

5. Safia Minney, Lucy Siegle, Livia Firth. Naked Fashion: New Fustainable fashion Revolution. – New Internationalist: 2012. – 176 p. [Electronic resource] // URL: https://play.google.com/store/books/details/Naked_Fashion_The_New_Sustainable_Fashion_Revoluti?id=itn0AgAAQBAJ&hl=ru (accessed: 16.08.2019).
6. Тоневицкая, С. Н. Текстильные отходы – ресурс или мусор? [Электронный ресурс] URL: <https://medium.com/@stonev/textile-waste-resource-or-trash-151114d1fcff> (дата доступа 24.08.2022).
7. Мазанов, П. Г. Оптимизация раскроя рулонных тканей: На примере ОАО «Тверская швейная фабрика»: автореф. дис. кан. техн. наук: 05.13.06 / П. Г. Мазанов – Твер. гос. техн. ун-т. – Тверь : 2006. – 19 с.
8. Баранова, А. Ф. Минимизация объёма отходов, генерируемых текстильной промышленностью / А. Ф. Баранова. С. Н. Мамедов, И. В. Погодина // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2019. – № 5 (383). – С. 282–287.
9. Композиционный материал для одежды: заявка RU № 202217263 / Р. Ф. Каюмова, А. А. Сингизова. – Опубл. – 24.06.2022.
10. Каюмова, Р. Ф. Понятие формоустойчивости материалов и методы её оценки / Р. Ф. Каюмова, Л. Р. Гирфанова // Естественные и технические науки. – 2007. – № 1. – С. 171–174.

УДК 667.64: 678.026

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Столяренко В.И., асп., Ольшанский В.И., к.т.н., проф.
Витебский государственный технологический университет,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Ключевые слова: композит, стекловолокно, методы физической модификации, стеклопластик на основе эпоксидной смолы.

Реферат. Исследован процесс модификации полимерной матрицы многокомпонентных композиционных материалов. Рассмотрены основные методы, способствующие получению оптимальных физико-механических характеристик при формировании матрицы композиционного материала на основе стекловолокна. Представлены зависимости влияния пропорционального соотношения содержания наполнителя в матрице материала на свойства композита. Выполнен анализ наиболее распространенных методов химической, физико-химической и физической модификации матрицы композиционных материалов, на основе которого произведен отбор наиболее приемлемых методов и приведена их сравнительная характеристика с точки зрения соотношения трудоемкости при производстве и эффективности воздействия на свойства матрицы композита.

Приведены результаты опытно-экспериментального исследования влияния одного из методов физической модификации матрицы на основные физико-механические свойства, в ходе которого подтверждена эффективность его применения при модификации матрицы композитов с целью оптимизации данных свойств.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день все более широкое применение находят стеклопластики, производство которых на сегодняшний день превысило 2 млн т. Композиционные материалы на основе стекловолокна, благодаря малому удельному весу превосходят многие металлы по удельной прочности, равнопрочная конструкция из стеклопластика оказывается почти в два раза легче подобной конструкции из стали. Стеклопластиковые материалы на основе терморепактивных олигомеров, в том числе эпоксидных, могут эффективно использоваться для изготовления строительных изделий и конструкций энергетической отрасли [1].

Низкий удельный вес, низкая теплопроводность (сравнимая с теплопроводностью древесины), высокая диэлектрическая прочность, отсутствие электрохимической коррозии, а также

высокая атмосферостойкость и биологическая стойкость обеспечили широкое применение материала [2].

Актуальность тематики повышения и оптимизации свойств полимерных материалов вызвана повышением требований к материалам, применяемым в различных областях промышленности и все более широким внедрения данных материалов в промышленное производство, в частности в легкой промышленности производство уже немыслимо без тканей, искусственных кож, различных стелечно-каркасных элементов обуви на основе композитов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Композиты представляют из себя многокомпонентный материал, состоящий из двух основных компонентов – матрицы и наполнителя, которые сами по себе зачастую имеют многокомпонентное строение. Свойства подобных материалов, в частности стеклопластиков, во многом обуславливаются адгезионным взаимодействием на границе их соприкосновения обуславливающим монолитность материала и эффективность передачи нагружающих усилий несущим волокнам посредством матрицы. При этом важно соблюдать сопоставимость содержания матрицы и волокон в материале, а также свойств упруго-пластичных свойств самой матрицы, отвечающей за передачу усилий к волокнам. Если волокна материала имеют заданные свойства, зависящие от материала этих волокон, то модифицируя свойства матрицы, можно изменять не только упругоэластичные свойства самой матрицы, но и взаимодействие матрицы и наполнителя в зоне адгезии, что позволит изменять свойства композиционного материала в довольно широкой области. Модификация как понятие подразумевает целенаправленное воздействие на материал, имеет целью изменение структуры и связанных с нею свойств полимеров на этапе их производства для улучшения эксплуатационных и технологических свойств и характеристик. В данное время основные усилия по улучшению свойств композиционных материалов направлены не на создание новых, а на модификацию свойств уже имеющихся полимерных материалов.

В настоящее время существуют три метода модификации полимеров. Химическая модификация, заключающаяся в изменении химического состава и строения олигомера, отвердителя, добавления веществ, вступающих в реакцию с элементами молекулярной сетки цепочки олигомера. Физический метод заключается в введении в технологический процесс получения материала методов физического воздействия на материал в процессе его производства, сюда могут относиться воздействие делением, температурное воздействие, воздействие различными излучениями и механическое воздействие. Все эти методы влияют на макро- и микроструктуру полимера, вызывая ее измельчение, либо изменение строения цепочек олигомера матрицы. Физико-химический метод включает введение в структуру полимера нескольких различных наполнителей с разными свойствами, поверхностно активных веществ, влияющих на адгезию материалов, легирующих добавок, пластификаторов, разбавителей, стабилизаторов и других веществ, влияющих на свойства полимерной матрицы и полимера в целом после отверждения.

Наполнение – это наиболее распространенный метод модификации эпоксидных полимеров как твердыми, так газообразными элементами для получения различных по строению и свойствам композиций.

В качестве матрицы для получения композитов наиболее подходящим видится полимерный эпоксидиановый олигомер ЭД-20, благодаря широкой доступности, технологичности и высокими прочностными свойствами. Наполнители в данной матрице могут использоваться в качестве активных добавок, образующих негидролизующиеся, прочные химические связи с цепочкой эпоксидного олигомера, приводящие к модификации физико-механических и эксплуатационных свойств материала; либо инертные – основная задача которых сокращение расхода материала матрицы.

Для сокращения влагопоглощения эпоксидной смолы, обусловленной большим числом гидроксильных групп, используют модификацию матрицы кремнийорганическими соединениями в частности раствором полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле, с использованием в качестве отвердителя гексаметилендиамина [3].

Для улучшения адгезии эпоксидной смолы к металлам применяют фосфорборсодержащие, фосфорборэпихлоргидринсодержащие олигомеры и фосфорборсодержащий метакрилат в пропорции 0,3–0,5 % по массе матрицы, что приводит к росту адгезии с металлами в 2–3 раза и увеличению прочности на 10–15 % [4, 5].

Для улучшения пластичности и повышения трещиностойкости добавляют материалы на основе термопластов, каучуков и специальных олигомеров. Исследования показали, что использование модификатора на основе полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100 в количестве до 5 % по массе в составе эпоксидной матрицы практически не снижает модуль упругости при изгибе, но повышает ударную прочность до 15–50 %, при дальнейшем повышении содержания каучуков ударная прочность незначительно снижается, однако она остается в весьма допустимых пределах [6].

Модификация эпоксидной матрицы углеродными нанотрубками, имеющими высокие механические свойства и возможности широкой функционализации поверхности в количестве 0.005 % по массе обеспечивает ковалентное взаимодействие с полимерной матрицей, что вызывает повышение прочности эпоксидной матрицы с 56 до 73 МПа. [7]

При изготовлении стеклопластиков стекловолокно применяется в виде ровницы, прядей, нитей, тканей, матов. При текстильной обработке часть волокон разрушается, возникают поверхностные трещины, усложняется пропитка связующим, возникает неоднородность работы волокон при их закручивании, что вызывает снижение коэффициента использования прочности единичного стеклянного волокна [8].

Свойства стеклопластикового композита зависят от свойств матрицы, состава и ориентации наполнителя и прочности адгезионного слоя. Адгезионное взаимодействие происходит по границе контакта наполнителя и матрицы, образуя прилегающий к поверхности раздела переходной слой. В переходном слое образуется связь между матрицей и наполнителем, влияющая на условие торможения трещин в материале. Если прочность переходного слоя меньше прочности волокон наполнителя, то трещина будет проходить по поверхности раздела, и на изломе заметно вытягивание волокон из матрицы, следовательно, чем больше адгезия, тем выше механические свойства. Верхний предел прочности адгезионного слоя определяется прочностью наполнителя, при превышении которого матрица теряет свои свойства упругого связующего [9].

При разработке композиционного многокомпонентного материала необходимо стремиться максимально использовать свойство каждого элемента, чтобы обеспечить однородность их деформации при приложении нагрузки. Постараться максимально передать нагрузку несущим армирующим волокнам [9].

В работе [10] описан комплекс требований, связывающих свойства матрицы и волокна, которые при оптимальном содержании армирующих волокон 70 % от объема материала реализуют прочностные свойства волокон на 90 %.

Требования выражаются системой неравенств [10]:

$$\frac{E_{\text{матрицы}}}{E_{\text{стекловолокна}}} > 0,064; \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_{\text{матрицы}}}{\sigma_{\text{стекловолокна}}} > 0,06; \quad (2)$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{матрицы}}}{\varepsilon_{\text{стекловолокна}}} > 1,5, \quad (3)$$

где ε – относительная деформация; E – модуль упругости, Мпа; σ – прочность при растяжении, Мпа.

Похожий комплекс требований отражен и в работе [11]

$$\frac{E_{\text{матрицы}}}{E_{\text{стекловолокна}}} > 0,06; \quad (4)$$

$$\frac{\tau_{\text{адгезии}}}{\sigma_{\text{в.стекловолокна}}} > 0,015; \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{матрицы}}}{\varepsilon_{\text{стекловолокна}}} > 1,7; \quad (6)$$

$$\frac{\tau_{\text{матрицы}}}{\tau_{\text{стекловолокна}}} \geq 1, \quad (7)$$

где τ – прочность при сдвиге, Мпа; E – модуль упругости, Мпа; σ – прочность при растяжении, Мпа; τ – прочность при сдвиге, Мпа; ε – относительная деформация.

Физические методы модификации отличаются от химических экологичностью, управляемостью, легко поддаются автоматизации.

На основании работы [12] проведен анализ наиболее приемлемых методов физической модификации полимеров, данные анализа сведены в таблицу 1. В результате анализа методов физической модификации решено провести опытное исследование модификации полимерной матрицы методом воздействия УФ-излучения на матрицу полимерного композита в момент ее полимеризации. Достоинства данного метода следующие: небольшие энергетические затраты; легко встраивается в технологический процесс производства композита; ультрафиолетовое излучение вызывает образование новых цепочек олигомера на начальном этапе полимеризации; уменьшается число поперечных сшивок полимолекулы; измельчается и уплотняется структура полимолекулы; повышается прочность матрицы, а также ее жесткость и упругость. К материалу на начальном этапе подводится дополнительная энергия, вызывающая ускорение полимеризации матрицы.

Таблица 1 – Анализ методов физической модификации полимеров

Способ модификации	Характер воздействия на полимер	Влияние на свойства полимера	Возможность применения в техпроцессе
Давление, холодная прокатка	Влияет на структурную упорядоченность	Повышает температуру кристаллизации, повышает на 10 % прочностные характеристики	Легко вписывается в техпроцесс, положительно влияет на заданные свойства
Ультрафиолетовое излучение. Время воздействия 15–30 минут, длина волны 200–350 нм, мощность излучателя 1,5 Вт./см ² ,	Ускоряет отверждение, снижает энергию активации отверждения, повышает вероятность образования линейных цепей на начальной стадии с последующим формированием из них сетчатой структуры	Повышает прочностные характеристики на 30 %, снижает водопоглощение материала, увеличивает адгезию	Простота оборудования, низкие энергозатраты, не усложняет техпроцесс, требует защиты персонала
Вибрация + УФ-излучение	Перемешивание слоев повышает эффективность воздействия	Повышает на 40 % прочность и упругость, снижает водопоглощение материала, увеличивает адгезию	Заметный эффект в сочетании технологичностью, требует защиты персонала
Ультразвуковая обработка: а) очистка нити от замасливателя 5 минут, частота 110 Гц; б) холодная прокатка + ультразвук 20 КГц; в) Обработка матрицы 2–7 Вт./см ² ; г) обработка композита при застывании	а) скорость очистки увеличивается в 30 раз; б) влияет на глубину воздействия; в) снижает вязкость смолы; г) повышает равномерность распределения компонентов	а) повреждает волокна; б) повышается упругость в 1,4 раза прочность на 12 %; в) время пропитки уменьшается в 1,6 раз; г) повышает прочностные свойства	Имеется значительный положительный эффект, требует, защиты персонала, дополнительное оборудование

Окончание таблицы 1.

Способ модификации	Характер воздействия на полимер	Влияние на свойства полимера	Возможность применения в техпроцессе
Воздействие электромагнитного поля, время воздействия 15 минут, напряженность магнитного поля 636 кА/м а) постоянного; б) переменного	а) растет упорядоченность надмолекулярной структуры; б) понижает температуру отверждения	Повышение прочностных характеристик на 30–90 %; постоянное поле вызывает анизотропию свойств	Экономичность, простота управления, значительный положительный эффект, требует средств защиты персонала
Механотермический метод: а) обкатка стальным роликом при $t=65-90$ °С. Давление ролика 600–750 Мпа; б) вытяжка при температуре выше точки кристаллизации на 15 °С	а) формирует изделие с эластичным ядром и жестким внешним слоем; б) меняет структуру строения материала	Прочностные свойства поверхностного слоя в 10 раз превосходят исходный образец. Прочность повышается в 4–5 раз по всей толщине образца	Возможно применение метода на стадии протягивания полосы от экструдера до пресса, значительно повышает механические свойства композита

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ [13]

Образцы из эпоксидного полимера ЭД-20 ГОСТ 10587-84. Размеры: для испытания на изгиб длина 80 мм, ширина $(25 \pm 0,50)$ мм, толщина $(2,00 \pm 0,20)$ мм по ГОСТу 4648-71; для испытания на разрыв длина 250 мм, расстояние между метками, определяющими положение кромок захимов на образце (170 ± 5) мм, расчетная длина (50 ± 1) мм, ширина $(25 \pm 0,50)$ мм, толщина $(2,00 \pm 0,20)$ мм по ГОСТу 11262-80. Условия кондиционирования и испытания образцов в стандартной атмосфере 23/50, в соответствии с ГОСТом 12423-2013. Механические свойства образцов исследованы путем испытания на разрыв и на изгиб по ГОСТу 9550-81. Скорость расхождения захватов при растяжении $(1,0 \pm 0,5)$ % в минуту, при изгибе 3 мм/мин, расстояние между опорами при изгибе 60 мм. Для проведения испытаний использована разрывная лабораторная машина WDW-20E. Характеристики машины приведены в (таблице 2)

Таблица 2 – Технические характеристики испытательной машины WDW-20E [13]

Максимальная нагрузка	20 кН,
Точность измерения приложенной нагрузки	$\pm 0,5$ %
Точность измерения деформации образца	$\pm 0,5$ %
Разрешение перемещения	0,001 мм,
Точность измерения перемещения	± 1 %
Диапазон скоростей нагружения	0,005–500 мм/мин
Максимальное перемещение траверсы при растяжении и сжатии	800 мм
Ширина пространства для испытаний	370 мм

Продолжительность излучения: 0; 7,5; 15; 30; 45 (мин). Измерение выдержки с помощью лабораторного таймера ТЛ-301 Источник излучения лампа T8 UVC G13 15 Вт, длина волны излучения 254 нм, с расстояния 100 мм от поверхности материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ [13]

В результате исследований получены зависимости изменения механических свойств матрицы от времени облучения УФ-излучением при полимеризации (рисунки 1–5).

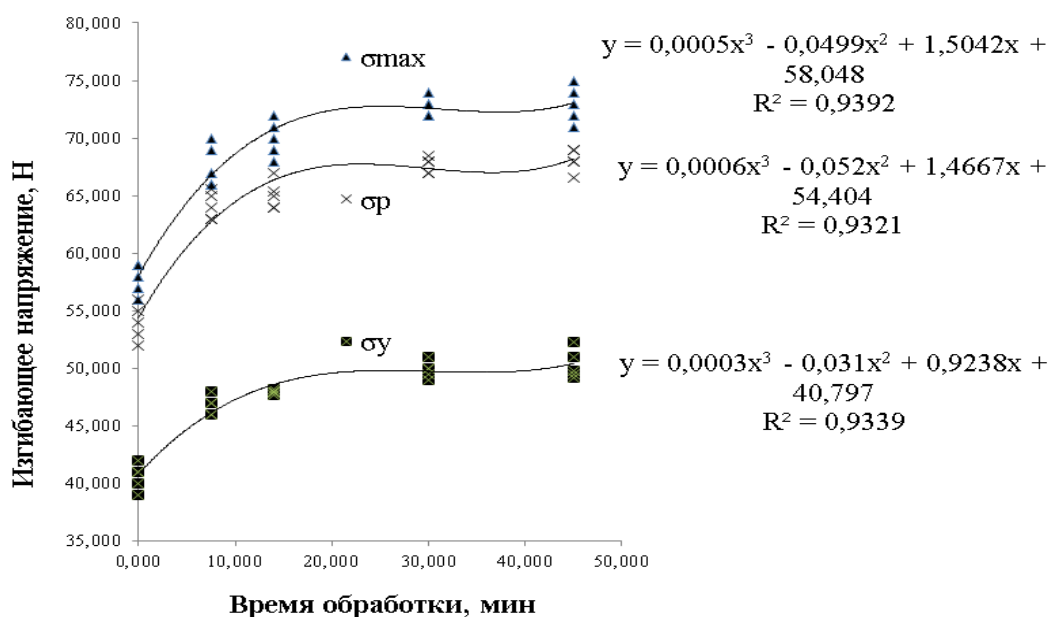


Рисунок 1 – Изменения механических параметров при испытании на изгиб эпоксидного полимера [13]

σ_{\max} – изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, σ_p – изгибающее напряжение при разрушении, σ_y – максимально изгибающее напряжение упругой деформации образца

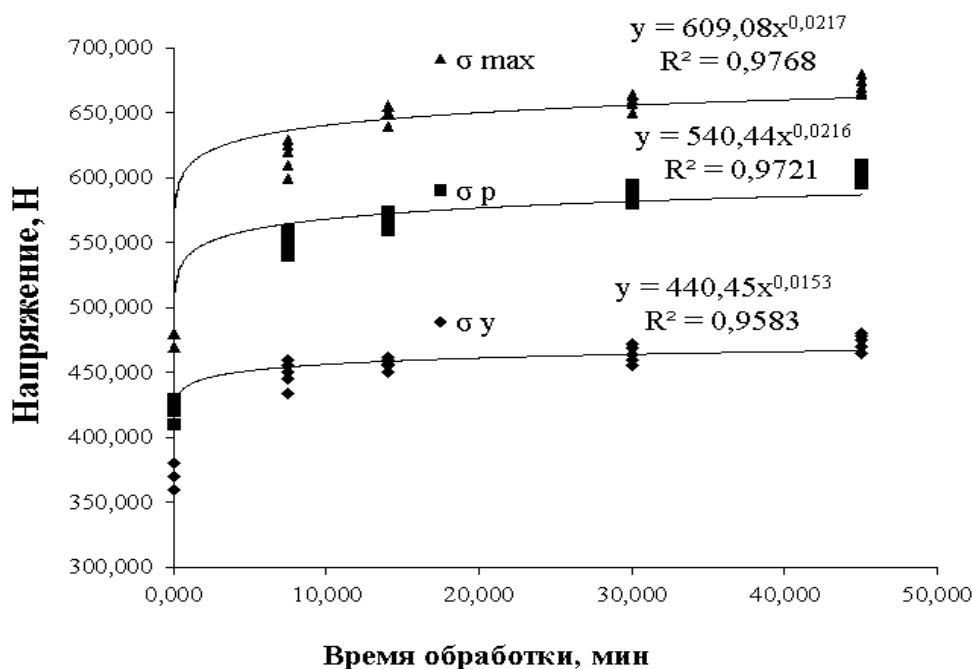


Рисунок 2 – Изменения механических параметров эпоксидного полимера при испытании на растяжение [13]

σ_{\max} – напряжение растяжения при максимальной нагрузке, σ_p – напряжение растяжения при разрушении, σ_y – максимальное напряжение растяжения упругой деформации образца

Согласно предоставленным на рисунках 1–4 графикам, механические характеристики облученных образцов возросли в среднем на 15 %. Средний модуль упругости при изгибе и растяжении выявил похожие тенденции. Данные зависимости описываются приведенными на графиках математическими моделями.

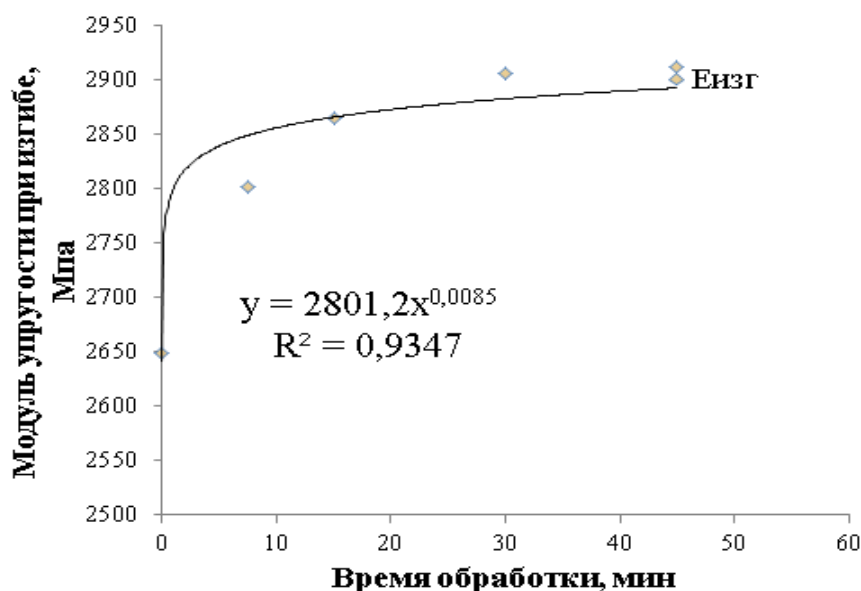


Рисунок 3 – Зависимость изменения модуля упругости при изгибе от продолжительности воздействия ультрафиолетового излучения в момент полимеризации [13]

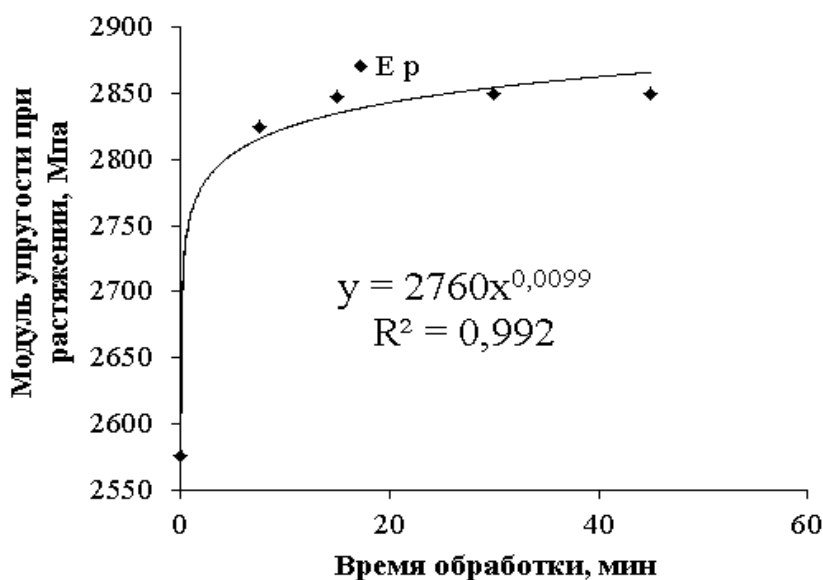


Рисунок 2 – Зависимость изменения модуля упругости при растяжении от продолжительности воздействия ультрафиолетового излучения в момент полимеризации [13]

Вывод: облучение наиболее эффективно в течении первых 8–10 минут полимеризации. В дальнейшем эффективность воздействия снижается, что отражается переходом графиков в более пологую область. Это объясняется теоретическими предпосылками, описывающими воздействие ультрафиолетового излучения на процесс полимеризации эпоксидного олигомера. Заметно выражено влияние излучения на начальном этапе полимеризации матрицы на повышение показателей механических свойств полимерной эпоксидной матрицы в сторону повышения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что методы модификации полимерной матрицы обладают широким спектром вариативности, что позволяет получать материалы с самыми разнообразными свойствами. В ходе экспериментального исследования одного из методов физической модификации материала подтверждена весьма высокая эффективность воздействия на физико-механические свойства эпоксидной матрицы ультрафиолетового излучения на начальном этапе полимеризации олигомера. Результаты эксперимента подтверждают, что данный метод физической модификации полимерной матрицы обладает достаточно высокой эффективностью, имеет перспективу применения в технологическом процессе производства многокомпонентных полимерных материалов.

Список использованных источников:

1. Ястребинская, А. В. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики / А. В. Ястребинская // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173–174.
2. Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалепов. – Томск, 2017. – 117 с.
3. Петров, С. В. Свойства эпоксидной смолы, модифицированной полиметилфенилсолоксаном. [Электронный ресурс]. – <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/conference/the-content-of-conferences/archives-of-individual-conferences/march-2014>, (дата обращения: 12.05.2022).
4. Красильникова, Ю. В. Модификация клеевых композиций на основе эпоксидной смолы фосфорборсодержащими соединениями / Ю. В. Красильникова, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалёва, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Материалы XII научно-практической конференции. – Волжский, РФ, 2013. – С. 217–218.
5. Крекалева, Т. В. Модификация клеевых составов на основе эпоксидной смолы БС-100 / Т. В. Крекалева, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, М. В. Ачкасова, Е. А. Ковзова // Материалы XII научно-практической конференции. – Волжский, РФ. – 2013. – С. 232.
6. Амиров, Р. Р. Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками / Р. Р. Амиров, К. А. Андрианова, Л. М. Амирова, А. В. Герасимов // Интернет-конференция «Бутлеровские чтения». – 2012. – Т. 31. – № 8. – С. 61–65.
7. Богатов, В. А. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками: энциклопедический справочник / В. А. Богатов [и др.]. – 2012. – № 4. – С. 208–221.
8. Михайлин, Ю. А. (2008), Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – М. : «НОТ». – 820 с.
9. Аскадский, А. А. Введение в физикохимию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – Москва, 2009. – 380 с.
10. Каримова, Л. К. Производство изделий из стеклопластиков, материалы, технологии и методы испытаний / Л. К. Каримова, А. И. Ахметшина, Т. Р. Дебердеев. – Казань, 2019. – 105 с.
11. Мельников, Д. А. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 / Д. А. Мельников, А. А. Громова, А. Е. Раскутин, А. О. Курносов // Труды ВИАМ, 2017. – №1(49). – С. 64–75 с.
12. Кестельман, В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В. Н. Кестельман. – Москва, 1980. – 224 с.
13. Столяренко, В. И. Анализ элементов технологии производства геленок из композиционного материала на основе стеклоткани / В. И. Столяренко, В. И. Ольшанский // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2021. – № 2(41). – С. 81–89.