

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ) ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е.А. Беляева, А.Ф. Косолапов, С.В. Шацкий, В.П. Галицын,
В.С. Осипчик, О.И. Кладовщикова

Представлены основные факторы управления эксплуатационными свойствами КМ на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ и результаты использования высоких технологий в процессе получения этого композита.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, межфазное взаимодействие, активация поверхности волокнистого наполнителя, низкотемпературная плазма, растворы и суспензии наноматериалов.

Полимерные конструкционные материалы (ПКМ), армированные высокопрочными высокомодульными минеральными и органическими волокнами, занимают особое место в перечне композитных структур, так как обладают наиболее высокими удельными физико-механическими характеристиками. Их использование позволяет значительно снизить металлопотребление, уменьшить массу конструкций и повысить их долговечность.

Основными факторами, определяющими эксплуатационные свойства ПКМ, являются физико-химические и физико-механические свойства:

- армирующих наполнителей (АН) и полимерных матриц (ПМ), составляющих ПКМ, а также их соотношение и прочность сцепления приведенных в контакт АН и ПМ (их адгезия);
- технология изготовления ПКМ.

В современной России государственно важные научные исследования и промышленные производства ПКМ для получения конкурентоспособных изделий активно осваивают в каждом из указанных факторов инновационные технологии и высокотехнологичные процессы, основанные на передовых достижениях науки и техники.

Яркой иллюстрацией сказанному является создание композитов на основе самых легких ($0,97 \text{ г/см}^3$) высокопрочных высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена для основополагающих отраслей современной техники, в которых снижение веса конструкций имеет приоритетное значение.

Промышленное производство СВМПЭ

волокон, основанное на использовании гелетехнологии, освоено в последние 20 лет в Голландии, США, Японии и Китае.

Рост объемов производства СВМПЭ волокна за рубежом составляет 12–15 % в год, активно поддерживается за счет государственных заказов, и рассматривается как одно из условий обеспечения национальной безопасности.

В РФ в 2006 г АО «ВНИИСВ» (г. Тверь) ввел в эксплуатацию первый модуль опытно-промышленного производства волокон марок П-1 и П-2 из СВМПЭ отечественного производства с первоначальной мощностью 18 тонн/год.

В 2018 году ожидается выпуск порядка 100–120 тонн/год СВМПЭ волокна для КМ специального и гражданского применения.

Физико-механические свойства отечественных СВМПЭ волокон в сравнении с другими зарубежными и отечественными волокнами представлены в таблице 1.

Повышенный интерес во всем мире к этим волокнам объясняется тем, что они обладают комплексом свойств, отсутствующим у волокон иной природы [1], а именно:

- превосходством их удельных упругопрочностных показателей;
- высокой энергоемкостью, т.е. способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного динамического удара;
- устойчивостью к истиранию и изгибам;
- невосприимчивостью к действию влаги, низких температур и солнечной радиации;
- химической и биологической инертностью, а также абсолютной радиопрозрачностью.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2016

**ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ
КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ) ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Таблица 1 – Физико-механические свойства отечественных СВМПЭ волокон в сравнении с зарубежными и отечественными волокнами

Материал	Плотность, г/см ³	Прочность, кг/мм ²	Удельная прочность, км	Модуль упругости, ГПа	Удельный модуль, км	Разрывное удлинение, %
Волокно углеродное Carbon HS	1,78	340	191	240	13480	1,4
Волокно арамидное Армос	1,45	500	345	140	9650	3,5–4,5
Волокно арамидное Kevlar-129	1,44	320	222	75–98	5200–6800	3,6
Волокно стеклянное E (ВМП)	2,54–2,58	340–420	135	72–95	2770	3,5–4,2
Волокно из СВМПЭ DyneemaSK-75	0,97	340	351	105–110	11000–11340	3,8–4,5
Волокно из СВМПЭ Spectra 1000	0,97	335	345	120–140	12370–14433	3–6
Волокно СВМПЭ РФ ПЭ-1	0,97	280	289	85–93	8762–9588	3–5
Волокно СВМПЭ РФ ПЭ-2	0,97	410	423	140–145	14433–14949	4–6

Сформованные по гель-технологии СВМПЭ волокна имеют аморфно-кристаллическую структуру, которая характеризуется высокой ориентационной упорядоченностью, при этом волоконная нить представляет собой пучок из 1000–1200 филаментов с диаметром 5–12 мкм.

Кристаллические и аморфные зоны с размером частиц от 10 до 80 нм чередуются, причем объем кристаллических зон занимает от 50 до 90 %.

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

Что касается надмолекулярной организации, то для полимерных волокон характерна фибриллярная структура, которая представляет собой длинный фибриллярный ствол в форме «шиш-кебаб», который образован молекулами с высокой молекулярной $[2-6,5 \cdot 10^6]$ массой преимущественно в вытянутой конформации [2].

На стволе, как на зародыше, растут поперечные ламели, в которых цепи находятся в складчатой конформации.

Одной из особенностей СВМПЭ волокон является их низкая поверхностная энер-

гия (~33 кДж/м²).

Кроме того, молекулы СВМПЭ имеют полностью насыщенные химические связи.

Эти два фактора являются главными причинами слабого межфазного (адгезионного) взаимодействия (МФВ) на границе раздела между СВМПЭ наполнителем и полимерной матрицей, которая в любом ПКМ на основе волокнистых наполнителей сильно развита, и вносит большой вклад в создание изделий из ПКМ, длительно устойчивых к различным деформациям.

В исходном состоянии волокна и ткани на их основе практически не вступают в физико-химическое взаимодействие с ПМ и при нагружении отделяются от нее, что приводит к быстрому разрушению КМ.

Поэтому приоритетными задачами при решении проблемы создания конкурентоспособных ПКМ на основе СВМПЭ волокна являются:

- поиск путей усиления МФВ на границе раздела АН – ПМ;
- разработка технологичных в приготовлении и переработке высокопрочных полимерных композиций, обеспечивающих максимально возможную реализацию свойств СВМПЭ волокон.

МФВ на границе раздела между АН и ПМ

обеспечивается при физическом контакте между ними, который достигается за счет смачивания поверхности наполнителя полимерной матрицей, причем смачивание происходит при соблюдении обязательного условия: поверхностная энергия смачиваемого материала не может быть меньше поверхностной энергии полимерной матрицы.

Так, поверхностная энергия эпоксидных смол составляет ~ 50 мДж/м² и, общеизвестно, что они хорошо смачивают поверхность металлов (например, железа), обладающих высокой поверхностной энергией (~ 2000 мДж/м²) и плохо смачивают полиэтилен, поверхностная энергия которого, как указано выше, ~ 33 мДж/м².

Из множества известных методов активации ПЭ волокон в данной работе использованы высокотехнологичные способы воздействия низкотемпературной плазмой высокочастотного (ВЧ), низкочастотного (НЧ) и барьерного разрядов [3], обработки малыми дозами радиации, а также широкого спектра химических реагентов, включая растворы и суспензии наноматериалов различной химической природы.

Образцы АН на основе ткани из СВМПЭ волокна были подвергнуты обработке по специально отработанным режимам на нижеуказанных лабораторных установках:

- на экспериментальной ВЧ плазменной установке;
- на НЧ плазменной установке УВ-108;
- на пилотной установке барьерного

разряда УБР ОЗМ;

– на радиационной установке «Гамма-ток-100».

Из широкого спектра использованных химических реагентов наибольший эффект повышения контактных свойств поверхности тканей из СВМПЭ волокна был достигнут при использовании тонкодисперсных суспензий металлосодержащих наноструктур в органических средах производства ООО «Купол» (г. Ижевск).

Контактные свойства поверхности ткани на основе СВМПЭ волокна изучали гониометрическим методом измерения контактных углов смачивания. Рабочими жидкостями служили вода и глицерин. На основании полученных данных по формуле Дюпре-Юнга рассчитывали величины полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов.

Воздействие указанных методов активации приводит к существенному изменению свойств поверхности: снижению краевых углов смачивания и повышению на 33–40 % значений γ , γ^p и γ^d .

В таблице 2 приведены данные по влиянию вышеуказанных видов обработки на физико-механические показатели образцов КМ на основе ткани сатинового переплетения из СВМПЭ волокна марки П-1 и эпоксидного связующего. Показатели образцов КМ на основе необработанной (исходной) ткани приняты за единицу.

Таблица 2 – Влияние вида обработки ткани на физико-механические характеристики КМ (прочность при изгибе $\sigma_{изг.}$ и сдвиге $T_{сдв.}$).

Вид обработки ткани	К, для $\sigma_{изг.}$	К, для $T_{сдв.}$
Исходная ткань (необработанная)	1	1
Обработка в НЧ-разряде	2,5	2,8
Обработка в ВЧ-разряде	1,85	2,0
Обработка в БР-разряде	2,3	2,6
Радиация, доза Мрад: 1,0 1,5	1,2 1,1	1,2 1,1
Обработка суспензиями НМ: силикатного типа металлуглеродного типа	1,7 2,1	1,90 2,3

Примечание. К – отношение прочности при изгибе $\sigma_{изг.}$ и сдвиге $T_{сдв.}$ для экспериментальных образцов КМ на основе обработанной ткани к таковым на основе необработанной (исходной) ткани.

Анализ данных таблицы 2 свидетельствует о том, что наибольший эффект достигнут в случае плазменной обработки в НЧ-тлеющем разряде.

$T_{сдв.}$ и $\sigma_{изг.}$ образцов КМ возрастают в 2,5–2,8 раза по сравнению с образцами на основе исходной ткани.

Объяснение этому факту было найдено

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ) ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

после изучения основных свойств холодной плазмы и состояния поверхности тканей из СВМПЭ волокна до и после обработки в НЧ-тлеющем разряде методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Под плазмой понимают квазинейтральную газовую среду, содержащую положительно и отрицательно заряженные частицы, т.е. это частично ионизированный газ (O_2 , H_2 , NH_3 , аргон и др.) со степенью ионизации меньше 10^4 .

Активными компонентами процесса плазменного воздействия на материал могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ-излучение, при этом вклад указанных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) и расположения образца в определенной зоне (на электродах, в катодном падении, послесвечении и т.д.) [3, 4].

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является тот факт, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого по разным оценкам

составляет от 100 \AA до нескольких микрон. Основная же масса материала не изменяется, сохраняя прежние механические, физико-механические и электрофизические свойства.

Существенную роль играет природа плазмообразующего газа. Изменение природы рабочего газа плазмы (инертные газы, O_2 , H_2 , NH_3 , N_2 , воздух) позволяет получать на поверхности материала ряд функциональных групп различной природы.

Если пересчитать среднюю энергию электронов в соответствующие тепловые единицы, то типичные значения «температуры» электронов составят $30\,000\text{--}100\,000 \text{ K}$. При этом температура, соответствующая поступательной энергии тяжелых частиц (атомов, молекул), мало отличается от комнатной. По этой причине газоразрядную плазму называют низкотемпературной или холодной.

Было проведено изучение поверхности исходной и обработанной в НЧ-тлеющем разряде СВМПЭ ткани вышеуказанными методами исследований.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры исходной СВМПЭ ткани до и после обработки в НЧ-тлеющем разряде. Исследования проводили с помощью Фурье-ИК-спектрометра «Bruker Equinox 50S» в области $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

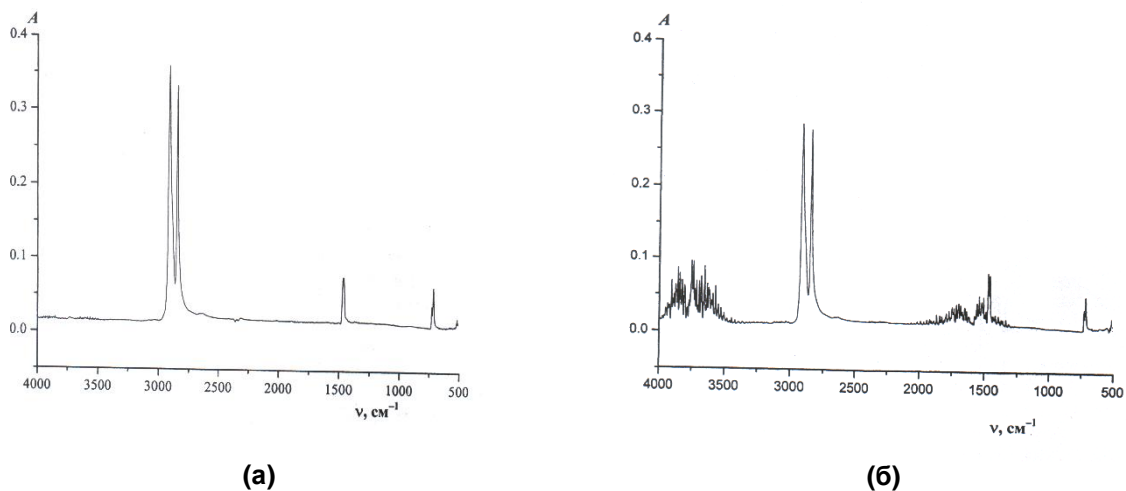


Рисунок 1 – ИК-спектры СВМПЭ исходной ткани (а) и после обработки в НЧ-разряде (б)

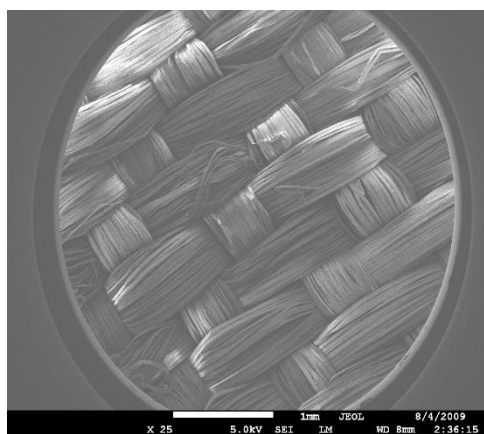
На ИК-спектрах хорошо видны изменения химической структуры поверхности СВМПЭ ткани сатинового переплетения, модифицированной в НЧ-тлеющем разряде по отработанному режиму в областях $1500\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ и $3500\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$.

Появление поглощения в области $1500\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$ связано с образованием кислородсодержащих групп, которые могут быть отнесены к карбоксильным и карбонильным группам.

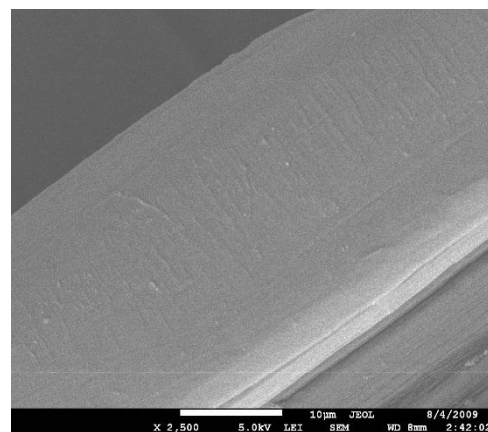
Возрастающее поглощение в области $3500\text{--}3750 \text{ cm}^{-1}$ связывают с адсорбцией воды полимерными материалами и появлением на поверхности ОН-групп.

На рисунках 2а, б и 3а, б представлены электронные микрофотографии исходной СВМПЭ ткани и обработанной в условиях НЧ-тлеющего разряда.

Исследования проводили с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-5110.

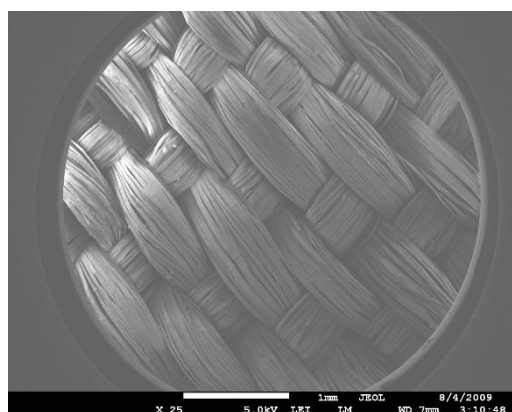


а

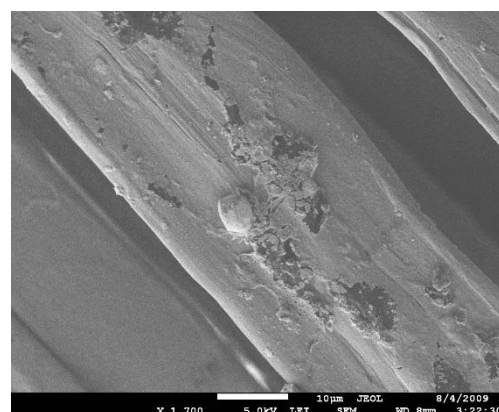


б

Рисунок 2 – Электронные микрофотографии исходной ткани СВМПЭ: а – х 25, б – х 2500



а



б

Рисунок 3 – Электронные микрофотографии ткани СВМПЭ, обработанной в условиях НЧ-тлеющего разряда: а – х 25, б – х 2500

На снимках рисунках 2б и 3б, сделанных с увеличением $\times 2500$, хорошо видна разница между исходной и обработанной тканью: воздействие разряда привело к появлению на ранее гладкой нити выраженного неупорядоченного микрорельефа.

Итак, появление на поверхности ткани после ее обработки в НЧ-тлеющем разряде холодной плазмы кислородсодержащих групп и неупорядоченного микрорельефа привело к вышеописанному повышению контактных свойств поверхности ткани (краевых углов смачивания, значений поверхностной энергии до 40 %), что, очевидно, привело к повышению адгезии АН – ПМ и к повышению физико-механических свойств СВМПЭ композита.

Что касается связующих для КМ на основе СВМПЭ волокна, то нами проведен широкий спектр исследований по созданию рецептур как эпоксидных композиций (ЭК), так и термопластичных ПМ, имеющих химическое

средство с АН для разных технологий переработки при низких и умеренных температурах отверждения [5, 6], поскольку при температуре выше 100 °С аморфно-кристаллическая структура СВМ ПЭ волокон претерпевает необратимые изменения и волокна теряют свои уникальные свойства.

Разработанные ЭК помимо отвердителей холодного и умеренного отверждения содержат жидкие или низковязкие модификаторы различной химической природы, оказывающие влияние не только на частоту сетки химических связей, но и на характер надмолекулярных и межмолекулярных образований.

Для регулирования структуры и свойств, разработанных ЭК, также были использованы возможности наночастиц (НЧ) различных (силикатного, углеродного и металлуглеродного) классов, как одного из приоритетных направлений высоких технологий при модификации полимеров. Оно связано с двойст-

**ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ
КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ) ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

венной природой частиц, находящихся в наноразмерном состоянии, которые подчиняются законам как классической, так и квантовой механики.

Именно дуализм свойств наноматериалов (НМ) создает новые термодинамически выгодные пути формирования более совершенной структуры ПМ и КМ в целом при использовании НМ в малых количествах и при

обязательном условии их равномерного распределения в объеме материала.

В рамках настоящей работы на примере одной из разработанных нами рецептур модифицированного эпоксидного (эпоксиуретанового) связующего представлены результаты исследований по влиянию на него введения гомеопатических доз металлуглеродного НМ (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические свойства эпоксиуретановой композиции, модифицированной 1 % суспензией Cu / изоМТГФА

№	Наименование показателя, ед. измерения	Содержание наноматериала				Примечание
		0	0,02	0,06	0,1	
№ экспериментальных образцов		1	2	3	4	Конечная температура отверждения: 80 °С
1	Разрушающее напряжение при растяжении, σ_p , МПа	81,5	86,9	89,5	83,6	ASTM D 882-95A
2	Относительное удлинение при растяжении, ϵ , %	3,65	4,25	4,15	3,8	ASTM D 882-95A
3	Ударная вязкость, кДж/ м ²	15	21,5	20,5	17,5	ГОСТ 4647
4	Работа разрушения, Дж	3,4	3,9	4,2	3,6	ASTM D 882-95A
5	Водопоглощение за 24 час, %	0,3	0,23	0,25	0,27	ГОСТ 4650-65

Анализ данных таблицы 3 свидетельствует о том, что влияние добавок медьуглеродного нанокompозита в указанном диапазоне на ЭК хорошо согласуется с ранее полученными результатами при использовании других НМ [7], а именно: в эластичном связующем, в отличие от жесткого, присутствуют гибкие блоки, которые повышают релаксационную способность цепей, что обеспечивает формирование более совершенной структуры композиционного материала, способной к самостоятельному снижению остаточных внутренних напряжений, являющихся одной из основных причин пониженных прочностных и адгезионных свойств.

Кроме того, данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что физико-механические

свойства в целом возрастают:

- разрушающее напряжение при растяжении ~ на 10 %;
- ударная вязкость ~ в 1,4 раза;
- работа разрушения и водостойкость ~ в 1,2 раза.

На основе разработанных ЭК изготовлены экспериментальные образцы СВМПЭ композитов с достигнутыми на сегодняшний день удельными показателями физико-механических свойств, приведенными в таблице 4.

Для сравнения в таблице 4 приведены данные по удельным показателям физико-механических свойств стеклопластика на основе стеклоткани Т-41-76 и органопластика на основе ткани из нити РУСАР (арамидное волокно) и модифицированного эпоксидного связующего.

Таблица 4 – Удельные показатели физико-механических свойств КМ

Вид КМ	Удельная прочность при изгибе, $\sigma_{изг. КМ}$	Удельная прочность при сдвиге $T_{сдв. КМ}$	Удельная ударная вязкость (вязкость по Шарпи), кДж•м/кг •10	Водостойкость, %	Диэлектрическая проницаемость, ϵ
СВМПЭ композит	440	35	38	0,2	2,4
Стеклопластик на основе стеклоткани Т-41-76	375	25	9	0,75	4,8
Органопластик Органит 12ТМ-Рус	340	29	23	0,95	4,0

Как видно, удельные физико-механические показатели СВМПЭ композита превышают таковые для КМ, широко применяемых в промышленности.

Итак, использование высокотехнологичных процессов для управления свойствами ПКМ позволило разработать КМ на основе самых легких высокопрочных СВМПЭ волокон с удельными показателями физико-механических свойств, не уступающих, а по ряду показателей (прочности при изгибе, сдвиге, ударной вязкости, водостойкости) и превышающих таковые для арамидных КМ и стеклопластиков, широко применяемых в промышленности.

Спектр применения СВМПЭ композитов широк: для различных конструкций в авиа-, вертолето-, судо-, автомобилестроении, для новейших средств бронезащиты личного состава и ответственных агрегатов военной и гражданской техники, для радиопрозрачных защитных экранов, для погрузочно-разгрузочных платформ, работающих в условиях Крайнего Севера и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин, Ю. А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю. А. Михайлин // ИБ Полимерные Материалы. – 2003. – № 3(46). – С. 18–21, № 4(47). – С. 24–27, № 6(49). – С. 22–24.
2. Андреева, И. Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И. Н. Андреева, Е. В. Веселовская, Е. И. Наливайко и др. –

Химия, 1982 г.

3. Фортов, В. Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы: том 4 / В. Е. Фортов. – 2000, М. – С. 393–399.

4. Сайт: www.wikipedia.org (дата обращения 30.10.2015 г).

5. Патент RU 2277549, опубл. 2006 г.

6. Патент RU 2386655, опубл. 2009 г.

7. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Беляева Е. А. «Некоторые результаты исследований по влиянию НМ углеродного и силикатного типов на свойства эпоксидных матриц» Сб. трудов междунар. конференции «Нанотехнологии – производству 2007 г», Москва, Фрязино 2008 г.

Беляева Е.А. – научный сотрудник НПК «Композит» ОАО «НПО Стеклопластик», e-mail: nrkkompozit@yandex.ru.

Косолапов А.Ф. – директор НПК «Композит» ОАО «НПО Стеклопластик», e-mail: nrkkompozit@yandex.ru.

Шацкий С.В. – технолог НПК «Композит» ОАО «НПО Стеклопластик», e-mail: nrkkompozit@yandex.ru.

Галицын В.П. – начальник лаборатории «формования волокна» АО «ВНИИСВ», e-mail: office@vniisv.ru.

Осипчик В.С. – заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: vosip@muctr.edu.ru.

Кладовщикова О.И. – студентка 5 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: vosip@muctr.edu.ru.