

Колосов А.Е.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Проанализированы различные аспекты модификации составляющих реактопластичных материалов конструкционного назначения на основе классических композитов и нанокompозитов. Основной акцент сделан на ультразвуковую обработку как доминирующий метод физической модификации при получении реактопластов. Обсуждены вопросы проектирования технологического процесса получения функциональных полимерных композитов.

Ключевые слова: функциональный материал, конструкция, классические композиты, нанокompозиты, углерод, реактопласт.

Постановка проблемы. Реактопластичные полимерные композиционные материалы (далее – ПКМ), сочетающие малую плотность, высокий модуль упругости и прочность, в настоящее время широко используются в различных областях промышленности: авиастроении, автомобильной промышленности, строительстве, спортивной индустрии, медицине и др.

Под функциональными ПКМ, как правило, понимают ПКМ, обладающие специальными свойствами, определяемыми сферами их применения. В частности, к таким материалам относят как классические, так и наномодифицированные ПКМ. Функциональными ПКМ являются следующие материалы: теплоизоляционные, в т. ч. вспененные и сотовые, электроизоляционные; коррозионностойкие; токопроводящие; дугостойкие; фрикционные; антифрикционные; гидрофобные; огнестойкие; трещиностойкие; бронезащитные; интеллектуальные и др.

На современном этапе полимерного материаловедения физическая и химическая модификация составляющих компонентов реактопластичных ПКМ, а именно поверхности армирующих наполнителей (тканей, волокон, частиц и др.) и жидкого полимерного связующего, является базовым направлением создания функциональных ПКМ конструкционного назначения. Такая модификация, которая проводится с целью улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств получаемых традиционных и наномодифицированных композитов, является актуальной задачей полимерного материаловедения.

Эта задача реализуется как комплексно, так и отдельно различными методами модификации (физической – в виде ультразвука (далее – УЗ), химической и комбинированной физико-химической) [1]. Поэтому анализ существующих и разработка новых подходов к реализации такой модификации являются актуальными.

Постановка задания. Целью статьи является краткий аналитический обзор разработанного методологического подхода к созданию функциональных классических и наномодифицированных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения путем физической модификации составляющих их компонентов.

Изложение основного материала исследования. Вопросы проектирования технологического процесса получения функциональных традиционных (классических) и наномодифицированных ПКМ конструкционного назначения на основе реактопластов являются базовыми [2–4]. В частности, в работе [5] описаны направления развития технологии получения полимерных нанокompозитов, включая экономические аспекты реализации нанотехнологий их формования. Отмечено, что, несмотря на широкий спектр используемых технических средств, предназначенных для получения таких материалов, именно технические средства, использующие низкочастотный УЗ в режиме кавитации, заслуживают особого внимания.

Это связано с трудностями обеспечения равномерного распределения наночастиц в олигомере, обусловленное склонностью вводимых в него

наночастиц, вследствие их высокой поверхностной энергии, к взаимному притяжению, что приводит к их слипанию и агрегированию [6]. Показано, что необходимыми условиями для создания таких материалов являются малый размер и максимально однородное распределение частиц углеродного нанонаполнителя в жидкой полимерной матрице [7]. Установлено, что эффективность введения наночастиц в жидкую полимерную среду зависит не только от их дозировки, но и от технологических параметров проведения смешения, что приводит к необходимости их учета при разработке эффективных полимерных составов [8].

Отмечено, что одним из перспективных вариантов решения задачи модификации поверхности углеродного волокна и полимерного связующего для улучшения механических свойств конечного изделия является создание углепластиков комбинированного наполнения, в которых непрерывное углеродное волокно сочетается со связующим, в объеме которого равномерно распределены ультрадисперсные углеродные наночастицы [9].

Основные параметры УЗ-воздействия – частота, амплитуда, интенсивность, давление, температура, объем обрабатываемой жидкой среды. Совокупность взаимозависимых оптимальных параметров кавитационной обработки, как правило, устанавливаются экспериментально в каждом конкретном случае. В оптимуме найденная совокупность параметров УЗ-кавитационной обработки приводит к повышению физико-механических и эксплуатационных свойств затвердевших олигомеров и армированных композитов на их основе [10].

При этом величина упрочнения зависит от конкретного типа обрабатываемого олигомера и может варьироваться от 40–50% для традиционных затвердевших реактопластов или увеличиваться в несколько раз (в зависимости от типа используемого наномодификатора) по сравнению с исходным композитом для наномодифицированных реактопластов [11].

Было исследовано влияние разработанных режимов низкочастотной УЗ-кавитационной обработки на эксплуатационные свойства реактопластичных ПКМ по сравнению с известными методами. Найден эффективный диапазон взаимосвязанных параметров обработки. Полученные экспериментальные результаты подтвердили перспективность реализации такой модификации жидких олигомеров на примере эпоксидных олигомеров (далее – ЭО) и эпоксидных композиций (далее – ЭК).

Было установлено, что такая модификация эффективна не только в низкочастотном, но и в среднечастотном УЗ-диапазонах – как по отдельности, так и в комбинации [12]. Также является перспективным методом варьирование избыточного давления в процессе УЗ-обработки. В частности, это подтверждают результаты формования эпоксидных муфт с эффектом памяти формы. Установлено увеличение интенсивности и сокращение времени – как для отдельной операции озвучивания жидкой композиции, так и изготовления всего изделия в целом [13].

Как указывалось выше, целью применения УЗ-модификации армированных ПКМ является достижение спектра положительных результатов по завершению такой модификации. Первый положительный результат заключается в УЗ-активации поверхности и структуры армирующего волокнистого макрополнителя для улучшения его смачиваемости жидкой ЭК. Вторым положительным результатом является дегазация структуры армирующего макрополнителя непосредственно перед его пропиткой. Третьим положительным результатом является увеличение производительности (не менее чем в 2 раза) операций озвучивания, пропитки, дозированного нанесения жидкой ЭК и намотки при сохранении стабильности свойств конечного композита.

Еще одним положительным результатом является стабилизация содержания полимерного связующего в пропитанном тканом наполнителе при вариации скорости его протягивания в операциях пропитки и дозированного нанесения [14]. Наконец, эффективные параметры УЗ-обработки способствуют повышению деформационно-прочностных и адгезионных характеристик композиционных материалов, снижают уровень остаточных напряжений, увеличивают долговечность, а также сокращают кумулятивное время твердения [15].

В результате практического использования методов УЗ-кавитационной обработки были усовершенствованы конструкции узлов пропитки, дозированного нанесения и намотки на серийном пропиточно-сушильном оборудовании. Вышеописанные результаты еще раз подтверждают выбор УЗ-обработки как основного метода физической модификации жидких (в т. ч. полимерных) сред и армированных волокнистых ПКМ функционального назначения на основных стадиях их получения.

Несмотря на существование огромного спектра средств УЗ-кавитационной обработки, используемые на практике технические средства для УЗ-модификации жидких полимерных сред и

армирующих наполнителей на их основе можно условно разделить на УЗ-концентраторы – трансформаторы скорости и излучающие пластины. УЗ-концентраторы эффективно используется преимущественно при обработке жидких полимерных сред, в т. ч. при введении в них наномодификаторов. Излучающие пластины используется преимущественно при обработке пропитываемых тканых волокнистых наполнителей шириной до 2 000 мм.

Вследствие различия в объектах применения для обоих вышеуказанных типов УЗ-технических средств необходимо определять эффективные конструктивно-технологические параметры [16]. В противном случае возможно появление дефектных участков получаемого конечного композитного материала (как традиционного, так и наномодифицированного). При этом в случае обработки пропитываемых тканей преимущество имеют УЗ-кавитаторы на основе пьезокерамических преобразователей с излучательной пластиной, которая испытывает изгибные колебания [17]. Помимо этого, необходимо расчетно-экспериментальными способами устранять неравномерность изгибных колебаний излучающих прямоугольных пластин. Реализация разработанного подхода по использованию эффективных УЗ-средств позволяет получать широкий спектр практически бездефектных традиционных и наномодифицированных ПКМ функционального назначения.

Задачи проектирования технологии и оборудования для получения традиционных и наномодифицированных функциональных ПКМ направлены на выявление и изучение взаимосвязей между структурно-механическими и геометрическими параметрами изделий с одной стороны и технологическими факторами их производства с другой стороны.

Например, полученные аналитически кинетические уравнения продольной и поперечной пропитки ориентированных и тканых волокнистых наполнителей жидкими ЭК позволяют прогнозировать время пропитки и скорость протяжки волокнистого наполнителя через пропиточную ванну, а также проектировать ее габариты [18]. Проектировать оптимальное усилие натяжения пропитанных волокнистых наполнителей при окружной намотке позволяет изучение экспериментальных результатов по влиянию технологических режимов пропитки на прочность пропитанных и отвержденных волокнистых наполнителей [19; 20].

Причем для минимизации материальных и временных затрат, как правило, применяют мето-

дику структурно-параметрического моделирования конструкционно-технологических параметров технологии и оборудования (инструментов) для озвучивания жидких полимерных сред и для получения реактопластичных ПКМ [2].

Например, исследуемую классическую структурную схему пропитки и дозированного нанесения полимерного (эпоксидного) связующего на длинномерный волокнистый наполнитель с использованием УЗ-модификации представляется целесообразным разделить на отдельные структурированные блоки: 1) блок озвучивания ЭО и приготовления пропиточной композиции (ЭК) на его основе; 2) блок «свободной» пропитки ориентированного (тканого) волокнистого наполнителя жидким ЭК; 3) блок дозированного нанесения жидкого ЭК на пропитанный волокнистый наполнитель. Далее в рамках проведения синтеза анализируются только вышеуказанные укрупненные блоки и их составляющие структурные элементы, а также конструкционно-технологические взаимосвязи между ними.

При проектировании функциональных наномодифицированных ПКМ особо следует остановиться на выборе нанонаполнителя. В настоящее время наибольшее применение в качестве углеродных нанонаполнителей для реактопластичных ПКМ нашли такие группы волокнистых наночастиц: углеродные нанотрубки (далее – УНТ), как одностенные, так и многостенные, а также углеродные нановолокна (далее – УНВ).

УНТ обладают рядом уникальных свойств, отличающих их от традиционных макронаполнителей ПКМ. Они относятся к наиболее важным объектам современной нанотехнологии и поэтому являются основой создания нового поколения разнообразных функциональных материалов, приборов и устройств на их основе [21]. Тонкие одностенные УНТ обладают максимальной удельной площадью поверхности (до 1 360 м²/г) и, следовательно, теоретически имеют наибольший потенциал. Но на практике оказалось, что они больше других подвержены агломерированию под действием Ван-дер-ваальсовых сил. К тому же, существующие методы производства однослойных УНТ пока не позволяют получать их в промышленных объемах.

Широкое применение получили многослойные УНТ, которые производятся в промышленных объемах, как правило, методом химического осаждения на катализаторе (пиролиз природных газов). В то же время упрочняющее воздействие на полимеры многослойных УНТ ниже, чем одно-

слоиных УНТ, но первые гораздо доступнее, чем вторые, и свойства их стабильнее.

УНВ представляют собой нитевидные наночастицы без протяженных внутренних полостей. По существу, это те же УНТ, только больших размеров и с более развитой поверхностью, что улучшает их взаимодействие с полимерной матрицей. В силу своей структуры УНВ меньше подвержены агрегатированию и могут вводиться в жидкий полимер без дополнительной функционализации. Плотность УНТ и УНВ не превышает 2 г/см^3 , что делает их легкоосесными наполнителями. Кроме того, в отличие от обычных углеродных волокон, УНТ и УНВ не являются хрупкими.

В качестве наполнителей полимеров при оптимальной концентрации УНТ и УНВ способны: повысить электропроводность; увеличить теплопроводность, теплостойкость, температуру воспламенения; улучшить механические характеристики; изменить структуру полимера, в т. ч. повысить степень его кристалличности, увеличить температуру стеклования; придать наполненным композитам те или иные функциональные свойства (прочность, электропроводность, трещиностойкость, способность снимать статические заряды, рассеивать и поглощать радиоизлучение или лазерное излучение, усиливать электролюминесценцию, повышать другие физико-механические и эксплуатационные характеристики).

Что касается «классических» армирующих наполнителей (макроволокон) для волокнистых ПКМ, то следует отметить, что макроволокна с УНТ рассматриваются сегодня как основа для создания прежде всего уникальных по прочности и функциональным возможностям высоконагруженных конструкционных материалов и изделий на их основе. Среди последних следует

отметить: 1) легкоосесные ответственные (высоконагруженные) детали летательных аппаратов и механических устройств; 2) изделия специального назначения (бронежилеты, каски, костюмы с вплетенными в армирующую ткань нагревателями, сенсорами и актюаторами и др.) [21].

Другими примерами применения функциональных полимерных наноматериалов является создание фильтровальных тканей, способных работать в очень жестких условиях. Известно, что ведутся разработки космического лифта – троса, связывающего Землю с геостационарным спутником. Не менее перспективным направлением применения функциональных материалов является замена металлических проводов линий электропередач на макроволокна из УНТ.

Волокна и ткани с УНТ также перспективны для изготовления спортивных снарядов, в частности теннисных ракеток, лыж, хоккейных клюшек, бамперов и деталей автомобилей, велосипедных рам и многого другого. По мере развития производства, снижения себестоимости и мировых цен на УНТ (что происходит довольно быстро) области применения таких волокон и тканей будут значительно расширяться [21].

Выводы. Разработка и проектирование эффективных технических средств низкочастотной УЗ-кавитационной обработки является эффективным направлением реализации предложенного подхода к созданию функциональных классических и наномодифицированных ПКМ конструкционного назначения. Показано, что в оптимуме такая физическая модификация направлена на интенсификацию многих технологических операций получения таких материалов, а также на улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик получаемых изделий и конструкций на их основе.

Список литературы:

1. Kolosov A.E. Prerequisites for using ultrasonic treatment for intensifying production of polymer composite materials. *Chem. and Petrol. Eng.* 2014. Vol. 50. Is. 1–2. P. 11–17. DOI: 10.1007/s10556-014-9846-5.
2. Kolosov A.E., Virchenko G.A., Kolosova E.P., Virchenko G.I. Structural and technological design of ways for preparing reactoplastic composite fiber materials based on structural parametric modeling. *Chem. and Petrol. Eng.* 2015. Vol. 51. Is. 7–8. P. 493–500. DOI: 10.1007/s10556-015-0075-3.
3. Kolosov A.E., Sakharov A.S., Sivetskii V.I., Sidorov D.E., Sokolskii A.L. Substantiation of the efficiency of using ultrasonic modification as a basis of a production cycle for preparing reinforced objects of epoxy polymer composition. *Chem. and Petrol. Eng.* 2012. Vol. 48. Is. 5–6. P. 391–397. DOI: 10.1007/s10556-012-9629-9.
4. Kolosov A.E. Low-Frequency Ultrasonic Treatment as an Effective Method for Modifying Liquid Reactoplastic Media. *Chem. and Petrol. Eng.* 2014. Vol. 50. Is. 1–2. P. 79–83. DOI: 10.1007/s10556-014-9859-0.
5. Kolosov A.E. Preparation of Nano-Modified Reactoplast Polymer Composites. Part 1. Features of used nanotechnologies and potential application areas of nanocomposites (a review). *Chem. and Petrol. Eng.* 2015. Vol. 51. Is. 7–8. P. 569–573. DOI: 10.1007/s10556-015-0088-y.

6. Kolosov A.E. Preparation of Reactoplastic Nanomodified Polymer Composites. Part 2. Analysis of means of forming nanocomposites (patent review). Chem. and Petrol. Eng. 2016. Vol. 51. Is. 9–10. P. 640–645. DOI: 10.1007/s10556-016-0100-1).
7. Kolosov A.E. Preparation of Reactoplastic Nanomodified Polymer Composites. Part 3. Methods for dispersing carbon nanotubes in organic solvents and liquid polymeric media (review). Chem. and Petrol. Eng. 2016. Vol. 52. Is. 1–2. P. 71–76. DOI: 10.1007/s10556-016-0151-3.
8. Kolosov A.E. Preparation of Reactoplastic Nanomodified Polymer Composites. Part 4. Effectiveness of modifying epoxide oligomers with carbon nanotubes (review). Chem. and Petrol. Eng. 2016. Vol. 52. Is. 7–8. P. 573–577. DOI: 10.1007/s10556-016-0235-0.
9. Kolosov A.E. Preparation of Reactoplastic Nano-Modified Polymer Composites. Part 5. Advantages of using nano-modified structural carbon-fiber composites (a review). Chem. and Petrol. Eng. 2017. Vol. 52. Is. 9–10. P. 721–725. DOI: 10.1007/s10556-017-0259-0.
10. Karimov A.A., Kolosov A.E., Khozin V.G., Klyavlin V.V. Impregnation of fibrous fillers with polymer binders. 4. Effect of the parameters of ultrasound treatment on the strength characteristics of epoxy binders. Mech. of Compos. Mater. 1989. Vol. 25. Is. 1. P. 82–88. DOI: 10.1007/BF00608456.
11. Kolosov A.E. Effect of low-frequency ultrasonic treatment regimes on reactoplastic polymer composite material operating properties. Chem. and Petrol. Eng. 2014. Vol. 50. Is. 3–4. P. 150–155. DOI: 10.1007/s10556-014-9871-4.
12. Kolosov A.E. Efficiency of liquid reactoplastic composite heterofrequency ultrasonic treatment. Chem. and Petrol. Eng. 2014. Vol. 50. Is. 3–4. P. 268–272. DOI: 10.1007/s10556-014-9893-y.
13. Kolosov A.E. Low-Frequency Ultrasonic Treatment of Liquid Reactoplastic Media with Pressure Variation. Chem. and Petrol. Eng. 2014. Vol. 50. Is. 5–6. P. 339–342. DOI: 10.1007/s10556-014-9904-z.
14. Kolosov A.E., Karimov A.A., Khozin V.G., Klyavlin V.V. Impregnation of fibrous fillers with polymer binders. 3. Ultrasonic intensification of impregnation. Mech. of Compos. Mater. 1989. Vol. 24, Is. 4, pp 494–502. DOI: 10.1007/BF00608132.
15. Kolosov A. E., Karimov A. A., Repelis I.A., Khozin V.G., Klyavlin V.V. Impregnation of fibrous fillers with polymeric binders 6. Effect of parameters of ultrasound treatment on strength properties of wound fibrous composites. Mech. of Compos. Mater. 1990. Vol. 25. Is. 4. P. 548–555. DOI: 10.1007/BF00610711.
16. Kolosov A.E., Sakharov A.S., Sivetskii V.I., Sidorov D.E., Sokolskii A.L. Method of selecting efficient design and operating parameters for equipment used for the ultrasonic modification of liquid-polymer composites and fibrous fillers. Chem. and Petrol. Eng. 2012. Vol. 48. Is. 7–8. P. 459–466. DOI: 10.1007/s10556-012-9640-1.
17. Kolosov A.E., Sivetskii V.I., Kolosova E.P., Lugovskaya E.A. Procedure for analysis of ultrasonic cavitator with radiative plate. Chem. and Petrol. Eng. 2013. Vol. 48. Is. 11–12. P. 662–672. DOI: 10.1007/s10556-013-9677-9.
18. Kolosov A.E. Impregnation of fibrous fillers with polymer binders. 1. Kinetic equations of longitudinal and transverse impregnation. Mech. of Compos. Mater. 1988. Vol. 23. Is. 5. P. 625–633. DOI: 10.1007/BF00605688.
19. Kolosov A.E., Repelis I.A., Khozin V.G., Klyavlin V.V. Impregnation of fibrous fillers with polymer binders. 2. Effect of the impregnation regimes on the strength of the impregnated fillers. Mech. of Compos. Mater. 1988. Vol. 24. Is. 3. P. 373–380. DOI: 10.1007/BF00606611.
20. Kolosov A.E., Repelis I.A. Saturation of fibrous fillers with polymer binders 5. Optimization of parameters of the winding conditions. Mech. of Compos. Mater. 1989. Vol. 25. Is. 3. P. 407–415. DOI: 10.1007/BF00614811.
21. Stepanishev N. Nanocomposites. The problem of filling. M. Plastiks. 2010. Vol. 4 (86). P. 23–27. http://www.plastics.ru/pdf/Stepanishev_04_2010.pdf.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Проаналізовано різні аспекти модифікації складових частин реактопластичних матеріалів конструкційного призначення на основі класичних композитів і нанокомпозитів. Основний акцент зроблено на ультразвуковій обробці як домінуючому методі фізичної модифікації для одержання реактопластів. Обговорено питання проектування технологічного процесу одержання функціональних полімерних композитів.

Ключові слова: функціональний матеріал, конструкція, класичні композити, нанокомпозити, вуглець, реактопласт.

SOME ASPECTS OF THE CREATION OF FUNCTIONAL POLYMER COMPOSITE MATERIALS OF STRUCTURAL APPLICATION

Various aspects of modification of constituents of thermosetting materials for structural purposes based on classical composites and nanocomposites are analyzed. The main emphasis is on ultrasonic treatment as the dominant method of physical modification in the production of thermosets. The questions of designing the technological process for the production of functional polymer composites are discussed.

Key words: functional material, construction, classical composites, nanocomposites, carbon, thermoset.