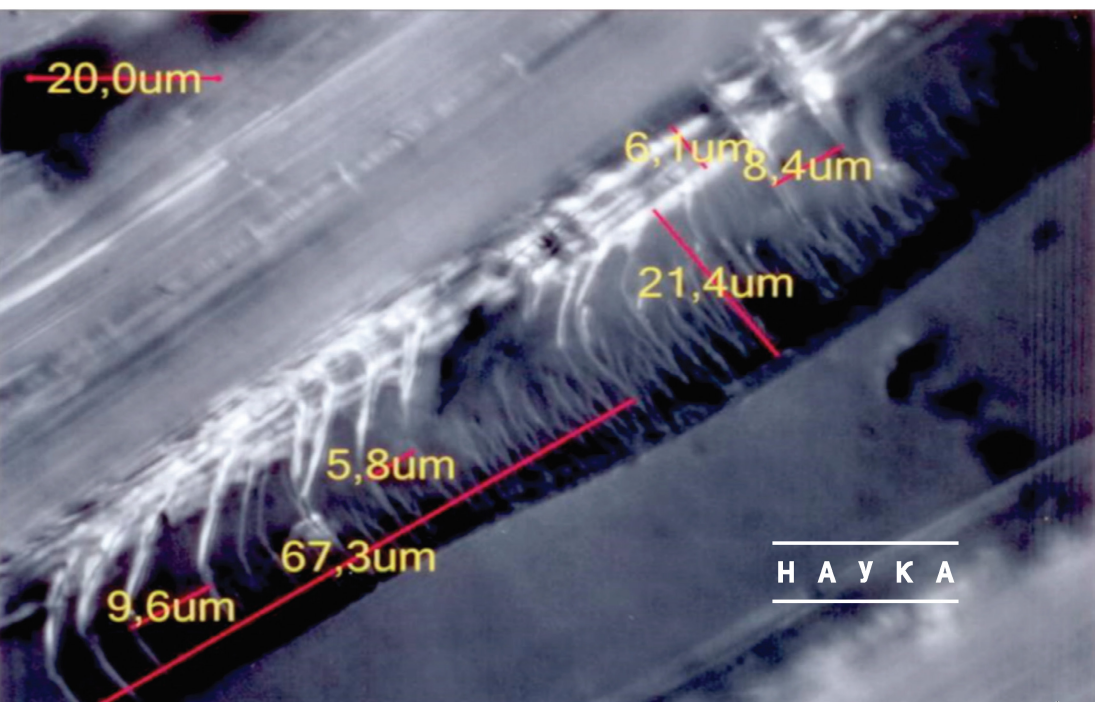


В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов

Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов

МОНОГРАФИЯ - СПРАВОЧНИК



НАУКА

В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов

Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов

МОНОГРАФИЯ - СПРАВОЧНИК



МОСКВА НАУКА 2021

Рецензенты:

чл.-корр. РАН, д.т.н., проф. *Бурханов Г.С.*; чл.-корр. РАН, д.т.н. *Колмаков А.Г.*

Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К.

Влияние компонентов на свойства полимерных композиционных материалов. Монография-справочник / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов. — М. : Наука, 2021. — 134 с. — ISBN 978-5-02-040865-4

Рассмотрены способы создания и характеристики композиционных материалов, армированных углеродными, арамидными и СВМПЭ-волокнами, на основе полимерных матриц. Приведены свойства более чем 50 композитных материалов. Предлагаются технологии их получения из намотанных нетканых и тканых волокнистых наполнителей, с регулированием активации, состава и расположения компонентов в материале. Разработаны экспериментальные методы исследования полимерных композитов: wet-pull-out (W-P-O), full-pull-out (F-P-O), impact break (IB), позволяющие изучать межфазное взаимодействие компонентов при создании КМ, регулировать активацию волокон неравновесной низкотемпературной плазмой и фторированием, анализировать механизмы деформации и разрушения КМ, в статике и при ударе на единых универсальных образцах.

Монография-справочник предназначена для научных и инженерно-технических сотрудников, преподавателей, студентов, аспирантов и изобретателей, занимающихся разработкой, производством и применением полимерных композиционных материалов.

Effect of components on the properties of composite materials. The monograph is a reference book / Kudinov V.V., Korneeva N.V., Krylov I.K. — M.: Nauka, 2021. — 134 p.

Methods for the creation and characteristics of composite materials reinforced with carbon, aramid and UHMWPE-fibers based on polymer matrices are considered. The properties of more than 50 composite materials are given. Technologies for their production from wound nonwoven and woven fiber reinforcements are proposed, with regulation of activation, composition and arrangement of components in the material. Experimental methods for studying polymer composites, such as wet-pull-out (W-P-O), full-pull-out (F-P-O) and impact break (IB) have been developed. It allows one to study the interfacial interaction of components during the creation of CM, regulate the activation of fibers by non-equilibrium low-temperature plasma and fluorination, and analyze mechanisms of deformation and destruction of CM, in statics and upon impact with the help of uniform universal samples.

Monograph — reference book is intended for scientific and engineering staff, teachers, students, graduate students, and inventors involved in the development, production and use of polymer composite materials.

ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ И ТЕРМИНЫ

КМ	композиционный материал
ПКМ	полимерный композиционный материал
АП	армированный пластик
ПЭП	полиэтиленпластик
ПЭ	полиэтилен
СВМПЭ	сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СП	стеклопластик
СВАМ	высокопрочный стеклопластик
УВ	углеродное волокно
УП	углепластик
ПК	полимерная композиция
ПМ	пластичная матрица
ЖМ	жесткая матрица
ПУ	полиуретан
ЭПУР	эпоксиполиуретан
ПЭПА	полиэтиленполиамин
ТЭАТ	триэтаноламинотитанат
МФДМ	метафенилендиамин
ДАДФМ	4,4'-диаминодифенилметан
ДЭГ-1	диглицидиловый эфир диэтиленгликоля
ОЭЦК	олигоэфирциклокарбонат
НМ	наноматериал
УДП	ультрадисперсный порошок
УНВ	углеродное нановолокно
ММ	молекулярная масса

ЭДА	этилендиамин
ЭДОС	пластификатор
Pull-out	метод определения прочности сцепления между «толстыми» волокнами (диаметром 100–200 мкм) и полимерной матрицей
T_{ϕ}	температура формирования соединения между волокном и матрицей
$t_{\text{отв}}$	длительность формирования соединения между волокном и матрицей
Wet-pull-out (W-P-O)	метод оценки смачивания и пропитки многофиламентных волокон жидкой полимерной матрицей и измерения прочности соединения между ними в твердом КМ
P	разрывная нагрузка, т.е. сила, необходимая для выдергивания волокна из отвержденной матрицы
l	длина полимерной матрицы (глубина заделки волокна в матрице)
P/l	сила выдергивания волокна, нормированная на глубину заделки
h	высота капиллярного поднятия жидкой матрицы по волокну
H	высота капиллярного поднятия жидкости (воды) по волокну
θ	краевой угол смачивания
γ_M	поверхностная энергия жидкой матрицы
γ_F	поверхностная энергия волокна
γ_{FM}	энергия межфазной поверхности
η	вязкость полимерной матрицы
g	ускорение свободного падения
$\tau_{\text{сдвиг}}$	сдвиговая прочность
ρ	плотность материала

t	длительность пропитки
D	диаметр керн с гладкой поверхностью
V_f	объемное содержание волокон в КМ
V_m	объемное содержание матрицы в КМ
L	база испытания
δ_{\min}	минимальная толщина матричной прослойки между филаментами
ε	относительное удлинение при растяжении
Full-pull-out (F-P-O)	метод исследования взаимовлияния армирующих волокон и их свойств на прочность, деформацию и разрушение КМ
W	энергия, выделившаяся при разрушении КМ (работа разрушения образца КМ)
α	удельная работа разрушения
S	площадь поперечного сечения образца
$\sigma_{\text{раст}}$	предел прочности при растяжении
$\sigma_{\text{сжат}}$	предел прочности при сжатии
$\sigma_{\text{изг}}$	предел прочности при изгибе
E	модуль упругости при растяжении
E/ρ	удельный модуль
σ/ρ	удельная прочность
ННТ-плазма	неравновесная низкотемпературная плазма
ВЧ-плазма	высокочастотная плазма
ВЧЕ-разряд	высокочастотный емкостной разряд
U_a	напряжение на аноде
J_a	сила тока на аноде
f	частота генератора
$P_{\text{вак}}$	давление в вакуумной камере

$\tau_{\text{обр}}$	длительность обработки
G	расход плазмообразующего газа
$P_{\text{потр}}$	мощность, потребляемая плазменной установкой
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
ТГА-анализ	термогравиметрический анализ
МВФ	межфазное взаимодействие
T_g	температура стеклования полимера
T_v	температура размягчения (температура тягучести)
УЗ	ультразвуковая обработка
ЛТА	«Ligter-Than-Air» материалы «легче, чем воздух» (ЛЧВ)
UD	однонаправленный материал
G_{IC}	вязкость разрушения (межслоевая энергия разрушения)
K_{σ}	коэффициент реализации прочности волокна
IB	«Impact Break» – метод «разрыв ударом» (РУ) определения удельной работы разрушения анизотропных полимерных композиционных материалов при испытаниях на маятниковом копре универсальных РУ-образцов при различных скоростях нагружения
РУ-образец	образец КМ для испытаний методом РУ (IB)
Δ	прогиб образца
P'	растягивающая и разрывающая сила
v	скорость удара
БПЛА	беспилотный летательный аппарат

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) – материалы анизотропные. Их особенность и отличие от изотропных материалов в том, что в них присутствует межфазная граница. Она является компонентом материала. Ее отличие от других компонентов в том, что она образуется при формировании ПКМ (далее КМ) и является результатом физико-химического взаимодействия между матрицей и волокном. КМ, собранный из изотропных материалов, становится анизотропным со свойствами, отличающимися от свойств исходных компонентов.

Искусство создания КМ – это правильный выбор компонентов со свойствами, дополняющими друг друга, что создает эффект получения нового материала. В монографии-справочнике приведены примеры создания таких КМ и их свойства. Эти свойства включают: межфазное взаимодействие компонентов, адгезию, прочность при продольном растяжении и изгибе, модуль упругости, сдвиговую прочность, механизмы деформации и разрушения при сдвиге и изгибе, работу разрушения, деформацию и прочность при статическом нагружении и низкоскоростном ударе, коэффициент использования прочности волокон и ряд других свойств, в том числе и нелинейную связь между ними.

Установлена разница между механизмами деформации и разрушения КМ при статическом нагружении и ударе (графики на обложке монографии).

Авторы искренне благодарят людей, без помощи которых эта книга вряд ли могла бы появиться на свет: д.т.н., проф. И.Ш. Абдуллина, академика РАН В.М. Бузника, с.н.с. В.И. Мамонова, д.ф.-м.н. А.П. Харитоновна, к.т.н. М.В. Герова, к.т.н. В.И. Солодилова, д.т.н., проф. Е.А. Сергееву, д.т.н., проф. М.Ф. Шаехова, д.ф.-м.н., проф. С.Л. Баженова, к.х.н. Т.Е. Шацкую.

Авторы также благодарят читателей за внимание к монографии и желают им доброго пути в будущее, поскольку нет на свете радостнее чувства открытия нового и познания природы, и самая лучшая идеология – это творчество.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники приводит к созданию и получению композиционных материалов, отвечающих требованиям современной индустрии. Для разных отраслей промышленности – авиастроения и космонавтики, энергетического и транспортного машиностроения, сельского хозяйства, автомобильной и судостроительной техники, а также для спорта и туризма, характерно стремление к облегчению веса конструкций с целью снижения потребления топлива и соответственно экологической нагрузки на окружающую среду. За счет своей легкости полимерные композиционные материалы уже потеснили в применении многие традиционные материалы, такие как металлы, дерево и др. К настоящему моменту происходит стремительный рост их производства. Мы идем вперед потрясающе быстро, семимильными шагами. Однако все, что до сих пор достигнуто, – возможно, пустяк по сравнению с тем, что хранит в себе будущее. Это ясно доказывает внедрение в жизнь нанотехнологий, меняющих фундаментально как образ самой жизни, так и действия. Необходимо осознание достигнутого и глубокое понимание того, что мы делаем, чтобы ответить на вопрос, как сегодня собирать композиционный материал.

Лавина сообщений о разработке новых КМ с уникальными свойствами благодаря всемирной паутине Internet с каждым годом нарастает. Современная промышленность производит массу разнообразных волокон, матриц, пластификаторов и др. материалов, позволяющих конструировать композиты. И чтобы не «утонуть в океане» компонентов, применяемых при получении КМ, важно осуществлять их обдуманый выбор.

Будущее развитие армированных непрерывными волокнами полимерных КМ состоит в разработке и применении нанокристаллических многофиламентных (multi-filament) высокопрочных высокомодульных волокон.

Создание и организация производства волокон с нанокристаллической структурой являются основой развития индустрии композиционных материалов. Они позволяют получать КМ с высокими удельными свойствами и конструкции высокой прочности при минимальном весе. Свойства таких КМ значительно превосходят показатели свойств, входящих в них компонентов. Эти материалы необходимы как для авиации и ракетостроения, так и для повседневной жизни.

Для «следующей промышленной революции» и успешного применения КМ на основе волокон с нанокристаллической структурой необходимо контролировать физико-химическое взаимодействие между волокном и матрицей на межфазной границе. Граница раздела «волокно-матрица» является самостоятельным компонентом материала, таким же самостоятельным, как волокно и матрица, но формируется при их взаимодействии. Именно от ее структурной организации зависит передача нагрузки на волокно.

Так что же представляет собой межфазная граница в КМ, армированном многофиламентными волокнами? Современные армирующие волокна с нанокристаллической структурой содержат от ~900 до 2000 и более филаментов (мононитей). Они отличаются огромной межфазной поверхностью, на которой необходимо организовать взаимодействие волокна с матрицей. При создании КМ следует получить хорошую пропитку межфиламентного пространства матрицей и распределить в ней филаменты согласно прилагаемым нагрузкам, чтобы максимально реализовать свойства и матрицы, и волокна.

Монография поможет понять, как можно управлять взаимодействием на межфазной границе при получении новых КМ. Разработка и применение таких КМ является важным направлением современного материаловедения. Для их создания в монографии разрабатываются теория, методы и технология совмещения компонентов в одном материале. Последовательно рассматриваются весь путь и принципы получения КМ.

Создание КМ связано с решением следующих задач: с изысканием как минимум двух главных компонентов композита, волокна и матрицы, изучением их взаимодействия на различных стадиях формирования материала и изделия, что часто происходит одновременно, а также с поиском оптимальных технологических решений.

Работа состоит из пяти глав. Первая глава посвящена выбору волокна и матрицы, взаимодействию между ними, формированию из них КМ и исследованию его свойств с помощью специально разработанных методов: wet-pull-out (W-P-O) и full-pull-out (F-P-O).

Метод W-P-O позволяет контролировать смачивание и пропитку многофиламентного волокна полимерной матрицей и измерять прочность соединения между ними в твердом КМ. Метод F-P-O дает возможность изучать взаимовлияние армирующих волокон и их свойств на прочность, деформацию и разрушение КМ.

Исследованы свойства КМ на основе волокон различных видов следующих производителей: углеродных Tenax® (Япония), арамидных Армос® (Россия), сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон: Dyneema®SK-75, SK-60 (Голландия), ПЭ-1 (Россия), D800 (Китай).

Во второй главе рассмотрены и проанализированы методы активации волокон неравновесной низкотемпературной плазмой и фторированием. Установлено влияние этих методов на формирование межфазной поверхности между волокном и матрицей. Активация повышает поверхностную энергию волокон, что позволяет управлять взаимодействием между волокном и матрицей при получении КМ и регулировать их свойства. Активация проявляется в том, что на поверхности волокна образуются активные центры, в которых возникает прочное соединение волокна с матрицей (см. фото на обложке книги).

Третья глава посвящена современным полимерным матрицам. Разработаны два метода регулирования свойств матриц для создания КМ, упрочненных активированными плазмой или фторированием волокнистыми наполнителями. Первый метод относится к «зеленой химии» и состоит в получении эпоксиполиуретана по реакции уретанообразования без изоцианатов при отверждении эпоксидной диановой смолы и олигоэфирциклокарбоната ароматическими аминами. Это позволило отказаться от применения высокотоксичных реагентов – фосгена и изоцианатов. Эпоксиполиуретановая полимерная композиция понижает вязкость и повышает жизнеспособность связующего.

Второй метод состоит во введении в матрицу неметаллических и металлических ультрадисперсных порошков и углеродных нановолокон, что увеличивает прочность соединения волокна с матрицей в КМ в несколько раз.

В четвертой главе приведены технологии получения КМ из тканых, нетканых и намотанных волокнистых наполнителей, которые включают состав и расположение компонентов в материале и их активацию. Экспериментально изучены свойства полученных КМ.

«Сердцем» монографии является пятая глава. В ней большое внимание уделено ударному воздействию на полимерные композиционные материалы и гибридные КМ. Для анализа свойств

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения, сокращения и термины	3
Предисловие	7
Введение	8
Глава 1. Формирование композиционного материала из компонентов	12
1.1. Компоненты.....	12
1.2. Взаимодействие между волокном и матрицей	23
1.3. Сдвиговая прочность композиционных материалов	30
1.4. Деформация и разрушение композиционных материалов с разно- направленными волокнами	37
Заключение к разделу 1.4	44
Глава 2. Активация волокон	45
2.1. Подготовка материалов.....	45
2.2. Активация волокон плазмой	47
2.3. Фторирование волокон.....	54
Заключение к главе 2	57
Глава 3. Полимерные матрицы	58
3.1. Требования к полимерным матрицам для получения КМ.....	58
3.2. Эпоксиполиуретановая полимерная композиция.....	62
3.3. Введение в матрицу наноматериалов	66
Заключение к главе 3	71
Глава 4. Тканые, нетканые слоистые и намотанные КМ, армированные волокнистыми наполнителями из СВМПЭ-волокон, активированными плазмой	72
4.1. Влияние плазменной обработки на технологические свойства во- локна и свойства КМ.....	72
4.2. Изготовление намотанных слоистых КМ	75
4.3. Намотанные однонаправленные КМ и их свойства	80
4.4. Разрушение однонаправленных КМ	82
4.5. Слоистые тканые и нетканые КМ	85
4.6. Активные центры	89
Выводы к главе 4	91

Глава 5. Удар и статика. Гибридные композиционные материалы.....	92
5.1. Удар	92
5.2. Статика и удар.....	101
5.3. Гибридные композиционные материалы	106
Выводы к главе 5.....	115
Заключение	117
Послесловие	119
Литература.....	121