Углеродные волокна с σ^+ 2,2 ГПа, E^+ 280 ГПа.

Таблица 6.13. Физико-механические характеристики углестеклопластиков [1,2]

Содержание волокон, %об.		σ^+	E^+	σ^-	E^-	$\sigma_{\text{вн}}$	$E_{\text{вн}}$	a_k , Дж/м ²	ϵ , %	Π , % (пористость)
углеродных	стеклянных	МПа	ГПа	МПа	ГПа	МПа	ГПа			
48,2	—	537	109	390	11,3	764	79	50,7	0,26	1,79
30	17,2	459	85	325	—	664	54	181	0,23	2,62
17	33,3	508	77	405	73	58	59	172	0,23	2,54
4	46,9	729	65	242	57	584	51	211	0,23	2,34
—	56,13	113	53	430	51	764	45	302	0,22	3,15
15 ¹	32,8	495	68	395	7	597	49	162	—	—
13,8 ²	32,8	556	32	220	31	522	36	158	0,47	4
16,5 ³	33,8	527	29	217	26	433	32	167	0,08	3,8

Образцы разориентированы под углами: 1 $\pm 15^\circ$, 2 $\pm 45^\circ$, 3 $\pm 90^\circ$

В ПВПКМ использованы нити ВМН-5, ВМПС, связующее ЭТФ.

Для однонаправленных углестекловолоконитов характерны следующие упругопрочностные свойства:

1. Зависимость деформации от напряжения при растяжении в продольном и поперечном направлениях является линейной.
2. Кривые зависимости деформации от напряжения для поливолоконистых ПКМ с различной гибридизацией лежат внутри кривых, определяющих зависимость деформации от напряжения для волоконитов с волокнами одного типа (наклон кривых определяется типом гибридизации).
3. σ_{\parallel} гибридных волоконитов (в направлении волокон) меньше σ^+ волоконитов, содержащих только один тип волокон; σ^{\perp}_{\perp} (в поперечном направлении) не зависит от типа гибридизации (соотношения волокон).

4. Величина ϵ^+ гибридных углестекловолоконитов определяется значениями ϵ^+ углеродных волокон.

5. $\sigma_{\text{ви}}$ углестекловолоконитов зависит от типа углеродных волокон $\sigma_{\text{ви}}$, ПВПКМ с высокопрочными углеродными волокнами возрастает при увеличении доли стеклянных волокон, с углеродными волокнами средней прочности — резко снижается. Межслоевые гибриды таких составов могут иметь на деформационных кривых $\epsilon = f(\sigma)$ несколько максимумов (большее поглощение энергии перед разрушением), а значение их $\sigma_{\text{ви}}$ меньше расчетных по закону аддитивности. Экспериментальные и расчетные значения прочности для межслоевых однонаправленных гибридных волоконитов достаточно хорошо согласованы. $\sigma_{\text{ви}}$ внутрислоевых гибридов не зависит от объема стеклянных волокон.

6. $E_{\text{ви}}$ зависит от объема стеклянных волокон и ниже значений, рассчитанных по закону аддитивности.

7. Значительное влияние гибридизация оказывает на модуль упругости при сжатии. Этот параметр почти удваивается при введении всего 5 %масс. углеродных волокон в стеклопластик с 50 %масс. стеклянных волокон.

8. Усталостные характеристики гибридных волоконитов являются средними между характеристиками составляющих волоконитов как для однонаправленных, так и ПВПКМ с различной степенью анизотропии.

6.2.2. Углеорганопластики

Главным недостатком органопластиков является их низкая прочность при сжатии при умеренных показателях упругопрочностных свойств при изгибе и сдвиге. При этих видах механических воздействий происходит расслоение материалов с разрушением не только по межфазной поверхности волокно–матрица, но и с прохождением трещины по самим волокнам. Для повышения показателей прочности при сжатии и сдвиге конструируют гибридные структуры из полимерных (СВМ, *Kevlar*, СВМПЭ), углеродных, стеклянных волокон. Сочетание полимерных и углеродных волокон дает хорошие результаты вследствие того, что продольные коэффициенты продольного расширения у них близки (табл. 6.14) и термические напряжения не столь значительны, как, например, при сочетании полимерных и стеклянных волокон. Сочетая те и другие волокна, получают гибридные ВПКМ, которые имеют более высокую прочность при сжатии, чем органопластики, и более высокую ударную прочность по сравнению с ударной прочностью углепластиков при некотором снижении σ^+ и E^+ .

Таблица 6.14. Сравнительные свойства волокон, используемых в гибридных ВПКМ [21]

Тип волокна	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ϵ^+ , %	$\alpha \cdot 10^{-6}$, °C ⁻¹
На основе стекла <i>E</i>	2,60	3,5	73,5	4,8	5,04
На основе стекла <i>S-2</i>	2,46	4,65	88,2	5,4	5,58
Углеродные	1,74	2,45–3,15	196–240	1,35	–0,54
<i>Kevlar</i> 49	1,44	2,8	126	2,5	–3,96

В органоластики углеродные волокна вносят высокую жесткость и прочность при сжатии, полимерные — стойкость к ударным, абразивным, вибрационным воздействиям, высокую прочность при растяжении, способность тормозить развивающиеся трещины.

В России разработано и исследовано несколько видов углеорганоластиков:

1) углеорганоластик межслоевой ГКМ-1 (слой Органита 7Т на основе сатиновой ткани 56313, слой углепластика на основе углеродной ленты ЛУ-0,1П, связующее ЭДТ-69А);

2) углеорганоластики внутрислоевые типа КМУ-4 на основе связующего ЭНФБ и угле-родорганических лент УОЛ-300-1, 300-2, 300-1к, 300-2к;

3) углеорганоластик межслоевой (слой на основе СВМ, слой на основе УКН-5000, связующее 5-211-Б);

4) углеорганоластик межслоевой (3 слоя Органита 10Т, наполнитель — ткань из СВМ 56313, 14,3 текс, атлас 8/3 и 12 слоев углепластика, связующее УП-2227, для лонжеронов СУ-29);

5) углеорганоластик внутрислоевой КМУ-7Т2А (лента УОЛ-300-2А, связующее ВС-2526К);

6) углеорганоластик внутрислоевой КМУ-7ТА (лента УОЛ-300-1А, связующее ВС-2526К);

7) углеорганоластик внутрислоевой КМУ-9ТА (лента УОЛ-300-1А, связующее УН-ДФ-4АР);

8) углеорганоластик внутрислоевой КМУ-9Т2А (лента УОЛ-300-2А, связующее УН-ДФ-4АР);

9) углеорганоластик внутрислоевой КМУ-9ТБК (лента УОЛ-300-1КБ, связующее УН-ДФ-4АР).

Конструкционные свойства углеорганоластиков приведены в табл. 6.11, 6.15–6.18, зарубежных — в табл. 6.17, 6.18, рис. 6.30, 6.31.

Органоуглепластики с использованием углеродных волокон *Hercules AS4*, *Thornel 300*, полиарамидных *Kevlar*, волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ *Spectra 900* позволяют в широких пределах изменять уровень упругопрочностных свойств и трещиностойкость (органоволокниты с волокнами *Spectra 900* поглощают при ударе в 2 раза больше энергии, чем алюминий) поливолоконистых ВПКМ (табл. 6.19).

Таблица 6.15. Свойства эпоксидных внутрислоевых поливолоконистых ВПКМ

Тип ВПКМ	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	σ^- , МПа
Углеорганоластики КМУ – 4 (связующее ЭНФБ)			
Наполнитель:			
УОЛ-300-1	1,1–1,4	100	1,2–1,5
УОЛ-300-2	1,2–1,5		1,0–1,2
УОЛ-1к	1,15–1,3		0,8–1,0
УОЛ-300-2к	1,15–1,4		0,9–1,1
Органостеклопластик 10Т (связующее УП 2227, ткань Т-42-46)	0,62–0,74	26–35	0,21–0,34
Органоуглепластик КМУ-7ТА (связующее ВС-2526, УОЛ-300-1)	1,5	120	1,2
Органоуглепластик КМУ-9ТА (связующее УНДФ-4АР, 58-62 %об., УОЛ-300-1)	1,5 ± 0,08	125 8	1,2 0,16
Органостеклотекстолиты:			
7ТКС (ткань Т-39)	1,12	61,5	0,4
7ТКС/42 (ткань Т-42-76)	0,84	20–43	0,25–0,27

Таблица 6.16. Свойства эпоксидных однонаправленных поливолоконистых ВПКМ [1, 2]

Тип ПВПКМ	Содержание волокон, %об.			ρ , г/см ³	E^* , ГПа	σ^+ , МПа	σ^- , МПа	a_k , кДж/м ²
	углеродных	арамидных	стеклянных					
Углеоргано- волокниты	40	14	–	1,4	175	980	520	150
	38	22	–	1,35	165	820	530	260
Углестекло- волокниты	30	–	17	1,52	85	460	320	180
	17	–	33	1,62	77	410	300	172
	4	–	46	1,76	65	730	240	241

Таблица 6.17. Ударная вязкость однонаправленных эпоксидных прессованных ПВПКМ различного состава и структуры [1, 2]

Тип гибридного ВПКМ	Тип укладки слоев ПКМ в ПВПКМ	Содержание в ВПКМ, %об.					ρ, г/см ³	a _к , кДж/м ²
		связующего	пор	волокон				
				углеродных	стеклянных	арамидных		
Углеоргановолокнит	–	38,5	7,5	53,9	–	–	1,39	72
	Пачками	33,6	8,0	47,2	–	11,2	1,35	90
	Слоями	33,6	7,7	47,5	–	11,0	1,35	94
	Пачками	39,0	1,3	30,8	–	28,9	1,30	120
	Слоями	39,4	1,2	30,5	–	28,9	1,30	122
	–	35,5	1,3	–	–	64,5	1,25	430
Углестекловолокнит	–	34,6	8,3	57,1	–	–	1,39	72
	Пачками	37,4	4,0	41,2	17,4	–	1,59	126
	Слоями	38,2	4,9	40,4	16,5	–	1,56	189
	Пачками	36,1	5,4	27,4	31,1	–	1,68	238
	Слоями	41,6	1,8	28,3	28,8	–	1,69	239
	–	34,4	1,9	–	63,9	–	2,00	573

Таблица 6.18. Упругопрочностные свойства эпоксидных прессованных ПВПКМ на основе волокон *Thornel 300* и *Kevlar 49* (V_v 50 %об.) в зависимости от состава и структуры угле-, органо- и углеоргановолоконитов [5]

Структура ПВПКМ и соотношение в наполнителе углеродных и арамидных волокон (<i>Thornel 300/Kevlar 49</i>)	Растяжение		Сжатие				Изгиб				$\tau_{сш}$, МПа
	E^+ , ГПа	σ^+ , ГПа	E^- , ГПа	$\sigma^-_{т'}$, МПа	$\sigma^-_{0,02'}$, МПа	σ^- , МПа	$E_{вн'}$, ГПа	$\sigma_{т,вн'}$, МПа	$\sigma^-_{0,02, вн'}$, МПа	$\sigma_{вн'}$, МПа	
Ленты [0]:											
100/0	145,48	1,565	139,96	335,1	678,5	1006,7	117,7	1606,5	1606,6	1606,5	91
75/25	119,97	1,282	115,84	280,6	474,4	937,7	105,5	1110,1	1248,0	1358,3	76
50/50	108,25	1,214	99,29	301,6	413,0	688,1	86,9	674,3	827,4	1103,2	56
0/100	77,22	1,262	71,71	109,6	182,0	286,1	60,5	234,4	339,2	633,7	49
Ленты [0/90]:											
100/0	75,85	0,765	67,71	—	—	906,0	71,7	689,5	848,1	976,3	—
75/25	67,78	0,644	61,43	165,9	319,9	593,7	59,7	441,3	584,0	848,1	—
50/50	55,44	0,571	50,26	81,0	155,8	368,9	47,1	304,8	395,8	666,7	—
0/100	38,06	0,605	35,58	39,56	75,1	153,1	34,1	137,9	179,3	413,0	—
Сбалансированные ткани**:											
100/0	65,71	0,477	70,33	138,6	335,7	587,8	58,2	659,9	659,9	659,9	39,8
75/25	61,50	0,470	69,64	113,8	237,9	277,2	48,7	393,0	486,0	582,6	32,1
50/50	51,30/46*	0,422/0,414	57,44	55,2	163,4/165	241,3/290	42,3	225,5	296,5	447,5	28,6/48
0/100	37,30	0,573	38,54	38,6	81,4	81,4	28,8	158,6	183,4	414,4	26,0

* Знаменатель — ПВПКМ на основе связующего ВР-907, остальные — связующее *Fayberet 934* (фирма *American Cyanamid*);

** Содержат равное число волокон по основе и утку.

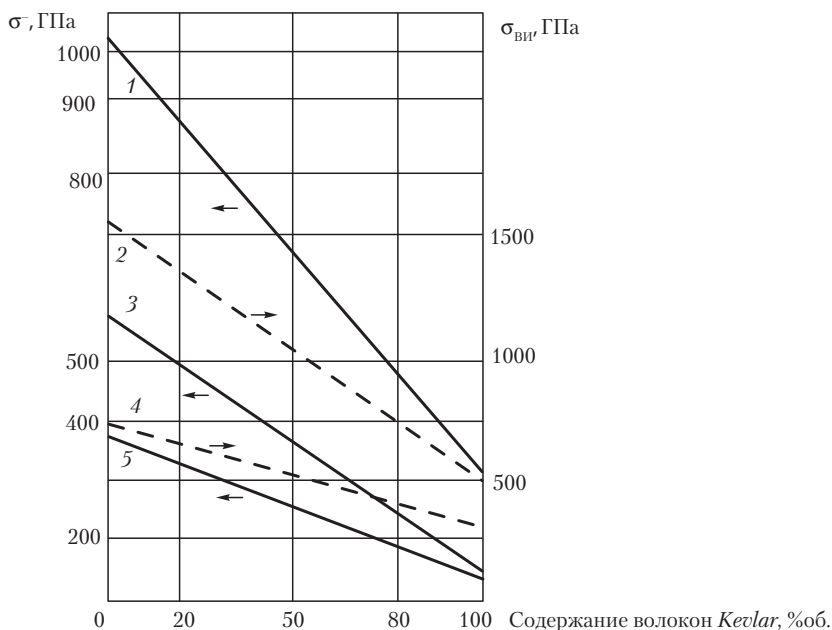


Рис. 6.30. Зависимость σ и $\sigma_{\text{вн}}$ эпоксидных (связующее на основе бисфенола А, типа ЭД-20, 22) прессованных волоконитов (содержание волокон 60 %об.) от содержания волокон *Kevlar* в пластиках [17]: 1, 2, 3 — однонаправленные волокониты; 4 — текстолиты (ткань сатин 5Н); 5 — волокониты структуры [0,90].

Наполнители: *Kevlar* 49, нити из 267 (42,2 текс) и 768 (126,7 текс) филаментов. Однонаправленный кевлароволоконит имеет $\sigma^+ = 1,38$ ГПа, $E^+ = 76$ ГПа; углеродная лента Т-300 из нитей 68 и 190 текс, соответственно 1000 и 3000 филаментов. Однонаправленный углеволоконит имеет $\sigma^+ = 1,24$ ГПа, $E^+ = 144$ ГПа

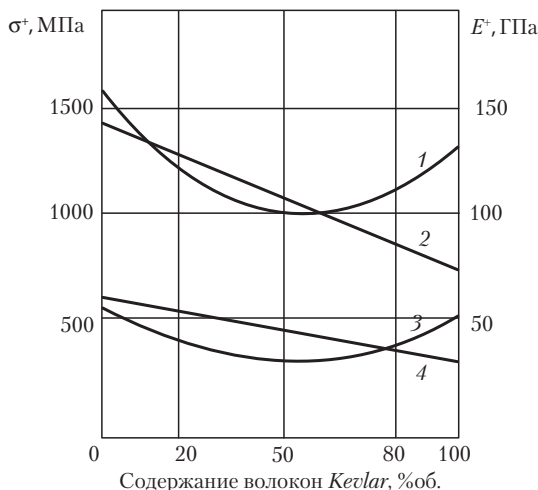


Рис. 6.31. Зависимость σ^+ и E^+ эпоксидных прессованных волоконитов от содержания волокон *Kevlar* в пластиках [17]: 1, 2 — однонаправленные волокониты; 3, 4 — текстолиты (ткань сатин 5Н). Составы см. рис. 6.30

Таблица 6.19. Упругопрочностные свойства и трещиностойкость эпоксидных прессованных однонаправленных органоволоконитов (60 %об. волокон *Spectra 900*), углеволоконитов (60 %об. волокон *Hercules AS4*) и органоуглеволоконитов [18]

Тип волокон в ВПКМ, %об. от 60 %об. наполнителя в ВПКМ	ρ , г/см ³	Упругопрочностные свойства ВПКМ										Энергия разрушения ВПКМ при ударе, Дж·м ² /г	Удельная поглощенная энергия при ударе, Дж·м ² /г
		$\sigma^+_{ }$, МПа	$E^+_{ }$, ГПа	$\varepsilon^+_{ }$, %	μ	$\sigma^-_{ }$, МПа	$E^-_{ }$, ГПа	$\varepsilon^-_{ }$, %	σ^+_{\perp} , МПа	E^+_{\perp} , ГПа	ε^+_{\perp} , %		
<i>Spectra 900</i> ⁴ , 100	1,02	386 ⁶	14 ⁶	2,9	0,45	36	19	2,3	26	4	2,3	16,3/11,3	24,5 ³
<i>Spectra 900</i> , 80; <i>Hercules AS4</i> ⁵ , 20	1,14	300	33	0,9	0,66	150	13	1,3	41	5	1,9	9,6	15
<i>Spectra 900</i> , 40; <i>Hercules AS4</i> , 60	1,30	395	31	1,2	0,48	241	19	1,5	84	11	1,1	5,2	9
<i>Spectra 900</i> , 25; <i>Hercules AS4</i> , 75	1,39	432	33	1,3	0,57	256	17	1,5	91	14	0,7	4,3	8
<i>Hercules AS4</i> , 100	1,54	847 ⁷	56 ⁷	1,4	0,17	415	79	0,7	192	14	1,4	3,8/2,1 ²	7

¹ Числитель — однонаправленный органоволоконит, знаменатель — органоволоконит [0,90]. Связующее *Epon 826* (содержание эпоксидных групп 180 — 188 г/экв, вязкость при 25 °С 6,5–9,5 Па·с (в зависимости от типа отвердителя). Условия отверждения: 120 °С, 3 ч, 150 °С, 24 ч (отвердитель — метилэндиковый ангидрид + бензилдиметиламин, соотношение 100:3); 125 °С, 1 ч, 200 °С, 1 ч (отвердитель — диаминодифенилсульфон, соотношение *Epon 826*:ДАДФСН = 100:30). $T_{18,5}(HDT/A)$ соответственно 121 и 175 °С.

² Числитель — однонаправленный углеволоконит, знаменатель — углеволоконит [0,90], связующее эпоксидное 3501-6. Энергия разрушения ортотропных эпоксидных стекло- и кевлароволоконитов (для сравнения) соответственно 8,1 и 4,3 Дж м²/г.

³ Поглощенная при ударной нагрузке энергия — 110 к Дж /кг (в 2 раза выше, чем у алюминия, на 20% выше, чем у углепластика. G_{lc} — однонаправленного волокнита (*Spectra 900*, 60 %об., *Epon 826*) в 3–3,5 раза выше, чем у однонаправленного углеволоконита.

⁴ Диаметр 38 мкм, $\rho = 0,96$ г/см³, σ^+ 2,65 ГПа, E^+ 120 ГПа.

⁵ Магномайт *AS4*: 94% углерода, $\rho = 1,8–1,83$ г/см³, σ^+ 3,59–3,66 ГПа, E^+ 240 ГПа, ε^+ 1,53%.

⁶ С волокнами *Spectra 900* и эпоксидных связующих другого состава σ^+ до 1000 МПа, E^+ до 32 ГПа, с волокнами *Spectra 1000* ($\rho = 0,977$ г/см³, σ^+ 3,1 ГПа, E^+ 170 ГПа) σ^+ 1215 МПа, E^+ до 51 ГПа (адгезию волокон *Spectra* повышают введением (3 %масс.) сополимера этилена и акриловой кислоты (5,5 %мол.), плазменным травлением поверхности волокон из СВМПЭ (повышение τ_{cd} с 5 до 49 МПа).

⁷ При 62 %об. волокон *AS4* в однонаправленном углеволоконите σ^+ 2170 МПа, E^+ 145 ГПа, $\sigma_{ви}$ 1793 МПа, $E_{ви}$ 131 ГПа, τ_{cd} 124 МПа.

6.2.3. Органостеклопластики

Сочетание стеклянных волокон с высокомодульными органическими волокнами типа СВМ позволяет снизить плотность пластика, повысить модуль упругости, прочность при растяжении, а главное — повысить прочность при сжатии органопластика. Разработка комбинированных органостеклотканей (например, марки Т-42-78) позволяет реализовать это направление в изделиях.

Введение в структуру органопластиков стеклянных, высокомодульных керамических волокон сохраняет их диэлектрические свойства и повышает их сопротивление сжимающим нагрузкам.

Содержание таких волокон до 40 %об. в гибридном ВПКМ не снижает показателей удельной прочности σ^-/ρ материалов при сжатии.

В России разработано и исследовано (ВИАМ, тип 1–4) несколько типов органостеклопластиков:

- внутрислоевые стеклоорганотекстолиты 6ТКС, 8ТКС (наполнитель — кордная стеклоорганоткань Т-39, связующее 5-211-БН);
- внутрислоевой стеклоорганотекстолит 7ТКС/42 (наполнитель — ткань Т-42/1-76, связующее 5-211-БН);
- внутрислоевой стеклоорганотекстолит 12ТКС/42 (наполнитель — ткань Т-42/1-76, связующее ЭДТ-69А);
- внутрислоевой стеклоорганотекстолит (модификация органита 10Т, наполнитель — ткань Т-42/1-76, связующее УП-2227);
- внутрислоевой стеклоорганотекстолит СОП (наполнитель — лента из Т-42/1-76, связующее — ЭХД-У, для намотки, натяжение 10 кгс, ЦНИИСМ);
- межслоевой стеклоорганотекстолит (слой с наполнителем из стеклянных волокон, связующее — ЭДТ-10, слой с наполнителем из волокон СВМ, связующее ЭХД — МК, ЦНИИСМ).

Свойства органостеклопластиков представлены в табл. 1.14, 6.14, 6.20–6.22 и рис. 6.32, 6.33.

Таблица 6.20. Свойства эпоксидного (связующее УП-2217) стеклоорганопластика на основе ткани Т-42-78 [7]

Температура испытания, °С	σ^+ , МПа		σ^- , МПа		E^+ , ГПа		ϵ , %		$\tau_{сж}^+$, МПа	$\tau_{сж}^-$, МПа	$\sigma_{вт}^-$, МПа	
	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку
–40	—	—	270	390	—	—	—	—	30	—	—	—
20	740	620	210	340	35	26	2,8	2,6	34	130	470	470
100	650	500	140	210	32	24	2,8	2,3	30	120	—	—
130	550	490	100	130	25	22	3,1	3,1	18	115	—	—
150	440	370	52	95	25	19	3	3,4	8	110	—	—
200	380	350	45	50	14	15	3,6	—	5	90	—	—
250	240	290	34	40	6,7	14	3,8	3,5	3	85	—	—

Примечание: плотность пластика 1,51 г/см³; модуль сдвига $G = 3200$ МПа (по основе).

Таблица 6.21. Свойства органостеклотекстолитов ТКС (ВИАМ)

Свойства	Тип ТКС			
	7ТКС	7ТКС/42	8ТКС	12ТКС/42
ρ , г/см ³	1,4	1,43	1,43	1,42
σ^+ , МПа, по основе	1120	840	850	925
по утку	100	410	450	325
E^+ , ГПа, по основе	61,5	43	53	31
по утку	6	19,5	30	14
σ^- , МПа, по основе	400	270	470	320
по утку	100	250	300	230
$\sigma_{\text{шт}}$, МПа, по основе	830	540	800	—
по утку	80	420	600	—
$\tau_{\text{сд}}$, МПа, по основе	26	45	27	34
Водопоглощение, 30 суток, %масс.	0,8	0,7	—	—
Трещиностойкость, K_{Ic} , кг/мм ^{3/2}	—	102 (a_k до 750 кДж/м ²)	—	—
Усталостная прочность при растяжении на базе 10 ⁶ Гц, МПа	240	230	—	—

Таблица 6.22. Влияние УФ-излучения на σ^+ межслоевых органостеклопластиков [5]

Условия старения	σ^+ , МПа		
	1	2	3
До старения	468	301	255
После выдержки:			
при 49 °С и относительной влажности 93% в течение 1584 ч	482	288	218
в везерометре в течение 500 ч	440	323	212
в везерометре в течение 1000 ч	524	232	241
в фейдометре в течение 870 ч	472	264	214
в везерометре в течение 100 ч, вымачивания в со- леной воде в течение 72 ч и выдержки в фейдометре в течение 600 ч	473	257	219

Материал 1: 2 слоя арамидной ткани марки 181, 1 слой стеклянной (*E*-стекло) ткани марки 120; эпоксидное связующее *F-155* фирмы *Hexsel*; объемная доля наполнителя 55%.

Материал 2: 2 слоя арамидной ткани марки 281, 1 слой ткани марки 120; полиэфирное связующее 6908 фирмы *Dyon*; объемная доля наполнителя 40%.

Материал 3: 2 слоя стеклоткани марки 181, 1 слой ткани марки 120; полиэфирное связующее 6908 фирмы *Dyon*; объемная доля наполнителя 40%.

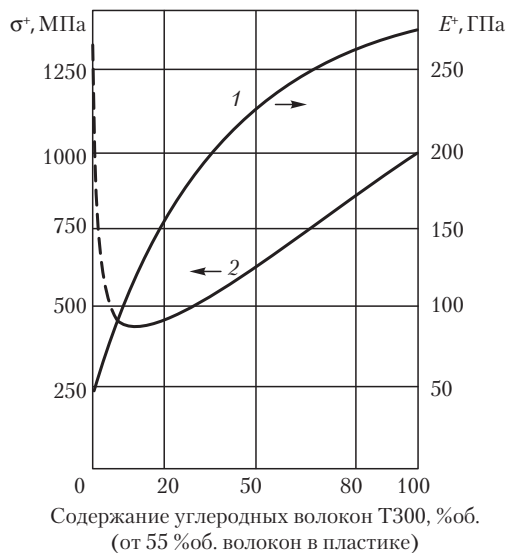


Рис. 6.32. Зависимость σ^+ и E^+ эпоксидных прессованных волокнитов от содержания углеродных волокон в пластиках [5]: 1, 2 — однонаправленные волокниты из волокон T-300 и стеклянных S2

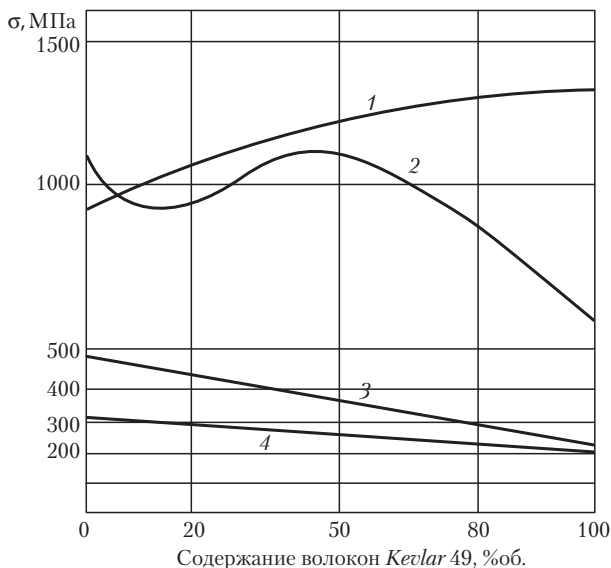


Рис. 6.33. Зависимость σ^+ (1), $\sigma_{\text{ви}}$ (2), σ^- (3, 4) эпоксидных прессованных волокнитов от содержания волокон Kevlar 49 в пластиках [5]: 1, 2, 3 — однонаправленные волокниты; 4 — волокниты [0,90] из волокон Kevlar и стеклянных

6.2.4. Другие типы поливолоконистых ВПКМ

Четырехкомпонентные (с углеродными, полиарамидными, стеклянными волокнами и полимерными связующими, табл. 6.23, 6.24) поливолоконистые ВПКМ (например, стекло-органоглепластик ГKM-3, ВИАМ, слой на основе углеродорганической ленты УОЛ-300-1А, 22%; слой на основе кордной стеклоткани Т-25ВМ-78, 41%; стеклосетка «Ажур», скрепляющий слой, 2%; эпоксидное связующее во всех слоях ВС-2561С) предназначены для изготовления сложнагруженных конструкций, работающих при динамическом нагружении (агрегаты вертикальных хвостовых стабилизаторов аэробусов, рис. 6.35, переходные с цилиндрических на сферические секции камер сгорания ракетных двигателей).

До разработки SiC-волокон, поликристаллических волокон (из Al_2O_3 , ZrO_2 и других) борные волокна были единственными волокнами, сочетающими одновременно высокую прочность (σ^+ до 4 ГПа) и высокий модуль упругости (E^+ до 400 ГПа) [2, 4, 5, 19, 20], что стимулировало их использование как при разработке ВПКМ типа КМБ и МКМ типа Al/B, так и поливолоконистых ВПКМ (бороуглеволокониты, боростекловолокониты) и многослойных металл-полимерных материалов с использованием слоев на основе Al/B, КМБ (см. главу 7).

Сочетание высокомодульных полимерных волокон с борными (и аналогичными им по свойствам) являются перспективным направлением в создании авиационных конструкций с высокой надежностью при эксплуатации. Органоборопластики имеют σ^- на 50–400% более высокой по сравнению с σ^- органопластиков, ударную вязкость на 100–200% более высокую по сравнению с ударной вязкостью углеволоконитов, на 250–400% более высокую по сравнению с ударной вязкостью бороволоконитов. Межслоевые органоборопластики с внешними слоями из бороволоконитов, внутренними — из органоволоконитов имеют предел текучести до 800 МПа (у органоволоконитов без внешних слоев из бороволоконитов — 280 МПа).

Гибридизация углепластиков борными волокнами (соотношение УВ и борных волокон 1:1) сохраняет около 90% E^- и σ^- показателей бороволоконита, что используется при создании авиаконструкций, подвергающихся сжатию (горизонтальные и вертикальные стабилизаторы хвостового оперения, переборки крыльев, обтекатели).

Введение борных волокон в низкомодульный углеволоконит, используемый в конструкции камеры сгорания ЖРД, в 2-3 раза повышает прочность и в 10-15 раз модуль упругости при $T \geq 500^\circ C$ (табл. 6.24).

Свойства ПВПКМ, в состав которых входят борные волокна, приведены в табл. 6.23, 6.25–6.27 и рис. 6.34.

Таблица 6.23. Упругопрочностные свойства однонаправленных эпоксидных бороуглестекловолоконитов [2]

Соотношение волокон в нитях, % об.			Свойства бороуглестекловолоконитов				
борные	углеродные	стеклянные	ρ , г/см ³	$\sigma_{вт}$, МПа	σ^- , МПа	$\tau_{сд}$, МПа	$E_{вт}$, ГПа
78,1	10,4	11,5	1,84	1640	840	63,1	215
56,5	32,9	10,6	1,71	1660	827	53,0	190
46,2	42,7	11,1	1,72	1650	745	44,3	202
27,2	67,9	4,3	1,56	810	430		103

Таблица 6.24. Сравнительные упругопрочностные свойства однонаправленных ПВПКМ (содержание волокон 62–65 %об., соотношение 1:1 или 1:1:1, связующее – полиэфирное, метод изготовления образцов – пултрузия) [21]

Тип волокон-наполнителей в ПВПКМ	Свойства ПВПКМ				
	ρ , г/см ³	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	σ^- , ГПа	a_k по Шарли без надреза, кДж/м ²
Углерод/ <i>Kevlar</i>	1,43	0,75	95,6	0,37	85,6
Углерод/ <i>Kevlar</i> /углерод	1,42	0,77	97,8	0,36	90,6
<i>Kevlar</i> /углерод/ <i>Kevlar</i>	1,44	0,77	105	0,42	82,4
Стекло/ <i>Kevlar</i>	1,69	1,07	64,4	0,26	123,2
Стекло/ <i>Kevlar</i> /стекло	1,68	1,09	59,6	0,28	109,5
<i>Kevlar</i> /стекло/ <i>Kevlar</i>	1,69	1,04	59,4	0,27	156,7
Стекло/углерод	1,77	0,76	93,4	0,54	101,3
Стекло/углерод/стекло	1,78	0,80	91,2	0,76	90,3
Углерод/стекло/углерод	1,77	0,79	90,3	0,63	147,1

Таблица 6.25. Свойства эпоксидных боростеклотекстолистов [2]

Соотношение волокон в тканях, %об.		Свойства боростеклотекстолистов			
борные	стеклянные	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{вт}}^+$, МПа	$E_{\text{вт}}^+$, ГПа	σ^- , ГПа
83,5	16,5	1800	1090	125	1240
80,7	19,3	1700	730	118	1130
64,5	35,5	1730	980	87	1040

Таблица 6.26. Сравнительные свойства угле- и эпоксидных углеборопластиков [2]

Тип наполнителя, 50% об.	σ^+ , МПа		E^+ , МПа		$\sigma_{\text{вт}}^+$, МПа		$E_{\text{вт}}^+$, МПа	
	20 °С	530 °С	20 °С	530 °С	20 °С	530 °С	20 °С	530 °С
Углеродная ткань	90	0	8700	9200	—	7	—	1400
Углеродная ткань + борное волокно (1:1)	300	7	56 500	—	370	16	77 000	21 000
Углеродная ткань + борное волокно (1:2)	350	54	63 000	22500	300	28	84 000	250 000

Таблица 6.27. Сравнительные свойства эпоксидных боро-, угле- и бороуглеволоконитов структуры [0,1/45/90] [5]

Тип ВПКМ (50 %об. волокон)	Структура ВПКМ	σ^+ , МПа	σ^- , МПа	E^+ , ГПа
Бороволокнит	[0,1/45/90]	827	1516	131
Углеволокнит (УВ HS)	[0,1/45/90]	772	758	90
Бороуглеволокнит	[0,1/45/90]	689	1474	124
	УВ [0]			

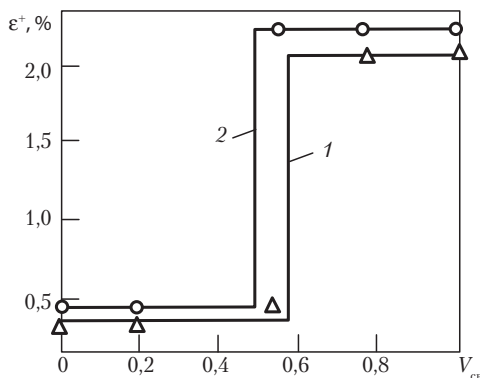


Рис. 6.34. Зависимость ϵ^+ однонаправленных эпоксидных боростеклововолоконита (1) и углестеклововолоконита (2) от относительного содержания (содержание волокон в ПВПКМ — 50 %об.) стеклянных волокон $V_{св}$ в ПВПКМ [5]

Для изготовления изделий из ПВПКМ используют те же технологические методы, что для изготовления изделий из ВПКМ (выкладка, намотка, пултрузия, формование и другие методы).

При формировании заготовок для последующего формования изделий из ПВПКМ используют послойную выкладку, выкладку комбинированными слоями, выборочное замещение (внутрислойные-межслойные ПВПКМ для оптимизации свойств определенных частей изделий) [17].

Успех применения ПВПКМ тесно связан с созданием специфического технологического оборудования. Так, высокоскоростная автоматическая установка (фирма *Celenese plastics and Specialties*, США) для изготовления труб из ПВПКМ жидкофазной намоткой с использованием компьютерных программ обеспечивает выполнение последовательных операций с требуемой схемой укладки волокон при намотке с 220 шпуль с автоматическим переключением с системы намотки углеродных волокон (скорость 67 м/мин при углах намотки до 10°) на систему намотки стеклянных волокон (скорость намотки до 91 м/мин при углах до 45°).

Автоматизация процесса выкладки однонаправленных препрегов с углеродными, стеклянными, арамидными волокнами увеличивает скорость выкладки с 18 до 35 м/мин. Автоматизированная нарезка препрегов из ПВПКМ увеличивает производительность на 70% [3].

6.3. Применение поливолоконистых ВПКМ

Объем использования конструкционных поливолоконистых ВПКМ различного состава и структуры с накоплением экспериментальных данных и совершенствования расчетного аппарата постоянно расширяется, а их применение в конструкциях, изготавливаемых из моноволоконистых ВПКМ, позволяет снизить массу и стоимость конструкций, повысить их надежность и долговечность, изготавливать конструкции, превосходящие по своим характеристикам конструкции из моноволоконистых ВПКМ. По мере накопления опыта эксплуатации, проектирования и испытаний ПВПКМ они прошли тот же путь, что и моноволоконистые

ВПКМ — от использования в малонагруженных элементах конструкций к использованию в средне- и высоконагруженных конструкциях, прежде всего авиационного назначения.

В органоуглеволокнитах высокомодульные полимерные волокна (СВМ, Русар, *Kevlar* из СВМПЭ, полиариленов) обеспечивают достаточную стойкость ПВПКМ к ударным нагрузкам, а углеродные волокна способствуют повышению прочностных характеристик при сжатии (использование в сильно нагруженных панелях). Близость КЛТР этих типов волокон сводит к минимуму термические напряжения. Стекланные волокна в стеклоуглепластике повышают вязкость разрушения, снижают стоимость ПВПКМ. Стекланные волокна стеклоорганопластике повышают упругопрочностные свойства ПВПКМ при сжатии, технологичность, снижают стоимость. Даже сочетания стекланных волокон с различными упругопрочностными свойствами (E и $S-2$) повышают σ^+ и $\sigma_{\text{вн}}$ стеклопластиков. $E_{\text{вн}}$ и $\sigma_{\text{вн}}$ трехслойных панелей с оболочками из ПВПКМ (однаправленный стеклоуглеволокнит, 75 %об. стекланных волокон 433 АЕ-113) и внутренним слоем из полиэфирного стеклопластика (45 %об. дискретных волокон 433 АЕ-113) соответственно в 7 и в 5 раз выше $E_{\text{вн}}$ и $\sigma_{\text{вн}}$ панелей с оболочками из углеволокнита (75% аналогичных характеристик углеволокнита и 30% его стоимости) [17].

Поглощение энергии при ударе значительно повышается при использовании трехслойных панелей с сотовым наполнителем и оболочками из углеорганопластиков с волокнами *Kevlar* 29.

Поливолоконистые ВПКМ эффективны в конструкциях, которые воспринимают как общие, так и местные напряжения. При изготовлении сосудов давления межслойные гибридные ВПКМ дают наибольший эффект, когда слои из углеволокнита обеспечивают продольную жесткость, а поверхностные слои из стекловолокнита обеспечивают продольную жесткость, а поверхностные слои из стекловолокнита обеспечивают высокую устойчивость к воздействию окружающих напряжений.

Из ПВПКМ изготовлены верхняя и нижняя оболочки кессонов крыльев самолета А-7Д, носок крыла самолета *DASH 8* (стеклоуглепластик), двери грузового отсека военно-транспортного самолета *Loockhead C-141 Star Lifter* [22] из эпоксидного углекевларостеклопластика, отсек фюзеляжа самолета *T-38* (трехслойная конструкция с оболочками из органоуглепластика), обшивки и нервюры гондолы двигателя и обтекателя воздухозаборника (снижение масс на 30–40%) самолета *DC-9 Super 80 (McDonnell Douglas, США)* из эпоксидного органоуглепластика [3].

В самолете *Boeing 727* панели обочек двигателей изготовлены из ПВПКМ на основе углеродных (внутренние слои) и полиарамидных *Kevlar* (внешние слои) волокон (снижение массы на 21%) [21].

В самолетах *Boeing 757, 767* 21% поверхностей обтекаемых воздушным потоком (закрылками, обтекатели закрылков, воздуховоды, панели задних кромок крыльев стабилизаторы, киль, капоты двигателей, обтекателей и створки ниши носового шасси) изготовлены из ВПКМ. В 767 использовано 423 кг углепластиков, 247 кг органопластиков, 243 кг органоуглепластиков (3 % ВПКМ от массы самолета, снижение массы на 600 кг) в виде трехслойных панелей с сотовым наполнителем, усиленными накладками в местах соединения панелей, все участки контакта углеродосодержащих ВПКМ с алюминиевыми деталями блокированы слоями из ВПКМ с полиарамидными или стекланными волокнами во избежание контактной коррозии [21].

В мало- и средненагруженных деталях широко применяются гибридные материалы на основе волокон *Kevlar* с небольшим содержанием углеродного волокна для увеличения жесткости и прочности при сжатии. В самолетах *Boeing 757* и *767* такие материалы применены для изготовления обтекателя стыка крыла и фюзеляжа, панели задней кромки крыла и стабилизатора крышки смотрового люка, створок шасси.

В аэробусе *A-310 (Airbus Industries)* органостекло(угле)пластики (снижение массы на 34%) использованы в обтекателях стыков крыльев с фюзеляжем, панелей передних кромок крыльев и стабилизатора. Для высоконагруженных элементов конструкции использованы межслоевые ПВПКМ из углепластиков с небольшим содержанием слоев с полиарамидными волокнами (повышение трещиностойкости при введении волокон *Kevlar* во внешние слои и удельных упругопрочностных свойств).

Послойное введение 12–15% волокон *Kevlar* в углепластик повышает упругопрочностные свойства в узлах крепления 12–15%. Обтекатель стойки главного шасси и шарнирная створка шасси изготовлены в виде трехслойных конструкций с сотовым наполнителем *Nomex* и обложками из межслоевых эпоксидных углеорганопластиков.

Руль высоты самолета *A-310* (рис. 6.35) представляет собой безнервюрную конструкцию кессонного типа треугольного сечения. Лонжерон и боковые панели выполнены в виде трехслойной конструкции с обшивками из межслоевого эпоксидного углестеклоорганопластика и сотового наполнителя *Nomex*.

Носок руля высоты, имеющий такую же конструкцию, как и металлический, изготовлен из межслоевых ВПКМ на основе препрегов с углеродными и полиарамидными. За счет уменьшения количества конструктивных элементов на 50%, а также стандартных деталей на 70%, экономия массы руля высоты в неметаллическом варианте составило 45 кг или 20% от массы руля высоты из алюминиевых сплавов. Высокая стоимость материалов компенсируется низкой стоимостью изготовления.

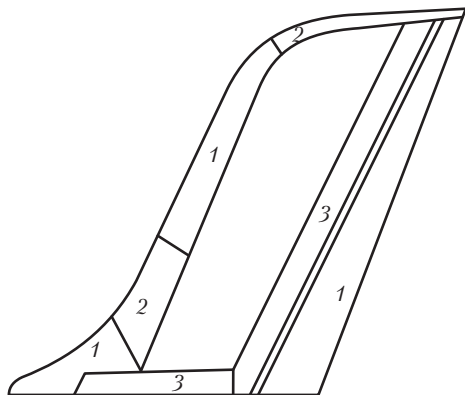


Рис. 6.35. Эпоксидные гибридные (поливолоконистые) ВПКМ (1, 2) и органопластики (3) в агрегатах конструкции вертикального стабилизатора Аэробуса А-310 [17]:

1 — кевлароуглестеклопластики; 2 — кевларостеклопластики; 3 — кевларопластики

Использование ВПКМ и ПВПКМ в конструкции А-310 снизило его массу на 396 кг (на 99 кг за счет органопластиков, на 152 кг — за счет углепластиков, на 145 кг — за счет ПВПКМ). Более широкое использование ВПКМ и ПВПКМ в А-320 снизило его массу на 1990 кг.

Срок службы лопастей несущих винтов вертолетов из стеклоуглепластиков в 4 раза больше (40 000 летных часов) срока службы лопастей из алюминия с меньшими затратами на ремонт и обслуживание.

Лопастки воздушных винтов большого диаметра для винтовентиляторных ГТД изготавливают из межслоевых стеклоуглепластиков, используя выкладку слоев соответствующими препрегами на пенополиуретановый сердечник с последующим отверждением и склеиванием лопастей с металлической комлевой частью. Винты легко подвергаются ремонту при наклеивании накладок из ПВПКМ без ухудшения аэродинамических характеристик.

Использование ПВПКМ в качестве материалов для вентиляторных и компрессорных лопаток ГТД (вместо углепластиков с низкой трещиностойкостью в конструкции ГТД *RB211*) повысит их работоспособность в условиях ударных высокоскоростных воздействий.

В конструкции толстостенных кислородных баллонов высокого давления ВКС *Space Shuttle*, изготавливаемых намоткой из межслоевых ПВПКМ (снижение массы на 25% по сравнению с цельнометаллическими), углепластиковые слои обеспечивают продольную жесткость, верхние слои из стеклопластика — высокую стойкость в воздействию окружных напряжений.

Дальнейшее совершенствование ПВПКМ направлено на использование в качестве их матриц термопластов на основе полиариленов (полисульфонов, полифениленсульфида, ПЭЭК). Первые работы в этом направлении (стеклоуглепластик с полифениленсульфидным связующим) позволили снизить стоимость поплавковых гироскопов для систем наведения ракет на 75% [23].

Применение поливолоконистых ВПКМ не ограничивается рамками авиакосмической промышленности. Наблюдается интерес к использованию ПВПКМ в судостроении, в горнодобывающей и строительной промышленности, при изготовлении медицинского оборудования и инструментов, в производстве спортивных товаров (теннисных ракеток, клюшек, рам спортивных мотоциклов и т. п.). Маховики из стеклоуглепластиков способны накапливать больше энергии, чем конструкции других материалов. Целесообразно использовать ПВПКМ в конструкции машин с вращательным и возвратно-поступательным движением, таких как бумагоделательные машины, ткацкие станки, при изготовлении музыкальной, звуковой, оптической аппаратуры, измерительных инструментов.

Весьма перспективно использование полиармированных КМ в автомобилестроении. Снижение веса автомобиля очень важно, поскольку каждые 45 кг экономии веса в автомобилях увеличивают его пробег на 12,5 км (на сто литров горючего). Для минимизации стоимости ПВПКМ они должны содержать не более 20 %об. углеродных волокон.

Высокие значения σ и E , низкая плотность являются основными требованиями к материалам, применяемым в производстве корпусов судов, особенно спортивных: катеров, глиссеров океанских гоночных яхт, парусных шлюпок, байдарок, каноэ. Особенно широко используют ВПКМ на основе тканей и матов из коротких стеклянных и арамидных волокон.

Сочетание полимерных (*Kevlar*, СВМ) волокон с другими наполнителями проводят не только в целях улучшения механических изделий. Часто причиной создания комбиниро-

ванного материала является необходимость снижения массы конструкций, повышения водостойкости и химической стойкости, улучшение теплоизоляционных свойств и т. п.

При сочетании таких волокон со стеклянными снижается масса и повышается водостойкость комбинированного материала по сравнению со стекловолокном, при этом механические и диэлектрические свойства можно регулировать в достаточно широких пределах. Из комбинированного материала на основе стеклянной и териленовой ткани с эпоксидным связующим изготовлен радиопрозрачный обтекатель самолета для эксплуатации во влажном тропическом климате.

Двухслойные стеклооргановолокниты применяют для изготовления крупногабаритных изделий (резервуары, трубопроводы, детали башен телевизионных передающих и ретрансляционных антенн, железнодорожные контейнеры, градирни, цистерны, детали локаторов, кабины канатной дороги, различного рода облицовочные и декоративные панели для вагонов, фасадов различных строений, рекламные щиты, вывески дорожные знаки др.). Наружный органоволокнитовый слой защищает деталь от эрозии, существенно повышает стабильность свойств деталей и улучшает их внешний вид.

Особенно эффективно применение защитных слоев из органоволокнитов в изделиях, контактирующих с агрессивными средами. После выдержки в течение 12 недель стекловолокнита в 30%-ном растворе H_2SO_4 его ударная вязкость и прочность при изгибе составляет всего 3–5% от исходных. Защитные слои из органоволокнита позволяют сохранить показатели ударной вязкости и прочности при изгибе на уровне 80–90% от исходных.

При сочетании стеклянных волокон с полимерными наружные слои материала обычно наполняются органическими волокнами.

Литература

1. Гуняев Г.М. // Механика полимеров. — 1977. — № 8. — С. 819–826.
2. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. — М.: Химия, 1981. — 232 с.
3. Заболоцкий А.А., Варшавский В.Я. Полиармированные (гибридные) композиционные материалы. Композиционные материалы (итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). — М., 1984. — Т. 2. — С. 104.
4. Наполнители для ПКМ. Справочное пособие // Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1981. — С. 620–645.
5. Справочник по КМ: в 2-х кн. Книга 1 / Под ред. Дж. Любина; пер. с англ. под ред. Б.Э. Геллера. — М.: Машиностроение, 1988. — С. 319–324, 386, 387.
6. Попова И.Г. // Пластмассы. — 1988. — № 3. — С. 13–15.
7. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина. — М.: Изд-во МАИ, 1997. — С. 165, 197, 246–250, 271, 287.
8. Chamis C.C., Lark R.F., *Collect. Techn.Pap. Struct. And Mater*, 18th Conf. AIAA/ASME. N.Y., 1977. — V. A. — P. 311–331.
9. Гуняев Г.М., Румянцев А.Ф. и др. // Авиационные материалы. — 1977. — № 2. — С. 46–55.
10. Румянцев А.Ф. и др. // Авиационная промышленность. — 1987. — № 7. — С. 5–15.
11. Румянцев А.Ф. и др. // Авиационные материалы и технологии, НТС ВИАМ. — Вып. 2002 г. — С. 41–53.

12. Алексашин В.М. и др. // Авиационная промышленность. — 1997. — № 6. — С. 25–30.
13. Скудра А.М., Булавс Ф.Я. Структурная теория армированных пластиков. — Рига: Зинатне, 1978. — С. 192.
14. Фудзин Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов. — М.: Мир, 1982. — С. 232.
15. Zweiben C., *J. Materials Science*, 1977. — V. 12. — № 7. — P. 1325–1337.
16. Aveston Y., *J. Materials Science*, 1976. — V.11. — № 10. — P. 1877–1883.
17. Pinzelli R., *Materiaux et techniques*, 1984. — № 1–2. — P. 43–48.
18. 30 *SAMPE Symposium*, 1985. — V. 30. — P. 280–289; *SAMPE Journal*, 1986. — V. 22. — № 6. — P. 10–16; 31 *SAMPE Symposium*, 1986. — V. 31. — P. 860–865.
19. Современные КМ / Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока; пер. с англ. под ред. Н.Л. Светлова. — М.: Мир, 1970. — С. 450.
20. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. — М.: Химия, 1974. — С. 304.
21. Tortolano F.W., *Hybrid Composites, Design News*, 1981. — № 9. — P. 43–51.
22. *American Machinist*, 1982. — № 5. — P. 75.
23. *AWST*, 1978. — V. 108. — № 22. — P. 59.

7. Многослойные металлополимерные (супергибридные) материалы

Стремление создать изделия, обладающие комплексом положительных свойств полимеров и металлов, привело к разработке металлополимерных (пластиковых) материалов (МПП).

Сочетание металла и пластика, наполненного пластика, ВКПМ в материалах позволяет во многих случаях реализовать трудно достижимые, а иногда и невозможные с точки зрения свойств известных материалов, свойства. Металлополимерные материалы являются результатом многообразных физико-химических сочетаний полимеров и металлов МПП-макрогетерогенные материалы с резко выраженной границей раздела компонентов. Эта граница может представлять собой как геометрическое место точек контакта полимера и металла, так и физически реальный промежуточный слой, состоящий из контактирующих компонентов.

МПП классифицируются на матричные, дисперсные и слоистые материалы.

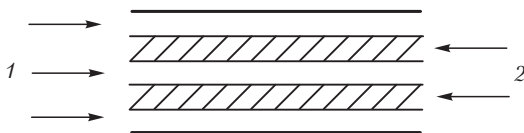
Слоистые МПП состоят из чередующихся слоев из полимеров, ВКМ, ВПКМ, ПВПКМ на основе термореактивных или термопластичных матриц, отличающихся от слоя к слою природой, составом, структурой. Разновидностью таких материалов являются полимерные листы и пленки, плакированные металлом, металлическая фольга, листы, полосы, ленты со слоями полимерного покрытия.

Одним из направлений совершенствования материалов является гибридизация. Принцип гибридизации показал эффективность многослойных материалов, в которых каждый слой имеет свое целевое назначение: многослойные стекла и керамики; биметаллы; листы и фольга металлов, покрытых сплавленными порошками термопластов, лаками, красками, и эмалями; кино-, фото- и пленки пищевого, химического, аэрокосмического и прочего назначения.

Одним из направлений совершенствования материалов является создание многослойных металлополимерных композиционных материалов (МПКМ), из-за использования различных по природе классов материалов, названных супергибридными.

Разработка конструкций многофункционального назначения с высокой жесткостью и трещиностойкостью стимулировала переход от однослойных оболочек к многослойным (клеевым, с межслоевым заполнением, сотовым наполнителем, интегральным).

Многослойные металлополимерные (супергибридные) материалы состоят из чередующихся (структура 3/2 и другие), склеенных между собой



тонких металлических листов (фольга, 1) из сплавов алюминия, МКМ Al/V, титана, стали и слоев 2 из ВПКМ (органо-, стекло-, углепластики, межслойные и внутрислойные ПВПКМ) на основе терморепактивных (эпоксидных, эпоксифенольных) и термопластичных связующих.

Разработка металлополимерных многослойных материалов предполагает решение ряда проблем:

1. Проблема обеспечения высокопрочной адгезионной связи между слоями материала, устойчивой как при переработке материала в изделия и сборке изделий, так и при эксплуатации (перепады температур, влияние жидких сред и др.).

Адгезионная связь между приведенными в контакт металлами и полимерами, ее прочность и устойчивость являются, по существу, главными факторами, определяющими работоспособность металлополимерной системы.

Эффективным методом регулирования адгезии может быть поверхностное модифицирование металлов (такой прием позволяет изменить адгезионные свойства материала при сохранении объемных).

Прочная связь между клеевым слоем и склеиваемыми материалами образуется, когда поверхностная энергия материала, обеспечивающего адгезионный контакт (клей, связующее в препреге) меньше критической энергии поверхности металла соответствующего слоя.

Подготовка металла к формированию металлополимерной системы заключается, как правило, в модифицировании его поверхности. Поверхностным модифицированием можно считать любую обработку металлической поверхности, изменяющую ее структурные, механические, физические, химические и другие свойства. При этом можно говорить о всех известных методах механической и термической обработки металлов, о химической, электрохимической, электролитической обработках и ионной бомбардировке, о модифицировании металлической поверхности молекулярными слоями органических веществ, о плакировании тонкими пленками других металлов методами термовакuumного испарения и т. д. Специальная обработка поверхности металлических слоев повышает коррозионную стойкость, в том числе электрохимическую.

2. Проблема сохранения адгезионного контакта между слоями из разнородных материалов с различными значениями коэффициентов термического расширения (сжатия), деформационными свойствами (различные значения модулей упругости, деформаций при нагружении, коэффициентов Пуассона), возможность появления напряженного состояния, расслоений. В полимерных слоях необходимо использовать связующие с высокой трещиностойкостью и материалы с согласованными упругопрочностными свойствами компонентов (отсюда целесообразность использования термопластичных ВПКМ на основе полиариленов), обеспечивающих механизмы перераспределения напряжений.

3. Эффективность комбинирования материалов в многослойных оболочках требует применения слоев с близкими значениями параметра X (чем меньше X материала, тем эффективнее работает оболочка при нагружении).

Параметр $X = (\rho/E)(1 - \mu) \cdot 10^4$, где ρ , E , μ — плотность, модуль упругости, коэффициент Пуассона для различных материалов составляет (в км^{-1}) для однонаправленных эпоксидных ВПКМ ($V_{\text{в}} = 50$ %об.) соответственно 5,95; 1,38; 4,23; 1,17 для стекло-, боро-, органо-, угле-волокнутов; 4,8–6,5 — для термопластов; 0,9–1,3 — для эластомеров (резин): около 2,54 — для сплавов алюминия; около 2,9 — для сплавов титана.

4. Проблема переработки. Основным методом переработки листовых многослойных МПКМ в изделия является штамповка.

Способность МПКМ к штамповке обеспечивается:

а) оптимально выбранной текстурой наполнителя в пластике (относительное удлинение нетканых текстур типа войлок — 7,5%, тканей — 5%, однонаправленных лент из *Kevlar*, СВМ — 1,5%, волокон с $E^+ = 130$ ГПа — 2,4%, с $E^+ = 75$ ГПа — 4,2%);

б) деформационными свойствами связующих в полимерных слоях МПКМ и деформационными свойствами металлов в металлических слоях МПКМ. Применение термореактивных (эпоксидных, эпоксифенольных) связующих в органо- и стеклопластиках накладывает ограничения на переработку металлополимерных супергибридов с полимерными слоями такого состава в оболочки сложной формы штамповкой:

Тип связующего	Адгезионная прочность в системе металл–связующее, МПа	$\alpha \cdot 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$	$\epsilon^+, \%$
Термореактивные связующие			
Фенолформальдегидное	21	75	0,4–0,5
Эпоксифенольное	36,5	53,2	2–9
Полиэфирное	7,9	83,4	1,0–5,0
Кремнийорганическое	29	87,2	0,3–0,5
Термопластичные связующие			
Поливинилхлорид	6,6	80	10–15
Сэвилен ¹	9,8	80	80
Полиамид	7,6	80	60

¹Иономер — сополимер этилена с винилацетатом.

При использовании термопластичных матриц в полимерных слоях супергибридов необходимо повышать адгезионную прочность в системе термопласт–металл (она в 3–5 раз ниже, чем в системе реактопласт–металл) и оптимизировать показатели КЛТР (высокие значения α термопластов);

в) переработка металлополимерных многослойных материалов штамповкой предполагает использование в металлических слоях пластичных металлов с высокими деформационными свойствами, обеспечивающими значительные степени вытяжки и меньший уровень остаточных напряжений:

Тип сплава	Предел текучести, $\sigma_{\text{т}}$, часть от σ^+	Показатель деформационного упрочнения, n	Изменение временного сопротивления σ^+ , МПа	$\epsilon^+, \%$
08Ю	0,6	0,21–0,25	400–550	30–34
08ПС10КП	0,5	0,15–0,18	400–500	25–30
Д16	0,2–0,3	0,5–0,7	250–300	30–40

Работоспособность многослойных супергибридных материалов обеспечивается типом их компонентов: связующих, клеев, волокон (и текстильных форм из них), металлических листов.

В качестве металлических слоев используют листы (фольгу) толщиной 0,3–4 мм, шириной 500–2300 мм, длиной 1000–6000 мм из алюминиевых сплавов Д16-АТ, АК-4-1, 1163Т, В95пчТ2, 01420т1, из тонколистового проката холоднокатаной малоуглеродистой стали 08-Ю для холодной штамповки (по сравнению с горячекатаной имеет меньшую шероховатость поверхности и разнотолщинность), из титановых сплавов ОТ-4, ВТ-20 (Ti-6Al-4V), из фольги металлического композиционного материала Al/B (Россия); алюминиевых сплавов 2090-T83, 7150, 2324, 2024T3, 7075-T61, 7475-T761, 2024-T8 (фирма *Alcoa*, США).

Использование тонких металлических листов в качестве своеобразного двухмерного наполнителя в КМ обуславливает повышение вязкости разрушения и усиление сопротивления росту поперечных трещин в многослойных оболочках. Как известно, вязкость разрушения K_{IC} монолитных листовых материалов зависит от толщины листа, увеличиваясь с ее уменьшением. Как правило, этот эффект объясняют изменением характера напряженного состояния в вершине растущей трещины с плоскодеформированного на плосконапряженное. В результате структура, состоящая из металлических тонких листов, объединенных с помощью полимерных адгезивов в единую многослойную панель, имеет более высокие показатели сопротивления хрупкому разрушению, чем монолитные металлические листы или плиты, толщина которых равна толщине многослойной панели.

Трещины в металлополимерных супергибридных материалах типа Al-органопластик, Ti-органопластик, Al, Ti-стеклопластик, возникающие при ударных нагрузках, в условиях сложнагруженного состояния, действия длительных статических, знакопеременных, термоциклических нагрузок, благодаря близости параметров X , при оптимальном контакте металл-полимерный материал, не являются критическими, их рост прекращается после деформирования, а оболочки из многослойных материалов сохраняют несущую способность при дальнейшем нагружении. Наибольшее развитие получили многослойные материалы типа металлоорганопластик (Алоры), металлостеклопластик (Сиалы) [19].

7.1. Металлоорганопластиковые многослойные материалы (Алоры, Arall)

Применение тонких металлических листов и арамидных волокон в качестве наполнителя полимерной фазы в слоистой панели позволяет существенно повысить значения усталостных свойств и трещиностойкость материала при одновременном снижении массы. Наличие слоев органопластика обеспечивает повышение усталостной прочности, а наличие металлических листов увеличивает прочность при сжатии — традиционный недостаток органопластиков.

Металлоорганопластиковые многослойные листовые материалы Алоры (ГНЦ РФ ФГУП «ВНИИ авиационных материалов (ВИАМ), Россия), *Arall* (с 1981 г. — *Delft University of Technology*, Нидерланды, с 1988 г. — торговая марка фирмы *Alcoa, Aluminum Company of America*) состоят из тонких листов высокопрочных алюминиевых сплавов, чередующихся со слоями эпоксидных органопластиков, в качестве наполнителей в которых использованы высокомодульные волокна из ароматических полиамидов СВМ, *Kevlar*.

Слои из органопластиков в Алорах и *Arall* выполняют следующие основные функции:

- 1. Обеспечивают соединение листов металла и перераспределение напряжений между ними под влиянием касательных напряжений, действующих вдоль границы раздела металл-органопластик.
- 2. Тормозят развитие трещин, возникающих в металлических слоях благодаря реализации процесса накопления повреждений и создания менее напряженного состояния металла.
- 3. Выполняют защитные функции как материалы, хорошо воспринимающие механический удар, абразивные и другие воздействия окружающей среды.

В качестве металлических слоев предпочтительно использование сплавов с высокими значениями предела текучести (например, сплав 7075 Т6 в *Arall*). Низкая усталостная прочность легкодеформируемых сплавов (например, у 7075-Т6) компенсируется высокими усталостными характеристиками органопластиков при условии роста усталостных трещин перпендикулярно направлению волокон. Тонкие металлические листы (толщина ≤ 0,5 мм) обеспечивают высокие соотношения «органопластик–алюминий» в многослойном материале, что сдерживает раскрытие трещин. Для материала *Arall* на основе сплава 7075-Т6 оптимальная толщина листа 0,3 мм (так называемый «стандартизированный» *Arall*).

Алор и *Arall* по сравнению с алюминиевыми сплавами характеризуются повышенной прочностью, жесткостью (E^+ до 70 ГПа), низкой плотностью (табл. 7.1, 7.2), высокой устойчивостью к действию знакопеременных нагрузок и трещиностойкостью.

Таблица 7.1. Сравнительные свойства алюминиевого сплава 2024-Т8 и *Arall-1* [1]

Материал	ρ , г/см ³	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{вр}}$, МПа	$\sigma_{\text{ВН,II}}$	σ_{-1} , МПа
AL 2024-Т8	2,8	360	470	450	270
<i>Arall</i> (тип1)	2,45	500	700	550	400

Таблица 7.2 Сравнительные свойства Алоров¹ и алюминиевого сплава Д16чАТ [3, 4, 13]

Свойства	Алор Д16/41 (ортоотропный)	Алор Д16/41-Н (однонаправленный)	Алюминиевый сплав Д16ч.-АТ
ρ , г/см ³	2,4	2,2–2,4	2,78
σ^+ , МПа	430–450	700–1000	415
$\sigma^+_{0,2}$, МПа	350	500	275
ϵ^+ , %	3,5	3,0	20
E^+ , МПа	62 000	65 000–70 000	68 000
МЦУ, N ²	105	200 (при σ_{max} = 280 МПа)	80
СРТУ ³	≤0,4	≤0,1	5

¹ Для Алоров испытания вдоль волокон.
² МЦУ — малоцикловая усталость при σ_{max} = 160 МПа; N — количество килоциклов.
³ СРТУ — скорость роста усталостных трещин при силовом параметре трещиностойкости $K_c = 31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

К основным типам материалов *Arall* (табл. 7.3, 7.4) относятся [1, 7, 8]:

1. *Arall*. Содержит слои из:

а) неплакированного алюминия (щелочная очистка, хромово-серноокислотное травление, хромово-кислотное анодирование, покрытие эпоксифенольным грунтом *BR 127* с ингибитором коррозии) 2024-T8 (у 7075-T6 выше предел текучести), толщина $\leq 0,5$ мм, нет коррозии по клеевым швам (коррозия при использовании плакированного алюминия); повышение σ^+ за счет предварительного растяжения волокон *Kevlar*;

б) кевларопластика (наполнитель — ткань *Kevlar*-143, 40 %об., 90 % волокон по основе, 10% по утку; связующее — пленочный клей BSL-312; условия отверждения: 120 °C 30 мин; $6 \cdot 10^5$ Па) или органоластика на основе препрега *Arenka* (эпоксидное связующее AF 163-2; условия отверждения: 120 °C 60 мин, $6 \cdot 10^5$ Па);

2. *Arall*-1 (3/2): 3 слоя Al 7075-T6 толщиной 0,3 мм; 2 слоя однонаправленного эпоксидного (связующее AF-163-2) кевлароволокнита (*Kevlar* 49); с растяжением, повышающих σ^+ поверхностных слоев; плотность на 15% ниже плотности Al, σ^+ и σ^+_t на 50% выше, чем у Al 2024T3;

3. *Arall*-2, 3, 4.

Фирмой *Alcoa* серийно выпускаются:

Arall-1 (эпоксиднокевларовый препрег, 1:1, $T_{\text{отв}}$ 120 °C)+сплав 7075-T6 (схемы 3/2, 4/3 и др.); *Arall*-2 (то же+сплав 2024-T3); *Arall*-3 (то же+сплав 7475-T76); *Arall*-4 (препрег толщиной 0,2 мм, $T_{\text{отв}}$ 175 °C + сплав 2024-T8 толщиной 0,3 мм).

Рабочие температуры *Arall* со слоями эпоксидных кевлароволокнитов для *Arall*-1, 2, 3 — 90 °C, *Arall*-4 — 160 °C.

Экономия массы при замене алюминия 7475-T61, 2024-T3, 7475-T761, 2024-T8 на *Arall* 1–4 до 30%. Стоимость алюминиевых сплавов 2024, 7075, 4, 4-6, 6 долл./кг, материалов *Arall* 35–45 долл./кг, эпоксидных углепластиков 85–140 долл./кг. (цены 2005 г.).

Таблица 7.4. Сравнительные свойства *Arall*-3, сплава 7475-T76 и эпоксидных углепластиков [7]

Свойства	Направление испытаний*	<i>Arall</i> структура 3/2, толщина 1,3 мм	Сплав 7475-T76, толщина 1,6 мм	Эпоксидный углепластик F-180 (60% волокон AS4)	
				однонаправленный	42% — 0°, 50% ± 45°, 8% — 90°
σ^+ , МПа	1	828	545	1241	655
	2	373	552	55	276
σ^+_t , МПа	1	587	476	—	—
	2	317	476	—	—
E^+ , ГПа	1	68	69	145	76
	2	51	69	12	35
ϵ^+ , %	1	1	12	—	—
	2	—	12	—	—
Общая деформация при разрушении, %	1	2,2	13	0,9	0,5
	2	—	13	0,5	0,5

*1 — продольное; 2 — продольно-поперечное.

Таблица 7.3. Свойства многослойных алюминий-эпоксикевларовых материалов *Arall* [8]

Типы материалов <i>Arall</i> (толщина 1,3 мм, структура 3/2, толщина Al 0,3 мм, кевларового препрега 0,22 мм)	Свойства <i>ARALL</i>											
	σ^+ , МПа				σ^+_{φ} , МПа				E^+ , ГПа			
	–185/20 °C		После 100 ч при 150 °C		–185/20 °C		После 100 ч при 150 °C		–185/20 °C		После 100 ч при 150 °C	
	Направление испытаний (– вдоль, \perp – поперек)											
		\perp		\perp		\perp		\perp		\perp		\perp
<i>Arall</i> -1: высокопрочный Al 7475-T61; эпоксидное связующее <i>AF</i> -163-2 <i>U</i> фирмы 3 <i>M</i> ($T_{отв}$ 120 °C); кевларовый, однонаправленный, растянутый на 0,4% препрег ²	900/827	483/400	840/400	–/–	740/650	–/–	–/650	345	80/70	60/50	69	–
<i>Arall</i> -2: хорошо формуемый: Al 2024-T3, эпоксидное связующее <i>AF</i> -163-2 <i>U</i> ; кевларовый, однонаправленный, нерастянутый препрег	730/730	380/360	830/400	290/207	380/380	290/207	650	345	80/69	60/50	75	48
<i>Arall</i> -3 (трещино- и коррозионная стойкость): Al 7475-T61, эпоксидное связующее <i>AF</i> -163-2 <i>U</i> ; кевларовый, однонаправленный, растянутый на 0,4% препрег ²	870/830	480/400	800/400	380/360	600/570	380/360	620	345	80/69	60/48	72	46
<i>Arall</i> -4: (теплостойкий, $T_{раб}$ 180–200 °C); Al 2024-T8 эпоксидное связующее <i>AF</i> -191 ($T_{отв}$ 180 °C); кевларовый, однонаправленный, нерастянутый препрег	–/760	–/–	–/520 ¹	–/345 ¹	–/400	–/–	300 ¹	260 ¹	–/62	–/46	60 ¹	45 ¹

¹ После 100 ч. при 200 °C.² Степень предварительного деформирования материала после отверждения эпоксидного.

Основными типами материалов Алор (алюминий + Органопластик) являются многослойные металлополимерные материалы из анодированных (хромово-кислотное анодирование в сочетании с адгезионным грунтом СПМ-136) листов алюминиевых сплавов В95пчТ2, Д16чАТ, 01420Т1 и эпоксидных Органитов, использующих в качестве наполнителей равнопрочные ткани из волокон СВМ, ткани сатинового и полотняного переплетения, однонаправленные ленты из нитей СВМ (препреги, дублированные пленочными связующими типа ВК-41). Алоры изготавливают методами прямого прессования или автоклавного формования по технологическим режимам, принятым для используемых в Алорах органопластиков.

Механические свойства Алоров зависят от состава и структуры материала и определяются механическими свойствами исходных слоев, их толщиной, соотношением объемов металла и органопластика, состоянием границы раздела и внешних поверхностей пакета и другими параметрами. Меняя эти параметры, можно широко варьировать механические свойства Алоров в соответствии с условиями эксплуатации конструкции (табл. 7.5, 7.6, рис. 7.1).

Сочетание металлических и органопластиковых слоев в Алорах придает им повышенную прочность ($\sigma_{\text{вн}}$ до 560 МПа) и жесткость ($E_{\text{вн}}$ до 67 ГПа), низкую плотность (до 2,2 г/см³), удельную прочность (до 22 км), по сравнению с алюминием, высокую устойчивость к действию знакопеременных нагрузок (малоцикловая усталость до 10⁶ циклов), высокую трещиностойкость (скорость роста усталостных трещин до 0,1 мм на килоцикл, рис. 7.1), способность пластически деформироваться. Прочность при сжатии, сдвиге и смятии материалов *Arall* на 25–40% выше, чем у сплавов алюминия, что позволяет снизить массу изделий из металло-органопластиков на 15–30%.

Способность к штамповке обеспечивается типом текстуры наполнителя в полимерном слое и деформационными свойствами металлов в металлических слоях.

Таблица 7.5. Сравнительные свойства различных типов Алоров¹ и алюминиевых сплавов [3, 4, 13, 15, 16]

Материалы	Количество слоев и толщина монослоя, мм		ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа	$E_{\text{вн}}$, ГПа	Удельная прочность, $\sigma_{\text{вн}}/\rho$, км
	Металл	Органит				
Алор Д95/41 из листов В95пчТ2 и эпоксидного Органита (наполнитель — равнопрочная ткань из волокон СВМ)	3×1,8	4×0,18	2,68	547	0,67	20,4
	4×1,36	5×0,18	2,70	559	0,67	20,7
	5×0,83	6×0,18	2,58	565	0,63	21,5
Алор Д16/41 из листов Д16чАТ и эпоксидного Органита (наполнитель — равнопрочная ткань из волокон СВМ)	2×0,70	1×0,25	2,56	430	0,67	16,8
	3×0,52	2×0,25	2,39	430	0,63	18,0
	3×0,44	4×0,15	2,31	510	0,69	19,5
Алор из листов 01420Т1 и эпоксидного Органита, наполнители равнопрочная ткань из СВМ; однонаправленная лента из СВМ	3×1,11	4×0,16	2,26	480	—	21
	3×1,0,3	4×0,24	2,21	590	—	26,7
Сплав В95пчТ2, толщина листа 1,8 мм	—	—	2,85	545	0,72	19,1

Окончание табл. 7.5

Материалы	Количество слоев и толщина монослоя, мм		ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{шт}}$, МПа	$E_{\text{шт}}$, ГПа	Удельная прочность, $\sigma_{\text{шт}}/\rho$, км
	Металл	Органит				
Сплав Д16чАТ, толщина листа 0,44 мм	—	—	2,76	415	0,70	16,5
Сплав 01420ТГ1, толщина листа 1,08 мм	—	—	2,47	444	0,76	18

¹ Используются листы из анодированного алюминия толщиной 0,5–2 мм и текстуры из нитей СВМ (сатин, полотно, однонаправленная лента) в виде препрегов — тканей, дублированных пленочным связующим типа ВМ-41 (толщина монослоя 0,15–0,25 мм). Алоры изготавливают автоклавным прессованием при 0,5–1 МПа и 120 °С.

Таблица 7.6. Сравнительные свойства Органитов и Алоров 3/2 с полимерными слоями различного состава при статическом и усталостном нагружениях [3, 4, 1 2]

Тип Органита ¹ и органоластика в полимерных слоях Алов 3/2	Свойства						
	Органит эпоксидный		Алор 3/2				
	σ^+ , МПа	E^+ , ГПа	σ^+ , МПа ²	$\sigma_{0,2}$, МПа ²	E^+ , ГПа ²	СРТУ ³ , мм/кц	МЦУ ³ , циклы
1. Ортотропный Органит, 50–55% ткани СВМ, сатин 8/3, нить 14,3 текс	500	30	450	350	62	0,4	1,05×10 ⁵
2. Ортотропный Органит, наполнитель: шпон, СВМ (1:1)	1000	45	580	400	65	0,2	2×10 ⁵
3. Однонаправленный Органит (шпон СВМ 1:0)	2000	90	840	600	75	0,1	10 ⁶
4. Изотропный сплав А1 Д16чАТ ⁴	—	—	430	325	70	5,0	9×10 ⁵

¹ Замена СВМ на волокна ВМН-88 (табл. 3.6, 3.8, 3.12) повышает σ^+ и E^+ на 15–20%, увеличивает МЦУ. Высокая теплостойкость ВМН-88 позволяет использовать листы титана и стали.

² Испытания вдоль волокон.

³ СРТУ, МЦУ — см. в табл. 7.2.

⁴ Для сравнения.

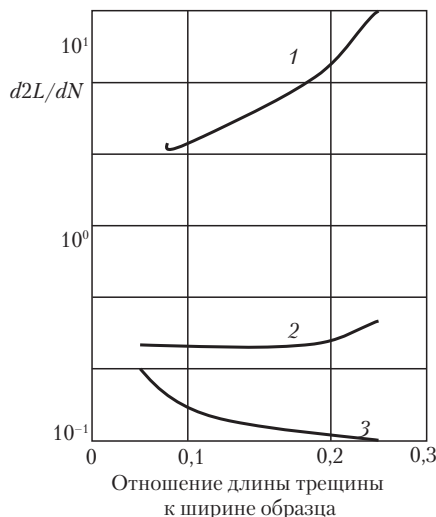


Рис. 7.1. Зависимость скорости роста усталостной трещины ($d2L/dN$) от длины трещины ($2L/B$) в листах Д16ЧАТ (1), Алора ортотропной (2) и однонаправленной (3) структуры [4]

Применение тонких металлических листов и арамидных волокон в качестве наполнителя полимерной фазы в слоистой панели позволяет существенно повысить значения усталостных свойств и трещиностойкость материала при одновременном снижении массы. Наличие слоев органопластика обеспечивает повышение усталостной прочности, а наличие металлических листов увеличивает прочность при сжатии — основной недостаток органопластиков. При усталостном нагружении положительное влияние слоев органопластиков проявляется в том, что они изменяют кинетику процесса разрушения металлических слоев, увеличивая длительность распространения трещин.

Чередование монослоев в Алорах позволяют повысить прочность многослойного металло-органопластика с одновременным повышением вязкости разрушения, стойкости к локальным повреждениям, усталостным трещинам, поверхностным дефектам и другим концентраторам напряжений. Органопластик (и другие ВПКМ) перераспределяет напряжения между компонентами за счет релаксационного выравнивания напряжений. На высоких стадиях деформирования металлополимерного материала все возрастающую роль начинает играть безопасное (до определенного предела) накопление напряжений в монослоях ВПКМ, сопровождаемое появлением остаточной необратимой деформации. При образовании в слоях металла начальной трещины органопластик разгружает металлические слои и снимает интенсивность напряжений в зоне трещин, останавливает их рост благодаря высоким значениям длительной прочности, вязкости разрушения, низкой скорости роста усталостной трещины (увеличение длительности распространения усталостных трещин). Скорость роста усталостных трещин при пульсирующем растяжении в Алоре более чем на порядок ниже, чем у алюминиевых сплавов, при этом при увеличении длины трещины возможно уменьшение скорости роста и прекращение ее распространения в материале (способность к «затуханию» роста трещин, размер которых ограничивается длиной в 2–3 мм). Материал эффективен даже по отношению к очень большим трещинам (несколько мм), однако в случае однослойной ориентации

волокна должны быть расположены в направлении действия максимальных напряжений. Скорость распространения усталостных трещин в многослойных Алорах с металлическими слоями из сплава Д16чАТ в 5–10 раз меньше, чем у алюминиевого сплава [16].

При функционировании конструкционных металлоорганопластиковых многослойных материалов возможно межслоевое их разрушение, которое инициируется ростом трещин в полимерных слоях. Упрочнение многослойных материалов по сравнению с прочностью несвязанных между собой индивидуальных слоев в существенной мере определяется клеем (связующим в органопластике). Если за счет согласованного деформирования исключается хрупкое разрушение, то прочность многослойного материала увеличивается. Металлический и полимерный слои претерпевают при нагрузке удлинения, которые могут достигать предельного уровня для внешних слоев. Для сохранения несущей способности необходимо, чтобы деформация металлических слоев была бы больше деформации полимерных слоев.

На показатели межслойной при внецентренном растяжении трещиностойкости материалов Алор (оценка параметрами ЛУМР, энергетический критерий G_c — интенсивность высвобождения упругой энергии) влияет скорость нагружения, температура, толщина панели с межслоевым дефектом, количество слоев органопластика (табл. 7.7)

Таблица 7.7. Влияние скорости нагружения на энергию межслоевого разрушения G_{lc} Алоров различного типа [4, 12, 16]

Типы материалов	G_{lc} , кДж/м ² при скорости нагружения, мм/мин				
	0,02	0,2	2,0	20	200
Алор, один слой арамидной ленты	2,37	2,23	1,96	1,82	1,07
Алор, два слоя арамидной ленты	1,78	1,41	1,12	0,81	0,96
Алор, три слоя арамидной ленты	1,54	1,37	1,00	0,73	0,10
Углепластик, связующее ПЭЭК	1,83	1,50	1,00	0,60	0,35
Эпоксидный углепластик (для сравнения)	0,23	0,18	0,10	0,07	0,04

Уменьшение толщины полимерных слоев в Алорах приводит к понижению их трещиностойкости вследствие «стеснения» зон локальных неупругих деформаций и изменения напряженного состояния в вершине трещины с растяжения на комбинированные (сдвиг с растяжением).

Увеличение количества слоев органопластика в Алорах приводит к увеличению межслоевой трещиностойкости, а с ростом объемного содержания волокон СВМ в Органитах полимерных слоев G_{lc} уменьшается. Алоры малочувствительны (по показателям G_{lc} , G_{IIc} , K_{Ic}) к высоким скоростям деформирования, что определяет их эффективность в динамических условиях нагружения (с ростом скорости деформирования размер зоны повреждения уменьшается, межслойная трещиностойкость определяется главным образом процессами, проходящими на границе арамидное волокно–полимерная матрица).

Особо значимым фактором для показателей G_{lc} , G_{IIc} Алоров являются остаточные напряжения, возникающие из-за различия КЛТР в осевом и трансверсальном направлениях арамидных волокон и алюминиевых сплавов.

Межслоевую трещиностойкость Алоров повышают, уменьшая уровень напряжений в межфазной зоне:

1. Предварительным (до отверждения связующего в органопластике) деформированием арамидных волокон до уровня, соответствующего термическим напряжениям, вызванным отрицательными значениями КЛТР арамидных волокон в осевом направлении (например, растянутые на 0,4% препреги в *Arall*-1, 3, табл. 7.3).
2. Растяжением многослойных панелей до уровня напряжений в слоях из алюминия, превышающих предел текучести (степень пластического деформирования ϵ_{\parallel}^+ должна соответствовать уровню остаточных напряжений в органопластиковом слое, табл. 7.8).

Таблица 7.8. Влияние степени пластического деформирования ϵ_{\parallel} на межслоевую трещиностойкость (образцы — двухслойные пластины толщиной 2 мм)

Степень пластического деформирования ϵ_{\parallel} , %	Межслоевая трещиностойкость, кДж/м ²	
	G_{lc}	G_{IIC}
0	1,26	0,58
0,5	1,41	0,69
1,0	1,82	0,56
2,0	2,05	0,54

Предел выносливости σ_{-1} Алора Д16/41 (при определении усталостных свойств при колебаниях образцов 150×50×1,5 мм по первой пластинчатой форме) не зависит от направления проката металлического слоя и составляет 171 МПа (на базе $N = 10^7$ циклов, при относительной деформации $\epsilon_{-1}^* = 225 \cdot 10^{-5}$). Динамический модуль упругости $E_d = 76$ ГПа [12]. Логарифмический декремент затухания колебаний Θ зависит от ϵ_{-1}^* и после $N = 10^7$ циклов составляет 1,4–1,8% (при $\epsilon_{-1}^* = 33 \cdot 10^{-5}$ – $65 \cdot 10^{-5}$, $\sigma_{-1} = 25$ –50 МПа), 3,0–3,3% (при $\epsilon_{-1}^* = 255 \cdot 10^{-5}$, $\sigma_{-1} = 171$ МПа) [12].

Сочетание высокой усталостной прочности с высокой демпфирующей способностью обуславливает акустическую выносливость слоистых металлополимерных материалов Алор, которая на порядок выше, чем у сплавов алюминия.

При чисто акустическом нагружении с уровнем звуковых нагрузок 156 дБ ресурс изделий из Алора Д16/41 в 4 раза выше, чем у изделий из сплава Д16чАТ (табл. 7.9).

Таблица 7.9. Сравнительная акустическая выносливость Алоров и алюминиевых сплавов [12,16]

Материалы*	Условия испытания	Время, ч	
		До появления разрушения	До конца разрушения
Алюминиевый сплав Д16ч-АТ Алор Д16/41	Акустические нагрузки 162 дБ в полосе частот 80–1000 Гц	510	867
		2550	3350
Алюминиевый сплав Д16ч-АТ Алор Д16/41	Повторная статика трехкратной расчетной нагрузкой 150 к цикл с последующей акустической нагрузкой 162 дБ в полосе частот 8–1000 Гц	63	457
		1580	1843

*Для панелей носовой части крыла самолета АН-124.

Напряжение в обшивках из Алора Д16/41 25,5–28,7 МПа, из сплава Д16чАТ 19–25,9 МПа.

Ресурс изделий с обшивками из Алор Д16/41 при виброакустических воздействиях в 3 раза больше (табл. 7.10), при нагружении, сочетающем повторно-статические и виброакустические нагрузки в 27 раз выше, чем у изделий из Д16чАТ.

Таблица 7.10. Сравнительные виброакустические характеристики Алора и алюминиевого сплава [12, 16]

Материал обшивки панели*	Диапазон частот, Гц	Максимальные напряжения, МПа	Наработка до появления трещин, цикл
Сплав Д16ч-АТ (толщиной 1,2 мм)	215–315	30	105
АЛОП Д16/41 (толщиной 1,2 мм)	290–390	35	342

*Панели носовой части крыла самолета АН-124.

Испытания с использованием реверберационной камеры с модулированным воздушным потоком, частота модуляции потока от 63 до 2000 Гц.

Для агрегатов, нагружаемых виброакустически, важны и показатели звукоизоляционных свойств материалов, из которых они изготовлены (табл. 7.11).

Таблица 7.11. Звукоизоляционные свойства Алоров [16]

Тип Алора	Снижение шума, дБ, при частоте октавных полос, Гц*						
	63	125	250	500	1000	2000	4000 8000
Алор Д16/41 (3 слоя), $h = 1,5$ мм	1	2,5	1	5	10	3	32 29
Алор Д16/41 (3 слоя), деформирован на 2%, $h = 1,3$	6,5	4	4,5	2,5	6,5	6,8	22 32

*Испытания на установке Шум-1М30 при исходном уровне звукового давления 105 дБ.

Алоры эффективны и в качестве стопперов, используемых при ремонте конструкций из алюминиевых сплавов (установка на поврежденных участках для предотвращения роста трещин до длины, превышающей критическую).

При изготовлении конструкций из Алоров используются такие же технологические операции, как и при использовании листов из металлических сплавов (резка, сверление, штамповка). Применение термореактивных связующих в полимерном слое МПКМ накладывает ограничения на возможности его переработки штамповкой в изделия сложной формы, так как относительное удлинение отвержденного реактопласта составляет около 2,3%, что делает технологию формирования многослойной структуры трудоемкой и энергоемкой.

Это обстоятельство ограничивает применение МПКМ со слоями термореактивных органиков, например в автомобильной промышленности, которая наряду с авиакосмической промышленностью в наибольшей степени заинтересована в них. Для формирования изделий необ-

ходимо давать длительную выдержку при высокой температуре, обусловленную достаточно высокой продолжительностью отверждения связующего в органопластике.

Для решения этих проблем, для обеспечения более высокой деформируемости многослойных МПКМ используют термопластичные органопластики. Присутствие термопластичной матрицы в составе промежуточного слоя многослойного металлополимерного материала в сочетании с деформируемыми металлическими листами позволяет изготавливать из этого материала различные элементы конструкций методами холодной штамповки, что расширяет области применения КМ на новые типы изделий.

Эксплуатационные возможности металлополимерных многослойных материалов расширяются при использовании в полимерных слоях органопластиков иономеров (например, сэвилена, сополимера этилена с винилацететом, улучшение адгезионного контакта с металлическими слоями), теплостойких полиариленов (аморфный сополиамид J-2, ПЭЭК, табл. 7.12) с высокой трещиностойкостью (G_{Ic} до 2 МДж/м²), высокопрочных и высокомодульных волокон на основе полиариленов и полигетероариленов (см. главу 3), сверхпластичных металлических сплавов.

Благодаря устойчивости к расслаиванию, высокой вязкости разрушения, термопластичные МПКМ имеют высокие усталостные свойства.

Использование в полимерных слоях МПКМ термоустойчивых матриц и волокон позволяет использовать в качестве металлических слоев фольгу из сплавов титана и стали.

Таблица 7.12. Сравнительные прочностные свойства *Arall* с полимерными слоями из термопластичного кевларопластика (матрица полиарамид J-2, волокна *Kevlar* 49) и металлическими слоями из алюминиевого сплава 2024-T3 9T18) [7]

Материалы	σ_{\parallel}^+ , МПа	σ_{\perp}^+ , МПа
1) <i>Arall</i> фирмы <i>Alcoa</i> *: А) 55 %об. кевларопластик (<i>Kevlar</i> 49 — 50%, полиамид J-2 — 50%); Б) 45 %об. алюминиевый сплав 2024Т3 (или 2024Т18)	505	280
2) Сплав 2024Т3	400	400

*Сборка из листовых препрегов кевларопластиков и алюминиевой фольги с использованием клеев AF163-2U или AF191M (фирма 3М США).

Разработаны модификации *Arall* с применением металлических слоев переменной толщины (в сечении — клиновидной формы), чередующихся со слоями термопластичных ВПКМ, что позволяет варьировать несущую способность оболочек (например, панелей крыла самолета).

Листовые МПКМ с высокими электроизоляционными свойствами органопластиков не обладают электропроводностью в направлении, перпендикулярном плоскости листа, что не позволяет применить электроконтактную сварку деталей из МПКМ.

Электропроводность *Arall* придают введением (до 5–10 %об.) в полимерные слои электропроводящих порошков, металлических дисперсных волокон, металлизированных волокон.

7.2. Металлостеклопластиковые многослойные материалы (Сиалы, Glare)

Сиал (аббревиатура от названия компонентов стеклопластик и алюминий, за рубежом — *Glare*, *GLass REforced Aluminium*, фирма *Akzo*, США) представляют собой листовые алюмостеклопластики, состоящие из чередующихся тонких листов конструкционных алюминиевых сплавов и внутренних слоев клеевых препрегов на основе полимерных связующих и различных текстур из стеклянных волокон (ВМ, ВМП, *S-2*, возможно использование минеральных волокон различного состава — базальтовых, кварцевых, карбидкремниевых, поликристаллических). Типичная структура *Glare*, Сиалов представлена в табл. 7.13 [15].

Таблица 7.13. Типичная структура Сиалов [15]

Сиал		Алюминиевый лист		Стеклопластик	
Толщина, мм	Структура Al/стеклопластик	Толщина, мм	Сплав	Толщина, мм	Состав
0,8–2,0	3/2;2/1	0,25–0,5	Д16чТ; 1163-Т; В95о.ч.-Т2	0,3–0,5	Высокопрочные высокомодульные волокна + высоко- прочный клей

Число, толщина, соотношение слоев, строение слоя стеклопластика, состав и состояние поверхности алюминиевых листов зависят от назначения слоистого материала. Наиболее типичные структуры пятислойная (обозначение 3/2 — 3 алюминиевых листа + 2 слоя стеклопластика) и трехслойная (обозначение 2/1). Необходимая степень анизотропии в соответствии с условиями работы конструкции регулируется планируемым армированием слоев пластика. В Сиал-2 содержится ~70% стекловолокон в одном направлении и ~30% в перпендикулярном направлении, в Сиал-3, 50 и 50% соответственно (табл. 7.14).

Сиалы превосходят традиционные алюминиевые сплавы по прочности и модулю упругости при растяжении при статическом нагружении, имеют более высокие усталостные характеристики (СРТУ, МЦУ), высокую трещиностойкость (табл. 7.15, рис. 7.2), пониженную плотность (табл. 7.14, 7.15). По сравнению с Алорами, Сиалы имеют более высокие значения прочности при статическом растяжении (см. данные в табл. 7.2–7.6 и табл. 7.14, 7.15), особенно при сжатии и смятии, отличаются меньшим водопоглощением (рис. 7.3) и меньшей стоимостью армирующих компонентов. Модифицированный *Glare* (слои термопластичного стеклопластика (матрица — теплостойкий термопласт, наполнитель — стеклянные волокна *R*, из стекла *S-2* фирмы *OWENS Corning*) имеют по сравнению с *Arall* более высокие стойкости к надрезу, удару и теплостойкость (по сравнению с эпоксидными *Glare*) [5].

Таблица 7.14. Сравнительные упругопрочностные свойства металлостеклопластиковых материалов Сиал (Glare) [5, 14, 15]

Тип Сиала	Ориентация волокон	Направление испытания	σ^+	$\sigma_{0.2}^+$ МПа	E^+	Θ , %	$\sigma_{0.2}^-$ МПа	ρ , г/см ³
Сиал-1Н	Однонаправ- ленное		1000– 1200	300–350 (450–500) ³	60000– 65000	4–5	340–370	2,5
		⊥	250–300	200–250	45000– 50000	11–13	–	
Сиал- 1Н ¹ Glare	Однонаправ- ленное		1100– 1300	480–520	60000– 65000	3,5–4,5	490–540	2,5
		⊥	330–370	280–330	45000– 50000	6–7,5	–	
Сиал-2	Перекрестное (70/30)		800–900	280–320	55000– 58000	3,5–5	320–340	2,45
		⊥	500–600	220–250	47000– 50000	3,5–5	260–300	
Сиал-3	Перекрестное (50/50)		600–700	250–300	55000– 58000	4–5	280–310	2,5
		⊥	570–680	230–280	55000– 58000	4–5	280–310	
Сиал-4 ²	Перекрестное (50/50)	⊥	450–480	240–260 (340–360) ⁽³⁾	55000– 58000	4–5	260–280	2,5

¹Листы сплава В95п.ч.-Т2, в остальных Сиалах – Д16чТ.

²Структура 2/1; Al-стеклопластик (волокна ВМП); в остальных – волокна алюмоборосиликатные.

³После растяжения с $\epsilon_{\text{ост}}$ 0,3–0,8%.

Таблица 7.15. Сравнительные свойства Сиалов и алюминиевых сплавов (листы) при статическом и усталостном нагружении [15]

Характеристика	Сиал	1163-АТ ²	В95о.ч.-Т2 ²
Структура	2/1;3/2	1	1
Толщина, мм: общая	0,8–2,5 0,3–0,5	1,5	1,5
1163(Д16ч); В95о.ч.			
ρ , г/см ³	2,4–2,5	2,78	2,78
σ^+ , МПа	600–1200	450	520
E^+ , ГПа	55–65	71,5	72
СРТУ ¹	<0,1–0,3	3,8	6,0
$d/2l/dN$, мкм/цикл (при $\Delta K = 31$ МПа·м ^{0.5})			
K_c , МПа·м ^{0.5} (панель 500×1500 мм; 2/1)	124–170	93–102	90–100
МЦУ ¹ : N , цикл ($\sigma_{\text{max}} = 156$ МПа; $K_t = 2,6$; $f = 3$ Гц)	200–1000	100–150	50–90

¹СРТУ, МЦУ – см. табл. 7.2; K_c – силовой параметр трещиностойкости.

²Алюминиевые сплавы.

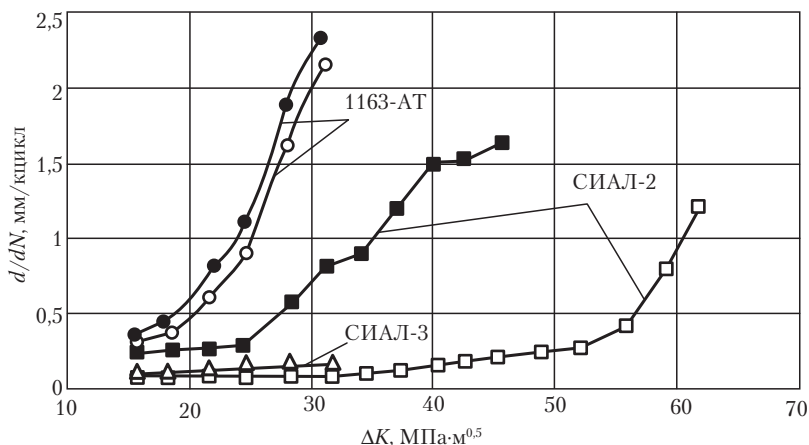


Рис. 7.2. Скорость роста трещины усталости в листовых материалах (образец 140×450 мм с центральной трещиной; $f = 3\text{--}5$ Гц) [15]:

○, ● — 1163-АТ [$\sigma_{\max} = 80$ МПа; образцы продольные (Д — о) и поперечные (П — ●)];
 □, △, ■ — Сиал [$\sigma_{\max} = 130$ МПа; □, ■ — Сиал-2 (□ — Д; ■ — П); △ — СИАЛ-3 (Д, П)] с различной структурой армирования (содержание стеклонеполнителя 30 (□), 70 (■) и 50% объема (△))

Важнейшим преимуществом Сиалов перед алюминиевыми листами является высокая трещиностойкость — особенно чрезвычайно высокое сопротивление росту трещины усталости (рис. 7.2), определяющее долговечность конструкций.

Зарождающаяся в алюминиевых листах Сиала трещина растет очень медленно и может остановиться при длине несколько миллиметров (1–5 мм). Сильное замедление или прекращение разрушения объясняется тем, что позади вершины движущейся трещины в тонких алюминиевых листах в полимерном слое армирующие волокна остаются целыми и сдерживают раскрытие трещины, снимают часть нагрузки с листов. Определенным барьером для продвижения трещин служит связующее с высокими значениями трещиностойкости.

Фрактографические исследования показывают, что начало усталостного разрушения с повышенной долговечностью происходит, в основном, у кромок отверстия, а в ВПКМ с более низкой долговечностью — на некотором расстоянии от отверстия со стороны границы «металл–полимерный слой».

Длительные выдержки (до 1,5 лет) в агрессивных средах, имитирующих тропические и морские условия, показали хорошую устойчивость Сиалов к воздействию влаги. Сравнительный анализ сорбционных характеристик Алора и Сиалов подтвердил лучшую устойчивость Сиалов во влажной среде (рис. 7.3).

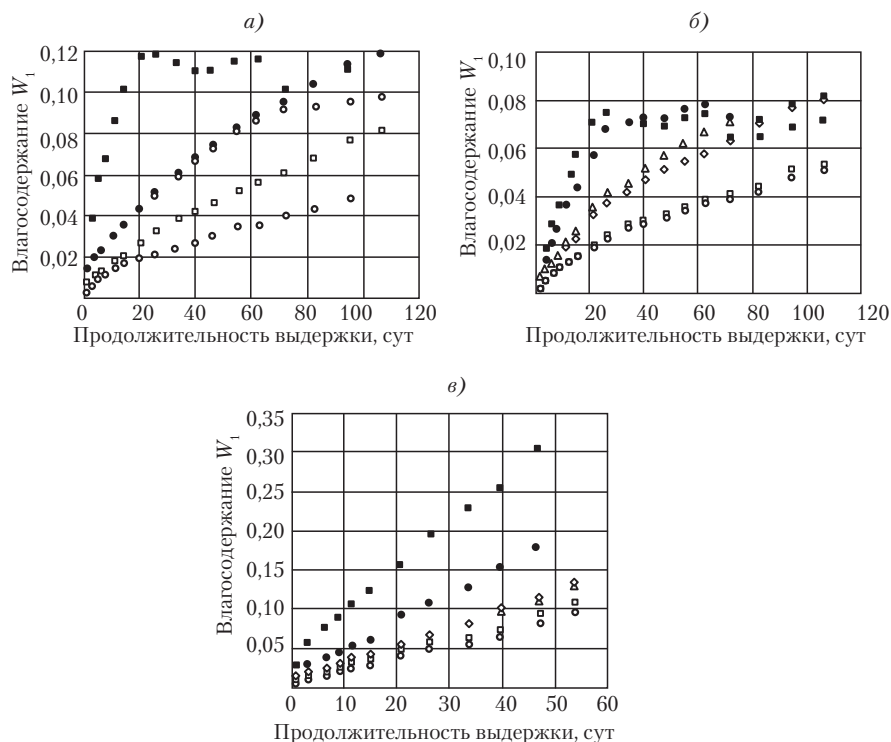


Рис. 7.3. Сорбционные кривые для Сиалов (а — Сиал-1Н; б — Сиал-2) и Алора Д14/41 (в) при длительных выдержках в средах, имитирующих тропические и морские условия [15]: \bigcirc , \diamond , \bullet — вдоль направления основного армирования (размеры образцов 10×5 ; $10 \times 2,5$ и 10×1 см² соответственно); \square , Δ , \blacksquare — поперек направления основного армирования (размеры образцов — те же)

7.3. Другие типы металлополимерных многослойных материалов

Многослойные металлополимерные материалы могут содержать в полимерных слоях не только органопластики (как в Алорах) или стеклопластики (как в Сиалах), но и углепластики, боропластики, боростеклопластики, бороуглепластики (при устранении условий, стимулирующих электрохимическую коррозию металлов в металлических слоях). В металлических слоях может быть использована не только фольга из металлов, традиционных для многослойных Алоров или Сиалов, но листовые (фольгированные полуфабрикаты) металлические композиционные материалы (МКМ Al/B, Al/C), титановые сплавы, стали.

Возможности таких материалов продемонстрированы на примере металлополимерных супергибридных композиций, содержащих в качестве металлических слоев листовые полуфабрикаты из МКМ Al/B:

1. Межслоевой алюминий-стеклоборопластик, СБТ, ЦНИИСМ содержит слой из эпоксидного стеклотекстолита (стеклянная кордная ткань Т-25-ВМ, связующее ЭП5122) и слой из полуфабриката (фольга МКМ Al/B). Слои склеивают при 150 °С, 1–3 МПа в течение часа.

2. Межслоевой алюминий-стеклоборопластик (ЦНИИСМ) содержит слои:

а) стекловолокнит (стеклянные нити ВМПС6-7, 2×4×2-7,8, связующее ЭХД-МК, 40–50 %об);

б) стеклобороволокнит (боростеклянный ровинг КБСР, связующее ЭХД-МК, 40–50 %об);

в) фольга из МКМ Al/B (полуфабрикат).

Материал используется для формирования изделий намоткой (натяжение 15 кгс/нить) с последующей термообработкой при 80 °С в течение 3-х ч, 100 °С — 2,5 ч, 140 °С — 3-х ч, 160° — 3-х ч.

3. Межслоевой боралюминийуглепластик УБП (ФГУП «ВИАМ») содержит слои:

а) Эпоксидный углеволокнит (углеродная лента ЭЛУР, связующее ЭНФБ, слопрег 4Э-02);

б) фольга из МКМ Al/B (полуфабрикат);

в) клей ЭП-5122.

Слои склеивают при 150 °С и 1 МПа в течение часа.

Аналоги *Arall*, в которых слои органопластика заменены на слои из углепластиков, разработаны фирмой *Alcoa*, США (табл. 7.16).

Таблица 7.16. Сравнительные прочностные свойства материала типа *Arall* с полимерными слоями из термопластичного углепластика (матрица-полиэфирэфиркетон, *PEEK*, волокна *AS4*) и металлическими слоями из алюминиевого сплава Al 2024-T3 (T18) [7]

Материалы	σ^+ , МПа	σ^+_{\perp} , МПа
<i>Arall</i> фирмы <i>Alcoa</i> :		
углепластик (<i>PEEK</i> , 34%, <i>AS4</i> , 66 %об/) — 40%об.	635	304
сплав 2024Т3 (или 2024Т18) — 60 %об.		
Сплав 2024Т3	400	400

Использование в полимерных слоях многослойных металлополимерных материалов полимерных матриц, в металлических-металлических (сплавы алюминия в МКМ Al/B) матриц, придает таким материалам полиматричную структуру.

Полиматричный материал может быть получен с использованием различных технологий. Разработан метод получения полиматричного материала на основе боралюминия, заключающийся в получении диффузионной сваркой боралюминия, избирательного травления алюминиевой матрицы по заданной схеме с использованием защитной кислотостойкой эмали, пропитке борных волокон эпоксидным связующим и прессованием полимерной зоны эластичным пуансоном.

Более перспективными с точки зрения доступности технологии и обеспечения надежности получения стабильных свойств материала являются полиматричные и полиматричные гетероолокнитные материалы, которые получают послойной выкладкой боралюминиевых

или углеалюминиевых лент и препрегов на основе углеродных волокон. Супергибридный КМ, состоящий из 6 слоев боралюминиевой ленты и 5 слоев препрега углепластика КМУ-6-36, имеет σ_{\parallel}^{+} 660 МПа, σ_{\perp}^{+} 88 МПа, $\tau_{сд}^{+}$ 80 МПа, E_{\parallel}^{+} 160 ГПа. При замене углепластика на боропластик $\tau_{сд}^{+}$ возрастает до 102 МПа, E_{\parallel}^{+} до 218 ГПа.

Высокомодульные углеволокниты обладают невысокой стойкостью к ударным нагрузкам. Так, ударная вязкость однонаправленного пластика, наполненного 50% высокомодульных волокон, составляет 40–50 кДж/м². Сопротивление ударным нагрузкам возрастает в несколько раз при сочетании в композиции ткани из углеродных волокон с металлической фольгой.

За счет изменения матрицы можно существенно изменить модуль упругости и прочность материала в трансверсальном направлении. Так, при замене эпоксидной матрицы в супергибриде на алюминиевую и титановую значение трансверсального модуля упругости боропластика увеличивается на 500%, тогда как значение продольного модуля упругости падает только на 25–30%. При этом степень анизотропии, характеризующая отношение E_0/E_{90} , уменьшается более чем в 5 раз.

Углепластики, которые обладают одновременно высокими значениями прочности, модуля упругости, демпфирующей способности и усталостной прочности, можно использовать одновременно как в качестве усиливающих элементов, так и в качестве вибродемпфирующих покрытий. Эффективность усиления металлических конструкций определяется соотношением упругопрочностных характеристик, характером деформирования и объемом применяемых материалов [17].

Для усиления алюминиевых сплавов можно использовать углепластики, имеющие модуль упругости, в 2 раза превышающий модуль упругости алюминиевых сплавов. Для сплавов наибольший эффект усилия может быть получен при использовании боропластиков (или пластиков с SiC-волокнами).

Сочетание титанового сплава ВТ-20 с боропластиком КМБ-4к дает незначительное увеличение прочности при сжатии при соотношении компонентов $F_{км}/F_{общ} \geq 0,5$. Показатель удельной прочности при сжатии увеличивается в 1,4–1,5 раза при увеличении доли боропластика до 0,38–0,45 от общего объема материала.

Сочетание алюминиевого сплава АК-4-1 с боропластиком КМБ-4к дает увеличение σ^{+} в зависимости от соотношения компонентов до 2-х раз, прочности при сжатии в 3,8 раза. Удельная прочность образцов превосходит удельную прочность алюминиевых сплавов АК-4-1 в 3–4 раза. Сочетание алюминиевого сплава АК-4-1 с углепластиком КМУ-4 дает увеличение прочности при растяжении в 2,7 раза, при сжатии — в 4,4 раза.

Так как предельные деформации при разрушении угле- и боропластиков значительно ниже, чем у металлов, то прочность подкрепленных элементов можно считать исчерпанной, когда напряжения в композиционном материале достигнут предела прочности. Напряжения в упругой области в боро- и углепластике ($\sigma_{км}$) и металле (σ_m) составляют:

$$\sigma_{км} = \frac{P}{F_{км} + \frac{E_m}{E_{км}} F_m}; \quad \sigma_m = \frac{P}{F_m + \frac{E_{км}}{E_m} F_{км}},$$

где P — разрушающая нагрузка комбинированных образцов; $F_{км}$, F_m — площади поперечного сечения композиционного материала и металла; $E_{км}$, E_m — модули упругости композиционного материала и металла.

Учитывая, что угле- и боропластики деформируются упруго до момента разрушения с предельной деформацией $\epsilon = 0,6\text{--}0,8\%$, а металлические сплавы сохраняют линейность только до деформации $\epsilon = 0,4\text{--}0,45\%$ (для алюминиевого сплава АК-4-1 и Д-16) и $\epsilon = 0,8\text{--}1\%$ (для титановых сплавов ОТ-4, ВТ-20) формулы могут быть использованы для расчетов супергибридного материала ПКМ-титан.

Предел прочности при сжатии металлопластиковых КМ на основе титанового сплава ВТ-20 с углепластиком на основе высокомодульной ленты «Кулон» при соотношении компонентов $F_{\text{км}}, F_{\text{общ}} = 0,35$, практически не изменяется в температурном диапазоне $20\text{--}180^\circ\text{C}$.

Так как вибрационная усталость является одной из главных причин, ограничивающих ресурс работы деталей и узлов газотурбинных двигателей, разработка ММПМ, в которых полимерный материал выполняет роль демпфирующего покрытия, имеет важное значение.

При выборе демпфирующего покрытия обычно используют параметр $E\theta$, характеризующий его виброжесткость. При проектировании деталей из композиционных материалов при использовании этого параметра учитывается, что с ростом упругости ВПКМ на него приходится все большие нагрузки, и, следовательно, возрастает уровень напряжений и демпфирующая способность, которая увеличивается с ростом напряжений.

Если одновременно ставится вопрос отстройки детали от резонанса в сторону более высокого спектра, то оценку проводят по комплексному параметру $E\theta\sqrt{E/\rho}$ или $E\theta\sqrt{G/\rho}$.

С точки зрения вибродемпфирования выгодно располагать армирующие волокна под углом $30\text{--}40^\circ$ к узловым линиям, а с учетом повышения собственной частоты изгибных колебаний пластины более рациональный диапазон углов армирования находится в диапазоне от $\pm 7^\circ$ до $\pm 15^\circ$. С увеличением модуля упругости углепластиков повышается чувствительность их упругих и демпфирующих свойств к углам ориентации волокон по отношению к направлению действующих нагрузок.

Исследование рассеяния энергии при колебании в металлических стержнях АК-4-1, ОТ4-1, подкрепленных ВПКМ, показали, что затухание колебаний в супергибридных ММПМ существенно зависит от структуры армирования ВПКМ, толщины ВПКМ, толщины клеевой прослойки. Между параметром $E\theta$ и относительной толщиной ВПКМ имеет место прямо пропорциональная зависимость. Применение прослойки клея (ВК-25 + ВК-32-200) толщиной $30\text{--}50$ мкм не оказывает заметного влияния на демпфирование комбинированных стержней при испытаниях при 20°C . Увеличение уровня деформации приводит к росту демпфирования. Так, для стержня «ОТ4-1 + КМУ-3» примерно с равными толщинами материалов увеличение уровня деформации с $65 \cdot 10^5$ до $195 \cdot 10^5$, то есть в 3 раза, приводит к повышению декремента затухания колебаний в 1,7 раза (с 3,5 до 5,9%) [17].

7.4. Применение металлополимерных многослойных материалов

Комплекс эксплуатационных, прежде всего, конструктивных свойств металлополимерных многослойных материалов (Алоров, *Arall*, Сялов, *Glare* и других типов) из чередующихся слоев алюминиевых сплавов, органо-, стекло-, угле-, боропластиков, превосходящих алюминиевые сплавы по прочности, модулю упругости, выносливости, тре-

щиностойкости, стимулирует их использование для силовых и акустически нагружаемых конструкций авиакосмической техники.

Алоры используются в несущих оболочках летательных аппаратов, работающих преимущественно на растяжение (нижние обшивки крыльев, пилоны, обшивки гермокабин, фюзеляжей), конструкции отсека носка ($1700 \times 260 \times 360$ мм) и панели носовой части крыла и другие).

В самолете АН-124 отсек носка носовой части крыла располагается над пилоном внешнего двигателя в наиболее нагруженной зоне и помимо статического нагружения подвергается вибрационным, акустическим нагрузкам от турбулентного потока в щели между носком и выдвинутым предкрылком с уровнем звукового давления до 156 дБ. При изготовлении носка носовой части крыла обшивка одинарной кривизны, стенки нервюр, стенки балки с отбортовками тарельчатой формы в отверстиях из Алора Д16/41 (формообразование обшивок проведена гибкой и гибкой-протяжкой, сборка с применением клееклепаных соединений) достигнуты 10-кратное превышение акустической выносливости и 15%-ное снижение массы по сравнению с использованием в конструкции носка алюминиевого сплава [12, 16].

Высокая работоспособность Алора Д16чАТ/41 при акустических и циклических нагрузках продемонстрирована при испытаниях обшивок носовой части крыла самолета «Руслан» (табл. 7.17).

Таблица 7.17. Эффективность Алора в конструкции крупногабаритных отсеков в качестве обшивок носовой части крыла самолета «Руслан» [16]

Материал отсека	Условия испытаний	Продолжительность, часы	
		до появления повреждений	до конца разрушения
Сплав Д16чАТ	Акустические нагрузки 156 дБ в полосе частот 80–1000 Гц	510	867
Алор Д16/41		2055	3355
Сплав Д16чАТ	Трехкратная от расчетной нагрузки 150 000 циклов с последующей акустической нагрузкой	63	457
Алор Д16/41		1580	1843 (> 5-кратного радиуса)

Средняя скорость роста новых усталостных трещин в Алоре Д16/41 0,046 мм/л. ч. (после 1300 л. ч., летных часов) — 0,01 мм/л.ч. (после 1700 л. ч.). С ростом длины трещин имеет место уменьшение скорости их распространения и при длине около 120–270 мм (критическая длина — 350 мм, стандарт АНТК «Антонов» — АК «Волга–Днепр») развитие трещин прекращается. Скорость роста усталостных трещин в оболочках из Д16чАТ толщиной 1,12–0,25 мм/л. ч. (в 10–20 раз выше). После 2000 л. ч. в оболочках из Алора не снижается σ , $\tau_{сд}$, σ_p , отсутствуют повреждения и расслоения. Средний ресурс обшивок из Алора в 10 раз больше, чем из Д16чАТ [12, 16].

При производстве деталей из Алора используют типовое технологическое оборудование, применяемое для изготовления конструкций из алюминиевых сплавов (пластическое деформирование, механическая обработка, способы защиты от коррозии и др.).

В панелях оболочек широкофюзеляжных самолетов рост трещин в реальных условиях эксплуатации до длины, превышающей критическую, останавливают, используя стопперы из Алюминия. Стопперы из сплава Д16чАТВ на оболочках из Д16чАТВ сохраняют конструкционные свойства оболочек без роста трещин и повреждения виброакустическими нагрузками в течение 790 л. ч., стопперы из Алюминия Д16/41 благодаря более высоким усталостным свойствам — в течение 2320 л. ч. [16]. Для оперативного ремонта несильных элементов ЛА используют временные «самоклеющиеся» стопперы (ВСС), компонентами которых являются фольгоплены (ФП), скотчи-ленты на основе металлической (сплавы АМцАм, АМг 2-Н, ВТ-1) фольги (толщина 0,07–0,4 мм) с липкими акриловыми и эпоксидными клеями и липкие препреги на основе связующих с температурой отверждения не выше 60 °С и тканей на основе волокон СВМ (и стеклянных) (табл. 7.18). ВСС обеспечивают работоспособность в течение не менее 300 часов и герметизацию зон с микротрещинами [16].

Таблица 7.18. Усталостная долговечность и скорость роста усталостных трещин (СРТУ при интервале значений коэффициента интенсивности напряжений от 12,4 до 27,9 МПа·м^{0,5}) оболочек¹ из алюминиевого сплава Д16чАТВ со стопперами ВСС [16]

Тип стоппера ВСС	Относительный показатель усталостной долговечности ²	Относительный показатель СРТУ ³ при $K_{\max} = 27,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$
1) ФП (0,41 мм, 3 слоя толщиной по 0,12 мм); ФП (0,12 мм) + препрег с тканью СВМ (0,2 мм); акриловый клей	1,03–1,41	1,5–2,17
2) ФП (0,21 мм) + ткань из нитей СВМ; ФП (0,12 мм) + стеклоткань; АМцАМ (0,3 мм) + стеклоткань; АМг 2-Н(0,4 мм) + ткань из нитей СВМ; эпоксидный клей К-158	1,4–8,84	2,64–12,33
3) ФП (фольга 0,07 мм из титанового сплава ВТ1) + ткань из нитей СВМ	4,0–10,7	5,28

¹ Исходная трещина $2L=10$ мм, частота нагружения 10 Гц, коэффициент асимметрии цикла $R = 0,1$, $\sigma_{\max} = 100$ МПа;

² Для Д16чАТВ без ВСС -1, для АЛОР Д16/41-12;

³ Для Д16чАТВ -1 (3,7 мм/к цикл), для АЛОР Д16/41-46 (0,08 мм/к цикл);

Arall используют для изготовления большого ассортимента авиационных конструкций (вертикальный и горизонтальный стабилизаторы, панели фюзеляжа, обшивки крыльев и хвостового оперения, рис. 7.4) [5, 7]: самолет *Fokker 100* — обшивка фюзеляжа (фирма *Advanced Technology*); *C-17* — двери грузового отсека (*Arall-3* со схемами 3/2 и 3/4), длина 9,7 м, ширина 5,6 м; снижение массы двери на 23% (уменьшение толщины двери, плотность на 18% ниже); *C-130, Dash 8* — обшивки закрылков (*Lockheed, De Havilland Co.*); *E-3 AWAC* (модификация *B-707*) — панели рулей направления (ВВС США); *Fokker 27* — нижние обшивки крыльев (фирма *Fokker BV*, ФРГ), хвостовой части фюзеляжа; экономия массы 15–30% (*Fokker*) — 30–40% (*Northrop*).

Разработка Сиалов явилась логическим шагом в развитии опыта применения слоистых клееных металлических (прежде всего алюминиевых) конструкций, обладающих повышенной живучестью и надежностью.

Важнейшим преимуществом ММПМ типа СИАЛ перед алюминиевыми листами являются высокие сопротивления усталости, вязкость разрушения, трещиностойкость, особенно чрезвычайно высокое сопротивление росту трещины усталости; определяющее долговечность конструкции. Сиалы используются для замены монолитных алюминиевых листов в первичных элементах планера самолетов.

Из супергибридного материала *Glare* изготавливаются секции фюзеляжа аэробуса A-380 (см. рис. 4.117, 4.118).

Сочетание высокой трещиностойкости и удельной прочности, хороших усталостных и коррозионных характеристик делает Сиалы важными конструкционными материалами для планера (обшивок фюзеляжа, крыла, дверей и др.) самолетов [18].

Чрезвычайно высокое сопротивление Сиалов развитию трещин усталости открывает большие перспективы при проведении ремонта алюминиевых обшивок (использование Сиалов в качестве стопперов трещин).

Для листовых материалов обшивок и внутренних элементов типа перегородок, стенок и других в конструкции планера самолета важной характеристикой является ударостойкость. Она во многом определяет поведение материала в случае повреждений от ударных воздействий при случайных падениях посторонних предметов при ремонтных работах, при погрузочно-разгрузочных работах, при попадании мелких камней при взлете-посадке самолета. Критическая энергия низкоскоростного удара (~5 м/с) листов СиаЛ-3 выше, чем у листов из среднепрочного алюминиевого сплава 1163-Т, и существенно выше, чем у листов из высокопрочных алюминиевых сплавов.

Высокая демпфирующая способность ММПМ со слоями из высококомодульных ВПКМ (углепластики, конструкции из сплавов АК-4-1, ОТ4-1, подкрепленных углепластиковыми, SiC-пластиковыми), МКМ Al/V, титановых сплавов стимулирует их использование при создании перспективных конструкций в авиадвигателестроении (рабочие колеса ступеней компрессоров ГТД с демпфирующими усиливающими покрытиями из ММПМ, лопасти компрессоров со сниженными вибронапряжениями при резонансных колебаниях, лопасти вертолетных и самолетных винтов с элементами высокой жесткости) [13, 14, 15].

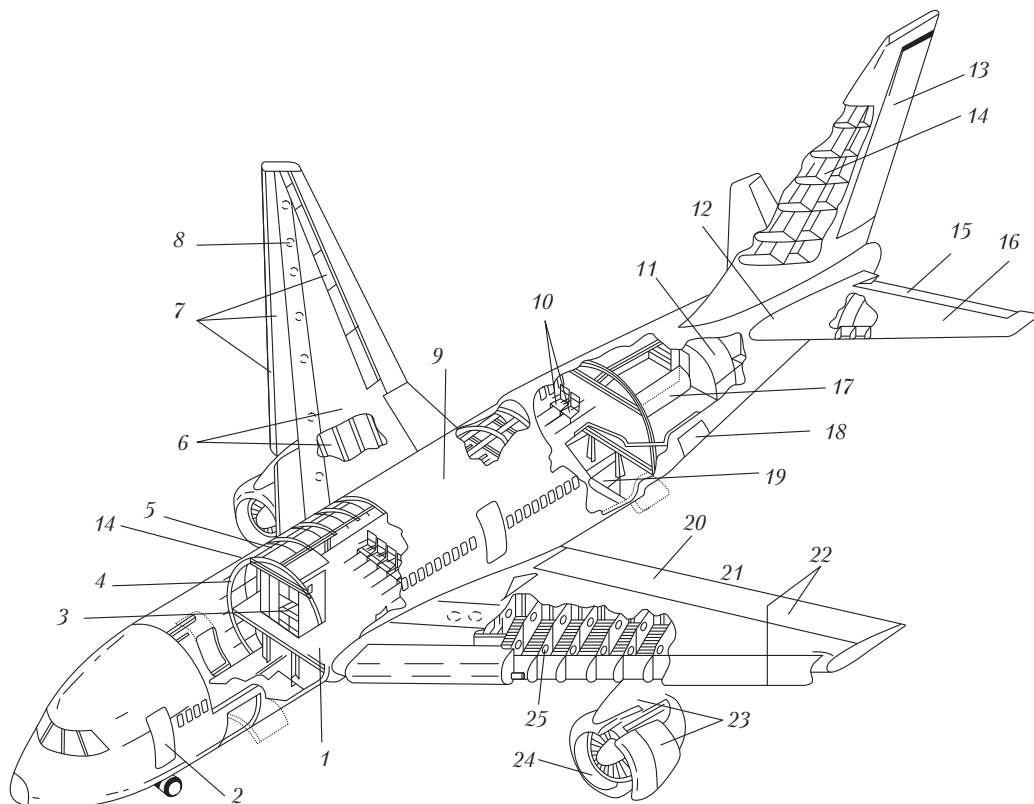


Рис. 7.4. Применение материалов *Arall* в конструкции самолета:

1 — пол; 2 — двери; 3 — кухня; 4 — лонжерон; 5 — стоппер; 6 — верхний и нижний стрингеры; 7 — интерцепторы, предкрылки, носок крыла; 8 — смотровые лючки; 9 — обшивка; 10 — посадочные места (трубчатый каркас); 11 — туалет; 12 — переборки; 13 — руль направления (стриммер); 14 — шпангоуты; 15 — руль высоты; 16 — оболочки; 17 — верхний отсек; 18 — дверь, грузовой отсек; 20 — элероны; 21 — закрылки; 22 — верхняя и нижняя оболочки крыла; 23 — противодождевые щитки; 24 — впускное отверстие воздухозаборника; 25 — нервюры, лонжероны.

Литература

1. Vogelesang L.B. *Industrial and Engineering Chemistry Research and Development*, 1983. — V. 22. — № 3. — P. 492–496.
2. Jones S., *American Metal Market*, 1985. — V. 93. — № 47. — P.12.
3. Шалин Р.Е. и др. В сб. *Авиационные материалы. Композиционные материалы (органопластики)*, 1984. — 60 с.
4. Шалин Р.Е. и др. В сб.: *Органопластики в изделиях авиационной техники. Приложение к журналу «Авиационная промышленность»*. — 1985. — № 2. — С. 9–15.

5. *Advanced Materials*, 1989. — V. 11. — № 2. — P. 3, 4.
6. *Materials Engineering*. — 1990. — № 1. — P. 8, 9.
7. *Advanced Materials and Processes*, 1990. — V. 137. — № 4. — P. 115, 116.
8. Wu H.F., Dalton J.F., 36 *Int. SAMPLE Symposium*. — V. 36. — 1991. — P. 2040–2054.
9. Bucci R.J. et al, 33 *Int. SAMPLE Symposium*. — V. 33. — 1988. — p. 1237–1248.
10. Wu H.F., *Journal of Composite Materials*, 1989. — V. 23, № 10. — P. 1065–1080.
11. Wu H.F., *Journal of Materials Science*, 1990. — V. 25. — № 2. — P. 1120–1127.
12. Железина Г.Ф. и др. Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ, выпуск 2002 г. Под ред. Е.Н. Каблова. — С. 30–34.
13. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина. — М.: Изд. МАИ, 1997. — С. 288–293
14. *Glare / Technical Information, Akzo*, 1990, p. 6.
15. Фридляндер И.Н. и др., Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ. Вып. 2002. Под ред. Е.Н. Каблова. — С. 35–40.
16. Железина К.Ф. и др. Авиационные материалы и технологии. НТС ВИАМ. Вып. 2002. Под ред. Е.Н. Каблова. — С. 54–57.
17. Гуняев Г.М. Конструирование высокомодульных полимерных композитов. — М.: Машиностроение, 1977. — 290 с.
18. Bittmann E., *Kunststoffe*. — 2006. — № 3. — S. 76–82.
19. Михайлин Ю.А. СИБ «Полимерные материалы». — 2008. — № 3, 5.

8. Экономические проблемы разработки и применения ПМ, ПКМ, ВПКМ

Практически все конструкции, наиболее полно отвечающие современным требованиям и имеющие высокие тактико-технические характеристики, особенно в авиастроении используют ПКМ и ВПКМ. Снижение массы самолета на 1% означает экономию 600 т топлива (при 3000 ч эксплуатации) на один самолет за 20 лет.

Совершенствование состава, структуры, свойств, использование многофункциональности, снижение стоимости ВПКМ определяют пути их все более широкого применения в разных отраслях промышленности. Быстрыми темпами расширяется использование полимерных композиционных материалов (ПКМ), особенно ПКМ, использующих в качестве наполнителей непрерывные волокна (ВПКМ, *Composite Materials, Faserverbund-Kunststoffe, FVK*) в тяжелом, транспортном машиностроении, энергетике, химической и тяжелой промышленности, строительстве. В 2005 г. в России проложено 2,5 млн км полимерных труб, в мире произведено 54 млн новых легковых автомобилей (использовано 70 млн т материалов, из них — 13% полимерных) [1–4].

В мировой индустрии композиционных материалов всех типов работает 400 тыс. человек. Объем продаж изделий из ПКМ, ВПКМ составил в 2000 г. 41,5 млрд евро (рост до 2008 г. 4–5% в год, ожидаемый объем продаж в 2008 г. — 50 млрд евро). В 2005 г. объем продаж ПКМ для изделий автомобилестроения составил 9,5 млрд евро, для авиастроения — 7,1; строительства — 8,7, спорта — 4,6 млрд евро [5].

8.1. Производство и потребление полимерных материалов и их компонентов

Мировое производство ПМ, ПКМ, ВПКМ по весовым показателям в 2005 г. составило около 1/3 производства стали (табл. 8.1). Доля стран в производстве полимерных материалов составляет: Северная Америка — 33%, Европа — 32% (Германия — 27%, Италия — 17%, Франция — 10%, Великобритания — 8%, остальные — 38%), Азия — 30% (рост производства ПМ в 2000–2004 гг. в Китае — 9,5%, в Индии — 15%), Южная Америка — 3%, другие — 2%.

Таблица 8.1. Мировое производство металлов и полимерных материалов [1–6, 26]

Годы	Металлы, млн м ³	ПМ, ПКМ, ВПКМ ² млн м ³
1970	78	23
1980	129	91
1990	215	100
2000	310–350 ¹	138 ³

¹2,5 млрд т (330 млн м³ при плотности 7,5 т/м³) с σ^+ до 2,2 ГПа (сталь), 1,5 ГПа — титан (ρ 4,5 т/м³), 0,6 ГПа — алюминий (ρ 2,7 т/м³), до 3 ГПа (авиакосмические сплавы), аморфные металлы 3,7 ГПа, ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$) — 3,85 ГПа ($\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$), до 10 ГПа (нанометаллы, прогноз к 2010 г.).

Производство стали более 900 млн.т. (в Азии 45% мирового выпуска, рост 12% в год, из них Китай 200 млн т, 22,5%, рост 20% в год). Мировая потребность в 2003 г. — 880 млн т. (Китай — 250 млн.т.).

²Производство всех типов пластиков (ПМ, ПКМ, ВПКМ, средняя плотность 1,3 т/м³) в млн т: 1949 г. — 1; 1950 г. — 1,3; 1976 г. — 50; 1989 г. — 100; 2002 г. — 200; 2003 г. — 202; 2004 г. — 222–224 (в Западной Европе — 53,3 млн т, 24% мирового производства, из них 43,5 млн т термопластов); 2005 г. — 230–235 млн т, в том числе термопластичных ПМ на основе крупнотоннажных термопластов (полиэтилены, полипропилены, ПВХ, полистиролы, а также полиамиды, полиуретаны, ПЭТФ), конструкционные термопласты с $\sigma^+ = 70\text{--}250$ МПа — 4,2 млн т (2006 г. более 8 млн т), термоустойчивые полиарилены (АПА, ПСН, ПФС, ПЭЭК, ЖКП) с $T_{\text{раб}} = 200\text{--}230$ °С — 35 000 т. К 2015 г. производство в России разных типов ПМ — более 15 млн т.

Объем производства ПКМ, использующих в качестве наполнителя волокна (ВПКМ, *Composite Materials, FVK*), 4 млн т в 1990 г., в 2005 г. составил более 5 млн т.

³В 2000 г. 138 млн м³ (180 млн т), в 2005 г. 180 млн м³ (235 млн т).

Объем производства всех типов ВПКМ, использующих в качестве наполнителей волокон и текстильные формы из них, представлены на рис. 8.1, из них в 2002 г. 33% использовано в автомобиле- и авиаракетостроении, 12% — в электронике и электротехнике, 33% — в строительстве, 18% — в спортивных изделиях, 4% — в других отраслях [1].

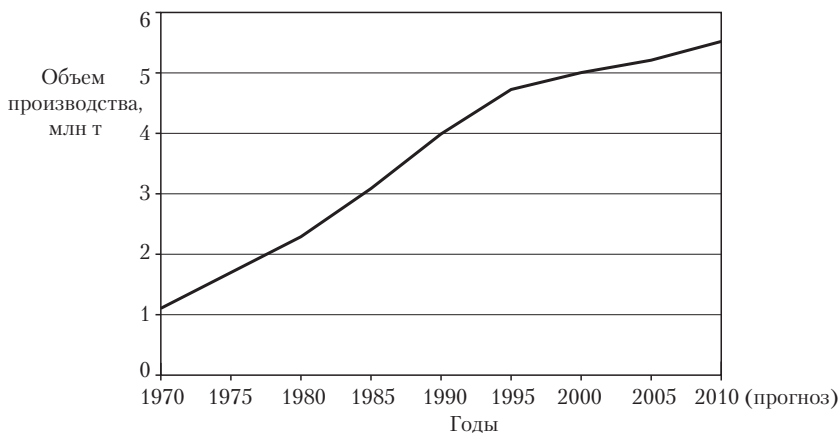


Рис. 8.1. Объемы производства ВПКМ (FVK) [1]

Производство стеклянных волокон и стеклопластиков было начато в 1938–1945 гг. В последующие годы мировые потребности в стеклопластиках различных типов составили 110 тыс. т (1950 г.), 1580 тыс. т (1975 г., рост 11,2% в год), 4630 тыс. т (1975 г., рост 5,5% в год), 8190 тыс. т (2005 г., рост 5,9% в год), причем доля стеклопластиков на основе термопластов составила в 2005 г. 32% (в Европе — 47%), на основе реактопластов — 68%. Потребление стеклопластиков составило в 2005 г. 2,2 млн т (Западная Европа), 820 тыс. т (Восточная Европа, Россия), 2,2 млн т (США), 2,2 млн т (Азия, 1,1 млн т — Китай), 830 тыс. т (остальной мир), рост с 4,6 млн т в 1995 г. до 8,2 млн т в 2005 г. [7, 28].

Прирост использования ПКМ, прежде всего, стеклопластиков в автомобильной промышленности с 1980 по 2005 г. составлял 40–50% (100–120 кг, 12 %масс. в автомобиле — конструкции из стеклонеполненных термопластов, ПКМ других типов; каждые 45 кг снижения массы автомобиля увеличивает его пробег на 12 км). За счет применения полимерных материалов в автомобилестроении (снижение на 15–20% массы автомобиля) в Западной Европе экономится 12 млн т нефти в год (10% от всего общего топлива, потребляемого для пассажирских перевозок), а выбросы CO_2 снижаются на 30 млн т в год [8].

Среди различных типов ВПКМ стеклопластики составляют 89%, органопластики — 10% (велика доля натуральных волокон, рост производства которых составил в 2003 г. 15%), в том числе кевларопластики — 0,4%, углепластики — 0,6% (до 1%). После перевода углепластиков из опытных в промышленные материалы уже в 1985–1995 гг. рост их производства составлял 8–11% в год.

Производство углеродных волокон (УВ) за 1996–2003 гг. выросло в 2 раза со среднегодовым приростом 5,8%. В 2004 г. произведено 27 тыс. т УВ (48% — Япония, 30% — США, 15% — Европа, 7% — Азия) с ежегодным приростом до 2007 г. 8,8%. Объем производства УВ фирмой *Toray Industries* (Япония) к августу 2007 г. составит 13900 т/год (совместно с фирмой *SOFICAR*, Франция, *Ehime*, Японии), выпуск УВ фирмой *Hexcel Corp.* (заводы в Испании и США) и к 2008 г. возрастет на 50% для использования аэрокосмическими предприятиями *Airbus*, *Dassault*, *Eurocopte*, *EADS* (новые мощности по производству УВ и препрегов на заводах в *Duxford*, Великобритания, *Parla*, Испания, *Stade*, Германия, *Nantes*, Франция). К 2009 г. планируется рост использования УВ в аэрокосмических конструкциях до 30% [5]. Из 350 т/год УВ, выпускаемых в 1995 г. фирмой *Courtaulds*, 26% потребляла авиакосмическая промышленность.

Положительные результаты эксплуатации сначала малонагруженных конструкций (1982 г., *Boeing 757*, 767; 1987 г. *Airbus A 320*) позволили использовать углепластики в высоконагруженных конструкциях (1997 г., *Boeing 777*; 1998 г. — космические межпланетные зонды) и довести объем их в конструкциях широкофюзеляжных самолетов (2006 г., *Airbus A 380*; 2007 г., *Boeing 787*; 2009 г., *Airbus A 350 XWB*) до 50%. Рост потребления УВ в различных областях техники, прежде всего в автомобилестроении, стимулирует расширение их производства к 2015 г. до 60 тыс. т (рис. 8.2, 8.3).

Мировая потребность в УВ из ПАН по данным фирмы *Toray* (в 2004 г. — 34%, в 2008 г. — 40% от мирового производства УВ) растет на 10% в год, составляла в 2005 г. 25 тыс. т и возрастает к 2008 г. до 34 тыс. т.

В России в 2003 г. произведено 21 тыс. т ПАН-волокон — сырье для УВ (ООО «Саратоворгсинтез»). Мировое потребление УВ: 2000 т (1980 г.), 16,8 тыс. т (2002 г.), 20 тыс. т (2005 г.), 30 тыс. т (2010 г.). Рост потребления углепластиков хотя и снизился по сравнению

с 1985 г. (бурный рост в 42%), но составляет значительный объем в машиностроении — 52% (рост 15–17% в год), в аэрокосмической промышленности — 28% (рост 16%), в производстве спортизделий — 20% (рост 13%). Объемы производства углепластиков представлены на рис. 8.4, использование углепластиков на основе углеродных волокон, полученных из полиакрилонитрила по регионам в различных областях техники — на рис. 8.5 [1].

Соотношение типов ВПКМ в изделиях авиакосмической промышленности: стеклопластики — 42%, углепластики — 30%, кевларопластики — 27% (на основе эпоксидных связующих — 80%, на основе других термореактивных связующих — 12%, на основе термопластичных связующих — 8%).

Особенно быстро развивается производство термопластов и термопластичных ПКМ. Замена термореактивной матрицы в ПКМ на термопластичную связано с большей рентабельностью, возможностью вторичной переработки, возможностью быстрого перехода на изготовление новых изделий, с экологическими причинами (табл. 8.2).

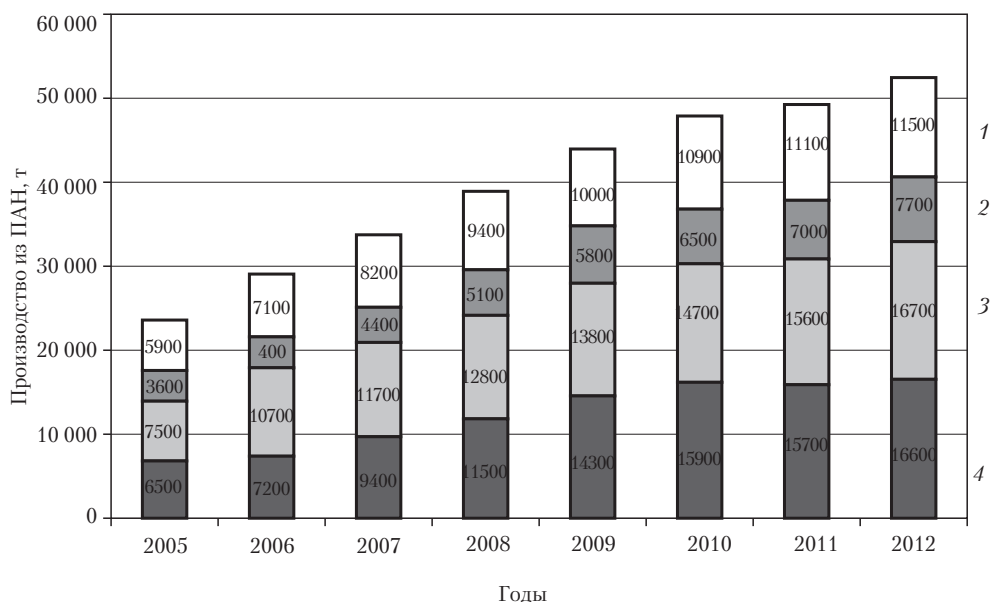


Рис. 8.2. Производство UV пиролизом полиакрилонитрила (ПАН) в 2005–2007 гг. (прогноз на 2008–2012 гг.) по регионам: 1 — Азия; 2 — Япония; 3 — Европа; 4 — США [27]

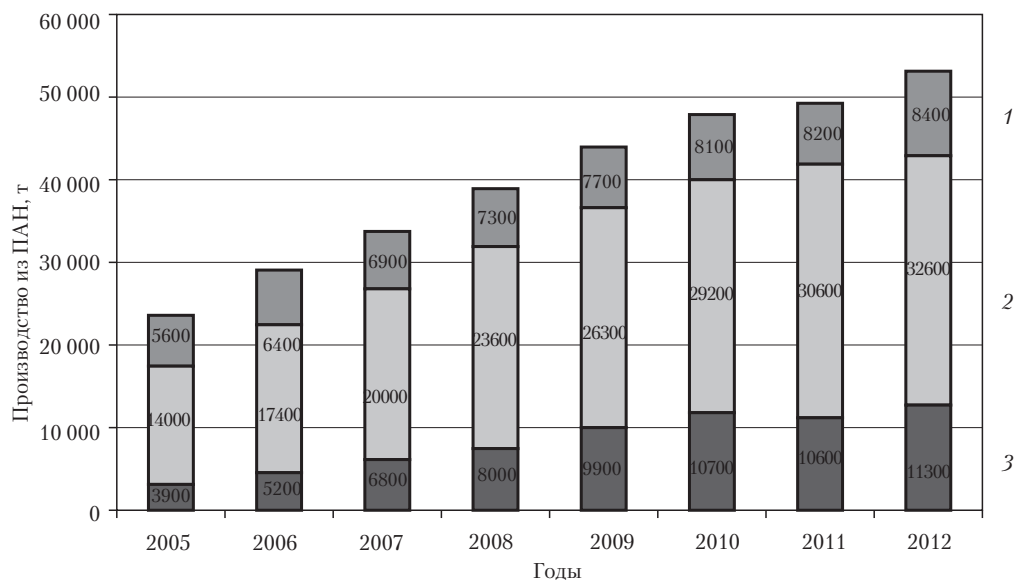


Рис. 8.3. Потребление УВ из ПАН в 2005–2012 гг. [27]:

1 – спортивные изделия; 2 – машиностроение, автомобилестроение, судостроение и др.; 3 – авиакосмическая промышленность

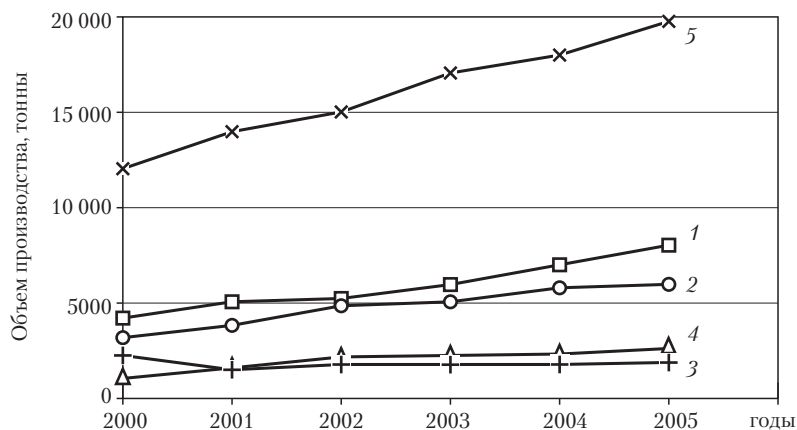


Рис. 8.4. Объем мирового производства углепластиков [1]:

1 – Северная Америка; 2 – Европа; 3 – Япония; 4 – другие; 5 – общие объемы производства

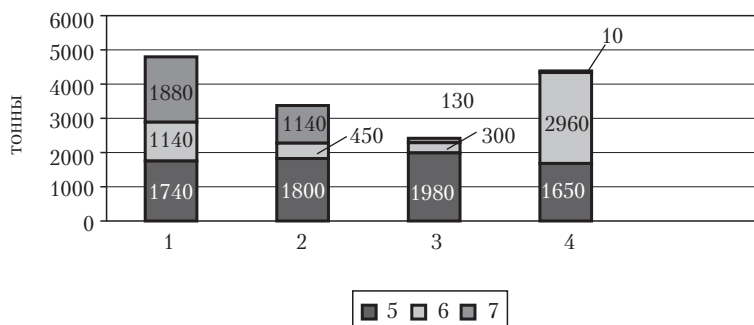


Рис. 8.5. Использование углепластиков в различных отраслях техники [1]:

1 — Северная Америка; 2 — Европа; 3 — Япония; 4 — Азия; 5 — промышленность; 6 — спорт; 7 — авиакосмические конструкции

Таблица 8.2. Мировое производство конструкционных термопластов, тыс. т [8]

Конструкционные термопласты	1998 г.	2002 г.	% от общего производства
ПЭТ	5300	8170	40
Ударопрочные полистиролы	3950	5700	32
Полиамиды	1650	2090	13
Поликарбонаты	1410	1900	7
Полиацетали	500	780	7
Термоустойчивые полиарилены	170	380 ¹⁾	1 ²⁾
Всего	12950	19000	—

¹ К 2007 г. — 400 тыс. т (жидкокристаллические полиэфиры, ЖКП — 28 тыс. т в 2005 г., рост 12–15% в год; полифениленсульфиды, ПФС — 60 тыс. т).

² К 2015 г. — 10%: затраты на разработку и внедрение в производство термопласта нового типа превышают 150 млн долл. США (2006 г.).

Мировое производство термопластов представлено ниже [6]:

1. *Полиэтилены*: ПЭНП (*PE-ND*). Производство в Западной Европе в 2004 г. 5,2 млн.т (19% — пленки, 20% — трубы, 3,5% — волокна); ПЭВП (*PE-LD, -LLD*) — 7,4–8,7 млн т (*LLD* — 3,2 млн т); полиэтилены специального назначения (используются катализаторы *Single-Site*, $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$) для пленок — 77,5%, для трубок — 24%, изоляция кабелей — 3%.

Производство в России: 2004 г. — 980 тыс. т, 2010 г. (прогноз) — 1,5 млн т, повышение производства на душу населения с 2,7 кг до 17–22 кг.

2. *Полипропилены*: производство в Западной Европе в 2003 г. 0,78 млн т (12% мирового, 40% — волокна, 19% — пленки, 27% — литьевые марки). Планируемое на 2010 г. производство в России 600 тыс. т.

3. *Поливинилхлориды*: производство в России: 2004 г. — 390 тыс. т, в 2007 г. — 570 тыс. т (мировое производство — 29 млн т: 28% — профили, 12% — пленки, 24% — трубы).

4. *Полистиролы*: мировое производство в 2004 г. — 11,6 млн т, Западная Европа — 2,6 млн т (22,5%); ударопрочный полистирол *EPS (expandierbares)* — 4 млн т, из них 70% — строительство.

5. *Сополимеры стирола*: *ABS, SAN, ASA* (сополимер стирола и акрилонитрила в композиции с акрилостирольным эластомером, *SAN*), *MABS* (сополимер метилметакрилата, акрилонитрила, бутадиена, стирола) — 6,6 млн т.

6. *Полиамиды алифатические*: производство в Западной Европе в 2004 г. — 8,1 млн т (электроника/электротехника 22%, транспорт — 36%).

7. *Поликарбонаты*: (*Makrolon, Lexan, Calibre, Panlite, Cupilon, Tarflon*). Мировое производство в 2004 г. — 15 млн т (электроника/электротехника — 22%, оптика — 32%, строительство — 14%, автомобилестроение — 9%, медицина — 3%).

8. *Полиацетали*: (*ПОМ*, полиформальдегид). Мировое производство в 2004 г. — 730 тыс. т (автомобилестроение — 38%, электроника/электротехника — 15%) в том числе, фирма *Ticona* — 170 тыс. т, *Polyplastics (Daicel/Ticona)* — 160 тыс. т, *DuPont* — 160 000 т.

9. *Полиметилметакрилаты*: мировое производство около 1 млн т (Западная Европа — 29%, США — 28%): 20% — транспорт, 35% — строительство, окна — 25%. Использование в технологии жидкокристаллических дисплеев (*Liquid-Crystal-Display — LCD*-технология).

10. *Полиэтилентерефталат (PET)* 100 тыс. т (пленки, волокна — 23%), сополимеры — 18 тыс. т (бутылки).

11. *Полибутилентерефталат (ПБТ)* — Мировое производство в 2004 г. — 640 тыс. т (Европа — 200 тыс. т): электроника/электротехника — 40%, автомобилестроение — 45%.

Производство термопластов общего назначения (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС, АБС, ПЭТ, 87% от производства пластиков) составило в 1990 г. — 86 млн, рост 5,8 % в год, в 2000 г. — 150 млн т (рост 7,2% в год), к 2010 г. ожидается производство 258 млн т.

Наиболее крупнотоннажными полимерами являются полиэтилены: мировое производство — 55 млн т, из них Азия — 16, Сев. Америка — 15, Западная Европа — 12,3–12,5 млн т. Китай потребляет 8,3 млн ПЭ в год. Общее потребление пластиков в 2002 г. оставляло 47,7 млн (пластики, пленки, волокна, лаки и др.), из них пластики — 10,3 млн т, пленки — около 34 млн т [9]. Производство алифатических полиамидов в 1998 г. составляло 5,8 млн т, из них 1,65 млн т использовано в производстве волокон, 0,53 млн т в автомобилестроении, 0,36 млн т в электротехнике и электронике, 0,23 млн т — в упаковке [10].

Основными фирмами, работающими с «инженерными» термопластами, являются: *General Electric Plastics* — 28%, *DuPont* — 13%, *Ticona* — 9%, *Bayer* — 8%, *Dow plastics* — 3%, *BASF* — 3%, *DSM* — 3%.

Особенно быстро расширяется производство термоустойчивых термопластов.

Основными фирмами-производителями термоустойчивых пластиков являются *DuPont* (25% мирового рынка фторполимеров и полиимидов), *Ticona* (9%), *General Electric*, *Phillips*, *Allied Signal*.

Среди термоустойчивых пластиков 45% производства приходится на фторполимеры (ПТФЭ, поливинилиденфторид, фторэластомеры, фторолигомеры для ПАВ).

Мировое производство фторполимеров (80 тыс. т, 1998 г.) ежегодно увеличивается на 10%. Мировой рынок жидкокристаллических полимеров составляет 9 тыс. т (стоимо-

стью 15–20 долл. за кг), их производство расширяется прежде всего в связи с микроминиатюризацией изделий микроэлектроники, микрооптоэлектроники. В качестве конструкционных и диэлектрических все шире используются материалы на основе полифениленсульфида (8 долл./кг, 60 тыс. т/год, фирмы *Ticona*, *Toshiba*, *Idemitsu Chemical*) и сплавов полифениленоксида с полистиролом (*Noryl*) и полиамидом (*Noryl GTX* фирмы *GE Plastics*) [8, 11], полипропиленом [11]. Ожидается, что к 2015 г. производство термоустойчивых пластиков будет составлять 10% от производства конструкционных пластиков.

Производство теплостойких пластиков составляет [6, 12]:

1. **Полифениленсульфиды.** Мировое производство в 2004 г. — 40 тыс. т (мощность до 50 тыс. т), ПФС *Fortron* — 15 тыс. т/год (*Standart Wilmington/North Carolina*).

2. **Жидкокристаллические полимеры.** Прирост производства ЖКП (*LCP*) стабилизировался на уровне 12–15% в год и их выпуск составил в 2005 г. 28 000 т (фирмы *Ticona/Polyplastics*, *LCP Vectra* — 8400/4800 т; фирма *DuPont*, *LCP Zenite*, *LCP*-сектор *Eastman* — 5000 т, линия продуктов *Titan* под марками *Zenite 5000*, модификации *LCP-Portfo*. С 2005 г. производится серия *LCP Zenite 9000HT* с *HDT/A* 350 °С, для *Zenite 9000* с наполнителями *HDT/A* выше 350 °С (замена керамических диэлектриков в микроэлектронике). Фирма *Sumitomo Chemicals* производит *LCP Sumikasuper* — 4000 т; фирма *Solvay* — *LCP Xydar*, 2000 т.; фирма *Toray* — *LCP Siveras*, 1500 т; фирма *Sonstige* — *LCP Rodrun*, *Novaccurate* — 1000 т; фирма *Veno*, *Veno LCP* — 1300 т.

3. **Полифениленоксиды.** Ассортимент *Noryl* включает композиции на основе полифениленоксида и полипропиленов (*Noryl PPX*), эластичные и огнестойкие композиции *Noryl WCD 910*, *WCD 860* (альтернатива ПВХ, огнестойкого полиэтилена *PE-FR*, термопластичных полиуретанов *TPU* в производстве кабелей, штекеров, корпусов ноутбуков, сканеров, плееров), пленки на основе сплавов с полистиролами (*PPE+PS*, типа Арилокс, *Noryl*), полиамидами (*PPE+PA*), полипропиленом (*PPE+PP*). Ведущим разработчиком *Noryl* (с 1966 г.) является фирма *General Electric Company (Plastics)*, *Noryl Technology Department (New York, США)*. Производитель полифениленоксида в России «Уралхимпласт» после остановки производства в 1990-х гг., в 2005 г. восстановил производство Арилоксов (аналоги *Noryl*) совместно с компанией *KINGFA (KHP)*.

4. **Полиэфиркетоны.** В 2004 г. произведено 1802 т, в основном полиэфирэфиркетона, *PEEK*, из них 50% — в Европе, 34% — в США, 16% — в азиатско-тихоокеанском регионе. Основные фирмы-разработчики и производители: *Victrex Plc (Hillhouse, Великобритания)* с дочерними предприятиями *Victrex Europa GmbH (Hofheim, Германия)*, *Victrex USA Inc. (Greenville, США)*, *Victrex Plc (Tokyo, Япония)* — производство *Victrex PEEK-HT*; *Solvay S.A.*, департамент *Solvay Advanced Polymers GmbH* (г. Дюссельдорф, Германия) — производство полиэфиркетона *Kadel*; *Gharda Chemicals Ltd.* (Индия), совместное производство *PEEK* с июня 2005 г. фирмой *Jida Degussa High Performance Polymers Changchun Co. Ltd. (Degussa A.G., Германия, 80%, Jülin Universität, КНР, 20%)*; *Ralls India Ltd.* (Индия) — производство *PEEK*. Полиэфиркетоны *PEK*, *PEEK* (40–60 евро/кг) используются в электронике/электротехнике — 33%, в автотранспорте — 28%, в медицине — 6%, в других отраслях — 28%.

5. **Полисульфоны.** Фирма *Solvay* (подразделение *Solvay Advanced Polymers, Alpharetta, США*; дочернее подразделение *Solvay Advanced Polymers GmbH*, г. Дюссельдорф, Германия) производит полисульфоны *Udel P-1700*, *GF-120*, с 2004 г. *Udel P-1700HB*, *P-3700HE*; полиэфирсульфоны *Radel A-300 CL128*, *AG-340*, *AG-360*; полиэфирсульфоны *Radel R-5100*, *5800TR*, *7000TR*, *Acudel 22000*, *Supradel HTS* (T_c 265 °С).

6. *Полифениленсульфиды*. ПФС *Fortron* производят совместно фирмы *Ticona* (Германия) и *Kureha Chemicals* (Япония). В 2004 г. мировое производство термопластичного аморфно-кристаллического ПФС составило 40 тыс. т (мощности до 50 тыс. т/год). С 2007 г. — производство 15 тыс. т/год ПФС *Fortron* на заводе *Standart Wilmington* (Северная Каролина, США), специальные виды ПФС — фирмы *Toshiba*, *Idemitsu Chemical* (Япония). Большую часть ПФС (65% с различными типами наполнителей, 80% для литья под давлением) производят фирмы *Kureha* и *Fortron Industries* (*Ticona GmbH*, Германия). *Fortron* используется в электротехнике, электронике, автомобиле- и самолетостроении (11–14 евро/кг, июнь 2005 г.; экономия массы деталей при замене алюминия до 40%);

7) *Другие типы теплостойких пластиков*. Фирма *Solvay S.A.* производит свыше 20 марок *полифталамида Amodel* (около 10 евро/кг, декабрь 2005 г.), литьевых *полиарамидов IXEF*, несколько типов *полиамидимидов Torlon*. Фирма *GE Plastics* (США) производит большой ассортимент материалов на основе *полиэфиримида Ultem*: *Ultem 1000*, *XH 6050*, *2100*, *2300*, *2312*, *2400*, *PEI-GF40*, *3452*; *2110*, *2110 EPR* (для технологии *Enhanced Plating Release*); *Ultem 2212 EPR* (для гальванизации); смеси *Ultem 1000* и *XM6050*; пленки на основе *Ultem ATX-Blends*; сплавы с поликарбонатом, с силоксановым блок-сополимером (*Siltem STM 1500*). Фирмой *DuPont* разработан большой ассортимент *полиимидных* материалов *Vespel* (линия *S-SP-1*, *21*, *211*, *22*, *221*, *3*; *SMR-0454*, *0,747*; *ST-2010*, *2030*; *SCP-5000*, *50094*; *SM-30084*; *SMP-40025*; *SF-0920*; линия *TP* (для изделий с высокой стабильностью размеров) — *TP-1012 BK*, *2346*, *2875*, *18* марок; линия *CR* (химически стойкие) — *CR-6100*; линия *CP* (высокопрочные, до σ^+ 350 МПа) — *CP-0301*, *0644*, *0648*, *0650*, *8000*, *8001*, *8002*; линия *ASB* (рабочие температуры до 650 °C) — *ASB-0664*, *0826*, всего 17 марок.

Использование термоустойчивых пластиков позволяет изготавливать большой ассортимент наукоемкой продукции конструкционного и специального назначения.

В России в 2006 г. с заявлением о намерении организовать производство термоустойчивых полиариленов (термопластов третьего поколения, ПЭЭК, ПФС, ЖКП) выступил ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» [13].

Среди термопластов от общего производства в 32,2 млн т (реактопласты — 5,9 млн т) в Западной Европе в 2002 г. использовали (в млн т): ПЭ — 12,5, ПП — 6,0, ПВХ — 5,4, ПС — 3,3, ПЭТ — 1,9, на основе жесткоцепных термопластов (термоустойчивые, «инженерные» с σ^+ 70–250 МПа, $T_{\text{раб}}$ до 200 °C) — 3,1 млн т (8% от суммарного производства термо- и реактопластов, рост — 7,5% в год).

Рост потребления термоустойчивых пластиков составляет не менее 10% в год и к 2007 г. их производство увеличится до 400 тыс. т, а стоимость составит не менее 8 млрд долл.

Мировое потребление конструкционных термопластов (в том числе термопластичных ПКМ, ВПКМ) в 1995 г. составило 3,69 млн т, в 2005 — 8,25 млн т (75% потребления — авиастроение и электроника) [14].

Высокие темпы роста производства (табл. 8.2) и потребления термопластов сохраняются вплоть до 2010 г. (табл. 8.3, 8.4).

Таблица 8.3. Структура мирового потребления термопластов (млн т) [4]

Тип термопласта	2004 г.	2010 г. (прогноз)	Прирост, %	
			Общий	Ежегодный
Полиэтилены ПЭНП	33,4	43,5	30,2	4,5
Полиэтилены ПЭВП	27,0	37,5	38,9	5,5
Полипропилены	38,2	53,0	38,7	5,5
Поливинилхлориды	31,2	40,5	29,8	4,5
Полистиролы	15,6	19,9	27,6	4,0
Ударопрочные полистиролы	6,6	9,3	40,9	6,0
Полиэтилентерефталаты	11,7	19,0	62,4	8,5
Полиуретаны	10,4	14,1	35,6	5,5
Поликарбонаты	2,3	3,5	52,2	7,0
Полиамиды	2,4	3,4	41,2	6,0

Мировое потребление всех видов полимерных материалов (пластики, резины, лаки, волокна и др.) в 2004 г. составляло 224 млн т, в 2005 г. — 235 млн т, ожидается существенный рост потребления пластика на душу населения к 2010 г. (табл. 8.5).

Объем российского рынка термопластов (импорт в 2005 г. из стран Азии — 51%, из стран СНГ — 4%) в 2005 г. составил 2,78 млн т. (рост на 15% по сравнению с 2004 г.). Рынок конструкционных термопластов занимал в России в 2006 г. всего 2% от всех типов ПМ и составил 44,7 тыс. т (полиамиды — 50%, поликарбонаты — 30%, полифениленоксиды, полибутилентерефталат, стеклонаполненный полипропилен — по 6%, конструкционные термопласты на основе полиариленов — 2%) [15].

Рост потребления ПКМ, ВПКМ в начале XXI века составит в энергетике — 40%, нефтегазовой промышленности — до 20%, химической промышленности — 20%.

Ежегодный оборот на рынке новых технологий и наукоемкой продукции, с которыми связана разработка и производство ПМ, ПКМ, ВПКМ (доля в %) составляет: США — 39, Япония — 30, ФРГ — 16, Россия — 0,3. Интеграционный показатель — удельный вес потребления полиэтилена на душу населения (Россия, Африка — 4 кг, США — 38 кг, Западная Европа — 29 кг) — характеризует уровень развития нефтехимии.

Таблица 8.4. Потребление термопластов в Западной Европе в 2004 г. [4]

Тип термопласта	Всего		Упаковка		Строитель- ство		Автомобиле- строение		Электроника и электро- техника		Другое	
	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%
Всего	43500	100,0	16000	36,8	8750	20,1	3250	7,5	3150	7,2	12350	28,4
Полиэтилены ПЭНП	7500	100,0	5040	67,2	440	5,9	25	0,3	240	3,2	1755	23,4
Полиэтилены ПЭВП	5200	100,0	3100	59,6	1140	21,9	160	3,1	95	1,8	705	13,6
Полипропилены	8000	100,0	3200	40,0	375	4,7	1125	14,1	355	4,4	2945	36,8
Поливинилхлориды	5900	100,0	600	10,2	3750	63,5	165	2,8	480	8,1	905	15,4
Полистиролы	2050	100,0	865	42,2	315	15,4	6	0,3	350	17,1	514	25,0

Окончание табл. 8.4

Тип термoplasta	Всего		Упаковка		Строитель- ство		Автомобиле- строение		Электроника и электро- техника		Другое	
	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%	Тыс. т	%
Пенополистиролы	850	100,0	245	28,8	590	69,4	0	0,0	0	0,0	15	1,8
Ударопрочные полистиролы	850	100,0	22	2,6	50	5,9	200	23,5	305	35,9	273	32,1
Полиэтилентерефталаты	2550	100,0	2500	98,0	22	0,9	0	0,0	13	0,5	15	0,6
Полиуретаны	2540	100,0	20	0,8	660	26,0	481	18,9	225	8,9	1154	45,4
Полиамиды	810	100,0	110	13,6	70	8,6	325	40,1	210	25,9	95	11,8

Затраты на исследования и производство ПМ, ПКМ, ВПКМ в мире в 2000 г. составили 12 млрд долл. США (в 1987 г. — 1,3 млрд долл. США).

Таблица 8.5. Потребление (в кг) пластиков¹ на душу населения [14, 16, 25]

Регионы	Годы			Рост к 2010 г. по сравнению с 2000 г. (%)	2015 (прогноз)
	1980	2000	2010 (прогноз)		
Западная Европа ²	40	92	124–135	47	146
Северная Америка	45	105	129–150	43	152
Япония	50	86,5	115	33	115
Восточная Европа	9	10,5	22–32	109	—
Латинская Америка	7	19	31	63	—
Африка, Ближний Восток	3	7,5	9,5	27	—
В среднем в мире	10,5	24,5	37	51	44

¹ Производство полимерных материалов в 2000 г. (млн т): 34 (США), 23 (Западная Европа), 14 (Япония), 2,5–3,5 (Россия, в 2003 г. переработано 2,83 млн т, 78 тыс. т, 27% — импортные ПМ, 3% — ПМ использовано в автомобилестроении).

² ФРГ — 128 кг (1991 г.), Западная Европа — 95 кг (2002 г.), Россия — 27 кг (2005 г.).

8.2. Стоимость ПКМ, ВПКМ и их компонентов

Сравнительная оценка стоимости ПКМ и их компонентов по сравнению с аналогичными для некоторых других материалов (например, металлов) без анализа технологических и эксплуатационных показателей для ПКМ может привести к недооценке преимуществ ПКМ при замене ими традиционных материалов. Современные полимеры, особенно обеспечивающие высокие показатели эксплуатационных свойств (упругопрочностных, диэлектриче-

ских, теплостойкость, химстойкость, огнестойкость и др.) требуют для своего производства значительных затрат на процессы производства мономеров, самих полимеров, компонентов, оптимизирующих их технологические и эксплуатационные свойства. Еще большой вклад в стоимость ПКМ вносят высокопрочные высокомодульные волокна, затраты на производство полуфабрикатов, оборудование для переработки ПКМ в изделия. Усложняет применение ПКМ анизотропия их свойств, поэтому конструктор должен подвергнуть тщательному анализу распределение напряжений в КМ и конструировать не только изделие, но и структуру КМ. Технолог должен обеспечить сохранение оптимальной структуры КМ и выбрать наиболее приемлемые технологические процессы формирования изделий их ПКМ.

При согласованной работе материалововеда, конструктора и технолога (в случае ПКМ специального назначения ряда соответствующих специалистов) при использовании ПКМ достигается значительный эффект несмотря на высокую стоимость ПКМ и его компонентов.

Стоимость компонентов ПКМ достаточно велика.

Стоимость термопластов (на июль 2002 г. в евро за т): ПЭНП экструзионный — 720–810, выдувной — 710–880; полипропилен — 930, ВПХ суспензионный — 780, АБС — 1400–1700; ПЭТ — 900–1300, ПК — 2150–2950, ПБТ — 2860–3270, ПА — 2150–2400, ПА 66 — 2660–2900, ПММА — 2300–2560 (табл. 8.6).

Таблица 8.6. Стоимость термопластов (долл. США/т) [14]

Тип термопласта	Январь 2002 г.	Ноябрь 2002 г.
ПЭНП	502–520	600–620
ПЭВП	500–520	500–540
ПП	655–675	820–840
ПВХ	379–404	530–540
ПС	500–530	720–740

Цены на нефть (мировые ресурсы около 788 млрд т, потребление в 2003 г. — 5,35 млрд т) предопределяют и цены на ПМ. Так, в связи со стоимостью нефти в 2005–2006 гг. 50–60 долл. США за баррель, стоимость ПМ в 2005 г. возросла по сравнению с 2004 г. на 30%.

Стоимость ненаполненных термопластов общетехнического и конструкционного («инженерных») назначения в январе 2006 г. (в евро/т) составляла: ПА-6 — 2550–2750, ПА-66 — 2930–3130, ПБТФ — 2750–3100, ПБТФ — 1240–1290, полистирол — 1130–1250, ударопрочные полистиролы 1180–1300, АБС — 1650–1850, ПВХ (для труб) 930–980, ПП 1220–1250, литьевой ПЭВП 1100–1140, пленочный ПЭНП — 1160–1200, линейный ПЭНП — 1200–1280 [17].

Стоимость эпоксидных связующих 80–120 руб./кг (2004 г.), 17–25 долл. США/кг, винилэфирных (олигоmaleинаты и акрилаты) — 2,60 евро/кг. Особенно дороги термостойчивые полимеры перспективные в качестве матриц ПКМ. Их стоимость составляет (2000 г.) в долл. США/кг: полимерные связующие PMR-15 от 35 до 52,8; фторсодержащие ПИ ($T_{\text{раб}}$ до 370 °С, PMR-11, Avimid) — 154, полифениленоксид Noryl 0,97–1,75 долл. США /фунт, Naupon 2,5–3,79 долл. США/кг, гранулированные полисульфоны ПСФ-150, ПСФ-150-1, ПС-ТП, ПСФ-Л-СВ25, ПСФ-180-1 (Россия) — около 550 руб./кг (2005 г.), полисульфон

Udel типа *ПСН*) — 1,8 долл. США/фунт, медицинского назначения — 3,5; полиэфирсульфон *Victrix* — 13,75 долл. США/фунт, *Arilon* — 2 долл. США/фунт, *Victrix 720P*, *Astrel-30* — 120 долл. США/фунт (рис. 8.6, 8.7).

Стоимость волокнистых наполнителей (составляет более 90% стоимости ВПКМ) зарубежных производителей (в долл. США за кг): стеклянные типа *A*, *C*, *E*, *S* — 2 в зависимости от σ^+ и E^+ 3,5–6,0 (табл. 8.7), кварцевые волокна из плавленного кристаллического природного кварца — 50–190, нити из кварцевых волокон — 60, *W*-проволока — 120, волокна *PF* — 50, волокна *Saffil* — 20; углеродные волокна: *Celion GY-50* — 150, *GY-70* — 150–200, *C3000* — 64–80, *AS3* — 36, *AS4* — 100, *HTS* — 130, *HMS* — 150–180, *Panex 30* — 60–70, *30Y/800* — 76–86, *Tornel 300* — 64–80; из ЖК-пексов типа 3-100, 120, 140 — более 100; нити из арамидных волокон *Kevlar 49*, 149 22 — 50 (зарубежные кевларовые бронежилеты 500–2000 долл. США), базальтовые нити — 1,5–3,5 долл. США/кг.

Таблица 8.7. Стоимость стекловолоконистых наполнителей

Тип наполнителя	Стоимость, долл. США/кг (1990 г.)
Жгуты	0,95–1,15
Дискретные волокна	1,04–1,15
Тканые ровинги	1,35–1,59
Измельченные волокна	1,10–1,98
Маты:	
на основе дискретных и непрерывных волокон	1,30–1,63
покрывные (облицовочные)	2,09–5,29
электротехнического назначения	1,32–2,05
декоративные и усиливающие	1,32–6,06
Ткани (за погонный метр)	0,38–5,36

Стоимость (2005 г.) волокнистых наполнителей производителей России: СВМ (сатин, артикул 56313, Щелковская шелкоткацкая фабрика «Передовая текстильщица», сатин 56334, саржа 5384/84, однонаправленные ленты — 560 руб./пог. м, терлон — 220 млн. руб./т (1997), фенилон — 180 млн руб./т (1997); нити Русар 6,3 текс — 7500 руб./кг, 167 текс — 3000 руб./кг (август 2005 г.); углеродные нити Кулон — 4900 руб./кг, углеродная лента ЛУ-П-0,1 — 1550 руб./кг.

Стоимость конструкционных термопластов, наполненных 30 %масс. дискретных стеклянных волокон (долл. США/кг/долл. США/м³):

Полиамид 6 (12/2800), полиамид 66 (12/2800), сополимеры формальдегида (1,43/2300), ПЭВП (1,17/1340), ПП (1,19/1220), ПБТФ (1,9/2800), поликарбонат (3,97/5490), 3430–3630 евро/т 2006 г., полисульфон *Udel* (3,97/5490), ПФО *Noryl* (2,43/2900), ПС (1,1/1340), ПС + АН (1,34/1650), АБС (1,5/1830), сополимер этилена и ТФЭ (16,53/2970), полиуретан (4,41/5860), полифениленсульфид *Rayton* (4,41/1086).

Стоимость однонаправленного препрега на 10–15% выше стоимости волокон. Стоимость 1 кг эпоксидных препрегов с 60 %об. *Thornel 300* — 132 долл. США, с 60 %об. *Kevlar 49* — 22 долл. США.

Стоимость 1 кг лопасти ветродвигателя из углепластика — 458 долл. США, 1 кг нитей Кулон — 175 долл. США, 1 кг препрега — 217 долл. США, стоимость формования — 30% от стоимости сырья, стоимость оснастки — 10–15 тыс. долл. США (на 5.04.2004).

Стоимость 1 м³ алюминия *SAE-309 (360)* в слитках 3450 долл. США, сплавов 7075, 2024 — 4,4–4,6 долл. США/кг; 1 кг материалов типа *Arall* — 35–45 долл. США, эпоксидных углепластов — 18–140 долл. США/кг.

Особенно высока стоимость углерод-углеродных КМ (УУКМ) структуры 3D — 3035–7000 долл. США/кг, слоистых УУКМ — 300 долл. США /кг и компонентов наноматериалов (фуллерен C₆₀ — 700 долл. США/г, нанотрубки длиной до 150 мкм, диаметр 4–20 нм — 7000 долл. США /г, 2005 г.).

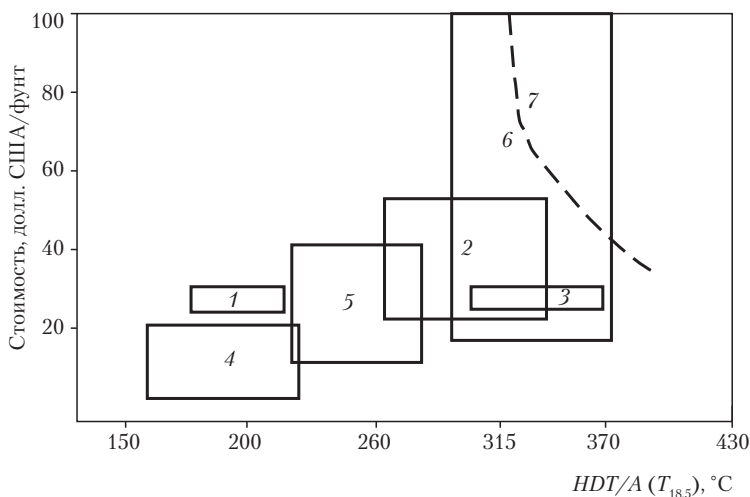


Рис. 8.6. Условная стоимость и диапазон рабочих температур полимерных матриц для композиционных материалов [12]:

1 — полиэфиримиды; 2 — полиэфирэфиркетоны; 3 — жидкокристаллические термотропные полиэферы типа *LCP, Xydar, Vectra*; 4 — эпоксидные; 5 — бисмалеинимиды; 6 — полиимидные *PMR-15*, АПИ, *LARC-160*; 7 — *Azimid*, *PMR-11-700*, *Marvimides*, Русар, *V-CAP* ($HDT/A = 370$ °C); фторсодержащие имидореактопласты на основе смесей мономеров, *CSPI*, полигетероциклические ПБИ, ПФХ, ПБТ, ПБО, пирроны

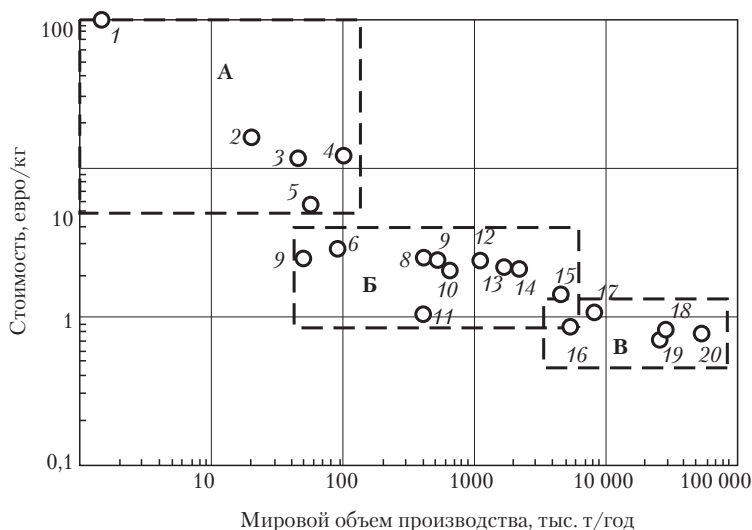


Рис. 8.7. Мировой объем производства (2002 г.) и стоимости теплостойких (А), конструкционных (Б) и крупнотоннажных (В) термопластов [18]:

1 — полиэфирэфиркетоны; 2 — жидкокристаллические термотропные LCP; 3 — полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиримиды; 4 — фторполимеры (ПТФЭ и др.); 5 — полифениленсульфиды; 6 — полиэтилентерефталат для литья под давлением; 7 — сплавы поликарбоната с полибутилентерефталатом (ПБТФ); 8 — ПБТФ; 9 — сплавы поликарбонатов с ударопрочным полистиролом АВС; 10 — полиформальдегид; 11 — сополимеры стирола и акрилонитрила (SAN); 12 — полиметилметакрилат; 13 — поликарбонаты; 14 — алифатические полиамиды; 15 — ударопрочный полистирол АВС; 16 — полистирол; 17 — полиэтилентерефталат пленочный; 18 — полипропилены; 19 — поливинилхлориды; 20 — полиэтилены

8.3. Эффективность использования ВПКМ в конструкциях

Однонаправленные ВПКМ превосходят традиционные конструкционные материалы по удельной прочности в 3–6 раз, по удельной жесткости в 3–5 раз; стеклопластики соответственно по удельной прочности в 1,5–2 раза, органопластики по удельным показателям в 2,3–2,8 раза превосходят лучшие титановые сплавы и стали.

При использовании ПКМ материалоемкость снижается в 1,6–3,5 раза, трудоемкость изготовления в 1,5–3 раза, энергоемкость в 2–3÷8–10 раз. Трудоемкость выпуска 1 т изделий на ~ 540 чел./ч меньше, чем из металла, КИМ увеличивается до 80–90%. Технологический цикл сокращается в 1,2–3 раза. В производстве изделий из ПКМ расходы составляют: на сырье и оборудование — 29%; на производство полуфабрикатов (например, препрегов) — 9%; на проведение процессов формования — 57%; на дистрибьюторские операции — 5%.

Для авиакосмических конструкций при использовании легких высокопрочных и высокомодульных ВПКМ с наполнителями в виде непрерывных волокон различной химической природы (стеклянные, кварцевые, углеродные, SiC, полимерные на основе полиарамидов *Kevlar*, СВМ, Русар, СВМПЭ *Spectra*, полиариленов и полигетероариленов типа ВМН-88, *Vectra*, *Xaydar*, ПЭИ, в ВПКМ — стекло-, угле-, органо-, SiC-пластиках, в гибридных поливолоконистых ВПКМ) эффект достигается уже при экономии 5% массы конструкции. Облегчение веса самолета на 0,453 кг дает экономию горючего за время эксплуатации до 1800 л. Замена металлов на ВПКМ в современных конструкциях дает значительную экономию массы для модифицированной конструкции: самолеты *AV-8B Harrier* (26%, 590 кг), *B-1* (32%), *Raffaele* (35%), *B 757, 727* (25%, 760 кг), *B 767* (243 кг). Использование термопластичных ПКМ на основе ПФС *Fortron* в аэробусах А-340–500, А-380 дало снижение массы для оболочек передних частей крыльев 20%. Удельная прочность стеклотекстолита ($\sigma^+ 3790$ МПа; $\rho 1,9$ г/см³) на 20% выше удельной прочности алюминия ($\sigma^+ 4690$ МПа; $\rho 2,8$ г/см³), что дает при равной прочности конструкции экономию массы в 4,3%. 1 кг сэкономленной массы в ценах конца 1999 г. стоил для гражданского самолета — 1000 долл. США, военного самолета — 3000 долл. США, вертолета — 3000 долл. США, *PH Ariane* — 10 000 долл. США, *ВКС* — 50 000 долл. США, спутника на геосинхронной орбите (35 880 км) — 20 000 долл. США, автомобиля — 3 долл. США (рис. 8.8).

После накопления опыта производства и применения изделий из ВПКМ в авиакосмической промышленности происходит переход на изготовление из ВПКМ предельно сложных конструкций, например, элементов фюзеляжа самолета.

С начала 1950-х гг. основным типом ВПКМ были высокопрочные, но низко модульные (по сравнению с алюминием и титаном) стеклопластики, используемые в производстве антенных обтекателей. Использование ВПКМ в высоконагруженных конструкциях потребовало разработки материалов с более высоким модулем упругости с сохранением высокой прочности. Критическое разрушающее напряжение $\sigma_{\text{крит}}$ для оболочек радиусом $R_{0\sigma}$, толщиной стенки b определяется в основном модулем упругости E материала: $\sigma_{\text{крит}} = 0,6E \cdot b / R_{0\sigma}$. Разработаны углеродные, борные, высокомодульные полимерные волокна (СВМ, *Kevlar*, Русар, из СВМПЭ), SiC-волокна и угле-, боро-, органопластики многофункционального назначения. Существенное увеличение надежности ЛА стимулирует весовое совершенствование их конструкции. Соотношение массы ЛА и полезной нагрузки для дозвукового самолета составляет 4:1 (при использовании ПКМ 3:1), для сверхзвукового — соответственно 12:1 и 9:1, для космического аппарата (КА) на околоземной орбите 66:1, для КА на лунной орбите 500:1. Полезная нагрузка РН «Восток» — 1,75%, РН «Союз» — 2,5%, ВКС «*Space Shuttle*» — 1% от массы конструкции.

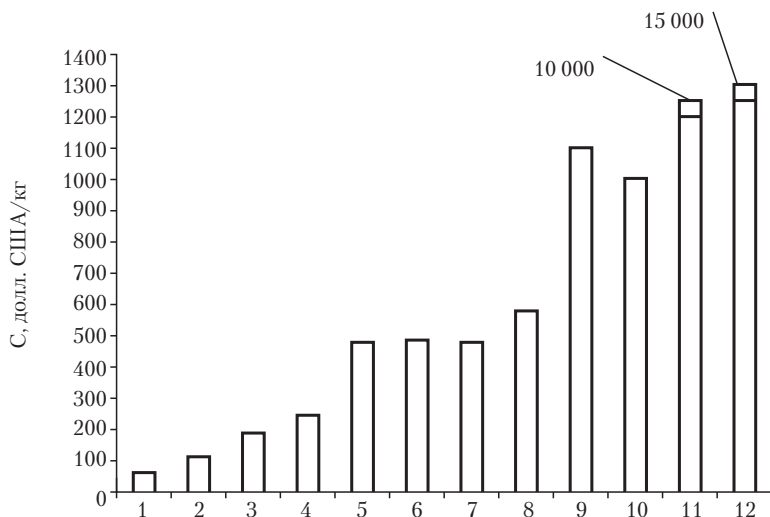


Рис. 8.8. Стоимость (C) экономии массы для различных летательных аппаратов (ЛА) [19]:

1 — малые гражданские самолеты; 2 — вертолеты; 3 — транспортные самолеты; 4 — гражданские коммерческие самолеты; 5 — двигатели ЛА; 6 — аэробусы типа *Boeing 747*, A-300–340; 7 — самолет-истребитель; 8 — самолет вертикального (короткого) взлета и посадки; 9 — сверхзвуковой транспортный самолет; 10 — спутник на околоземной (R 100–400 км) орбите; 11 — спутник на геосинхронной (R 34 000 км) орбите; 12 — воздушно-космической ВКС типа «*Space Shuttle*»

В самолете в среднем приходится массы на планер — 30%, двигатель и оборудование — 20%, топливо — 30–35%, полезная нагрузка — 15–20%. Использование ВПКМ в конструкции планера, фюзеляжа возможно только для высокопрочных ВПКМ из-за больших потоков касательных напряжений и больших сосредоточенных сил от крыла, оперения, шасси. Крупногабаритные отсеки фюзеляжа воспринимают общий изгиб, сосредоточенные перерезающие и осевые нагрузки, в некоторых случаях — крутящие моменты. При $\sigma^+ = 1$ ГПа в конструкциях ЛА может быть использовано до 20% ПКМ, при $\sigma^+ = 2$ ГПа — до 40% ПКМ. Около 40% конструкций военных самолетов в этом случае может быть выполнено из углепластиков со снижением массы в 12–15%. Планер — основная масса самолета, позволяющая повысить полезную нагрузку. Экономия массы ЛА при использовании ВПКМ для конструкций фюзеляжа составляет 12–28%, крыла — 15–20%, хвостового оперения — 15–39%, планера вертолета — 20–22%. Фюзеляж из углепластиков на 30% дешевле и на 40% легче, чем из алюминия. Еще больший эффект достигается при использовании ВПКМ с высокими упругопрочностными свойствами и при изменении конструкции (табл. 8.8–8.11, рис. 8.9). При изготовлении конструкции крыльев намоткой снижение массы может достичь 30%, фюзеляжа — 25%. Снижение количества деталей планера достигает 50%.

Стоимость изготовления нервюры крыла из термoplastического ПКМ (ТКПМ) на 30% ниже стоимости изготовления из стандартного Al-сплава (6–20 отдельных деталей, соединяемых 500 крепежными элементами). Нервюру из ТКПМ формируют за одну операцию без применения крепежа.

Стоимость, как параметр проектирования, должна являться объектом отдельного тщательного изучения. Определение этой величины весьма не просто, так как она является функцией стоимости материалов, числа деталей и соединений из ВПКМ, объема и стоимости производства. Некоторые оценки снижения стоимости при применении ВПКМ сделаны на основе анализа стоимости выпуска горизонтальных стабилизаторов самолета В-1 [20] при снижении проектной стоимости на 17,5% и снижения общей массы на 15%. Общий выигрыш как за счет стоимости, так и за счет снижения массы при замене материалов подвижных элементов из металла на ВПКМ составляет 22%.

Таблица 8.8. Снижение массы основных агрегатов самолета при использовании ВПКМ (%) [20]

Агрегаты	При сохранении размеров конструкции	При изменении конструкции, использование ВПКМ	При изменении конструкции, использование ВПКМ
		с $\sigma^+ = 2$ ГПа	с $\sigma^+ > 2$ ГПа
Крыло	20–26	3–60	70
Горизонтальное и вертикальное оперение	30–35	40–80	85
Фюзеляж	20–25	26–40	60
Воздухозаборник	30–36	36–60	75

Таблица 8.9. Сравнение массы и стоимости производства системы привода хвостового винта вертолета (расчет на 200 комплектов приводов) [20]

Узел	Масса, г			Число деталей		
	Металл	ВПКМ	Выигрыш в массе, г	Металл	ВПКМ	Уменьшение числа деталей
Приводной вал хвостового винта ($L = 3940$ мм) с муфтой на одном конце, фланцем на другом и 4-мя подшипниками	7780	3730	4050	89	54	36
Приводной вал хвостового винта ($L = 3904$ мм) с муфтой и фланцем без подшипниками	6980	2930	4050	72	46	26
Короткий приводной вал хвостового винта ($L = 731$ мм) с муфтами на обоих концах	1930	860	1070	101	37	64

Технологическая операция	Полная стоимость, %		Стоимость материалов, %		Производственные затраты, %	
	Металл	ВПКМ	Металл	ВПКМ	Металл	ВПКМ
Изготовление одного вала с двумя фланцами без подшипников	46	69,3	33,8	29,9	12,2	39,4
Изготовление двух муфт	52,2	20,3	30,0	8,0	22,2	12,3
Сборка	1,8	0,4	0,5	0,4	1,3	—
Итого	100	90,0	64,3	38,3	35,7	51,7

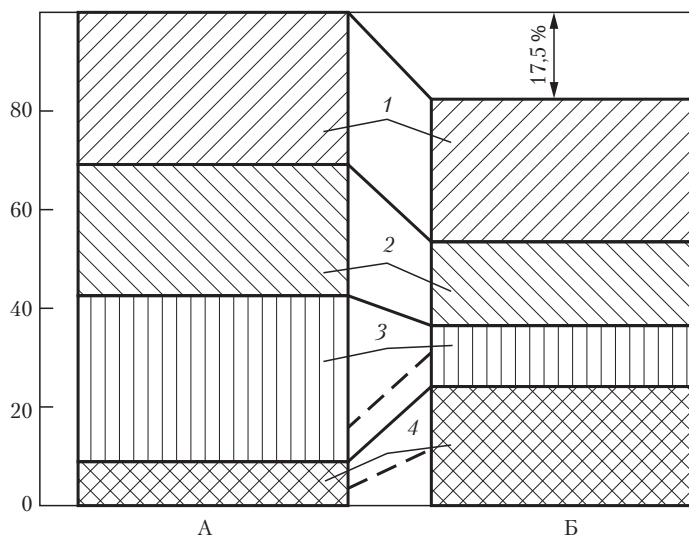


Рис. 8.9. Сравнение относительной стоимости C , экологических и массовых показателей при замене металлических деталей в горизонтальных стабилизаторах самолета В-1 [20]:

А — металлические конструкции; Б — конструкции на основе ПКМ; 1 — общие элементы конструкции (12 деталей); 2 — вспомогательные элементы — крепежные детали (А — 26,8 тыс. деталей.; Б — 14,3 тыс. деталей.); 3 — несущие конструкции (А — 270 элементов; Б — 108 элементов); 4 — оболочки (А, Б — по четыре элемента)

Таблица 8.10. Масса деталей и узлов самолета В-1, изготовленных из металла и ВПКМ [20]

Элементы конструкции	Масса деталей, кг	
	из металла	из ВПКМ
Оболочки, включая защитные покрытия и крепежные детали	766,2	575,5
Передние и задние стрингеры	87,2	59,8
Промежуточные стрингеры	110,9	98,6
Нервюры	69,5	56,5
Прокладки и фитинги	—	21,1
Корпус фюзеляжа	1033,8	811,5
Передние и задние обводы стабилизатора	118,6	118,6
Уплотнения	21	7,0
Отделка	18,3	18,3
Опоры вращающихся деталей	170,7	179,3
Общая масса	1505,1	1277
Выигрыш в массе по сравнению с металлическими конструкциями	—	227,5 (15%)

Таблица 8.11. Сравнительная стоимость металлических конструкций и конструкций ЛА из ВПКМ [20]

Тип материала	Стоимость деталей	Стоимость сборочных работ	Общая стоимость
Металлы	39	61	100
ВПКМ	62	32	94

Высокие конструкционные свойства ВПКМ позволяют изготавливать из них основные несущие конструкции планера самолета — крылья и фюзеляж, что существенно снижает массу соответствующих элементов конструкций по сравнению с прототипами из традиционных легких металлических сплавов и существенно увеличивает эффективность эксплуатации летательных аппаратов. Из-за высокой стоимости ВПКМ, прежде всего, высокопрочных, высокомодульных волокон из ароматических полиамидов (СВМ, Русар, *Kevlar*), углеродных волокон (УКН, Элур, Кулон, *AS4*, *IM7*) определяющим при определении эффективности применения ВПКМ в авиаракетостроении может оказаться не весовой критерий, а экономический. При выборе материала на начальном этапе разработки конструкции для оценки стоимости конструкционных материалов традиционно используют цену единицы массы материала. Реальное количество материала, используемого для изготовления изделий, обусловлено расчетными геометрическими параметрами конструкции, определяемыми на этапе проектирования в зависимости от свойств материала. Свойства ВПКМ определяются их составом, структурой, технологией. В отличие от металлических сплавов, поставляемых металлургами в виде листов, профилей и других полуфабрикатов, ВПКМ не существуют отдельно от конструкций (в большинстве случаев сертифицируются модельные ВПКМ — однонаправленные волокниты с фиксированным объемом компонентов) и их структура конструируется в процессе изготовления изделий в соответствии с ожидаемыми условиями нагружения.

Оценка эффективности использования ВПКМ в авиаракетостроении несколько упрощается в тех случаях, когда предполагается не разработка принципиально новых конструкций, а лишь замена металлических сплавов на ВПКМ при сохранении схемы нагружения и геометрии конструкции. В этом случае на начальном этапе проблема сводится к оценке сравнительной стоимости и массы конструкций из ВПКМ и металлов по коэффициентам стоимости C и весовой эффективности M .

Коэффициент стоимости C — отношение стоимости кг ВПКМ к стоимости кг металла (алюминия, индекс «а») для элемента конструкции, спроектированного на заданную расчетную нагрузку:

$$C = C_{\text{впкм}} / C_{\text{а}}.$$

Коэффициент весовой эффективности M — отношение масс элементов конструкции из ВПКМ, $M_{\text{впкм}}$ и металла (алюминия, $M_{\text{а}}$)

$$M = M_{\text{впкм}} / M_{\text{а}}.$$

Коэффициент безопасности для элементов конструкции из алюминия традиционно $f_{\text{а}} = 1,5$, для ВПКМ с учетом их специфики $f_{\text{впкм}} = 1,875$.

Характеристики упругопрочностных свойств и стоимости алюминия и однонаправленных эпоксидных ВПКМ приведены в табл. 8.12.

Коэффициенты стоимости C и весовой эффективности M квазиизотропных ВПКМ структуры $[0,90,\pm 45]$ со слоями одинаковой толщины, рассчитанные с учетом свойств однонаправленных (табл. 8.12) и квазиизотропных ВПКМ, плотности материалов, определяются, в основном, типом волокон в ВПКМ (табл. 8.13).

При использовании в конструкции оболочек, работающих на растяжение, из стекло- и организоволокнистых структуры $[0,90,\pm 45]$ оболочки из них в 3,4–3,8 раз тяжелее оболочек из алюминия. При использовании в оболочках углеволокнутистых структуры $[0,90,\pm 45]$ с нитями УКН и Кулон в качестве наполнителей (62 %об.) оболочки из них соответственно на 25 и 38% легче при увеличении стоимости материала соответственно в 16 и 27 раз (табл. 8.11). С учетом стоимости сэкономленной массы (рис. 8.8, 500–1000 долл. США/кг) использование углепластиков (даже без учета других факторов — повышение полезной нагрузки, тактико-технических параметров и др.) экономически эффективно.

Углеволокнути структуры $[0,80,\pm 45,20\%]$ (обычно используют в подкрепляющих оболочки стрингерах) эффективны и для изготовления оболочек, работающих на растяжение. Углеволокнути с волокнами $AS4$, УКН, $T-300$ позволяют снизить массу таких изделий на 66%, с волокнами Кулон, $IM7$ — на 73% (соответственно M равно 0,34 и 0,27) при увеличении стоимости обшивки в 7–12 раз.

Таблица 8.12. Сравнительные характеристики упруго-прочностных свойств и стоимости дюралюминия и однонаправленных $[0,100\%]$ эпоксидных прессованных ВПКМ [21]

Характеристики материалов	Дюралюминий	Типы волокон в волокнистых (62 т %об. волокон)					
		Стекланые, тип E	Стекланые, типы S , BM , $ВМП$	<i>Kevlar</i> 49, CBM , Русар	углеродные		
					$AS4$, $T-300$, УКН-5000 ²	высокомодульные $IM7$, Кулон	Сверхвысокомодульные UHM пековые
$E^+_{ }$, ГПа	71,5	48	54	82	140	160	240
E^+_{\perp} , ГПа	71,5	12	15	5	11	10	7
G , ГПа	—	6	7	2	5	5	6
μ_{21}	0,3	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,3
μ_{12}	0,3	0,06	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01
$\sigma^+_{ }$, МПа	—	1200	1610	1850	2170	2620	1410
σ^+_{\perp} , МПа	—	35	30	8	50	50	30
$\sigma_{ }$, МПа	450	490	460	220	1560	1860	960
σ_{\perp} , МПа	450	78	103	40	190	190	160
ρ , кг/м ³	2700	2050	2000	1380	1550	1570	1720
$C_{ВПКМ}$, долл./кг	4,6 (Са)	6,4	15,4	34,6	46,2	91	155
C_{II} , долл./кг ¹	—	17,4	42	44	100	200	345

¹ Стоимость препрега для выкладки.

² $AS4$: E^+ 230 ГПа, σ^+ 4 ГПа, ρ 1800 кг/м³, 60 долл./кг; УКН: E^+ 210 ГПа, σ^+ 2,5 ГПа, ρ 1750 кг/м³, 5100 руб./кг.

Таблица 8.13. Сравнительные характеристики эпоксидных прессованных квазиизотропных ВПКМ структуры [0,90,±45] [21]

Характеристики ВПКМ	Типы волокон (62 %об.) в волокнистых структуры [0,90,±45] ³					
	Стекланные, тип E	Стекланные, тип S, ВМ, ВМП	Kevlar 49, СВМ, Русар	Углеродные		
				AS4, УКН, Т-300	IM7, Кулон	Сверхвысокомодульные пековые UHM
E, ГПа	20,49	22,98	28,30	50,91	56,20	83,9
μ	0,26	0,27	0,33	0,30	0,32	0,31
C ¹	14,49	33,96	32,41	16,34	26,99	55,10
M ²	3,83	3,72	3,39	0,75	0,62	0,73

¹ $C = C_{\text{ВПКМ}} \cdot \rho_{\text{ВПКМ}} \cdot \sigma_a^+ / C_a \cdot \rho_a \cdot f_a \cdot E_{\text{ВПКМ}}^+ \cdot \epsilon_{\text{ВПКМ}}^+$
² $M = \rho_{\text{ВПКМ}} \cdot \sigma_a^+ / \rho_a \cdot f_a \cdot E_{\text{ВПКМ}}^+ \cdot \epsilon_{\text{ВПКМ}}^+ \cdot a$ — алюминий; $\epsilon_{\text{ВПКМ}}^+ = \sigma_{\perp}^+ / E_{\perp}^+$
³ [0] — 25%, [90] — 25%, [+45] — 25%, [−45] — 25%.

Оболочки из текстолитов имеют характеристики (табл. 8.14), близкие к характеристикам волокнитов структуры [0,90,±45] со слоями одинаковой толщины, которые ниже, чем у волокнитов структуры [0,80%,±45,20%]. В зависимости от типа волокон стоимость оболочек (по сравнению с оболочками из алюминия) возрастает в 9–31 раз при снижении массы на 14–53%.

Таблица 8.14. Сравнительные характеристики эпоксидных прессованных текстолитов [21]

Характеристики текстолитов	Тип текстолита (60 %об. ткани)		
	Скелотекстолит	Органотекстолит (ткань из СВМ, Kevlar 49)	Углетекстолит (ткань УТ)
E ⁺ , ГПа	25	35	65
σ ⁺ , МПа	450	550	500
σ [−] , МПа	300	150	450
ρ, г/см ³	1,85	1,25	1,50
C, долл/кг	50	180	230
C (критерий стоимости)	9,31	18,53	31,25
M (критерий весовой эффективности)	0,86	0,47	0,62

В оболочках, работающих на сжатие, разрушающихся от потери устойчивости, определяющей характеристикой является модуль упругости используемого материала. Для квазиизотропного углепластика коэффициент жесткости («а» — алюминий)

$$K = E_{\text{ВПКМ}}(1 - \mu_a^2) / E_a(1 - \mu_{\text{ВПКМ}}^2),$$

а его использование в оболочках, работающих на сжатие позволяет снизить их массу на 31% (волокна типа УКН, AS4) при увеличении стоимости в 11 раз по сравнению с оболочкой из алюминия.

Для элементов конструкций, работающих на сдвиг, предельная нагрузка определяется потерей устойчивости при сдвиге при достижении касательными напряжениями критического значения $\tau_{\text{крит}}$. Квазиизотропные углеволокниты структуры $[0, \pm 45, 90]$ более эффективны, чем углеволокниты структуры $[\pm 45]$ и позволяют снизить массу конструкции на 34% (волокна УКН, AS4) при увеличении стоимости в 14 раз по сравнению с конструкцией из алюминия.

Высокая стоимость большинства ВПКМ и их компонентов компенсируется существенными экономическими выгодами переработки и применения (табл. 8.15, 8.16).

При использовании ВПКМ в машиностроении и других областях техники экономическую эффективность следует рассчитывать не только по цене материала с учетом снижения массы, но и по полному эффекту от применения ВПКМ. Так, на выработку 1 кг ПМ затрачивается энергии 10 МДж, стали — 25–50 МДж, алюминия 60–270 МДж, бутылочного стекла 30–50 МДж.

Таблица 8.15. Удельные затраты энергии на производство эпоксиглепластика и изделий из него (в кВт·ч) [22]

Материал	В расчете на 1 кг материала	В расчете на 1 кг готового изделия
Эпоксиглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	200,4
Алюминий	48,5	39,2
Титан	189,5	1543,2

В ряде конструкций уже в 2000 г. ВПКМ заменили около 10% черных и до 30% цветных сплавов. Эффективность применения ПМ, ПКМ, ВПКМ в машиностроении связана как со снижением массы конструкций (экономия топлива при эксплуатации транспортных средств), так и с использованием специфических свойств этих материалов [23, 24].

Таблица 8.16. Сравнение энергозатрат на производство с учетом энергозатрат при добыче сырья [22]

Материал	ρ , г/см ³	кВт·ч/кг	кВт·ч/дм ³
Алюминий	2,8	37,3	104,5
Сталь	7,9	6,8	53,6
Углепластик	1,5	3,7	5,6
Поливинилхлорид	1,4	7,9	11,1

На первом этапе расчета экономического эффекта при замене металла стоимость «с» 1 кг сэкономленной массы составляет.

$$C = \frac{m_2 \Pi_2 / D_2 - m_1 \Pi_1 / D_1}{m_1 - m_2},$$

где m_1, D_1, C_1 — масса, долговечность, цена металлической детали; m_2, D_2, C_2 — соответственно для деталей из ПМ, ПКМ, ВПКМ

На втором этапе учитывается эффект от снижения затрат на технологию и за счет повышения технических характеристик (грузоподъемность, скорость, упрощение конструкции и т. д.). Эффектность применения ПМ, ПКМ, ВПКМ для различных машиностроительных конструкций показана ниже.

1. *Быстровращающиеся детали типа «карданный вал».* Критическое « n » — число оборотов определяется значением удельного модуля упругости E/ρ материала.

$$n = \frac{k}{L^4} \sqrt{\frac{E(D^2 + d^2)}{\rho}}$$

где k — коэффициент, для ПКМ $k = 20\,946$; L — длина вала, м; E — продольный модуль упругости, ГПа; D и d — внешний и внутренний диаметр вала, м; ρ — плотность материала, кг/м³.

При применении ВПКМ достигается: 1) двойное снижение массы (при использовании ВПКМ структуры $[\pm 45]$ с высоким значением прочности при кручении); 2) повышение n в 2 раза при использовании однонаправленных $[0]$ ВПКМ; 3) увеличение длины вала L при заданном n на 40% (карданная передача без промежуточной опоры), Аналогичные результаты получаются при расчетах по формуле

$$n = k(EJ/WL^4)^{0.5},$$

где J — момент сопротивления вала; W — масса единицы длины вала.

2. *Вращающиеся детали, находящиеся под действием центробежных сил.*

Диаметр маховика — аккумулятора энергии, хорда пера или средний радиус лопатки компрессора, вентилятора ГТД, лопасти вертолета из ВПКМ могут быть при одинаковых скоростях вращения увеличены в 2 раза (необходимое условие для двигателей с большой тягой и маховиков с большей энергоемкостью). Расчеты удельной энергоемкости e_w маховиков показывают высокую эффективность ВПКМ

$$e_w = R_s(\sigma_A/\rho).$$

Для дисков из ортотропных ВПКМ удельная массовая кинетическая энергия $e = E/m = \sigma/2\rho$ при максимальной окружной скорости $V = \sigma^{0.5}/\rho^{0.5}$ существенно превышает показатели для алюминия и стали. Конструкционный параметр $D = \sigma/k\rho\omega^2$ связывает геометрические размеры конструкции с прочностью σ , плотностью ρ материала, скоростью вращения ротора ω . По значению D ВПКМ (стеклопластики — 3,5–6; органопластики — 3–5) превосходят металлы в 2–2,5 раза.

3. *Стержни.* Накопленная упругая энергия в изгибаемом стержне из однонаправленного стекловолокнита в расчете на 1 кг массы — наибольшая, по сравнению с упругой энергией металлов. Эффективны ВПКМ с высокой прочностью, легкие и низко модульные (сравнительно) с линейной диаграммой деформирования.

ВПКМ с высокими значениями $\sigma, \sigma/\rho$ эффективны для использования в рессорах, торсионах, пружинах, бамперах, спортивных луках, шестов для прыжков.

4. Листовые рессоры.

Необходимое число листов n определяется σ и E ВПКМ:

$$n = \frac{13,5p^3E^2}{[\sigma]^3bc^2\delta^2l_1l_2(l_1+l_2)}, \quad (8.1)$$

где p — максимальная нагрузка; $c = dp/dV$ — жесткость; $[\sigma]$ — допустимые напряжения при изгибе; b — ширина листа; l_1, l_2 — длины плеч несимметричной рессоры; E — продольный модуль упругости; δ — коэффициент формы листа ($\delta = 1$ — для прямоугольной балки, $\delta = 3/2$ — для треугольной балки).

Из (8.1) следует, что число листов пропорционально $E^2/[\sigma]^3$. При применении стеклопластика n уменьшается приблизительно в 4 раза по сравнению с использованием стальных листов. В ряде случаев « n » снижается пропорционально ρ и $E/[\sigma]^2$, то есть в 5–7 раз, так как $n = 9\rho p^2E/c\delta[\sigma]^2$.

5. Тorsионы. Отношение $E/[\sigma]^2$ или $E/[\sigma]^3$ проявляется при замене стального цилиндрического торсиона трубой из ВПКМ, работающей на кручение. Для заданных критического крутящего момента M

$$M = \frac{\pi[\tau](D^4 - d^4)}{16D}$$

и жесткости при кручении K

$$K = \frac{\pi G(D^4 - d^4)}{32L},$$

где $[\tau]$ — допустимое касательное напряжение; G — модуль сдвига; D, d — внешний и внутренний диаметры трубы; L — длина трубы

определяют размеры D и L и массу торсионной трубы

$$m = \frac{2m^2G\rho}{(1 + d^2/D^2)[\tau] K},$$

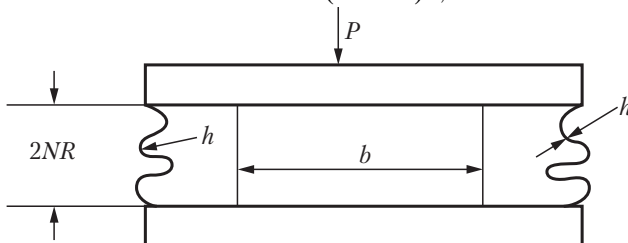
где M — критический крутящий момент; ρ — плотность ВПКМ.

Масса торсиона из стеклопластика структуры $[\pm 45]$ в 8 раз меньше массы стального торсиона.

6. Плоские винтовые пружины кручения (пружины автомобильной подвески).

Для расчета жесткости с используют интеграл Мора (в волнистых линиях винтовых пружин возникают изгибные продольные напряжения)

$$c = Ebh^3n(18N\pi R^3)^{-1},$$



где b — ширина листа; R — радиус винтовых линий

$$\text{Необходимое число полуволокн } N = \frac{E}{\pi e} \sqrt{\frac{2}{3} nb \left(\frac{P}{R[\sigma]} \right)^3}, \text{ толщина лент } h = \frac{\sqrt{6PR}}{[\sigma]nb},$$

масса пружины (уменьшается с ростом числа лент) $m = 2\rho EP^2/cn[\sigma]^2$.

При использовании однонаправленных ВПКМ (пултрузионных) масса пружины, обеспечивающей долговечность более 500 000 циклов (при ходе подвески 120 мм), в 5–10 раз меньше, стоимость — в 2 раза меньше стальной.

7. *Баллоны* (изделия, имеющие форму тел вращения, изготавливаемые намоткой из ВПКМ) широко используются в авиакосмической отрасли и рассчитываются с учетом низких показателей межслойной прочности и масштабного фактора (накопление упругой энергии пропорционально объему). В баллонах, изготавливаемых намоткой, окружные напряжения σ_θ в цилиндрической части приблизительно в 2 раза превышают осевые напряжения σ_z . Надежность и долговечность баллонов из намоточных ВПКМ обеспечивается увеличением доли волокон в окружном направлении и расчетом угла перекрестной намотки ($\pm\alpha$)

$$\alpha = \arctg \sigma_\theta \sigma_{Z(45)} / \sigma_z \sigma_{\theta(45)},$$

где $\sigma_{Z(45)}$, $\sigma_{\theta(45)}$ — критические напряжения в трубе со структурой $[\pm 45]$ ВПКМ в стенке трубы при осевом нагружении (Z) и под действием внутреннего давления в объеме баллона (θ).

ПКМ эффективны для изготовления баллонов для хранения бытового газа и газа — автомобильного топлива.

При анализе эффективности замены металлических конструкций на конструкции из ПКМ учитывают особенности ВПКМ. Высококачественные изделия из ПКМ со стабильными характеристиками могут быть получены лишь при автоматизированном производстве со строгой технологической дисциплиной. При водопоглощении ВПКМ в 1% повышается их чувствительность к концентратам напряжений, σ^- уменьшается на 10–15%, σ^+ — на 20–30%, $\tau_{сд}$ — на 35% (при В.П. = 2 %масс.). Коэффициент безопасности $f = f_{осн} \cdot f_{доп}$, $f_{доп}$, $f_{осн} = 1,5$, $f_{доп} = 1,20$ – $1,25$ (для углепластиков). Расчетные напряжения $\sigma_{расч}$ для монослоя из ВПКМ зависят от влияния старения ВПКМ и составляют $\sigma_{расч} = \sigma_{разр} \cdot c_{клим} \cdot c_{конц}/f_{гон}$, где $c_{конц} = 0,75$ – $0,90$ (до 0,45).

Нестабильность свойств компонентов ВПКМ (прежде всего, свойств волокон с коэффициентом реализации прочности $K_\sigma > 5\%$, модуля упругости $K_E > 3\%$), неполная реализация свойств волокон в ВПКМ, высокие значения K_σ и K_E ВПКМ требуют учета при расчете нагруженных конструкций, повышения коэффициентов запаса прочности, жесткости. Это может привести к выравниванию показателей весового совершенства (σ/ρ , E/ρ) конструкций из металлов и ПКМ. Для сложнонагруженных конструкций используют ВПКМ со сложными схемами армирования. Если σ^+/ρ и E^+/ρ однонаправленных углеволоконитов приблизительно в 5 раз выше этих показателей для металлов, то для углеволоконита со структурой $[0^\circ, 14\%; 45^\circ, 72\%; 90^\circ, 14\%]$ значение σ^+/ρ близко к значению σ^+/ρ авиационных сплавов (около 26 км).

Высокая стоимость ВПКМ и специфические технологии производства изделий из ВПКМ с планируемой анизотропией свойств при отмеченных выше особенностях эксплуатационных свойств снижает конкурентоспособность ВПКМ по сравнению с металлами. Но применение только металлов уже не позволяет производить конструкции с характеристиками, отвечаю-

щими современным требованиям (легкость, многофункциональность, радиопрозрачность, радиопоглощение, уменьшение расхода топлива, повышение полезной нагрузки и др.).

Уникальный комплекс технологических и эксплуатационных свойств, большой ассортимент компонентов и типов ПМ, ПКМ, ВПКМ позволяет добиться значительного экономического эффекта при изготовлении изделий многофункционального назначения и объясняет значительный рост доли ПМ, ПКМ, ВПКМ в мировой структуре конструкционных материалов, в значительной мере оправдывает прогноз (табл. 8.17), сделанный в 1994 г.

Таблица 8.17. Мировая структура применения конструкционных материалов в (%) [22]

Материалы	1980	1990	2000	2010 (прогноз)	2020 (прогноз)
Металлы	70	57	44	35	25
Полимерные материалы	14	18	22	25	32
Композиционные материалы (ПКМ, ВПКМ)	6	12	14	17	18
Конструкционная керамика	10	13	20	23	25

Литература

1. Neitzel M., Mitschang P., *Handbuch Verbundwerkstoffe*, C. Hanser Verlag, München, 2004, 440 s.
2. Мировой рынок полимерных материалов в цифрах (данные агентства *Plastics Europe*) // ИБ «Полимерные материалы», 2007. — № 2. — С. 46.
3. Композитный мир, 2006. — № 3. — С. 10–13.
4. Brinkmann S. at all., *International Plastics Handbook*, C. Hanser Verlag, München, 2006, 920 p.
5. Ehenstein G.W., *Faserverbund-Kunststoffe*, C. Hanser Verlag, 2 aufl., München, 2006, 328 s.
6. *Kunststoffe*, 2005, v. 95, № 10.
7. Мафэлд Э. // Композитный мир, 2006. — № 6. — С. 42, 43.
8. Пономарева В.Т., Лихачева Н.М. // Пластмассы, 2000. — № 6. — С. 3–7.
9. ИБ «Полимерные материалы», 2004. — № 8. — С. 10–15.
10. *Kunststoffe*, 1999, v. 94, № 10, s. 68–74.
11. Bossert H., *Technica*, 1999, v. 48, № 25–26, S.18–22.
12. Михайлин Ю.А., Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
13. ИБ «Полимерные материалы», 2007. — № 2. — С. 36.
14. ИБ «Полимерные материалы», 2003. — № 1. — С. 6–8; — 2003. — № 3. — С. 20,21; — 2004. — № 1. — С. 32–36.
15. Гусева Е. // ИБ «Полимерные материалы», 2007. — № 1. — С. 37.
16. ИБ «Полимерные материалы», № 2007. — № 3. — С. 42.
17. Muelhaupt R., *Kunststoffe*, 2004, v. 94, № 8, S. 32–36.
18. Stebani J., *Kunststoffe*, 2004, v. 94, № 8, S. 32–36.
19. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры. — М.: Мир, 1994. — 128 с.

20. Техническая информация ЦАГИ. Перспективные конструкционные материалы, 1985. — № 1–2. — С. 9; — № 16. — С. 13–15; — № 21. — С. 32–36.
21. Родионов В.Б., Васильев А.В. // Технология машиностроения, 2006. — № 8. — С. 92–98.
22. Экономико-статистические данные по сварочному производству (СВЭСТА–94). Сборник обзорно-аналитической информации. — Киев: НЭС им. Е.О. Патона, 1994. — 200 с.
23. Мазутов Н.А. и др. // НТС ВИМИ «Технология». — Серия «Конструкции из КМ», 1989. — Вып. 1. — С. 33–41.
24. Пластмассы, 2005. — № 2. — С. 53–55.
25. Brandstetter F., *Kunststoffe*, 2004, № 8, S. 20–23.
26. *Kunststoffe*, 2007, №9, S. 274; № 10, S. 44.
27. Brisson M., *JEC Composites Magazine*, 2007, № 37, p. 18,19.
28. Комаров Г.В. ИБ «Полимерные материалы». — 2008. — № 10. — С. 10.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Критерии оценки технологических и эксплуатационных свойств полимерных и полимерных композиционных материалов

В современной науке и технике используют большой набор критериев оценки технологических и эксплуатационных свойств полимерных материалов (ПМ) и полимерных композиционных материалов (ПКМ). Некоторые показатели свойств следует рассматривать как устаревшие (теплостойкость по Мартенсу, T_m) или пригодные лишь для сравнительной качественной оценки (удельная ударная вязкость a_k по Изоду, по Шарпи с надрезом и без надреза).

Наряду с традиционными критериями, определяемыми по *ISO*, *ASTM*, *DIN*, ГОСТ, для оценки свойств ПМ и ПКМ, предназначенных для использования в изделиях, наиболее полно отвечающих современным требованиям, разрабатываются дополнительные критерии, отраслевые стандарты.

Стандартизацией терминологии и методов испытаний, технических условий на материалы и продукцию в области пластмасс в системе стандартов ИСО (*ISO*, *International Standard Organizations*) занимается комитет ТК61 (*Committee: TC61 Plastics*), включающий подкомитеты № 1 (терминология), № 2 (механические свойства), № 4 (поведение при горении), № 5 (физико-химические свойства), № 6 (старение), № 9 (термопластичные материалы), № 10 (пено- и поропласты), № 11 (изделия), № 12 (термореактивные материалы), № 13 (ПКМ, волокна).

В 61-м техническом комитете ИСО принимает участие 26 стран, 41 страна-наблюдатель. Комитет ТК61 (связан с техническими комитетами *ISO/TC45*, 138, 150, 153, 180, 188, 207; *IEC/TC15*, 89) к февралю 2002 г. выпустил 488 стандартов *ISO* (*Committee: TC61 Plastics, Catalogue*, 07.02.2002).

Международный стандарт качества на изделия из полимерных материалов *ISO 9000* (методики определения параметров, требования к дизайну, производству, упаковке, обслуживанию, требования к сертификату качества) разработан Международным институтом стандартов (Женева) и с 1987 г. принят странами ЕС. Ежегодно в мире появляется от 800 до 1000 новых стандартов системы *ISO* для различных областей материаловедения и техники. Серти-

фикация продукции по стандартам *ISO* является добровольной, но подтверждает ее соответствие международным стандартам качества.

В промышленно развитых государствах стандарты *ISO* являются обязательными для поставщиков военной, аэрокосмической отраслей, организаций, от качества продукции которых зависит жизнь людей, например, медицинской техники. В России (2006 г.) доля сертифицированных по стандартам *ISO* предприятий составляет не более 5%.

1. Критерии оценки технологических свойств

1.1. Показатели текучести:

а) индекс расплава, объемный индекс текучести (*MVR, the melt volume-flow rate*), мл/10 мин, см³/10 мин; используют *MVR* 250/5, 265/2, 190/2,16, где; числитель — температура, °С, знаменатель — давление; *ISO* 1133;

б) показатель текучести расплава (*MFR, the melt mass-flow rate*), г/10 мин; *ISO* 1133; в системе СИ размерность Па⁻¹ · с⁻¹.

1.2. Показатели вязкости:

а) определение вязкости растворов термопластов с использованием капиллярного вискозиметра; *ISO* 1628, part 1–6;

б) определение вязкости жидких полимеров (смола) пикнометрическим методом; *ISO* 1675, 1 пуаз (п) = 0,1 Па · с.

1.3. Технологические показатели литья под давлением термопластов (*injection moulding*): температура литья, формы, продолжительность сушки, усадка; *ISO* 294, part 1–5.

1.4. Технологические показатели при переработке реактопластов прессованием (*compression moulding*); *ISO* 295.

1.5. Технологические свойства фенольных смол (*B-transformation test plate*); *ISO* 8987.

1.6. Определение времени гелеобразования фенольных смол (*on the gel time of resoles*); *ISO* 9396.

1.7. Определение времени гелеобразования связующего в препрегах; *ISO* 15040, ГОСТ 22181–76.

1.8. Термомеханический анализ (ТМА); *ISO* 11359, part 1, 2.

1.9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); *ISO* 11357, part 1–3, 5.

1.10. Определение хемореологических характеристик (*Determination of dynamic mechanical properties*) методом торсионного маятника; *ISO* 6721, part 1–10 (варианты торсионного маятника с различными вибраторами: кручение, изгиб, сдвиг, растяжение и др.); ГОСТ 20812–83; метод быстрого определения основных технологических и эксплуатационных свойств ПМ и особенно ПКМ.

2. Критерии оценки эксплуатационных свойств

2.1. Упругопрочностные свойства:

- напряжение при разрыве, разрушающее напряжение при растяжении, (*tensile strength, bruchspannung*), (σ^+) МПа, по ISO 527, part 1, 2, образцы по ISO 3167, ГОСТ 11262–76, ASTM D638;
- удлинение при разрыве, относительное удлинение при растяжении (*elongation at break, Bruchdehnung*), (ϵ^+ , %), по ISO 527 (50 мм/мин), DIN 53455, ГОСТ 11262–76.
- прочность при сжатии (*compressive strength, Druckfestigkeit*), (σ^-), МПа, по ASTM D695, ГОСТ 4651–68;
- прочность при сдвиге (*shear strength, Scherfestigkeit*), ($\tau_{сд}$), МПа, по ASTM D732; ISO 14129, 14130 (определение межслоевой прочности при сдвиге методом короткой балки, *by shot-beam method*);
- модуль упругости при растяжении (*tensil modulus, Zug-E-Modul*), (E^+), МПа, по ISO 527-1/2, образцы по ISO 3167, 1 мм/мин, ГОСТ 4648–71, DIN 53457;
- 3,5 %-ное напряжение при изгибе при наибольшей силе (*Flexural stress at 3,5% strain at maximum force; 3,5%-Biegespg./Biegespg. bei Hochstkraft*), МПа, по ISO 178, образцы 80×10×4 мм;
- модуль упругости при изгибе (*flexural modulus, Biege-E-Modul*), ($E_{ин}$), МПа по ISO 178, ГОСТ 9550–71, $\sigma_{ин}$ по ГОСТ 4648–71, ASTM D790;
- предел усталости ($\sigma_{хн}$), для ПКМ условный предел усталости, при котором ПКМ выдерживает определенное число циклов ($N \times 10^7$, $2N \times 10^7$) нагружения;

$$\sigma_{хн} = \sigma_M V_B \frac{E_B \cdot \epsilon_{NM}}{E_M \cdot \epsilon_M},$$

где ϵ_{NM} предельная деформация матрицы, при которой происходит усталостное разрушение ПКМ;

- логарифмический декремент затухания колебаний (θ) — мера демпфирующей способности материала конструкции, подверженной высокочастотным динамическим нагрузкам. Определяет механизм усталостного разрушения ПМ, ПКМ (механического или теплового).

Вязкоупругие свойства полимеров и полимерных материалов, которые являются не линейноупругими, а псевдо- и макропластичными (упругопластичными, пластичными, упруговязкопластичными), то есть вязкопластичными и вязкоупругими, свойства которых зависят от температуры, скорости нагружения, величины нагрузки, в динамических условиях характеризуются возникновением в них затухающих колебаний, определяемых значениями:

- 1) логарифмического декремента затуханий, мерой демпфирующей способности материала

$$\theta = \ln A_i / A_{i+1},$$

где $A = A_0 \cdot e^{-\alpha t}$, $\alpha = \theta \cdot \omega = \pi \cdot \text{tg} \delta \cdot \omega$;

- 2) мерой вынужденных колебаний

$$\sigma_w = \sigma_A \cdot e^{-i\omega t}, \epsilon_w = \epsilon_A \cdot e^{-i(\omega t - b)},$$

$$\sigma_w / \epsilon_w = E^*, E^* = E' - iE'', E''/E' = \text{tg} \delta,$$

где E' — упругая составляющая, отвечающая за накопление энергии и ее возвращение; E'' — вязкая составляющая, отвечающая за потери энергии за счет внутреннего трения; $\operatorname{tg} \delta$ — угол механических потерь, определяющий уровень вибропоглощения (возрастает с ростом вязкой составляющей E'').

Полимеры поглощают энергию за счет различных видов молекулярного движения. Упруговязкое рассеяние энергии сопровождается переходом механической энергии в тепловую, химическую, электрическую.

Демпфирование в ПКМ складывается из потерь энергии механических колебаний вследствие деформации волокон, возникновения напряжений сдвига в матрице, из-за трения на границе раздела, из-за релаксационного характера высокоэластических деформаций происходит разогрев материала при циклических нагрузках благодаря гистерезису потерь и низкой теплопроводности. С повышением напряжения в 8–10 раз θ возрастает в 1,5–2 раза, что положительно сказывается на работе деталей при резонансных колебаниях. θ ПКМ в 5–10 раз выше, чем у металлов.

- виброустойчивость ($\sigma_N \cdot \theta$) определяет собственную частоту колебаний и изменяется в зависимости от ориентации волокон. Во избежание резонансных колебаний достаточно на 15–20% изменить собственные частоты (повышение вибрационной устойчивости);
- термонагруженность материала ($E \cdot \alpha$). При прочих равных условиях контактные термические напряжения в деталях определяются уровнем КЛТР — α . (У углепластиков термонагруженность в 15–20 раз меньше, чем у других материалов.) α — коэффициент линейного термического расширения (*coefficient of linear thermal expansion between 23 and 80 °C, Langenausdehnungskoeffizient zwischen*), K^{-1} по DIN 53752-A, образец 25×4×4 или образец 30×10×4 мм; от –50 до 140 °C по ASTM D906; вдоль — по ASTM, поперек — ISO E831; ГОСТ 15173–70;
- предел текучести (*yield stress*), (σ_T) МПа; удлинение при пределе текучести (*elongation at yield*), %, по DIN 53455, ISO 527 (ϵ_T);
- модуль ползучести (*tensile creep modulus*), по DIN 53444, ISO 899;
- модуль сдвига (G) (*shear modulus by the plate twist method*), МПа, по ISO 15310;
- твердость ПМ и ПКМ:
 - а) твердость по Роквеллу (реже используют значение твердости по Шору по DIN 53505), шкала M, R, по ISO 02039/2, *Rockwell hardness (scale M), Rockwell Harte (scale M)* по ASTM D785;
 - б) твердость при вдавливании шарика по методу *Ball* (сила испытания 358 Н), Н/мм², значение после 30 с по ISO 02039-1:2001 в МПа, образец 50×15×4 мм, ГОСТ 4670–67;
- износ по Таберу (*Taber abrasion, abried nach Taber*), мг/1000 об. По ASTM D1044.
- работа повреждения, Дж, деформация, мм, испытание на прокалывание, образец 60×60×3 мм с электронной регистрацией показаний по ISO 6603, часть 2.

При выборе ПМ, ПКМ для конструкционных целей главными параметрами являются прочность, модуль упругости, удельная прочность (σ/ρ) и удельный модуль упругости (E/ρ).

- плотность (*density, dichte*), (ρ), г/см³, определяют пикнометрическим методом, по ISO 1183-3:1999, ASTM D792, образец 10×10×4 мм, DIN 53497.

На эксплуатационные свойства ПМ и ПКМ существенно влияет адсорбция воды, что требует определения водо(влаги)поглощения:

— водопоглощение после 24 ч (23 °C — насыщение), *water absorption after 24 h (immersion at 23 °C)*; *Wasseraufnahme nach 24 (lagerung bei 23 °C)*, % определяют по ISO 62.

— влагопоглощение (*Moisture absorption (23 °C, 50% R.H.) saturation*; *Feuchtigkeitsaufnahme (23 °C, 50% R.F.) Sättigung*), % определяют по ASTM D 570.

2.2. Трещиностойкость

2.2.1. Качественные критерии по оценке величины удельной ударной вязкости:

а) по Изоду без надреза (*Izod impact strength, schlagzahigkeit nach Izod*), a_k , Дж/м по ISO 180/1U; 180:2000;

б) по Изоду с надрезом (*Izod notched impact strength, Kerbschlagzahigkeit nach Izod*), a_k , Дж/м по ISO 180/1A, ASTM D256;

в) по Шарпи без надреза (*Charpy impact strength, schlagzahigkeit nach Charpy*), a_k , кДж/м² по ISO 179/1eU; DIN 53453;

г) по Шарпи с надрезом (*Charpy notched impact strength, Kerbschlagzahigkeit nach Charpy*), a_k , кДж/м² по ISO 179/1eA; а, б, в, г — образцы 80×10×4 мм, определение a_k при 23 °C и –30 °C; в России — по ГОСТ 4647–69;

д) вязкость при ударном растяжении (*tensile impact strength, schlagzugzahigkeit*), мДж/мм² по ASTM D1822, ISO 974:2000; в Германии для «a-9» DIN EN ISO 13802:2006–06.

е) для практических целей используют показатели трещиностойкости, характеризующие остаточную прочность ПМ и ПКМ при сжатии после ударной нагрузки (*CAI, compression after impact*) с энергией 3,3; 4,5; 6,7; 9,0 кДж/м ($CAI_{3,3}$, $CAI_{4,5}$, $CAI_{6,7}$, CAI_9 — стандарт 7260 фирмы Boeing, США) и 256 Дж/м² (стандарт фирм Boeing и Northrop, США).

2.2.2. Количественные критерии линейной упругости механики разрушения ЛУМР

Для характеристики ударной вязкости, трещиностойкости, анализа разрушения матриц и ПКМ используют концепции и критерии ЛУМР:

G-критерий — максимальная скорость или интенсивность высвобождения упругой энергии деформации;

S-критерий — минимальная плотность энергии деформации в окрестностях вершины трещины;

I-критерий — максимальный поток энергии через произвольный замкнутый контур, окружающий вершину трещины.

Критические значения энергетических параметров трещиностойкости материалов G_c , S_c , I_c , соответствующие началу роста трещин, могут быть определены экспериментально.

Стандартизован критерий G_c — энергетический параметр трещинодвижущих сил, интенсивность высвобождения упругой энергии при увеличении дефекта, отнесенная к площади поверхности трещины, Дж/м².

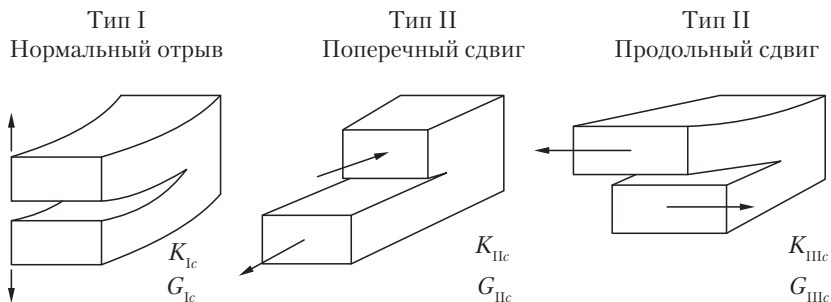
В качестве критерия трещиностойкости ЛУМР используют также:

K_c — коэффициент интенсивности напряжений (более удобен для расчетов и проще определяется экспериментально), МПа/м^{0,5}, МПа/мм^{0,5}, МН/м^{3/2}, кгс/м^{3/2}.

γ_f — поверхностная энергия разрушения — минимальное количество энергии, затрачиваемое на образование единицы поверхности трещины, Дж/м².

Поля напряжений в окрестности вершины трещины принято делить на 3 основных типа и обозначать цифрами I, II, III.

Основные типы нагружения твердых тел с трещинами



Критерии ЛУМР γ_F , G_{Ic} , K_{Ic} (растяжение трещины за края), G_{IIc} , K_{IIc} (передний сдвиг краев трещины в плоскости), G_{IIIc} , K_{IIIc} (передний сдвиг краев трещины в антиплоскости) позволяют провести расчет максимальных нагрузок, которые выдерживают конструкции с учетом дефектов и трещин, зафиксированных неразрушающими методами контроля.

Для характеристики трещиностойкости ПМ и ПКМ (и использования G_c и K_c для расчетов) необходимо получение обобщенных температурно-скоростных зависимостей параметров трещиностойкости (принцип температурно-временной аналогии).

Для анизотропных сетчатых полимеров имеет место ярко выраженный вязкоупругий характер неупругого деформирования и параметры трещиностойкости их корректируются с релаксационными свойствами.

Определение критериев трещиностойкости ЛУМР проводят по *ISO 13586 (Determination of fracture toughness, G_{Ic} , K_{Ic})* и *ISO 15024* (для однонаправленных ПКМ определяют G_{Ic} и интеграл Райса, *mode J*).

Методики определения удельной поверхностной энергии роста трещины γ_F и ударной вязкости a_k по ГОСТ 4647-69 приведены в книге «Практикум по полимерному материаловедению». Под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1980. — С. 57–59 и в книге «Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций». — М.: Химия, 1991.

2.3. Электрические свойства (определение при нормальных условиях по DIN 50014-23/50, 23 °C, 50 %-ная относительная влажность по ISO 291)

а) Удельное поверхностное сопротивление (*Surface resistivity, Spezifischer Oberflächenwiderstand*), (ρ_s), Ом (по IEC93, образец 60×60×1 мм или 80×80×1 мм); DIN 53482; VDE 0303/3.

б) Удельное объемное сопротивление (*Volume resistivity, Spezifischer Durchgangswiderstand*), (ρ_v), Ом · см (по IEC93, образец 60×60×1 мм или 80×80×1 мм); ГОСТ 6433.4–71; DIN 53482; VDE 0303/3.

в) Пробивное напряжение, электрическая прочность (*Dielectric strength, Durchschlagfestigkeit*), кВ/мм (IEC93, часть 1, образец 60×60×1 мм); DIN 53482, VDE 0303/2.

г) Диэлектрическая проницаемость (*Relative permittivity, Dielektrizitätszahl*) при 100 Гц и 1 МГц, (ϵ_r) по IEC250, DIN VDE 0303 часть 4, (образец 60×60×1 мм или 80×80×1); диэлектрическая проницаемость при 1 КГц и 1 ГГц (ϵ_k) по ASTM D150.

д) Коэффициент (тангенс угла) диэлектрических потерь (*Dissipation factor, dielekr. Verlustfaktor*) при 100 Гц и 1 МГц ($\tan \delta$) по IEC250, DIN VDE 0303 часть 4 (образец 60×60×1 мм или 80×80×1), ГОСТ 6433.4–71; при 1 ГГц ($\tan \delta$) по ASTM D150, DIN 53482, VDE 0303/4.

е) Образование путей утечки (*tracking index, Kriechwegbildung*) CTI, CTIM по IEC112-DIN VDE 0303, часть 2, образец 20×20×4 мм (по ISO 3167). Сравнительный анализ трекинговойкости по ASTM UL746A, D3636;

ж) Дугостойкость (*arc resistance, Lichtbogenfestigkeit*) по ASTM D495, секунды; DIN 53484, VDE 0303/5, образец 120 × 120 × 10 мм;

з) Электролитическое коррозионное действие по отношению к алюминию по IEC426, образцы 30×10×4 мм (по ISO 3167);

и) Электропроводность, проводимость (γ) — способность веществ проводить электрический ток, величина, обратная удельному объемному сопротивлению, $1/\rho_v$, Ом⁻¹ · см⁻¹. По ГОСТ 20214-74 материалы с 10^3 Ом⁻¹ · см⁻¹ — проводники, $\gamma = 10^3$ – 10^{-10} — полупроводники, $\gamma > 10^{-10}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ — диэлектрики (γ графита 10^3 Ом⁻¹ · см⁻¹, кварц, алмаз — 10^{-20} , электроактивные полимеры 10^{-9} – 100 Ом⁻¹ · см⁻¹, допированные полиацетилен, поли-*n*-фенилен — 10^5 Ом⁻¹ · см⁻¹).

2.4. Теплостойкость (деформационная устойчивость при нагреве)

Теплостойкость — деформационная устойчивость ПМ, ПКМ и ВПКМ при нагреве; характеризуется температурами и нагрузками, при которых полимер переходит в эластическое состояние (температура стеклования T_g , температура плавления $T_{пл}$, температура теплостойкости, HDT , VST/B), утрачивая деформационную устойчивость из-за снижения модуля упругости на несколько порядков.

Определение температурных интервалов и тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов (а также химических реакций, определение кинетических параметров процессов) проводят по ISO 11357-1-7 (дифференциальная сканирующая калометрия, ДСК; ДТА, часть 4, 5); T_g и $T_{пл}$ — по ISO 3146 (часть C16, ДСК, ДТА); термомеханический анализ ТМА — по ISO 11359-1, 2 (часть 2 — определение T_g); термогравиметрический анализ ТГА — по ISO 11358; 1997; определение T_g (термомеханический анализ ТМА, динамический механический анализ ДМА, механическая спектроскопия, с использованием торсионного маятника — по ISO 6721-1-10 (аналог в России — ГОСТ 2812–83). В стандартах ISO 6721-1; 2001

(Пластики — Определение динамических механических свойств — Часть 1: Общие принципы) предусмотрено использование нескольких типов торсионных маятников с различными системами снятия характеристик свободных колебаний и способов их возбуждения (изгиб, растяжение, сдвиг, кручение):

ISO 6721-2; 1994, Часть 2: Метод торсионного маятника;

ISO 6721-3; 1994, Часть 3: *Flexural vibration – Resonance – curve method*;

ISO 6721-4; 1994, Часть 4: *Tensile vibration – Non – resonance method*;

ISO 6721-5; 1996, Часть 5: *Flexural vibration – Non – resonance method*;

ISO 6721-6; 1996, Часть 6: *Shear vibration – Non – resonance method*;

ISO 6721-7; 1996, Часть 7: *Torsional vibration – Non – resonance method*;

ISO 6721-8; 1997, Часть 8: *Longitudinal and shear vibration – Wave propagation method*;

ISO 6721-9; 1997, Часть 9: *Tensile vibration – Sonic – pulse propagation method*;

ISO 6721-10; 1999, Часть 10: *Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer*

(Комплекс для определения сдвиговой вязкости с использованием реометра с параллельными пластинами.)

Определение T_c , $T_{пл}$ по ISO 3146, 11357-1-7 (ДСК, ДТА) предполагает использование только тепловой энергии для фиксирования области температур релаксационных и фазовых переходов. Хотя при определении T_c по ISO 6721-1-10, 11359-2 (ТМА, ДМА, торсионный маятник) наряду с тепловым воздействием на исследуемый образец воздействует и механическое напряжение (например, сдвиг при кручении), полученные значения температурной области релаксационного перехода считаются приемлемыми для практического использования.

На практике на изделие (образец) из полимера или полимерного материала воздействует температура и нагрузка, следовательно, для инженерных оценок теплостойкости более важны показатели деформационной теплостойкости.

Для оценки деформационной теплостойкости ПМ и ПКМ в инженерной практике используют несколько критериев:

а) деформационная теплостойкость:

Критерий	Нагрузка, МПа	Обозначение критерия	
		США, ФРГ	Россия
а) <i>Heat deflection temperature, HDT</i> , °C	1,8	<i>HDT/A</i>	$T_{18,5}^*$
по DIN 53461, ISO 75-1:1993 Part 1; -2:1993,	0,45	<i>HDT/B</i>	$T_{4,6}^*$
Part 2; -3:1993, Part 3 ASTM D648	8,0	<i>HDT/C</i>	—
части 1 и 2, образец 30×10×4 мм, теплостойкость при изгибе	5,0	—	T_{50}^*
по ГОСТ 12021-75 ($T_{18,5}^*$; $T_{4,6}^*$; T_{50}^*)			
б) <i>Vicat softening point, теплостойкость</i> по Вика, °C,	50 Н	<i>VST/B/5</i>	T_v
по ISO 306:1994,			
ГОСТ 15065–69, образец 10×10×4 мм,			
в) теплостойкость по Мартенсу, °C		—	T_m

*Теплостойкость при изгибе по ГОСТ 12021–75.

б) Классы нагревостойкости (в электротехнике, в скобках рабочие температуры, соответствующие классу): *Y* (90), *A* (105), *E* (120), *B* (130), *G* (155), *H* (180), *C* (>180).

Классы нагревостойкости корректируются с температурным индексом, температурой, при которой срок службы материала равен 2000 ч (по ГОСТ 10519–76);

в) Температурный индекс. При эксплуатации изделий из полимеров имеют место обратимые и необратимые изменения свойств, определяемые тепло- и термостойкостью полимеров. Использование этого критерия, который является важнейшим для оценки эксплуатационной теплостойкости, предложено *Underwrites Laboratories (UL)*.

Температурный индекс *UL-RTI* по *UL 746B* — температура сохранения 50% свойств (σ_k , $\sigma_{ви}$ и др.) в течение 100 000 ч (около 11,5 лет). Температурный индекс *TI* по *IEC (VDE 0304)* — температура сохранения 50% $\sigma_{ви}$ после 20 000 ч (*TI* аналогичен требованиям *ASTM D038*). Аналогичные требования использует стандарт *CSA (Canadian Standards Association)* и ГОСТ 10519–76.

г) Эксплуатационная теплостойкость — температура $T_{эксп}$, при которой сохраняется 50% начальных свойств (прочности, модуля упругости и др.) после эксплуатации в течение более 1000 ч.

Теплостойкость конкретного материала зависит от метода определения. Например, для полибутилентерефталата *Vandar* (фирма *Ticona*, ФРГ). $T_{пл}$ (по *ASTM D2133*, *ISO 3146*, метод *C1в*, *DSC(ISO 11357, Part 1–3, 5)*, 100 °C/мин) 220–225 °C; *HDT/A* 50 °C, *HDT/B* 110 °C, *VST/B/50* 137 °C, $T_{эксп}$ 130 °C.

Наполнение может существенно повысить деформационную теплостойкость. Так, ненаполненные полиэфирэфиркетон и полиамид ПА-46 имеют *HDT/A* 160 °C, а с 30 %об. углеродных волокон соответственно 310 °C и 280 °C.

Показатели деформационной теплостойкости можно определить, используя:

1) метод свободных крутильных колебаний — определение механических динамических свойств с помощью крутильного маятника (ГОСТ 20812–83, *ISO 6721, Part 1–10*) (в книге «Практикум по полимерному материаловедению» под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1980. — С. 24–27, 103–108, 142, 143). Определение T_c (и температуры деформационной устойчивости) по температурным зависимостям динамического модуля сдвига G (относительной жесткости ΔG) и тангенса угла механических потерь (относительного показателя механических потерь Δ).

2) Метод *TMA (thermomechanical analysis)* по *ISO 11359, Part 2*.

2.5. Огнестойкость

Огнестойкость (*F.S.T.-свойства, flammability, smoke, toxicity*) ПМ, ПКМ предполагает определение их горючести, дымовыделения при их горении, определения токсичности продуктов горения.

Горючесть характеризуется температурными (T горения, T воспламенения и др.); тепловыми (теплота сгорания, коэффициент «к», равный отношению тепла, выделяемого при горении, к теплу, необходимому для поджигания: «к» < 0,1 — негорючие, «к» = 0,1–0,5 — трудносгораемые, «к» = 0,5–2,1 — горючие, «к» > 2,1 — легковоспламеняемые); концентрационными (кислородный индекс, КИ; предельный кислородный индекс, ПККИ; *limiting oxygen index, LOI*; % по *ASTM D2863*, для классов *UL94* соответственно КИ до 24,5; классы *V-1* и *V-0* — КИ — 27 и выше) критериями, позволяющими условно выделить группы легко воспламеняемых, горючих, самозатухающих, трудносгораемых, «негорючих» полимеров и полимерных материалов.

Используется более 30 стандартов: *UL94* (ГОСТ 28157–89, ГОСТ 17088–71, классы соответственно 94 *V-0–V-5* и *ПВ-0–ПВ-2*, образцы толщиной 2 мм); *ASTM D2863*,

ГОСТ 12.1.044–84 (определение КИ, ПКИ; ПКИ ≥ 28 — «негорючие»); ГОСТ 27483–87 (*ASTM D757*, огнестойкость при испытаниях нагретой проволокой, измеряется температура загорания); *ASTM E84* (строительные материалы, классы A, B, C, D); ГОСТ 15898–70 (для паспортных испытаний, классификация — трудносгораемые, самозатухающие, медленносгораемые, сгораемые), метод ВНИИПО (определение K); ГОСТ 24632–81 (дымообразование); испытание горячей проволокой по *DIN VDE 0417*, ч. 1 и 2, *IEC695* часть 2-1, образцы $80 \times 80 \times d$ мм, фиксируется температура загорания образцов диаметром 1, 2, 4 мм. По *UL7468* определяется относительный температурный индекс, °C (электрический, механический при ударе и без удара), *ASTM D229 (MIL–M14)* — токсичность продуктов горения. Оценка огнестойкости стандартами *ISO*: 181–198 (огнестойкость и дымовыделение), 4589-1, 2, 3; 5659-1, 2; *ISO/TR 5656-3* (дымовыделение); 10093; 11907-1, 2, 3, 4 (дымовыделение).

Наиболее жесткие требования к *FST*-свойствам предъявляются к материалам авиакосмического назначения, применение которых в конструкциях исключается, если они не отвечают требованиям по горючести, дымовыделению (количество и плотность дыма при горении и тлении), токсичности продуктов горения и тления, даже при высоких (и исключительных) технологических, эксплуатационных, экономических показателях.

Типы требований к показателям огнестойкости авиакосмических полимерных материалов:

а) нормы летной годности гражданских самолетов НЛГГС-3 (Россия); КИ ≥ 30 (самозатухающие и выше); дымообразование по ГОСТ 24632–81 не выше IV группы; токсичность продуктов горения PLS_{50} не более $0,02 \text{ кг/м}^3$ (летальная доза 50% животных).

С 2004 г. в России вместо НЛГГС введен нормативный документ — Авиационные правила (АП-25), обеспечивающий гармонию авиационных требований (в том числе нормы пожаробезопасности) с нормами, действующими в США (*FAR-25*), в Европейском союзе (*JAR*), Великобритании, Японии. Для оценки пожарной опасности материалов и элементов конструкций, интерьера пассажирских самолетов в АП-25 (приложение F) используют следующие методы: определение горючести (часть 1, аналогичен ОСТ 1-90094–79), определение дымовыделения (часть 5, по ГОСТ 24632–81), определение тепловыделения (часть 4, СТП 1-595-20-341–2000).

Материалы, используемые в интерьере, должны быть (как минимум):

1) самозатухающими (после экспозиции в пламени газовой горелки в течении 60 с продолжительность остаточного горения не должна превышать 15 с, длина сгоревшей части образца — не более 152 мм); 2) слабодымящими (удельная оптическая плотность дыма после 4 мин горения не должна превышать 200 единиц, не выше IV группы); 3) с низким тепловыделением (максимальная скорость выделения тепла не более 65 кВт/м^2 , общее количество выделяющегося тепла за первые две минуты испытания — не более $65 \text{ кВт} \cdot \text{мин/м}^2$, соответствие *FAA* по *OSV-test*).

(Соблюдение этих требований обеспечивает возможность эвакуации пассажиров из горящего транспортного средства (без учета токсичности продуктов горения) после совершения им аварийной посадки в течение 2-х мин).

б) требования к огнестойкости материалов федерального авиационного регистра *FAA* и федеральной администрации *FAA*; *FAR 25.853A* (загорание через 60 с, вертикальный образец); *FAR 25.836A* (через 12 с); *FAR 25.855*;

в) требования к материалам интерьера FAA (OSU-test, test Ohio State University; нормы FAR 25.853 (A1), часть 4, приложение F);

г) требования к допустимым концентрациям продуктов горения через 1,5/4 мин (в ppm — parts per million — частей на миллион) после загорания (Airbus Industries Tech Spec NATS -1000.001: HCN<100/150), CO (<3000/3500), NO + NO₂ (<50/100), SO₂ (<50/100), HCl, HF (< 0/50). Наиболее часто используют образцы 125×13×d мм.

2.6. Радиационная стойкость

На материалы конструкций, находящихся в космическом пространстве, воздействуют различные факторы:

1) вакуум (давление около 10^{-3} – 10^{-5} мм рт. ст. на околоземной орбите, 10^{-9} – 10^{-12} — геостационарной орбите);

2) корпускулярные и волновые составляющие электромагнитных излучений (без солнечных вспышек):

- поток электронов с Φ_e около $8 \cdot 10^5$ е/см²·с на околоземных орбитах высотой до 556 км; с Φ_p около 115×10^8 е/см²·с в радиационном поясе на высоте 2300 км; с Φ_a 9×10^6 е/см²·с — на геосинхронной орбите;
- поток протонов с Φ_p около 5×10^7 р/см²·с ;
- α -частицы радиационного пояса Земли с диаметром Φ_a около 10^7 а/см²·с (E_a около 1 Мэв);
- нейтроны, рентгеновское, γ -излучение, УФ-излучение Солнца.

Поглощенная доза для всех видов ионизирующих корпускулярных и волновых компонентов ЭМЭ за один год функционирования КА составляет 10^9 рад.

Кроме того, на материалы воздействуют потоки микрометеоритных частиц, высокие потенциалы статического электричества, образующиеся под воздействием корпускулярных частиц и солнечного ветра, а также циклический нагрев и охлаждение (± 150 °С и более).

Радиационная стойкость характеризует степень сохранения свойств после поглощения определенной дозы излучения. Доза излучения — количество энергии ионизирующего излучения, поглощаемой в 1 г вещества; характеристика радиационной опасности. Единица поглощенной (а, б) и эквивалентных (г, д, е) излучения:

а) рад, соответствует энергии излучения 100 эрг, поглощенной веществом массой 1 г ($1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Дж/кг} = 2,388 \times 10^{-6} \text{ кал/г} = 0,01 \text{ Гр}$);

б) Грей (Гр) — единица поглощенной дозы излучения в системе СИ ($1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад} = 1 \text{ Дж/кг}$). Мощность поглощенной дозы $1 \text{ Гр/с} = 1 \text{ Вт/кг}$;

в) Кюри — внесистемная единица активности радиоактивных изотопов, активность изотопа, в котором в 1 с происходит $3,7 \times 10^{10}$ актов распада (допустимое поступление в организм цезия-137 — $12 \cdot 10^{-6}$ кюри, 10^{-8} кюри — 0,1% допустимой дозы); 1 Кюри (Ки) = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк, 1 резерфорд (Рд) = 10^6 Бк, (1 беккерель, Бк — 1 распад в секунду);

г) Рентген — внесистемная единица экспозиционной дозы рентгеновского и γ -излучения, определяемая по ионизирующему действию их на воздух. Дозе 1 Р соответствует образование $2,083 \times 10^9$ пар ионов в 1 см³ воздуха или $1,61 \times 10^{12}$ пар в 1 г воздуха. $1 \text{ Р} = 2,27976 \times 10^{-4}$;

д) Бэр — внесистемная единица эквивалентной дозы ионизирующего излучения (ранее — биологический эквивалент рентгена); 1 бэр = 0,01 Дж/кг;

е) Зиверт (Зв, S_w) эквивалентная доза излучения в системе СИ; $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}$, $1 \text{ бэр} = 0,01 \text{ Зв}$. Мощность эквивалентной дозы — зиверт в с, $1 \text{ бэр/с} = 0,01 \text{ Зв/с}$.

Дозы облучения (бэр): тяжелая форма лучевой болезни — 450, легкая форма — 100, кратковременное незначительное изменение состава крови — 75, облучение при рентгеноскопии желудка — 30, облучение при рентгенографии зубов — 3, просмотр хоккейного матча по телевизору — 0,00001, фоновое облучение за год — 0,001. Доза в 1 бэр сокращает жизнь на 7 дней. Полет Земля–Луна и обратно (15 суток, *Apollo*) — 3 бэр; пересечение радиационных поясов Земли со второй космической скоростью (20–30 мин) — 3,5 бэра.

Дозы облучения в миллизивертах (мЗв): обследование грудной клетки (рентгеноскопия от 3,8 до 11,4 мЗв; компьютерная томография — 11 мЗв); обследование желудочно-кишечного тракта (рентгенография 4,4 мЗв, рентгеноскопия 9,2–22 мЗв, компьютерная томография 14 мЗв); обследование мочеполовой системы (рентгеноскопия 1–4,3 мЗв, компьютерная томография 9,2 мЗв); стоматологические процедуры (рентгенография 0,06 мЗв).

Средняя доза облучения в Москве около 3 мЗв в год.

Изменение свойств ПМ и ПКМ при радиационном воздействии определяется строением полимера, составом полимерного материала (радиационную стойкость повышают антирады), поглощенной дозой излучения. Так, работоспособность полиимидных материалов при поглощении излучений, характерных для космоса, сохраняется в течении 20 лет. Большинство конструкций космических зондов защищены от ионизирующих излучений пакетами металлизированных полиимидных пленок (10 000 Мрад – доза за 5 лет в ближнем космосе без солнечных вспышек).

Для оценки эксплуатационных свойств материалов специального назначения (работоспособность в условиях ударного высокоскоростного инденторного воздействия, радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства, экранирование от ионизирующего корпускулярного и волнового излучения, эффективность теплозащитных абляционных материалов и т. д.) используются специфические критерии, обычно сертифицированные только в виде фирменных, отраслевых стандартов.

Михайлин Юрий Александрович

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2-е издание, исправленное и дополненное

ISBN 978-5-91703-003-6



Редактор *А.Н. Аввакумов*

Верстка *В.Е. Королевой*

Дизайн обложки *Р.В. Бабкиной*

Корректор *О.Д. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»

197342, Санкт-Петербург, а/я 20

Тел./факс: (812) 655-0837, URL: ft-publishing.ru,

e-mail: mail@ft-publishing.ru

Подписано в печать 15.09.10. Формат 70×100 ¹/₁₆. Усл. п. л. 37,41

Тираж 1000 экз. Заказ №

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП «Типография «Наука»
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12