

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

На правах рукописи



Герасимова Виктория Михайловна

**РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

Специальность 05.17.06 –
Технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Устинова Т.П.

Саратов – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ	9
1.1 Приоритетные полимерные матрицы в технологии волокнистых композитов	9
1.2 Перспективные армирующие наполнители для полимерных композиционных материалов	17
1.3 Современные тенденции в области модификации эпоксидных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей	26
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Объекты исследования	35
2.2 Методики и методы исследования	38
ГЛАВА 3. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ МОДИФИКАЦИИ АППРЕТРУЮЩИМИ СОСТАВАМИ ВИСКОЗНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ И БАЗАЛЬТОВОЙ НИТЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АРМИРУЮЩИХ СВОЙСТВ	43
3.1 Изучение влияния параметров аппретирования на физико-механические и адгезионные свойства модифицированной вискозной технической нити	43
3.2 Изучение влияния параметров аппретирования на физико-механические и адгезионные свойства модифицированной базальтовой нити	56
3.3 Оценка эффективности модификации волокнистых наполнителей различной химической природы исследуемыми аппретами	64
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСКОЗНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ И БАЗАЛЬТОВОЙ НИТЕЙ	71
4.1 Изучение структурных особенностей и свойств эпоксидного композита на основе модифицированной вискозной технической нити	71

4.2 Изучение структурных особенностей и свойств эпоксидного композита на основе модифицированной базальтовой нити	84
4.3 Оценка эффективности армирования эпоксипластов модифицированными вискозной технической и базальтовой нитями	97
ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ЭПОКСИПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ НИТЕЙ	106
5.1 Оценка технического уровня разработанных базальтопластиков	106
5.2 Определение рациональных областей применения разработанных эпоксипластов на основе модифицированных базальтовых нитей	109
5.3 Принципиальная технологическая схема получения профильных изделий на основе эпоксидного связующего и модифицированных базальтовых нитей	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	119
Приложение А	135
Приложение Б	137
Приложение В	141
Приложение Г	151
Приложение Д	153

Введение

Актуальность темы. Одним из критериев оценки конкурентоспособности экономики страны и определяющим фактором её экономической независимости являются объёмы и эффективность использования полимеров и композитов, которые на современном этапе рассматриваются в качестве приоритетных направлений развития таких стратегических отраслей промышленности как авиационная, судо-, автомобиле- и машиностроительная, приборостроение, строительство и другие [1].

При создании композитных материалов среди широко применяемых особое место занимают эпоксидные связующие, отличающиеся хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами, а также возможностью формирования изделий различного ассортимента, размеров, формы с применением высокоавтоматизированных методов переработки [2].

Направленное регулирование свойств эпоксидных композитов позволяет разработать материалы, удовлетворяющие требованиям инновационной экономики. Это может быть достигнуто, в частности, применением армирующих систем различной химической природы, отличающихся высокой поверхностной активностью, таких как вискозная нить технического ассортимента (ВТН) и базальтовые нити (БН) [3]. Для повышения эффективности использования данных волокнистых наполнителей перспективна их поверхностная модификация аппретирующими композициями.

Степень разработанности проблемы. В настоящее время различными научными коллективами России и за рубежом разработаны полимерные композиционные материалы многоцелевого функционального назначения на основе терморезистивных матриц с использованием волокнистых наполнителей. Однако остаются актуальными задачи расширения спектра армирующих систем, которые должны обеспечить получение полимерных композитов, не уступающих по свойствам отечественным и зарубежным аналогам.

В соответствии с этим *целью настоящей работы* являлась разработка эпоксидных композитов на основе вязкозных технических и базальтовых нитей, модифицированных органическими и кремнийорганическими аппретами, и изучение их структуры и свойств.

Поставленная цель достигнута решением следующих *задач*:

- исследование влияния параметров модификации на структуру и свойства вязкозных технических и базальтовых нитей;
- изучение кинетических особенностей формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных ВТН и БН;
- исследование структурных особенностей и эксплуатационных характеристик эпоксидных композиционных материалов, армированных модифицированными волокнистыми наполнителями;
- оценка технического уровня и определение рациональных областей применения разработанных полимерных композиционных материалов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- доказано, что при обработке вязкозных технических и базальтовых нитей растворами органосиланов устанавливается химическое взаимодействие между волокнистым наполнителем и модификатором, обеспечивающее устойчивый модифицирующий эффект, что подтверждается образованием дополнительных -Si-O- связей ($1000\text{-}900\text{ см}^{-1}$) и сохранением массы модифицированных ВТН и БН после многократной термовлажностной обработки. Предложен предполагаемый химизм процесса;

- установлено, что в результате модификации вязкозных технических и базальтовых нитей возрастает их поверхностная активность, о чем свидетельствуют появление дополнительных реакционноспособных групп, характерных для исследуемых аппретирующих систем, и увеличение интенсивности пиков ОН-групп в области $1650\text{ и }1370\text{ см}^{-1}$. Следствием этого является повышение физико-химической совместимости модифицированных армирующих волокон с эпоксидным связующим, обеспечивающей их более активное влияние на формирование

межфазных слоёв в системе матрица/наполнитель, что подтверждается данными электронной микроскопии;

- отмечено, что химическая природа модифицированных армирующих нитей практически не влияет на рост линейных молекулярных цепей эпоксидной матрицы. Её влияние проявляется на стадии формирования пространственно-сшитой структуры, что подтверждается различным характером изменения продолжительности стадии отверждения матрицы в композите: при введении ВТН время отверждения увеличивается, а БН – сокращается по сравнению с немодифицированными нитями;

- показано, что, независимо от химической природы волокнистого наполнителя, модификация армирующих нитей способствует формированию более сшитой структуры матрицы, что доказано повышением значений тепловых эффектов и степеней отверждения эпоксипластов на их основе в сравнении с композитом, армированным немодифицированными нитями.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении современных представлений о возможности направленного регулирования химического состава, структуры и свойств волокнистых наполнителей, а также их влиянии на процессы формирования полимерной матрицы при получении композиционных материалов.

Практическая значимость работы:

1) разработаны эпоксидные композиты на основе модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей с повышенными механическими характеристиками, не уступающие по свойствам отечественным аналогам;

2) доказана возможность регулирования армирующих свойств вискозных технических и базальтовых нитей путём их модификации органическими и кремнийорганическими аппретами, обеспечивающей повышение адгезионных и механических характеристик волокнистых наполнителей;

3) предложена принципиальная технологическая схема их получения и разработаны технические условия на материал ТУ 2225-002-05286136-2017;

4) проведены испытания разработанных эпоксидных композиционных материалов, армированных модифицированными нитями, в лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов и систем» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А. (Протокол испытаний № 05/1-05/3 от 14.02.2017г.) и в производственных условиях ООО НПФ «ПоТехин и К^о» (Акт испытания от 03.04.2017г.). Установлено, что исследуемые образцы характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с эпоксидными композитами на основе исходных нитей и материалами из алюминиевого сплава.

Материалы диссертационной работы использованы в лекционных курсах дисциплин «Научные основы технологии переработки полимеров», «Научно-технологические принципы создания полимерных композиционных материалов», «Теоретические и технологические принципы направленного регулирования структуры и свойств композитов» при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению «Химическая технология» и «Технология и переработка полимеров и композитов».

Методологической основой диссертационного исследования является современный опыт ведущих зарубежных и отечественных специалистов в области разработки полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей. Исследование проводилось с использованием стандартных методов определения свойств исследуемых нитей и полимерных композитов на их основе, а также современных инструментальных методов, таких как: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований армирующих свойств модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей;
- обобщённые данные по оценке кинетических особенностей формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных ВТН и БН;

- результаты комплексных исследований структурных особенностей и деформационно-прочностных характеристик эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированных волокнистых наполнителей;
- параметры получения композитов на основе эпоксидного связующего и модифицированных А-187 или А-174 базальтовых нитей;
- результаты оценки технического уровня и определения рациональных областей применения разработанных полимерных композиционных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных методов исследования полимерных композиционных материалов, их детальным анализом и корректной статистической обработкой, а также согласованностью с современными научными трактовками других авторов. Результаты диссертационного исследования обсуждались и докладывались на 8 Международных (2014-2016 гг.), 4 Всероссийских (2013, 2015-2017 гг.), 2 региональных (2015, 2017 гг.) научных и научно-практических конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в т. ч. 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, одна из которых издана за рубежом.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах, содержит 37 таблиц, 55 рисунков и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы, включающего 150 наименований, и 5 приложений.

Автор выражает благодарность и.о. зав. кафедрой «Физика и естественнонаучные дисциплины» БИТИ НИЯУ МИФИ, канд. техн. наук, доценту Зубовой Наталье Геннадьевне за помощь в проведении исследований и обсуждении научных результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Приоритетные полимерные матрицы в технологии волокнистых композитов

При разработке композиционных материалов, представляющих собой многокомпонентные системы, решающее значение отводится матрице, которая обеспечивает монолитность материала и основные эксплуатационные свойства получаемого композита.

По природе материала матрицы различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и некоторые другие композиты. Наибольшее распространение приобрели полимерные композиционные материалы [4, 5].

С учётом областей применения ПКМ требования, предъявляемые к матрицам, можно разделить на три группы [6]. К одной группе можно отнести жёсткость, прочность, теплостойкость полимерной матрицы, к другой – пластичность, вязкость разрушения, ударную вязкость, трещиностойкость; к третьей – перерабатываемость, технологичность связующего (таблица 1.1.1).

Таблица 1.1.1 - Требования к полимерным матрицам [6]

Группа	Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
1	Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
	Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
	Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жёсткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
	Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
2	Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
3	Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

Матрицы, используемые в технологии полимерных композитов, классифицируют на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные матрицы (термопласты) имеют линейное макромолекулярное строение и сохраняют твердость и прочность лишь при температурах до 100°C, так как с дальнейшим повышением температур они легко деформируются с последующим переходом в вязкотекучее, а затем и жидкое состояние. Невысо-

кая термическая устойчивость является одним из основных недостатков термопластичных связующих. К современным ТП относятся полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полиамиды на основе ε -аминокислот или диаминов и дикарбоновых кислот, полиэтилентерефталат [7, 8].

Термореактивные связующие (реактопласты) представляют собой олигомеры, отверждаемые при повышенной температуре или (и) с помощью отвердителей. Реактопласты при отверждении образуют пространственно-сшитую структуру и способны сохранять твердость при нагревании. Реактопласты не размягчаются и не разжижаются в условиях эксплуатации. При высоких температурах они деструктируют. Реактопласты делятся на несколько видов: эпоксидные, фенольные, полиэфирные смолы, полиуретаны, аминопласты [7, 9]. Современные термореактивные и термопластичные связующие характеризуются широким спектром технологических и эксплуатационных свойств. К базовым преимуществам термопластичных связующих относятся технологичность переработки, трещиностойкость и высокая ударная вязкость. Достоинством термореактивных связующих являются высокая механическая прочность и теплостойкость изделий (таблица 1.1.2). На современном этапе успешно развивается направление, связанное с разработкой гибридных связующих, в которых сочетаются термореактивные и термопластичные компоненты, что обеспечивает реализацию достоинств каждого из них.

Выбор полимерных матриц – реактопластов или термопластов – определяется возможностью их сочетания с волокнистыми наполнителями, а также условиями получения и задачами достижения требуемого уровня свойств композитов на их основе.

Значительную часть, в частности, в начале третьего тысячелетия приблизительно треть [11], среди полимерных композиционных материалов занимают термопластичные композиты, благодаря возможности их многократной переработки. Однако, по ряду причин термопластичные композиционные материалы получают, в основном, в виде дисперсных композиций.

Таблица 1.1.2 - Преимущества и недостатки термореактивных и термопластичных связующих для полимерных композиционных материалов [10]

Класс полимеров	Преимущества	Недостатки	Примеры связующих
Термопластичные	Хорошая перерабатываемость Высокая ударная вязкость и трещиностойкость Отсутствие растворителей	Средняя и низкая прочность и термостойкость Низкая усталостная прочность Высокая вязкость расплава	Полиолефины Полиакрилаты Полисulfоны Полиэфиримиды Полиэфиркетоны Полифениленсульфид
Термореактивные	Высокая прочность Высокая термостойкость Высокая радиационная и химическая стойкость Низкая вязкость растворов (расплавов) Хорошие адгезионные свойства Долговечность	Хрупкость Низкая трещиностойкость Низкая ударная вязкость Плохая перерабатываемость Применение растворителей при приготовлении препрегов	Эпоксидные смолы Полиэфирные смолы Фенолоальдегидные смолы Полиимидные олигомеры

Армирование термопластов высокопрочными, высокомодульными комплексными нитями обеспечило получение полимерных композиционных материалов с требуемой анизотропией эксплуатационных (теплофизических, конструкционных и других) свойств. Совмещение непрерывных армирующих волокнистых материалов с расплавами термопластов осуществляют с использованием метода пултрузии, а также применением пленочной или волокнистой технологии. Однако при применении волокон с высокими упругопрочностными характеристиками при разработке ПКМ на основе термопластичных матриц сложной проблемой является необходимость соответствия упругопрочностных свойств матрицы и волокнистого наполнителя, которые обеспечивают монолитность получаемого волокнистого композита. Существенным недостатком ТП является то, что пропитка волокна его расплавами затруднена из-за высокой вязкости полимера по сравнению с вязкостью олигомерных смол, применяемых для получения термореактивных ПКМ. Кроме того, несмотря на то, что термопластичные матрицы доступны, дешевы, они имеют невысокие термические характеристики, а некоторые из них более сложны в переработке.

Таким образом, термореактивные полимеры обладают рядом преимуществ по сравнению с термопластами, несмотря на опережающий темп развития последних [9].

Следует отметить, что в производстве высоконаполненных полимерных композиционных материалов многофункционального (прежде всего, конструкционного) назначения, армированных непрерывными волокнами и текстильными формами из них, в качестве связующих ведущие позиции также занимают термореактивные полимеры, представляющие собой составы на основе смесей реакционноспособных растворимых и плавких олигомеров (смол) с компонентами, оптимизирующими их технологические и эксплуатационные свойства [12].

Лидирующими странами в объёмах производства термореактивных смол в ближайшее время будут Китай и Индия, а самый быстрый рост производства ожидается в России и Бразилии. Ожидаемый рост потребления данных смол не менее 7 % в год [13].

По химическому составу реактопласты делятся на нижеперечисленные основные виды [5]:

- фенопласты (в основе фенолформальдегидная смола);
- аминопласты (в основе меламино- и мочевиноформальдегидная смола);
- пластики на основе полиэфирных смол, содержащие ненасыщенные полиэфиры, отверждаемые путем сшивания их стиролом, полиалкиленгликольмалеинатом, акриловыми мономерами и полиалкиленгликольфумаратом;
- эпоксипласты, которые отверждаются многофункциональными спиртами, полиэтиленполиамином, карбоновыми кислотами.

Свойства термореактивных матриц (связующих) приведены в таблице 1.1.3 [14], из которой следует, что достоинствами эпоксидных связующих являются достаточно высокие деформационно-прочностные свойства, хорошая адгезия к большинству наполнителей, пониженная усадка в сравнении с полиэфирными и фенольными материалами, повышенные химическая стойкость и электроизоляционные характеристики [15].

Таблица 1.1.3 - Свойства термореактивных матриц

Свойства	Эпоксидные	Фенольные	Меламиновые	Полиэфирные
Плотность, г/см ³	1,15-1,26	1,2-1,3	1,2-1,25	1,1-1,3
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3-5,5	5-8	7-10	2-4,5
Прочность, МПа, при: растяжении сжатии изгибе	100-149 100-320 80-220	40-70 75-140 70-120	40-55 150-200 55-100	30-70 50-70 30-150
Удлинение при разрыве, %	2-6	1,5-3	0,5-1	2-6
Ударная вязкость, кДж/м ²	19-40	2-20	2,5-6	5-15
Твёрдость по Бринеллю, МПа	200-250	300-400	350-550	-
Усадка при отверждении, %	0,5-1	1-2	-	2-2,5
Линейный коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ 1/°C	20-70	20-60	25-50	50-100
Температура размягчения по Мартенсу, °C	100-170	160-180	160-240	50-100

Кроме того, следует отметить, что в отличие от термореактивных полимеров на основе полиэфирных, фенолформальдегидных, мочевино- и меламиноформальдегидных смол, которые выделяют из готовых материалов токсичные, в том числе канцерогенные вещества: формальдегид, фенол, стирол, эпоксиполимеры практически не выделяют никаких вредных веществ и не имеют запаха в отверждённом состоянии, что определяет возможность их применения в закрытых обитаемых помещениях для отделки полов, стен, мебели и т.д. Всемирная организация здравоохранения отмечает, что только эпоксидные полимеры и композиты из всех современных полимерных материалов являются приемлемыми для использования при строительстве лечебных и детских учреждений [16].

Эпоксидные полимеры до настоящего времени остаются наиболее перспективными среди других высокомолекулярных соединений как материалы с высоким комплексом физико-механических показателей и относятся к наиболее востребованным и перспективным среди других полимеров с точки зрения получения продукции различного назначения [17].

Несмотря на широкое использование эпоксидных материалов до настоящего времени продолжают работы по изучению процесса их отверждения [18] и модификации. Эпоксидные полимеры относятся к хрупким системам. Авторами работы [19] показана возможность повышения ударных характеристик эпоксидов без снижения их теплостойкости введением термопластичных модификаторов в связующее.

Модификацию используют и для направленного регулирования функциональных свойств эпоксидных связующих [20]. Авторами [21-22] разработаны составы эпоксидной матрицы, обеспечивающие получение пожаробезопасных композитов, что, в свою очередь, позволяет перевести эпоксипласты в класс трудносгораемых материалов. Это даёт возможность использовать эпоксидные составы в качестве огнестойкого покрытия по древесине.

Выпускаются также негорючие бездымные покрытия на основе эпоксидов для бетонных и металлических поверхностей, материалы для наружных работ, обладающие высокой устойчивостью к температурам от -50 до +60°C и прекрасно зарекомендовавшие себя в течение восьми лет эксплуатации в условиях Западной Сибири (Тюмени, Нижневартовске, Сургуте) [15]. Введение водных эпоксидных дисперсий увеличивает прочность бетона (в 3-4 раза), а также повышает его трещиностойкость, хемостойкость, значительно увеличивает морозостойкость модифицированного бетона.

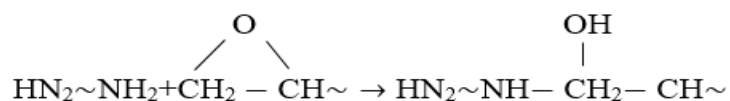
В настоящее время особый интерес представляют эпоксидные составы с новыми, нетоксичными отвердителями [23-28]. Это быстроотверждающиеся ремонтные составы и шпатлевки, позволяющие проводить работы без остановки производства, обеспечивающие набор прочности за 1-1,5 часа, а также ремонтные составы и грунтовки, отверждающиеся в условиях отрицательных температур (от

-15°C), обеспечивающие высокую адгезию к влажным металлическим и бетонным поверхностям.

Следует отметить, что при получении эпоксидных композитов используется большое разнообразие отвердителей, что определяется высокой химической активностью эпоксидных групп. Однако далеко не все из них получили широкое применение. В первую очередь, к распространённым отвердителям относятся алифатические ди- и полиамины [5].

До настоящего времени основным отвердителем, используемым в технологии эпоксидных композитов, является полиэтиленполиамин, обеспечивающий эффективную сшивку эпоксидной матрицы [29]. Химическая реакция аминов с концевыми эпоксидными группами осуществляется в результате миграции подвижного атома водорода NH_2 -группы и раскрытия эпоксидного кольца (рисунок 1.1.1).

1-я стадия - рост линейной цепи



2-я стадия - формирование пространственно-сшитой структуры

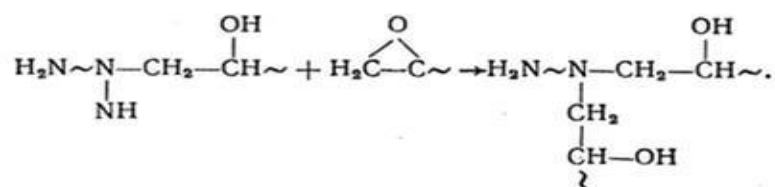


Рисунок 1.1.1 - Механизм отверждения ЭД-20 аминами

Для полного отверждения эпоксидной смолы должно быть выдержано стехиометрическое соотношение между числом атомов водорода в NH_2 -группах отвердителя и количеством эпоксидных групп в связующем, которое составляет 1:10. Химическая реакция протекает при комнатной температуре.

Образующаяся при отверждении аминами связь между атомами азота и углерода отличается устойчивостью к действию органических и неорганических кислот, а также щелочей.

Эпоксидные композиты востребованы в различных отраслях промышленности, что обуславливает необходимость придания им всё новых эксплуатационных показателей. Достижимый комплекс механических свойств эпоксипластов, как и других ПКМ, зависит от выбора технологии совмещения компонентов, состава композиции, а также температурно-временных параметров формования для обеспечения интенсивного межфазного контакта в процессе сшивки материала. Для повышения физико-механических, адгезионных, теплофизических, антикоррозионных свойств и износостойкости композитов в связующее вводят модификаторы, в том числе наноразмерные, наполнители различной дисперсности и природы, а также используют обработку композиции внешними энергетическими полями на начальной стадии их формирования. Важное значение при этом принадлежит исследованию механизма формирования структуры модифицированной эпоксидной матрицы. Следует отметить, что при формировании структуры материалов определяющими являются процессы межфазного взаимодействия при формировании матрицы - основного компонента композитов, ответственного за комплекс их физико-механических характеристик [30].

В настоящее время эпоксидные олигомеры широко применяются в качестве матриц в технологии углепластиков, которые характеризуются сочетанием высоких прочностных свойств с низкой плотностью и низким температурным коэффициентом трения; высокой тепло- и электропроводностью, устойчивостью к термическому и радиационному воздействиям, износостойкостью. Благодаря этому углепластики находят применение в космической технике, в том числе в элементах космических аппаратов. Кроме того, эпоксидные углепластики отличаются хорошими теплозащитными показателями [31-34].

Таким образом, реактопластичные матрицы, в том числе на основе эпоксидных связующих, - это один из важнейших, интенсивно развивающихся классов современных полимерных материалов, широко востребованных отечественной экономикой, благодаря ценным эксплуатационным свойствам и возможности их направленного регулирования.

1.2 Перспективные армирующие наполнители для полимерных композиционных материалов

Наполнение – это один из основных способов направленного регулирования свойств полимерных композитов, компаундов, клеев, резин, лакокрасочных и других материалов для придания им заданных эксплуатационных и технологических характеристик [35], так как они определяются свойствами не только полимерной матрицы, но и наполнителя, его концентрацией в композиции, характером распределения в матрице, природой взаимодействия на границе «полимер-наполнитель». При этом наполнитель, улучшая определённые показатели композиции, может одновременно ухудшать другие её свойства. Поэтому в каждом конкретном случае для выбора типа, концентрации и способа поверхностной модификации наполнителя необходимо тщательно сбалансировать эффекты, обусловленные его присутствием в составе ПКМ.

К наполнителям, применяемым в технологии полимерных композитов, предъявляется ряд общих требований [36]:

- ✓ совместимость с полимерной матрицей, а также способность диспергироваться в матрице с образованием композита однородной структуры;
- ✓ хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера;
- ✓ термическая, механическая и химическая стойкость во время получения композиционного материала, а также хранения и эксплуатации изделия (кроме специальных наполнителей, например, антипиренов);
- ✓ отсутствие способности существенного ухудшения перерабатываемости композита;
- ✓ взрывопожаробезопасность;
- ✓ невысокая стоимость.

Наполнение имеет особо важное значение при получении композиционных материалов на основе термореактивных (эпоксидных, полиэфирных, феноло-, меламино-, мочевиноформальдегидных и других) смол, при отверждении которых формируется трехмерная густосетчатая структура, процесс образования которой сопровождается значительной усадкой.

Наполнители вводят в полимеры для достижения следующих целей [35]:

- ✓ придания полимерам функциональных свойств, не характерных для полимера, например, тепло- и электропроводности, антифрикционных или фрикционных, пониженной горючести;
- ✓ улучшения технологических характеристик путём повышения или снижения текучести, снижения усадки или улучшения формоустойчивости;
- ✓ изменения физико-механических, физико-химических, теплофизических и других свойств;
- ✓ решения экологических задач путём утилизации отходов;
- ✓ расширения ассортимента полимерных композиционных материалов;
- ✓ снижения стоимости композитов.

Классификацию наполнителей проводят с учётом их химического строения, а также формы, размеров частиц или агрегатного состояния. В соответствии с этим по агрегатному состоянию наполнители делятся на твёрдые, жидкие и газообразные; по своей природе - на органические и неорганические; по роли в композите – на армирующие и дисперсные; по форме частиц – на волокнистые, слоистые, дисперсные и зернистые [37].

Для наполнения реактопластов чаще всего используют твёрдые вещества: дисперсные (порошкообразные), а также волокнистые материалы (волокна, нити, жгуты, холсты, нетканые материалы, ткани, бумага, пленки, сетки, шпона).

Следует отметить, что дисперсные наполнители, как наиболее распространённый вид наполнителей ПКМ, используются в основном для создания ПКМ общетехнического назначения.

К числу приоритетных наполнителей реактопластичных композиционных материалов инженерно-технического или конструкционного назначения относятся волокнистые наполнители [35].

Свойства различных видов волокон представлены в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1 - Характеристики некоторых минеральных и органических волокон [35]

Волокно	Плотность, кг/м ³	Диаметр, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления (размягчения), °С
Металлическое (сталь)	7800	50-100	2-3	200	5-10	1200
Полиакрилонитрильное	1200	10-25	3,5	280	10-35	220-230
Вискозное	1500	10-40	5,6	280	18-22	200
Углеродное	1520	5-15	1,76-2,28	250-295	1-1,5	1500
Стеклоное (марки Е)	2540	10-15	3,5	785	4,8	840
Кварцевое	2200	5-80	2,1	100-110	0,2	1650-1700
Асбестовое	2400	-	2,5-3,0	50-170	2-3	1500-1550
Базальтовое	2800	9-13	2,0-2,25	75-90	4-5	1250-1300

При совмещении волокнистого наполнителя с полимерной матрицей важное значение приобретает их адгезионное сродство. Эффективность процессов получения волокнистых полимерных композитов повышается, когда компоненты матрицы и волокна способны к взаимодействию между собой, на границе раздела фаз и в приграничном слое.

Важнейшими характеристиками наполнителей являются морфология и величина их удельной поверхности, от которых зависит эффективность взаимодействия армирующей системы с полимерной матрицей, когда их обрабатывают модификаторами, ПАВ и другими добавками [38].

В технологии волокнистых композитов основные химические или структурные изменения происходят на границе раздела волокно/связующее, косвенной оценкой этих процессов является смачивание. Смачивающая способность зависит от природы наполнителя, а также определяется микротопографией поверхности, составом, вязкостью, значением молекулярной массы раствора олигомера. Особенностью комплексных химических нитей, состоящих из заданного числа эле-

ментарных нитей, является шероховатая и пористая поверхность, что определяет их способность смачиваться жидкостями, а также впитывать их. Нити, подвергнутые значительной ориентационной вытяжке (технический нитрон, лавсан, монополь полипропиленовая), отличаются лучшей смачиваемостью олигомером, чем волокнистые материалы с малыми вытяжками. Как правило, это относится и к нитям, с поверхности которых удален замасливатель [39].

Сравнение результатов смачивания с деформационно-прочностными и физико-химическими свойствами композиционных материалов свидетельствует о том, что ухудшение смачивающей способности армирующих волокнистых наполнителей снижает прочность при изгибе и разрыве композитов на их основе, а улучшение данной характеристики увеличивает, например, прочность эпоксипластов на 30 % и снижает их водопоглощение в 4,5-5 раз [40].

Волокнистые материалы, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, должны иметь следующие свойства: минимальную растворимость в материале матрицы, высокую прочность и отсутствие фазовых превращений во всем интервале температур эксплуатации, высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую химическую стойкость, технологичность, отсутствие токсичности при изготовлении и эксплуатации.

Известно большое количество армирующих волокон [35]:

- стекловолокно обладает ценными свойствами: достаточно высокой прочностью, негорючестью, стойкостью к коррозии и биостойкостью, а также относительно малой плотностью в сочетании с прекрасными оптическими, электро-, тепло-, звукоизоляционными свойствами. Оно находит все большее применение в производстве полимерных композиционных материалов (стеклопластики);

- борное волокно выпускается диаметром 100, 140 и 200 мкм, причём более высокие показатели прочности характерны для волокон диаметром 140 мкм. Полимерные композиционные материалы, армированные борными волокнами, характеризуются повышенной прочностью при сжатии, жесткостью и долговечностью. Основным их недостатком является высокая стоимость, которая служит главным препятствием для широкого применения борных волокон;

- асбестовое волокно относится к природным материалам волокнистой структуры, которые по химическому составу относятся к группе гидратированных силикатов. Высокие прочностные характеристики, очень высокая термостойкость и отличная химическая стойкость способствуют их широкому применению в технологии ПКМ, отличающихся повышенными прочностными свойствами, для создания химически стойких покрытий и теплоизоляционных (теплозащитных) материалов. Однако в последние десятилетия применение асбестовых волокнистых наполнителей ограничено из-за их отрицательного воздействия на здоровье людей;

- базальтовые волокнистые материалы отличаются повышенными деформационно-прочностными свойствами, неограниченными запасами сырья, растущими объёмами производства и современной технологией получения, что позволяет отнести их к приоритетным волокнистым наполнителям в производстве ПКМ на основе реактопластов [41-44].

При получении базальтовых волокон основным сырьём является природный минерал - базальт, который относится к группе алюмосиликатов.

Химический состав базальтовых волокнистых материалов (%) [45]:

$\text{SiO}_2=48,8-51,0$; $\text{MgO}=6,2-16,0$; $\text{CaO}=10,0$; $\text{TiO}_2=0,9-1,6$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3=14,0-15,6$; $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=7,3-13,3$; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=1,9-2,2$; $\text{MnO}=0,1-0,2$.

Базальтовое волокно по химическому составу, структуре и свойствам близко к стеклянному, а технология его получения более эффективна по сравнению с технологией получения стекловолокон. Его выпускают в виде штапеля (длина резки ≈ 30 мм) и в виде непрерывных нитей (диаметр 10-15 мкм), а также в виде ровингов, тканей, холстов, матов.

Кроме того, базальтовые волокна отличаются более высокой адгезией к эпоксидным и фенольным матрицам, по сравнению со стеклянными волокнами на основе стекла марки «Е», а также более высокими значениями модуля упругости и прочности [46-48]. Благодаря доступности сырья и простоте технологии получения, цена базальтового волокна при многотоннажном производстве ниже стеклянного;

- углеродные волокнистые материалы. Они обладают, наряду с высокими прочностными свойствами, высокой теплопроводностью и электропроводностью, низкими значениями коэффициента линейного термического расширения, высокой формоустойчивостью, пониженным коэффициентом трения [37, 49-51]. Одной из основных областей применения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон, и нитей является их использование в качестве наполнителя композитов [52, 53];

- полимерные волокнистые материалы, в частности, химические волокна и нити:

- полиакрилонитрильные, представляющие один из наиболее распространенных видов промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. В структуре мирового производства химических волокон их доля составляет 4 % [54]. Это связано с особыми свойствами полиакрилонитрильного волокна: пушистостью, низким коэффициентом теплопроводности, объемностью. Характерной особенностью этого полимера является его способность к циклизации при определенных условиях, что позволяет использовать волокнистые ПАН материалы в качестве сырья для углеродных волокон [55], а также в качестве наполнителя на стадии синтеза полиамида 6 [56, 57];

- целлюлозные волокна, которые относятся к числу перспективных армирующих систем, используемых в технологии ПКМ [58, 59].

Традиционными видами волокон из целлюлозного сырья являются гидрат-целлюлозные: вискозные и волокна группы лиоцелл, а также ацетатные волокна и нити, однако в качестве волокнистых наполнителей представляют интерес только вискозные технические нити, которые отличаются повышенными прочностными характеристиками и широко используются в технологии резинотехнических изделий.

Проведённый анализ литературных данных свидетельствует о том, что из перечисленных волокнистых наполнителей к числу представляющих практический интерес относятся базальтовые и вискозные технические нити.

Базальтовые волокна обладают высокой прочностью и повышенной плотностью, а также огнестойкостью и долговечностью, отличными звуко- и теплоизоляционными свойствами, высокой хемостойкостью и биоинертностью, что делает их конкурентоспособными на рынке стеклянных и химических волокон, выпуск которых в РФ в последние годы ограничен. Достоинством базальтовых волокон является наличие в разных регионах России неограниченных запасов сырья, что создаёт возможность выпуска разнообразной конкурентоспособной продукции строительного и технического назначения [60, 61].

Базальтопластики благодаря своим уникальным характеристикам нашли применение в производстве строительных материалов, в том числе звуко- и теплоизоляционных, а также арматуры и строительных конструкций, изделий, работающих под нагрузкой, в машино- и авиастроении, при выпуске кровельных, в том числе рулонированных, материалов, в производстве магистральных трубопроводов и т.п. [62]. Авторами [63-67] установлена возможность использования дисперсного базальта как наполнителя при получении эпоксидных композитов. Причём, полученные экспериментальные данные доказывают эффективность его использования в технологии эпоксипластов, что расширяет области применения ПКМ.

Базальтовые волокнистые материалы используются в качестве армирующего компонента асфальтобетона для увеличения эксплуатационных характеристик. Эффективность армирования в значительной степени обусловлена адгезионным взаимодействием между армирующим компонентом и полимерной матрицей. В работах [68, 69] установлено, что лучшие показатели смачиваемости, косвенной характеристики адгезионных свойств, соответствуют базальтовой нити и кондиционной базальтовой вате.

В работах [65, 70-72] для получения волокнистых композитов на основе фенолформальдегидных смол в качестве эффективного армирующего наполнителя предложена СВЧ-модифицированное базальтовое волокно. Это позволяет значительно улучшить физико-химическое взаимодействие БВ с полимерным связующим, следствием чего является повышение функциональных характеристик ба-

зальтопластика.

Поэтому изучение возможности и эффективности применения базальта и базальтовых волокон в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов является актуальной задачей [73].

К перспективным волокнистым наполнителям ПКМ относятся и ВТН.

Достаточно стабильный объём выпуска вискозных волокон является следствием в основном двух групп конкурирующих факторов: 1) хорошие физико-механические, гигиенические и другие функциональные характеристики; 2) сложность технологии, высокие материало- и энергопотребление, проблемы рециклинга и очистки выбросов. Опыт передовых предприятий мира, в том числе российских, свидетельствует о возможности решения этих проблем. Отсюда следует вывод, что в ближайшие годы выпуск ГЦ волокон сохранится и может заметно увеличиться [74].

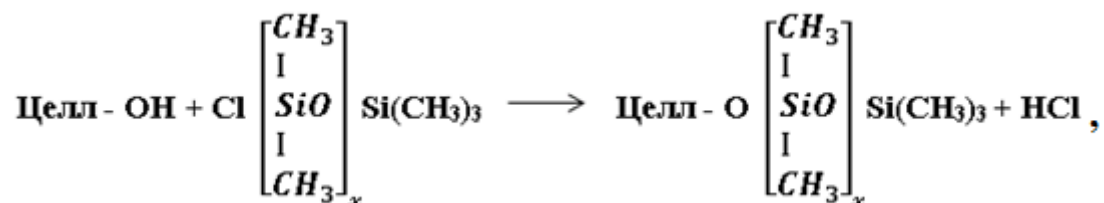
Одним из путей придания новых свойств композитным материалам на основе вискозных технических волокон является использование различных способов модификации (химический, физический, физико-химический) [75].

Так, в работах [76-79] подробно изучено создание трудносгораемых армированных полимерных композиционных материалов на основе модифицированных химическим путём вискозных волокон, огнезащитные свойства которым придавались химической и физической модификацией поверхности готового волокна. Благодаря заданным свойствам модифицированные вискозные волокна ингибируют горение всей композиции и выгорание всей смолы не наблюдается. Кроме того, была показана возможность направленного регулирования свойств, когда модификатор, наносимый на волокно, оказывает комбинированное действие: придаёт огнестойкость, повышает теплостойкость и увеличивает стабильность ПКМ к воздействию агрессивных сред.

Авторами [80-83] изучена возможность модификации вискозного волокна фосфорсодержащими замедлителями горения - производными диметилметилфосфоната, обеспечивающая сорбционно-диффузионное взаимодействие замедлителя горения и волокна и получение огнезащищенных вискозных волокон для изготов-

ления текстиля и армирующих систем в производстве полимерных композиционных материалов. Положительный эффект модифицированных волокон выражается в меньшей сорбционной способности армирующей системы, более жёстко сформированной структуре матрицы и связанной с этим стабильности свойств композитного материала.

Для получения водоотталкивающих материалов на основе вискозных волокон предложено введение кремнийорганических соединений в макромолекулу целлюлозы [84]. В частности, синтезируемые кремнийорганические эфиры целлюлозы, содержащие полисилоксановые заместители различной длины, полученные взаимодействием целлюлозы с γ -хлор- ω -триметилоксидиметилсилоксаном по реакции:



отличаются повышенной стойкостью к действию не только обычной, но и кипящей воды.

На основании анализа данных по поверхностной модификации вискозных волокон прививкой полистирола [85-87] установлено, что варьированием состава волокнистого наполнителя можно изменять стойкость композиционного материала на его основе к воздействию влаги, растворителей и температуры.

Таким образом, модификация вискозных технических нитей и базальтовых волокнистых материалов, применяемых для армирования реактопластов, позволяет направленно регулировать свойства композитов на их основе.

1.3 Современные тенденции в области модификации эпоксидных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей

Возросшие требования к полимерным композитам, в том числе конструкционного и инженерно-технического назначения, наиболее полно отвечающие потребностям современной техники, стимулируют разработку полимерматричных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Эта задача решается путём управления процессами формирования структуры при отверждении полимерной матрицы в присутствии волокнистого наполнителя и усиления адгезионного контакта между ними для равномерного и полного распределения внешней нагрузки от полимерной матрицы, обеспечивающей защиту волокнистых наполнителей от внешних воздействий, к армирующим волокнам и нитям.

Так, в работах Г.С. Головкина [88-90] рассматриваются способы регулирования механических показателей волокнистых композитов путём направленного формирования межфазной зоны за счёт увеличения поверхности взаимодействия компонентов и усиления адгезионного взаимодействия, что соответствует общепринятой оценке о том, что к основным факторам, определяющим прочность соединения матрицы с армирующим волокнистым наполнителем, относятся смачивание и сила адгезионного контакта на границе раздела фаз.

Авторами [18, 91, 92] показано, что при получении материалов с заданными свойствами очень важно изучение процесса отверждения, так как особенности процесса структурообразования определяют технологию получения волокнонаполненных связующих, реализуемую степень их отверждения и конечные эксплуатационные свойства композита.

Направленное регулирование качественных характеристик композиционных материалов может быть достигнуто также путём модификации как полимерного связующего, так и волокнистого армирующего наполнителя.

К числу современных способов улучшения свойств связующих относится введение в их состав различных модификаторов, что способствует повышению эксплуатационных показателей и созданию изделий повышенной прочности. Это

подтверждается результатами исследований в работах [93-106].

Авторами [107] показана возможность модификации органофосфазенами промышленных марок эпоксидных олигомеров. Предложен новый метод синтеза модификатора для эпоксидных олигомеров марки ЭХД на основе смеси 4,4'-метил-ис-(2-хлоранилина) и аминоксидных гексахлорциклотрифосфазена. Использование данного вида модификаторов позволяет не только улучшать физико-механические свойства эпоксидных олигомеров, но и улучшать их термические свойства и понижать горючесть.

Комплексное использование трихлорэтилфосфата и полтитанатов калия в качестве модифицирующих добавок позволяет направленно регулировать физико-механические и физико-химические свойства эпоксидных композитов и получать эпоксипласты с пониженной горючестью [21].

Трихлорэтилфосфат, выступающий в качестве пластификатора-антипирена, содержит в своём составе ингибиторы горения, такие как Р и Cl, которые при повышенных температурах оказывают влияние на процессы структурообразования полимерной матрицы. Это позволяет устранить недостатки эпоксидных полимеров, такие как воспламеняемость и горючесть. А введение дополнительно в эпоксидные композиции полтитаната калия приводит к увеличению физико-механических характеристик (таблица 1.3.1).

Таблица 1.3.1 - Свойства эпоксидных полимеров [21]

Состав композиции, отверждённой 15 масс. ч. ПЭПА, масс. ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твёрдость по Бринеллю, МПа	КИ*, % объёмных
100ЭД-20	17	3	110	19
100ЭД-20+30ТХЭФ	34	7	80	27
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	44	8	105	29
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(Ni)	72	10	130	30

* КИ – кислородный индекс

Модификация полимерной матрицы помогает регулировать такие свойства

композита, как ударная вязкость, воспламеняемость, электризуемость, светостойкость, цвет, радиационная устойчивость [10].

Методы модификации волокнистого наполнителя, как правило, преследуют цель либо усиления взаимодействия волокна с полимерным связующим, либо упрочнения волокна, что и в том, и в другом случае способствует упрочнению композита.

Все методы модификации волокон и нитей можно разделить на несколько основных групп [108]:

- химический метод модификации, связанный с изменением химического состава волокнообразующего полимера за счет введения новых функциональных групп в процессе обработки свежесформованных волокон или на стадии сополимеризации при синтезе исходного полимера. Химическая модификация возможна также при обработке текстильных полотен или изделий;

- физический метод осуществляется путем изменения надмолекулярной структуры, формы или топографии поверхности волокон при сохранении химического состава полимера, что, как правило, осуществляется в процессе формования или на стадии последующих обработок волокон;

- поверхностная физическая модификация проводится путем обработки в плазме, коронном разряде и другими методами физического воздействия. Обычно её проводят на уже готовых текстильных материалах. Фактически эта обработка приводит к химическому изменению поверхности волокон;

- композитный метод модификации, или метод смешения, который заключается в добавлении к основному волокнообразующему полимеру тех или иных растворимых или мелкодисперсных компонентов – носителей новых свойств.

В работах [109, 110] показана возможность модификации неорганического волокна, используемого в производстве высокопрочных и износостойких волокнистых композиционных материалов, с целью формирования высокоразвитой поверхности наполнителя.

Обработка ультрафиолетовым излучением волокнистых наполнителей [111], в частности, вискозных технических нитей в технологии армированных ре-

актопластов позволяет получать материалы с повышенными удельными прочностными характеристиками и пониженной плотностью.

Использование ультрафиолетовой обработки в начале процесса отверждения оказывает пластифицирующее действие и, тем самым, препятствует образованию разветвлённых цепей, что способствует увеличению средней массы межузловых участков после достижения точки гелеобразования. В результате происходит ускорение процесса отверждения эпоксидной смолы.

Повышенные основные механические характеристики полученных материалов и изделий на их основе (таблица 1.3.2) открывают новые возможности для их применения в производстве облегчённых строительных конструкций, в частности, при армировании бетонов. Кроме того, разработанные материалы обладают повышенной стойкостью к коррозии в отличие от традиционной стальной арматуры.

Таблица 1.3.2 - Основные механические характеристики разработанного материала

Материал	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Модуль упругости при статическом изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твёрдость по Бринеллю, МПа
Изделие с нитроном	-	$\frac{1560}{1431}$	$\frac{69}{63}$	$\frac{56}{51}$
Изделие с ВН	$\frac{511}{464}$	$\frac{1750}{1590}$	$\frac{82}{74}$	$\frac{180}{163}$
Стальная арматура	$\frac{1010}{128}$	$\frac{20000}{2547}$	$\frac{300}{38}$	$\frac{2000}{254}$

Примечание: над чертой – абсолютные значения, под чертой – удельные значения, то есть отнесенные к плотности ρ , г/см³.

Одним из перспективных путей решения проблемы повышения адгезионного сродства и, как следствие, физико-механических свойств волокнистого наполнителя служит модификация его поверхности кремнийорганическими соединениями [112].

Модификация поверхности наполнителей силанами обеспечивает [37]:
- улучшенную размерную стабильность;

- улучшенную смачиваемость между полимером и наполнителем;
- пониженную водопаропроницаемость;
- контролируемость реологических свойств (более высокое наполнение без повышения вязкости);
- повышение диспергируемости наполнителя (отсутствуют агломераты наполнителя);
- улучшенные механические показатели и их высокую стабильность в условиях эксплуатации;
- улучшенные электрические свойства.

Силаны повышают адгезионное взаимодействие между различными фазами, содержащимися в композитном материале. К этим фазам относятся органические полимерные матрицы, неорганические дисперсные наполнители и армирующие волокнистые материалы. Силаны выступают в роли «молекулярных мостиков», образуя стабильные химически- и водостойкие связи между слабосвязанными компонентами. Энергия и связанные с ней эффекты взаимодействия силанов с наполнителем и матрицей определяются их молекулярным строением.

Следует отметить, что силановые аппреты, используемые в промышленности, как правило, включают алкокси-группы, которые обеспечивают образование стабильной связи с гидроксильными группами поверхности наполнителя и содержат как минимум одну органическую группу, связанную с кремниевым центром: $Y-(CH_2)_3Si(OR)_3$ (рисунок 1.3.1).

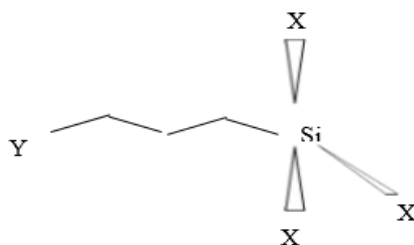


Рисунок 1.3.1 - Структура органосиланов: X –функциональная группа кремниевого центра;

Y – органофункциональная группа

Органическая функциональная группа Y связана с Si с помощью короткой углеродной цепи. Она обеспечивает совместимость с полимерной матрицей и

осуществляет связь с полимером в результате химических реакций или физико-химических взаимодействий путём образования водородных связей, взаимодействием между кислотой и основанием, взаимным проникновением полимерных сеток или электростатическим притяжением. Группа Y может быть нереакционноспособной или реакционноспособной, примерами которой являются амино-, эпокси-, метакрилат-, меркапто-, винил- и другие группы.

Центральный кремний связан с органической функциональной группой Y посредством химических реакций (прививки, замещения или присоединения), а также за счёт физико-химических взаимодействий с образованием водородных связей и иных форм адгезионного взаимодействия. Кремниевые функциональные группы, OR, как правило, алкокси-группы, способны гидролизироваться в водных средах с выделением соответствующего спирта и с дальнейшим замещением образующихся гидроксильных групп, следствием чего является образование силанолов.

Наполнитель может реагировать с силанолом в результате взаимодействия групп Si-OH с гидроксильными группами OH подложки, создавая стабильные ковалентные связи (Si-O-подложка). Наполнители обрабатываются органическими функциональными силанами с использованием водно-спиртовых или водных растворов. Водонерастворимые силаны подвергаются предварительному гидролизу, обеспечивающему образование силанолов. Образующиеся Si-OH отличаются высокой реакционной способностью с установлением ковалентной связи между наполнителем и аппретом.

Органосиланы целесообразно применять для модификации наполнителей с высокой концентрацией поверхностных реакционноспособных гидроксидов и достаточным количеством сорбированной воды.

На первом этапе происходит фиксация силанола на поверхности наполнителя в результате возникновения водородной связи с поверхностными группами OH, при наличии которой силан способен мигрировать на поверхности наполнителя из-за обратимости данной реакции в присутствии побочного продукта - воды. Закрепление аппрета на этой поверхности обеспечивается образованием кова-

лентной связи: силан — О — наполнитель, для чего необходимо удаление из реакционной среды образующихся молекул воды. Теоретически силаны формируют поверхностный монослой на наполнителе (рисунок 1.3.2).

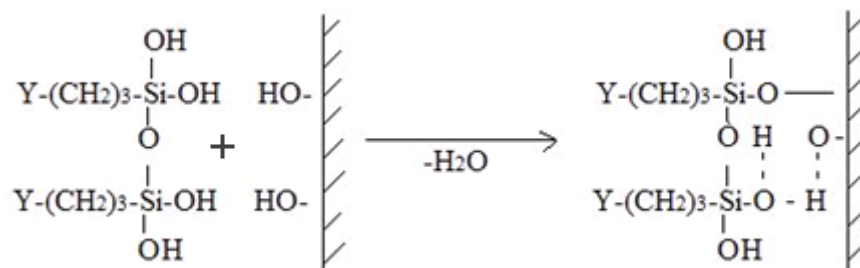
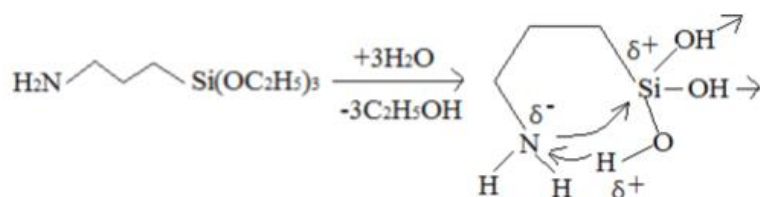


Рисунок 1.3.2 - Реакция взаимодействия между аппретом и неорганической поверхностью наполнителя

Приоритетными органосиланольными модификаторами являются эпокси-, amino- и акрилсодержащие соединения.

Эпоксисиланы являются эпоксифункциональным промотором адгезии. Как модификаторы они обеспечивают увеличение жесткости, улучшение отвода тепла, которое выделяется в процессе экзотермических реакций образования пространственно-сшитой структуры, а также уменьшают усадку при отверждении. Поэтому они применяются чаще всего при получении эпоксидных композиционных материалов.

Аминосиланы характеризуются наличием первичной функциональности на основе γ -аминопропила. Они отличаются большим разнообразием и применяются в фенольных и эпоксидных смолах, полиамидах и других термопластичных полимерах и эластомерах. Водные растворы на их основе стабильны, благодаря наличию OH- связи между силанольными группами и первичным амином, что способствует образованию внутренних пяти- или шестичленных колец:



Метакрилоксисиланы отличаются реакционноспособными формами нена-

сыщенности, а наличие в них карбонильных групп способствует её ориентации в плоскости поверхности наполнителя. Они используются для модификации дисперсных и волокнистых наполнителей, при получении композитов на основе фенольных, эпоксидных и фурановых связующих.

Авторами [113, 114] отмечено, что аппретирование волокнистых наполнителей, в частности, базальтовых и полиакрилонитрильных нитей органосиланами обеспечивает изменение химического состава их поверхности и усиливает влияние наполнителя на процессы структурообразования в эпоксидной матрице, что позволяет получать полимерматричные композиционные материалы с повышенным комплексом эксплуатационных свойств (таблица 1.3.3).

Таблица 1.3.3 - Сравнительная оценка прочностных свойств разработанных ПКМ на основе модифицированных нитей [113]

Вид наполнителя	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
ЭД-20 ненаполненная	20	70	50
ПАН-ТЖ	74	105	118
ПАН-ТЖ+АГМ-9	87	130	185
ПАН-ТЖ+Duron OS 3151	90	124	277
БН+АГМ-9	95	485	240
БН+Duron OS 3151	77	350	238

Примечание: ПАН-ТЖ – полиакрилонитрильный технический жгут; БН - базальтовая нить.

Таким образом, применение органосиланов для обработки поверхности волокнистых наполнителей, характеризующихся различной химической природой, представляет большой научно-практический интерес в плане направленного регулирования функциональных свойств полимерматричных композиционных материалов.

Проведенный анализ литературных данных подтверждает, что в настоящее время:

- реактопластичные матрицы, в том числе на основе эпоксидных связующих – это один из важнейших, интенсивно развивающихся классов современных полимерных материалов, широко востребованных отечественной экономикой, благодаря ценным эксплуатационным свойствам и возможности их направленного регулирования;
- модификация вязкозных технических нитей и базальтовых волокнистых материалов, применяемых для армирования реактопластов, позволяет направленно регулировать структуру и свойства композиционных материалов на их основе;
- к числу приоритетных способов направленного регулирования структуры и свойств полимерных композитов относится поверхностная модификация наполнителя. Применение кремнийорганических соединений в качестве модификаторов армирующих наполнителей, характеризующихся различной химической природой, представляет большой научно-практический интерес в плане направленного регулирования функциональных свойств полимер-матричных композиционных материалов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Полимерное связующее

Эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93)

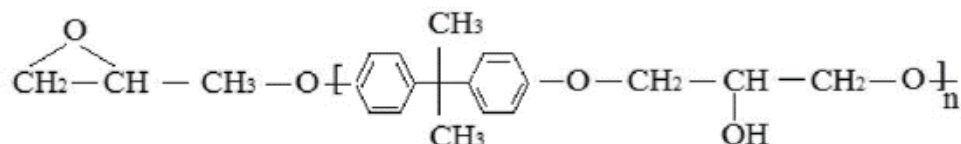


Таблица 2.1.1 – Основные характеристики ЭД-20

Показатели	Значения показателя
Внешний вид	Вязкая прозрачная
Массовая доля эпоксидных групп, %	20,0-22,5
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,005
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0,8
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,8
Цвет по железокобальтовой шкале, не более	8
Динамическая вязкость, Па·с, при 25°C	12-25
Время желатинизации с отвердителем, ч, не менее	4,0

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413-357-00203447-99)



Таблица 2.1.2 – Основные характеристики ПЭПА

Показатели	Значения показателя
Внешний вид	Светло-жёлтый
Молекулярная масса, г/моль	230-250
Плотность при 20°C, г/см ³	1,017
Массовая доля общего азота, %, не менее	30
Наличие хлор-иона	отсутствует
Массовая доля минеральных примесей, %, не более	0,2

Волокнистый наполнитель

Вискозная техническая нить (ТУ 2271-198-05763346-2000, ОАО «Балаковское химволокно»)

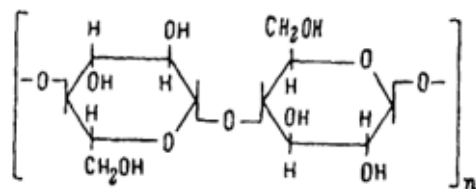


Таблица 2.1.3 - Основные характеристики вискозной нити [115]

Показатели	Значения показателя
Плотность, г/см ³	1,51-1,55
Линейная плотность элементарной нити, текс	0,15-0,17
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	275-280
Удлинение при разрыве, %	16,0-19,0

Базальтовая нить (ХК «Каменный век» г. Дубна, Московская область)

Таблица 2.1.4 - Основные характеристики базальтовой нити

Показатели	Значения показателя
Диаметр*, мкм	9-17
Плотность*, г/см ³	2,8-3,0
Температура плавления*, °С	1000-1200
Модуль упругости*, ГПа	70-90
Разрушающее напряжение при растяжении*, МПа	2600-3200
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	140-150
Удлинение при разрыве, %	7,5-12,5

* Литературные данные [14]

Аппретирующие добавки

3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187) – ТУ – 6-02-1077-85

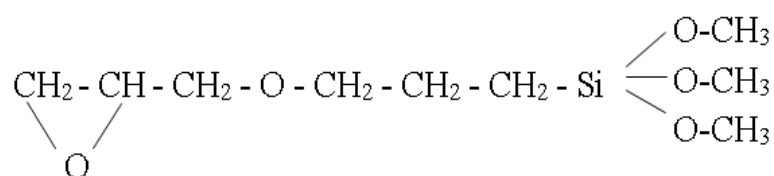


Таблица 2.1.5 – Основные характеристики А-187

Показатели	Значения показателя
Внешний вид	Светло-соломенный
Молекулярная масса, г/моль	236,1
Удельный вес при 25°C, г/см ³	1,069±0,0050
Температура кипения, °C	290

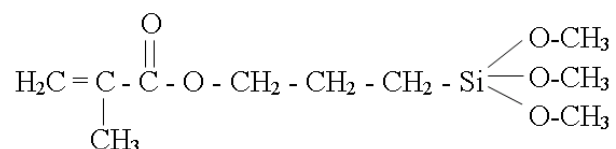
3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) - [MSDF S0010CGB]

Таблица 2.1.6 - Основные характеристики А-174

Внешний вид	Прозрачная жидкость
Молекулярная масса, г/моль	248,4
Удельный вес при 25°C, г/см ³	1,045
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °C	255

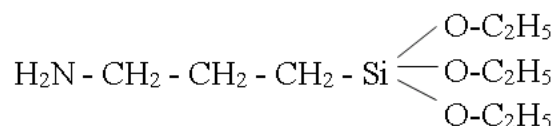
3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) – ТУ 6-02-724-77

Таблица 2.1.7 – Основные характеристики АГМ-9

Показатели	Значения показателя
Внешний вид	Светло-соломенный
Содержание основного вещества, %	95,0
Плотность, г/см ³	0,9450±0,0050
Содержание триэтоксисилана, %	3,0

Duron OS 3151 [116] – комбинация из гликолевых эфиров жирных кислот. Бесцветная или желтоватая жидкость, неионогенная. Концентрация 90±2 %. Показатель pH 10 %-ного раствора ~9,0. Продукт является морозостойким. Хранится в оригинальной закрытой таре в течение 12 месяцев при комнатной температуре (~20°C).

2.2 Методики и методы исследования

2.2.1 Методика модификации волокнистых наполнителей

Модификацию вискозной технической нити проводили обработкой растворами А-187, А-174, АГМ-9, Duron OS 3151 на лабораторном стенде (рисунок 2.2.1) при следующих параметрах: модуль ванны – $5 \pm 0,5$ и температура $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

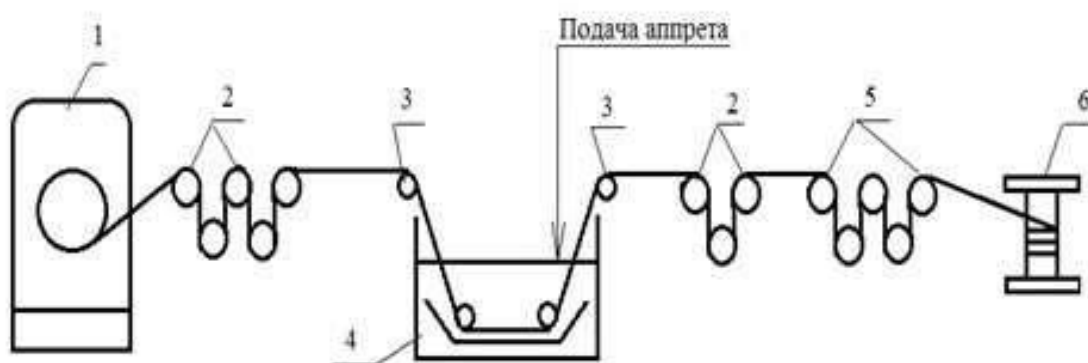


Рисунок 2.2.1 - Принципиальная схема лабораторной установки для модификации ВТН и БН: 1-размоточное устройство; 2-натяжные вальцы; 3-направляющие ролики; 4-ванна модификации; 5-консольная сушилка; 6-приемное устройство

Для приготовления модифицирующей ванны на основе исследуемых аппретов растворителем служила вода, при этом рН водной ванны доводили до 4,5 с помощью уксусной кислоты для гидролиза аппрета и перевода его в водорастворимую форму.

Для приготовления модифицирующей ванны на основе Duron OS 3151 его необходимо предварительно перемешать до гомогенного состояния, а затем разбавить водой до требуемой концентрации аппрета в ванне. Пропитку вискозной технической нити и последующую термообработку проводили при тех же параметрах, что и при обработке органосилами.

Модификацию базальтовой нити проводили растворами А-187 и А-174 при тех же параметрах обработки, что и для вискозной технической нити.

После пропитки нитей проводили их термическую обработку при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 15 ± 1 минут для поликонденсации силанов.

2.2.2 Методика оценки способности волокнистого наполнителя к смачиванию [117]

Методика основана на определении предельной высоты поднятия жидкости по наполнителю и времени её достижения.

Определение способности волокнистого наполнителя к смачиванию и пропитке раствором олигомера проводили на катетометре марки КМ-8. В качестве смачивающей жидкости использовали раствор эпоксидной смолы в ацетоне в соотношении 1:1, подкрашенный 1-2 каплями насыщенного спиртового раствора фуксина.

По экспериментальным данным строилась кинетическая зависимость, описывающая процесс смачивания в координатах: высота подъема границы смачивания (от уровня раствора) и продолжительность обработки, по которым определялись предельная высота подъема раствора и время ее достижения.

2.2.3 Методика термовлажностной обработки волокнистого наполнителя

Устойчивость модифицированных нитей к многократным водным обработкам (стиркам) оценивалась по определению содержания модификатора на исследуемых нитях после многократных промывок.

Стирку (пятикратная обработка) волокнистого наполнителя проводили дистиллированной водой с температурой $45 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5 минут при интенсивном перемешивании.

2.2.4 Методика получения образцов эпоксидного композита [118]

Образцы эпоксидного композиционного материала на основе модифицированных вязкозных технических и базальтовых нитей получали путем прессования предварительно пропитанного эпоксидным олигомером наполнителя с последующим отверждением образцов в пресс-форме при давлении $5 \pm 0,3$ МПа и температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

2.2.5 Методика определения степени отверждения [119, 120]

Для определения степени отверждения ПКМ на основе эпоксидного связующего и исследуемых волокнистых наполнителей навеску измельченного композита в количестве 1 г заливали 20 мл ацетона и экстрагировали в течение 24 ч. По истечении времени экстрагирования ацетон сливали, а сам материал высушивали. Высушенный остаток материала взвешивали с точностью до 0,0001 г.

Изменение массы (в %) вычисляли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_H - m_K}{m_H} \cdot 100,$$

где m_H и m_K – начальная и конечная масса навески материала.

Степень отверждения (в %) рассчитывали по формуле:

$$X = 100 - \Delta m.$$

2.2.6 Методика кинетических исследований процесса отверждения эпоксидного олигомера [121]

Кинетику отверждения эпоксидного связующего исследовали кондуктивным методом - периодическим замером значений температуры нагрева, характеризующей определенную стадию отверждения, во времени. По данным измерениям строился график, связывающий значения температуры и времени отверждения.

Условия эксперимента: скорость нагрева (V_m) - 1°C/мин; при соотношении связующего и отвердителя 9:1, соотношение связующего и волокнистого наполнителя 1:1.

2.2.7 Стандартные методики испытаний

Механические свойства волокон определяли в соответствии со стандартными методиками:

Линейная плотность	ГОСТ 6611.1-73
Относительная разрывная нагрузка	ГОСТ 10213.2-2002
Относительное удлинение при разрыве	ГОСТ 10213.2-2002

Эксплуатационные характеристики композита, в том числе механические [122], определяли в соответствии со стандартными методиками:

Плотность	ГОСТ 15139-69
Разрушающее напряжение при растяжении	ГОСТ 11262-80
Разрушающее напряжение при изгибе	ГОСТ 4648-71
Определение ударной вязкости	ГОСТ 4647-80
Определение твёрдости по Бринеллю	ГОСТ 4670-91
Теплостойкость по Вика	ГОСТ 15088-2014
Водопоглощение	ГОСТ 4650-2014
Определение стойкости к действию химических сред	ГОСТ 12020-72

Оценка достоверности результатов измерений проводилась в соответствии с ГОСТ 14359-69.

2.2.8 Метод термогравиметрического анализа [123-126]

Данный метод позволяет оценить изменение массы, скорости её изменения и величин тепловых эффектов в условиях повышения температуры на дериватографе системы «Паулик - Паулик – Эрдей» фирмы MOM марки Q-1500D.

Условия эксперимента: навеска образца - 100 мг; интервал нагрева – 25-1000°C; скорость нагрева - 10°C/мин; среда - воздух. Относительная ошибка не превышала 1 %.

2.2.9 Метод дифференциально-сканирующей калориметрии [127]

Данный метод позволяет определить значение теплового эффекта в процессе отверждения ЭД-20 в присутствии исследуемых волокнистых систем. Испытания проводили на приборе марки ДСК-500. Условия эксперимента: навеска образца - 100 мг; интервал нагрева – 25-150°C; скорость нагрева - 8°C/мин; среда - воздух; чувствительность 3. Относительная ошибка не превышала 1 %.

2.2.10 Метод инфракрасной спектроскопии [128-130]

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на приборе «IRTracer-100» фирмы Shimadzu, Япония. Образцы ВТН, БН и эпоксидного ком-

позита на их основе готовились в виде таблеток толщиной 1 мм, полученных методом прессования, из смеси, содержащей 2 мг образца и 200 мг бромистого калия, при давлении 2 МПа. Исследования проводили в области длин волн 400-4500 см⁻¹.

2.2.11 Метод оптической микроскопии [131, 132]

Изучение текстильной структуры нитей проводили методом оптической микроскопии. Оптическая микроскопия – метод исследования объектов с помощью светового микроскопа для фотографирования особенностей их поперечного среза или характера поверхности. При оптической микроскопии используется дневной свет или иные источники освещения.

Исследования образцов изучаемых нитей проводили на микроскопе МИКРОМЕД Р-1 в прямом свете с увеличением 800х.

2.2.12 Метод сканирующей электронной микроскопии [132, 133]

Измерения проводили на приборе Mira//LMU (Великобритания) с ускоряющим напряжением 30 кВт. Перед измерениями образцы закрепляли на специальных алюминиевых подложках посредством токопроводящего скотча и напыляли слой золота толщиной 1-3 нм для придания образцам токопроводящих свойств.

Увеличение составляло 1 000, 5 000, 10 000 крат.

ГЛАВА 3. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ МОДИФИКАЦИИ АППРЕТИРУЮЩИМИ СОСТАВАМИ ВИСКОЗНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ И БАЗАЛЬТОВОЙ НИТЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АРМИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

3.1 Изучение влияния параметров аппретирования на физико-механические и адгезионные свойства модифицированной вискозной технической нити [134]

Вискозные технические нити относятся к традиционным химическим волокнам, широко применяемым в производстве армированных резинотехнических изделий [135]. Повышение уровня прочностных характеристик и адгезионных свойств вискозных нитей, используемых в качестве волокнистого наполнителя, достигается их модификацией, и зависит, при обработке поверхности нити аппретирующими компонентами, от выбора оптимальных параметров, при которых обеспечивается полнота завершения сорбционных и диффузионных процессов.

В связи с этим, первый этап исследований включал выбор параметров модификации вискозных технических нитей, которую проводили их обработкой водными растворами аппретов: А-187, А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151 с концентрациями 2, 5 и 10 % при времени модификации 30, 60 и 90 с, по изменению массы и механических свойств модифицированных нитей.

Анализ приведённых данных (таблица 3.1.1) показывает, что масса образцов ВТН, обработанных растворами исследуемых аппретов, увеличивается с повышением концентрации модификатора в ванне и продолжительности модификации и при содержании аппрета 10 % и времени 90 с достигает максимума, который для А-187 составляет 2 %; А-174 – 1,9 %; АГМ-9 – 1,1 %; при обработке Duron OS 3151 – 8,7 %. При этом модификация волокон 2 %-ными растворами исследуемых аппретов не приводит к заметному изменению массы нити, очевидно, из-за их малого содержания в ванне.

Следует отметить также, что обработка вискозных технических нитей 5 %-ными растворами органосиланов (рисунок 3.1.1) обеспечивает повыше-

ние массы образцов, сопоставимое с результатами их модификации растворами 10 %-ной концентрации: для А-187 - на 1,9 %, для А-174 - на 1,7 %, для АГМ-9 - на 0,9 %. Исключение представляет ВТН, обработанная Duron OS 3151, изменение массы которой в этом случае составляет 4 %.

Таблица 3.1.1 – Изменение массы образцов вискозной технической нити при модификации исследуемыми аппретами

Время модификации, с	Изменение массы, %, при обработке модификаторами			
	А-187	А-174	АГМ-9	Duron OS 3151
Концентрация 2 % (I)				
30	0,13	0,25	0,18	0,85
60	0,37	0,40	0,24	1,04
90	0,45	0,56	0,30	1,39
Концентрация 5 % (II)				
30	0,82	0,93	0,74	2,18
60	1,74	1,65	0,85	3,76
90	1,90	1,70	0,86	4,16
Концентрация 10 % (III)				
30	0,85	0,98	0,79	6,73
60	1,82	1,73	0,90	8,02
90	2,00	1,92	1,09	8,68

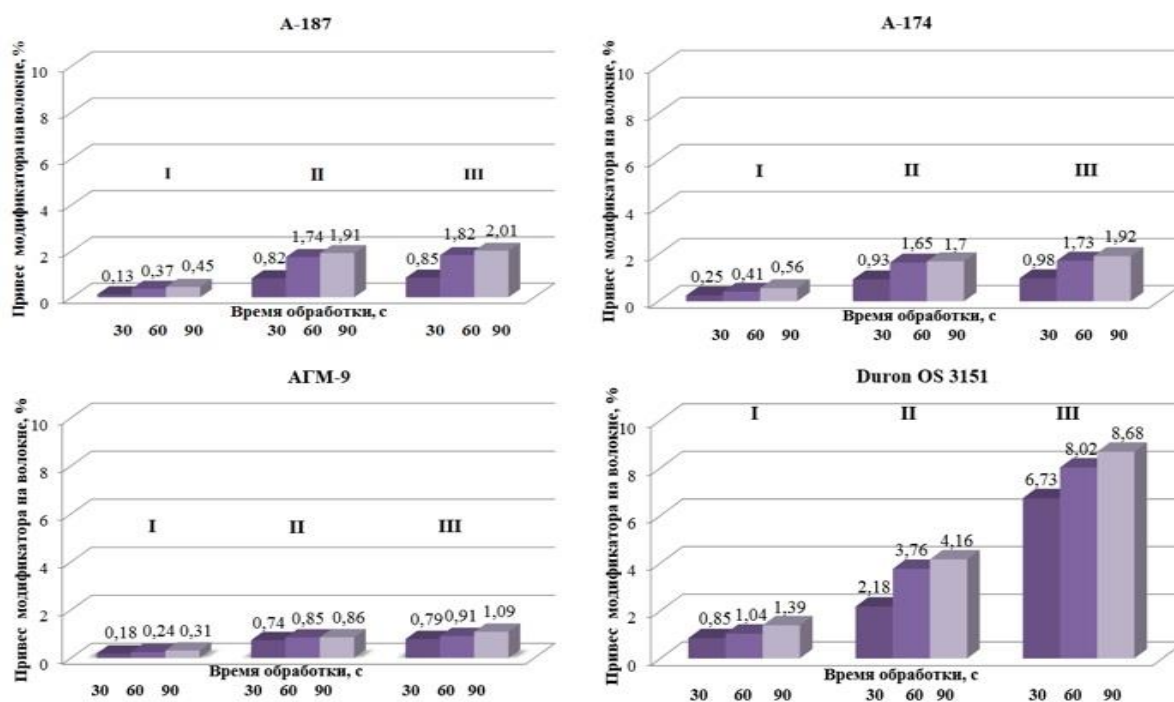


Рисунок 3.1.1 – Зависимость изменения массы образцов вискозных технических нитей от параметров модификации исследуемыми аппретами

Изучение влияния параметров модификации на механические свойства вискозной технической нити (таблица 3.1.2) свидетельствует о том, что обработка ВТН растворами исследуемых модификаторов приводит к повышению их прочностных свойств по сравнению с исходной нитью.

Таблица 3.1.2 - Механические свойства модифицированных вискозных технических нитей

Модификатор	Продолжительность обработки, с					
	30		60		90	
	Р _р , сН/текс	l _р , %	Р _р , сН/текс	l _р , %	Р _р , сН/текс	l _р , %
Концентрация 2 % (I)						
A-187	37	17	41	16	45	17
A-174	31	19	33	21	37	21
АГМ-9	32	18	31	18	33	18
Duron OS 3151	33	15	30	20	34	16
Концентрация 5 % (II)						
A-187	49	17	54	19	56	18
A-174	45	19	51	17	54	19
АГМ-9	34	18	34	15	32	17
Duron OS 3151	34	18	37	19	38	20
Концентрация 10 % (III)						
A-187	55	19	57	21	59	21
A-174	53	21	55	23	56	23
АГМ-9	33	20	36	19	35	17
Duron OS 3151	35	20	35	17	37	19

Примечание: исходная нить характеризуется относительной разрывной нагрузкой (Р_р)=29 сН/текс и относительным разрывным удлинением (l_р) = 16 %.

Так, при модификации ВТН раствором, содержащим А-187, увеличение относительной разрывной нагрузки достигает 28-103 %; при обработке раствором А-174 относительная разрывная нагрузка увеличивается на 7-93 %; модификация раствором, содержащим АГМ-9, приводит к повышению относительной разрывной нагрузки на 10-24 %; увеличение относительной разрывной нагрузки при обработке раствором Duron OS 3151 составляет 3-28 %. При этом следует отметить, что при модификации исследуемыми аппретами

целесообразна их концентрация в модифицирующей ванне 5 % (рисунки 3.1.2 - 3.1.5), которая обеспечивает повышение механических свойств ВТН, практически сопоставимое с результатом обработки нитей ванной с 10 %-ной концентрацией, требующей большего расхода модификаторов.

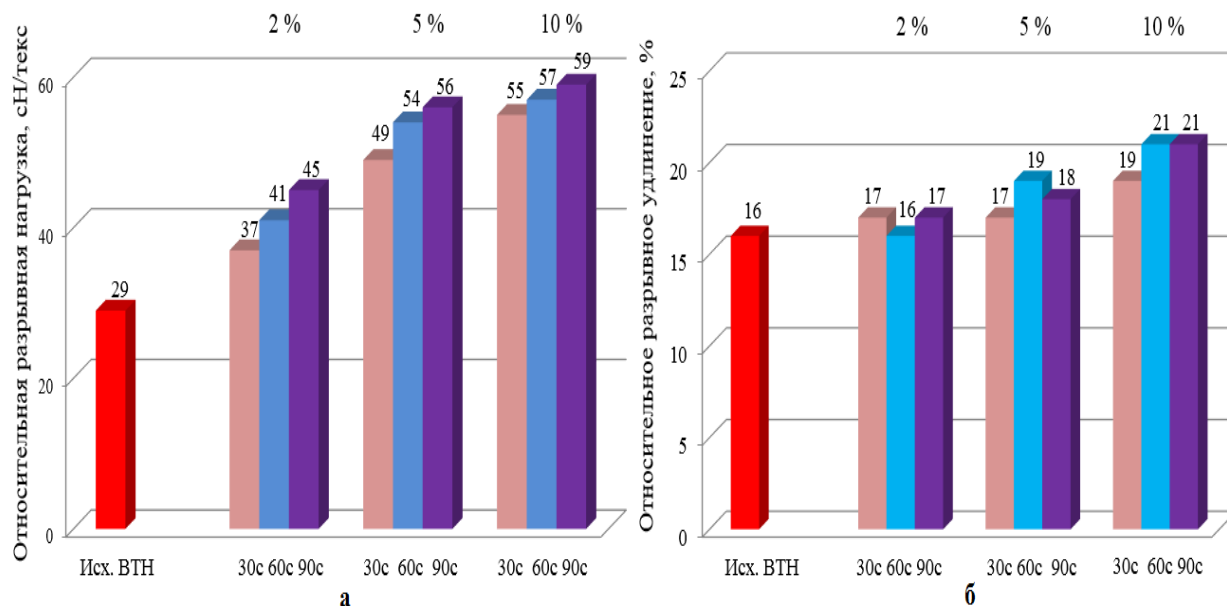


Рисунок 3.1.2 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной вискозной технической нити от параметров модификации раствором А-187

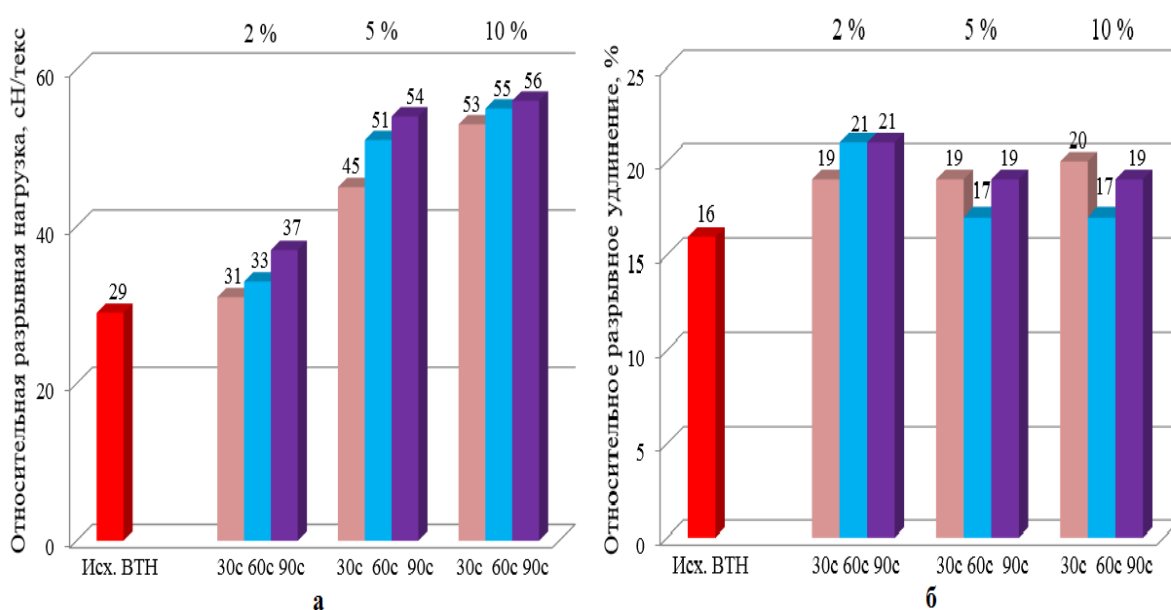


Рисунок 3.1.3 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной вискозной технической нити от параметров модификации раствором А-174

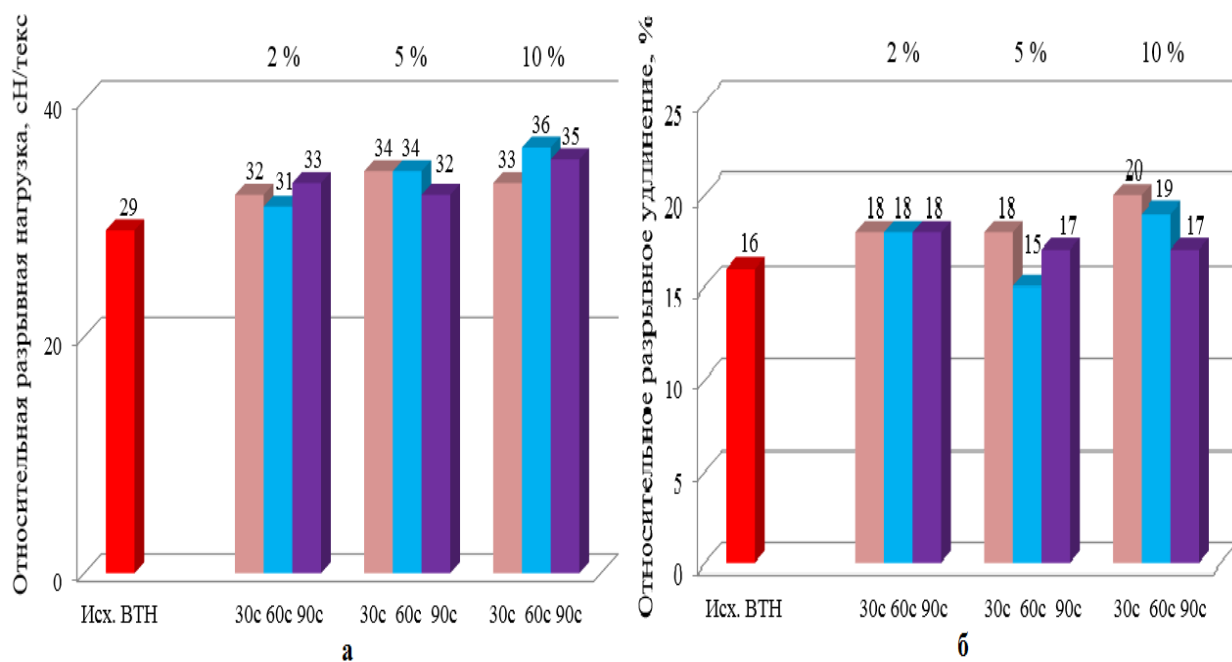


Рисунок 3.1.4 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной вискозной нити от параметров модификации раствором АГМ-9

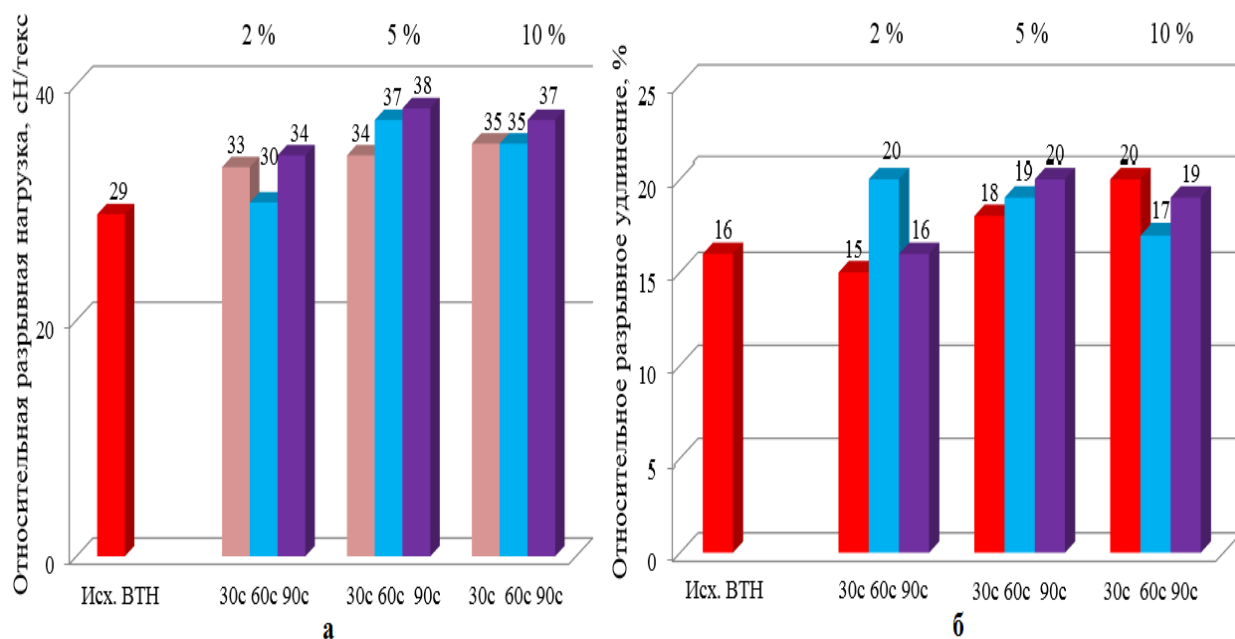


Рисунок 3.1.5 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной вискозной технической нити от параметров модификации раствором Duron OS 3151

Анализ приведённых экспериментальных данных по обработке ВТН 5 %-ными растворами исследуемых аппретов (рисунки 3.1.2 - 3.1.5) позволяет обосновать выбор продолжительности модификации ВТН 60 с, так как увеличение этого параметра до 90 с затрудняет проведение процесса по непрерывной технологии, а его снижение до 30 с недостаточно для достижения модифицирующего эффекта.

В результате для дальнейших исследований был выбран режим модификации ВТН:

- концентрация раствора $5 \pm 0,3$ %;
- продолжительность 60 ± 3 с.

Для модифицированных, при выбранном режиме, ВТН характерно повышение их прочностных свойств: при обработке А-187 на 86 %, А-174 на 76 %, АГМ-9 на 17 % и Duron OS 3151 на 28 %. Вероятно, это связано с тем, что в результате модификации происходит формирование сорбционного слоя аппрета на поверхности волокнистого наполнителя, что подтверждается анализом данных по привесу образцов ВТН, а также данными оптических исследований.

Анализ результатов по изменению массы образцов ВТН, обработанных 5 %-ными растворами модификаторов (таблица 3.1.1), показывает, что изменение данной характеристики не превышает 1-2 % для органосиланов и составляет 2-4 % для Duron OS 3151, что позволяет предположить образование поверхностного плёночного покрытия на волокнистом наполнителе.

По данным оптической микроскопии исследуемых образцов (рисунок 3.1.6) видно, что образующееся плёночное покрытие на поверхности модифицированных вязкозных технических нитей (рисунок 3.1.6, б-д), способствует снижению их дефектности и повышению компактности комплексной нити. В то же время следует отметить, что при этом формируются различные по толщине и равномерности распределения аппрета плёнки, что зависит от их химической природы.

Для ВТН, модифицированных А-187 и А-174, наблюдается образование равномерного монослоевого плёночного покрытия (рисунок 3.1.6, б, в), следствием чего является повышение их прочностных свойств на 86 и 76 % соответственно (таблица 3.1.2).

Недостаточно равномерное распределение и утолщённое покрытие на поверхности нити формируются при использовании АГМ-9 (рисунок 3.1.6, г) и Duron OS 3151 (рисунок 3.1.6, д), что в меньшей степени способствует повышению прочности ВТН (для АГМ-9 – на 17 %, для Duron OS 3151 – на 28 %).

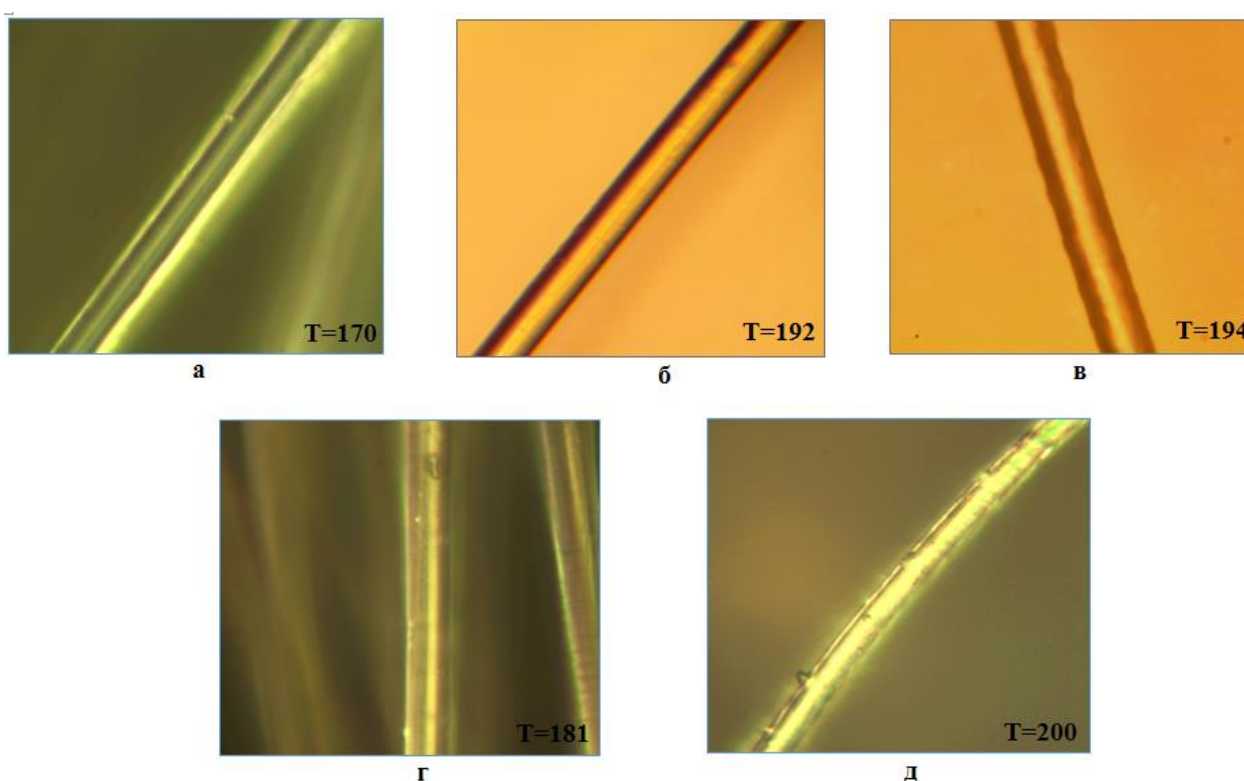


Рисунок 3.1.6 - Микрофотографии образцов (n=800):

а-ВТН; б-ВТН+А-187; в-ВТН+А-174; г-ВТН+АГМ-9; д-ВТН+ Duron OS 3151

Для оценки характера взаимодействия исследуемых аппретов с волокнистым наполнителем при модификации ВТН использовали данные ИК-спектроскопии и результаты термовлажностной обработки.

С целью подтверждения возможности физико-химического взаимодействия между исследуемыми аппретами и вязкими нитями проведена тер-

мовлажностная обработка модифицированных нитей, которая осуществлялась 5-кратной промывкой горячей водой (таблица 3.1.3).

Таблица 3.1.3 - Зависимость изменения массы образцов модифицированных вискозных технических нитей от термовлажностной обработки

Количество обработок	Изменение массы образцов, $\cdot 10^{-2}$ %, модифицированных			
	A-187	A-174	АГМ-9	Duron OS 3151
1	1,18	0,54	1,06	1,56
2	0,87	0,38	0,43	1,38
3	0,31	0,21	0,21	0,67
4	0,06	0,05	0,15	0,14
5	0,03	0,03	0,01	0,09
Среднее значение	0,49	0,30	0,37	0,80

Полученные экспериментальные данные показывают, что изменение массы образцов нитей, обработанных аппретам A-187, A-174 и АГМ-9, после воздействия температуры и влаги не превышает $0,3 \div 0,5 \cdot 10^{-2}$ %. Для ВТН, модифицированных Duron OS 3151, масса нити также уменьшается не более чем на $0,8 \cdot 10^{-2}$ %. Это свидетельствует о достижении стабильного (устойчивого) модифицирующего эффекта, вероятно, обусловленного адгезионным взаимодействием в системе вискозная техническая нить/модификатор.

Подтверждением физико-химического характера взаимодействия ВТН с исследуемыми аппретам служат данные ИКС (рисунок 3.1.7), при анализе которых проведено сравнение спектров исходной и модифицированных нитей. Спектральная картина немодифицированной ВТН (кривая 1) характеризуется наличием пиков, которые соответствуют валентным колебаниям групп: -ОН (3400 см^{-1}), -CH₂ (2900 см^{-1}) и -C-OH ($1160-895 \text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям групп: -ОН (1650 см^{-1} , 1370 см^{-1} ; $660-555 \text{ см}^{-1}$).

В отличие от спектра исходной нити, в спектре ВТН, модифицированной раствором, содержащим A-187 (кривая 2) и A-174 (кривая 3), наблюдается присутствие пика в области 850 см^{-1} , соответствующего группе -SiOCH₃. Спектральная картина ВТН, модифицированной АГМ-9 (кривая 4), характеризуется

появлением пика в области $1020-1000\text{ см}^{-1}$, соответствующего функциональной группе $-\text{SiOC}_2\text{H}_5$.

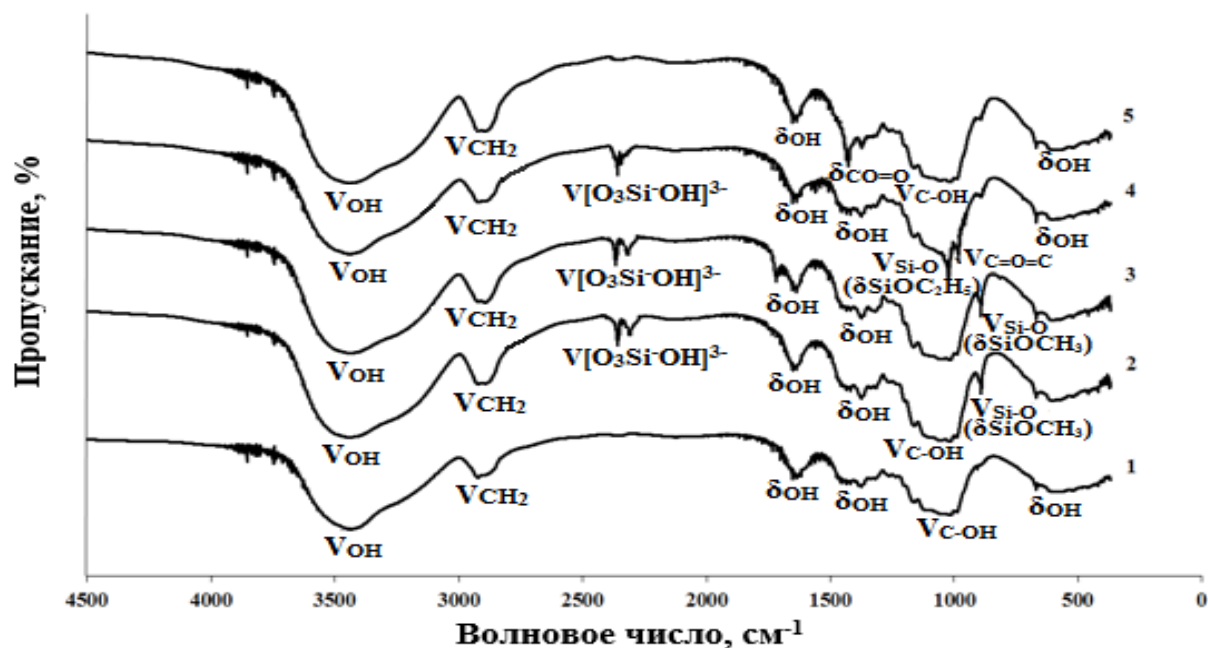
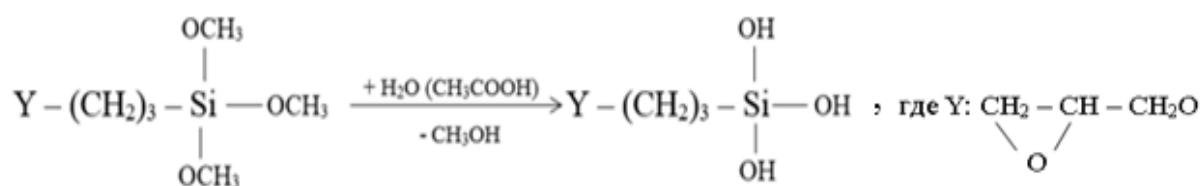


Рисунок 3.1.7 – ИК-спектры: 1 - ВТН; 2 - ВТН +А-187; 3 - ВТН +А-174;
4 - ВТН +АГМ-9; 5 - ВТН +Duron OS 3151

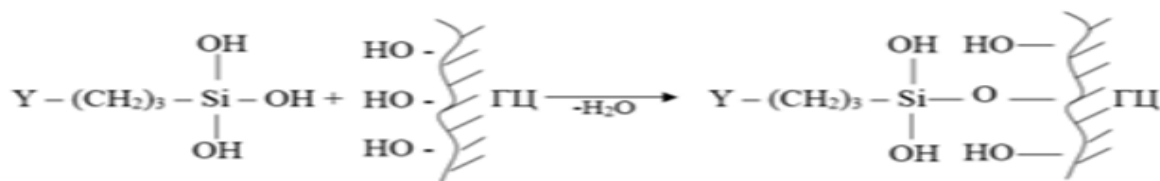
Кривые 2, 3, 4 отличаются также от спектра исходной ВТН наличием валентных колебаний ОН-групп, входящих в состав поверхностных анионов $[\text{O}_3\text{Si}-\text{OH}]^{3-}$, в области 2360 см^{-1} . В спектре нити, аппретированной Duron OS 3151 (кривая 5), появляется пик в области $1370-1300\text{ см}^{-1}$, характеризующий присутствие сложноэфирной группы $-\text{COO}$. Появление новых функциональных групп и изменение спектральной картины модифицированных ВТН в областях 1100 и 1700 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям гидроксильных групп, а именно: увеличение интенсивности пиков и их смещение по сравнению с исходной ВТН позволяет предположить образование дополнительных водородных связей, что обеспечивает устойчивую фиксацию модификатора на поверхности нити.

На основании результатов термовлажностной обработки и данных ИК-спектроскопии модифицированных нитей предложен предполагаемый химизм взаимодействия наиболее эффективного модификатора А-187 с ВТН:

I Образование силанолов:



II Взаимодействие с гидроксилами ВТН:



Повышение прочностных характеристик модифицированных ВТН позволяет рекомендовать их для армирования полимерных матриц, в частности, эпоксидных. В связи с этим проведена оценка адгезионной совместимости волокнистого наполнителя и связующего с использованием кинетических кривых смачивания ВТН раствором эпоксидного олигомера (рисунок 3.1.8).

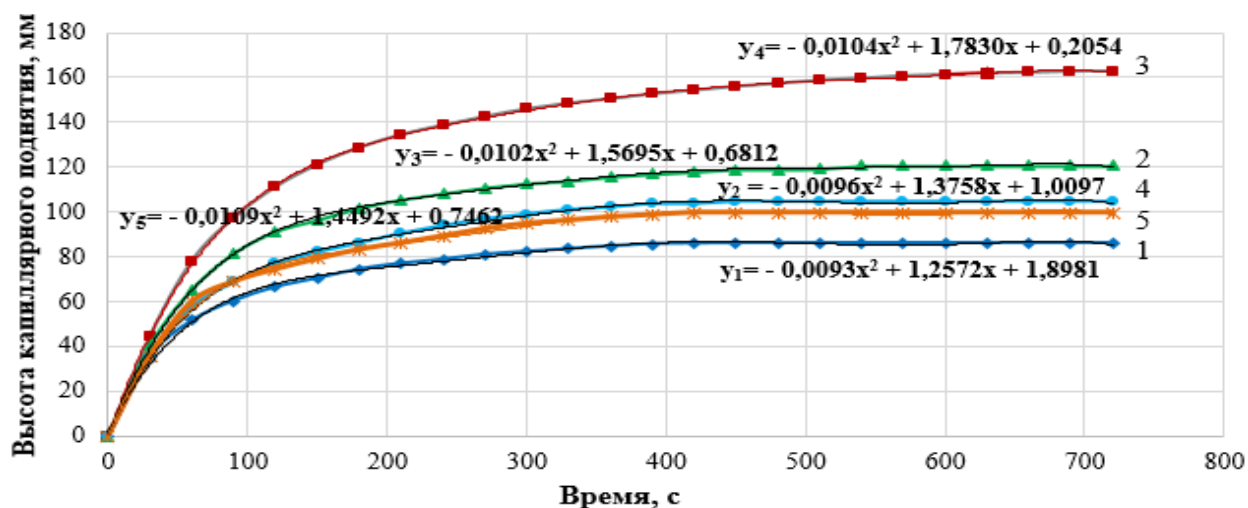


Рисунок 3.1.8 - Кинетические кривые смачивания раствором эпоксидного олигомера модифицированных вискозных технических нитей: исходная (1); обработанная А-187 (2); А-174 (3); АГМ-9 (4); Duron OS 3151 (5)

Из приведенных данных видно, что обработка ВТН аппретами А-187, А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151 способствует увеличению смачиваемости модифицированных нитей. Нити, модифицированные А-187 (кривая 2) и А-174 (кривая 3), характеризуются большей смачиваемостью эпоксидным

связующим по сравнению с исходной нитью (кривая 1) на 39 % (121 мм) и 87 % (163 мм) соответственно. Высота поднятия жидкости для нити, модифицированной АГМ-9, составляет 105 мм (кривая 4), что на 21 % больше в сравнении с исходной ВТН. Для нити, модифицированной Duron OS 3151 (кривая 5), эта характеристика увеличилась на 15 % (100 мм) по сравнению с немодифицированной нитью (87 мм).

Кроме того, следует отметить различный характер кинетических кривых смачивания исходной нити и модифицированных ВТН. Их поведение аналогично только на начальном участке (до 30 с). При увеличении времени смачивания скорость процесса (таблица 3.1.4) меняется с минимальным увеличением для нитей, модифицированных АГМ-9 и Duron OS 3151 (1,18-1,19 мм/с), в большей степени для ВТН, обработанной А-187 (1,35 мм/с). Максимальная скорость поднятия раствора эпоксидного олигомера характерна для модифицированной А-174 нити (1,5 мм/с).

Таблица 3.1.4. – Скорость процесса смачивания модифицированных вискозных технических нитей

Волокнистый наполнитель	V, мм/с при времени смачивания		
	30 с	60 с	90 с
ВТН	1,18	0,86	0,67
ВТН+А-187	1,35	1,09	0,91
ВТН+А-174	1,50	1,30	1,08
ВТН+АГМ-9	1,19	0,96	0,76
ВТН+Duron OS 3151	1,18	0,99	0,77

Однако, эта нить (рисунок 3.1.8, кривая 3) отличается наибольшим временем достижения равновесного состояния (690 с), которое для ВТН+А-187 (кривая 2) составляет 600 с, для ВТН+Duron OS 3151 (кривая 5) – 540 с и ВТН+АГМ-9 (кривая 4) и исходной нити (кривая 1) – 450 с, что следует учесть в технологии получения эпоксидных композитов на основе модифицированных нитей.

Анализ результатов кинетики процесса смачивания модифицированных ВТН раствором эпоксидного олигомера свидетельствует о том, что модифи-

кация волокнистого наполнителя исследуемыми аппретами способствует повышению адгезионной совместимости в системе ЭД-20/модифицированная ВТН. Причём большей смачивающей способностью характеризуются нити, обработанные А-174 и А-187.

Для рекомендации ВТН, модифицированных органосилановыми аппретами, в качестве армирующих систем в технологии ПКМ изучалось их поведение в условиях повышенных температур методом термогравиметрического анализа на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» марки Q-1500D (таблица 3.1.5, рисунок 3.1.9).

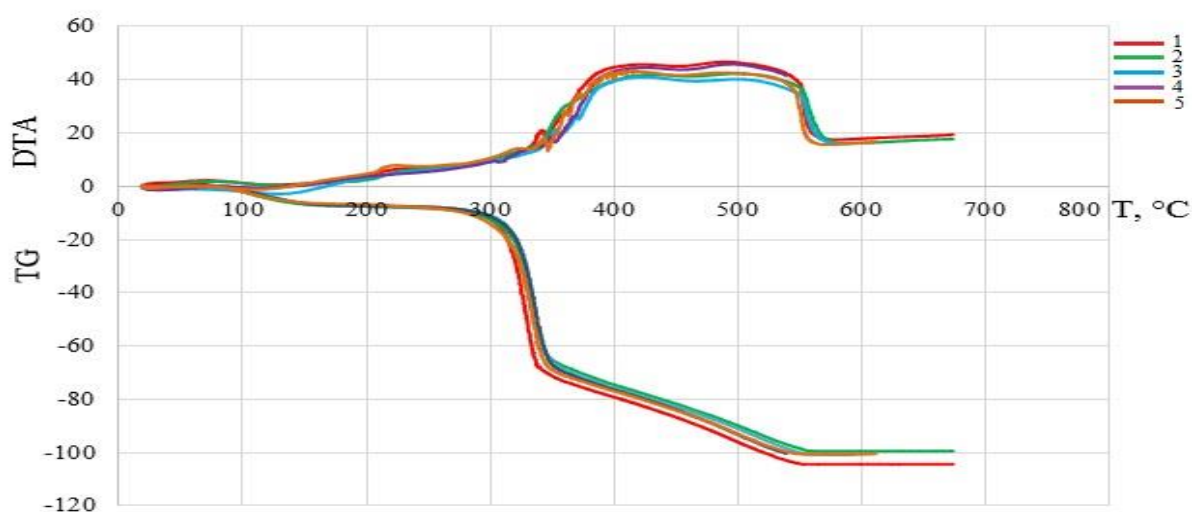


Рисунок 3.1.9 – Оценка термоустойчивости вязкозных технических нитей: 1-ВТН; 2-ВТН+А-187; 3-ВТН+А-174; 4-ВТН+АГМ-9; 5- ВТН+ Duron OS 3151

Таблица 3.1.5 - Обобщенные данные ТГА и ДТА
волокнистых наполнителей

Название наполнителя	Температурный интервал пиролиза, °С	Потери массы, %, при температурах, °С				КО, % масс. при 500°С
		100	200	300	400	
ВТН	257-387 420-550	1,0	7,0	13,0	79,0	4
ВТН+А-187	240-390 440-560	4,0	7,0	17,0	76,0	7
ВТН+А-174	250-390 440-550	4,0	7,0	14,0	77,0	8
ВТН+АГМ-9	250-390 420-540	3,0	6,0	12,0	77,0	6
ВТН+Duron OS 3151	250-390 425-550	3,0	7,0	15,0	77,0	8

Приведенные данные показывают, что, несмотря на некоторое снижение температуры начала деструкции (на 15-30°C), потери массы образцов модифицированных ВТН в области температур до 300°C сопоставимы с изменением массы исходной нити и коксовый остаток сохраняет волокнистую структуру (рисунок 3.1.10), что подтверждает возможность их применения в качестве наполнителя при получении эпоксидных композитов.

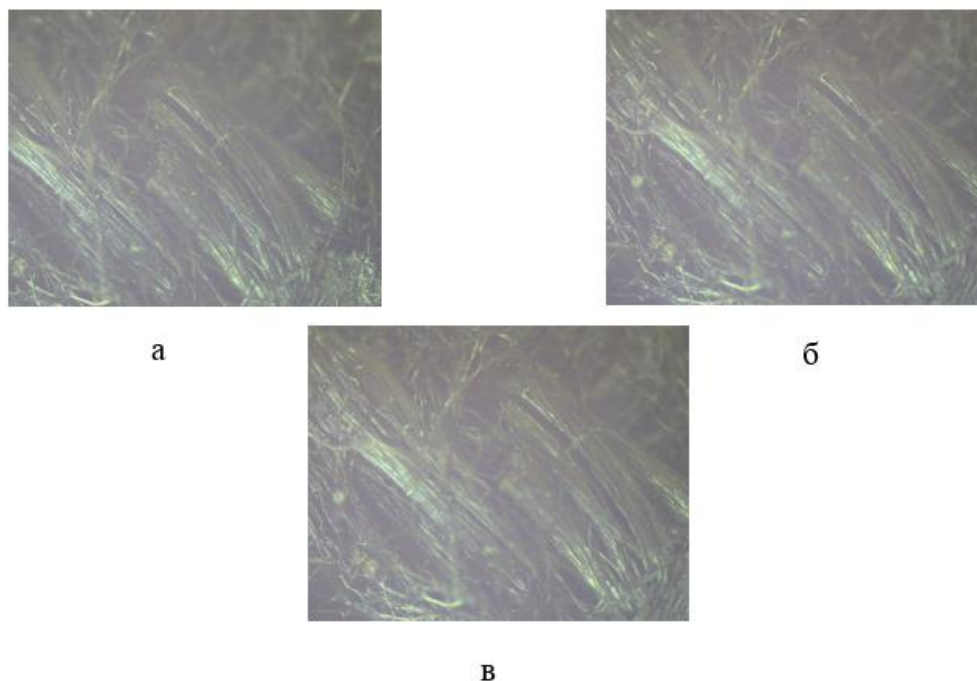


Рисунок 3.1.10 - Структура коксового остатка (1000): а–исходная ВТН;
б-ВТН+А-187; в-А-ВТН+174

Таким образом, установлено, что модификация ВТН исследуемыми аппретами обеспечивает направленное повышение армирующих свойств волокнистого наполнителя. Следует отметить, что наиболее эффективными модификаторами являются органосиланы марок А-187 и А-174.

3.2 Изучение влияния параметров аппретирования на физико-механические и адгезионные свойства модифицированной базальтовой нити

Базальтовые нити относятся к числу перспективных волокнистых наполнителей, используемых в технологии ПКМ на основе термореактопластов [136], однако вопросы направленного регулирования их армирующих свойств недостаточно изучены. В работе [137] показана возможность поверхностной модификации БН такими аппретами как АГМ-9 и Duroc OS 3151.

В данном исследовании для повышения армирующих свойств базальтовых нитей использовали их обработку водными растворами органосиланольных аппретов А-187 и А-174 с концентрацией 2, 5 и 10 % при времени модификации 30, 60 и 90 с. Полученные экспериментальные данные по влиянию параметров обработки на изменение массы модифицированной базальтовой нити приведены в таблицах 3.2.1 и на рисунке 3.2.1.

Таблица 3.2.1 - Изменение массы образцов базальтовых нитей при модификации растворами А-187 и А-174

Время модификации, с	Изменение массы, %, при обработке модификаторами	
	А-187	А-174
Концентрация 2 % (I)		
30	0,33	0,29
60	0,97	0,61
90	1,19	0,86
Концентрация 5 % (II)		
30	2,51	1,76
60	4,41	3,45
90	4,86	4,10
Концентрация 10 % (III)		
30	6,18	5,75
60	7,57	6,20
90	8,15	6,95

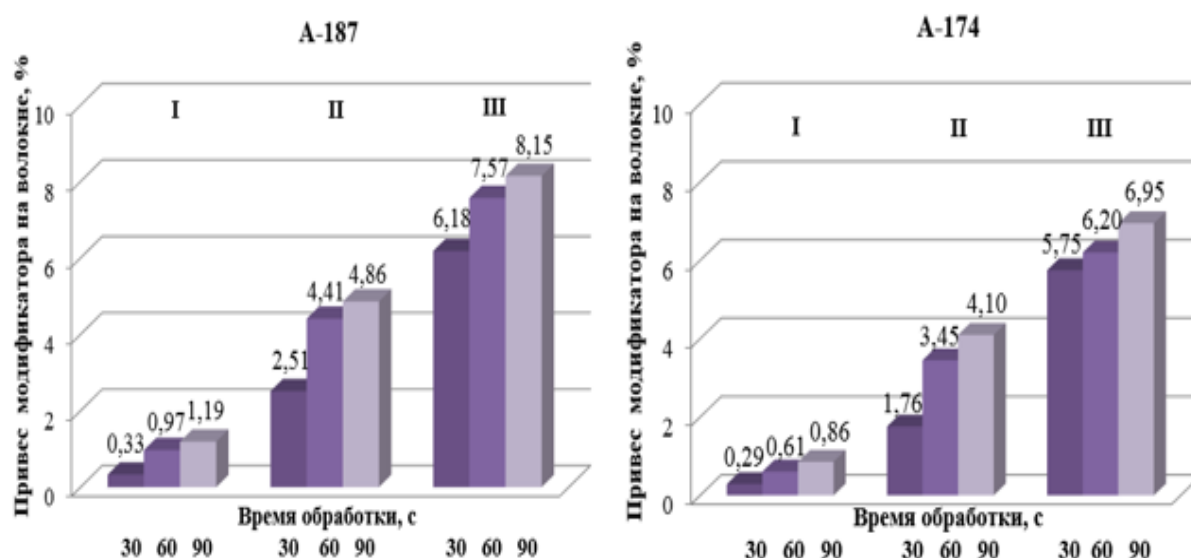


Рисунок 3.2.1 – Зависимость изменения массы образцов базальтовой нити от параметров модификации исследуемыми аппретами

Приведенные данные (таблица 3.2.1, рисунок 3.2.1) показывают прямую зависимость изменения массы образцов БН от увеличения концентрации модификатора в ванне, которая достигает наибольших значений при 10 % - ном содержании аппрета: для А-187 это составляет 8,15 %, для А-174 – 6,95 %. При этом модификация БН 2 % - ными растворами аппрета незначительно повышает массу образцов, в то время как обработка нитей 5 % - ными растворами модификаторов А-187 и А-174 приводит к её увеличению на 4,9 и 4,1 % соответственно, что говорит об эффективной сорбции исследуемых аппретов при модификации БН, следствием чего является увеличение их прочностных свойств (таблица 3.2.2).

Сравнительная оценка свойств модифицированных нитей (рисунки 3.2.2, 3.2.3) свидетельствует о том, что обработка БН аппретами А-187 и А-174 способствует значительному повышению их механических характеристик. Так, при модификации БН раствором, содержащим А-187, относительная разрывная нагрузка возрастает на 6-82 %; увеличение этой характеристики при обработке водным раствором А-174 составляет 10-60 % по сравнению со значением этого показателя у немодифицированной нити.

Таблице 3.2.2 – Механические свойства модифицированных базальтовых нитей

Модификатор	Продолжительность обработки, с					
	30		60		90	
	R_p , сН/текс	I_p , %	R_p , сН/текс	I_p , %	R_p , сН/текс	I_p , %
Концентрация 2 %						
A-187	152	10	174	15	179	18
A-174	158	7	167	10	176	13
Концентрация 5 %						
A-187	178	11	245	11	254	15
A-174	189	9	217	7	226	12
Концентрация 10 %						
A-187	215	11	259	15	262	17
A-174	197	11	224	13	230	15

Примечание: исходная нить характеризуется относительной разрывной нагрузкой (R_p) = 144 сН/текс и относительным разрывным удлинением (I_p) = 10 %.

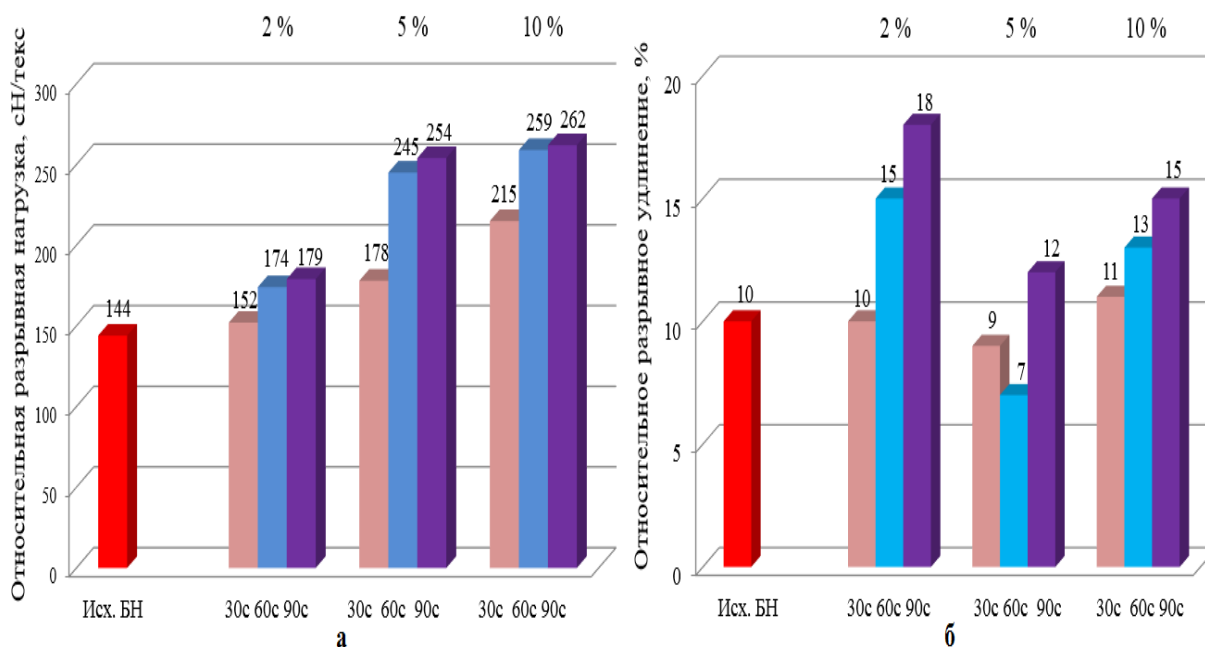


Рисунок 3.2.2 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной базальтовой нити от параметров модификации раствором А-187

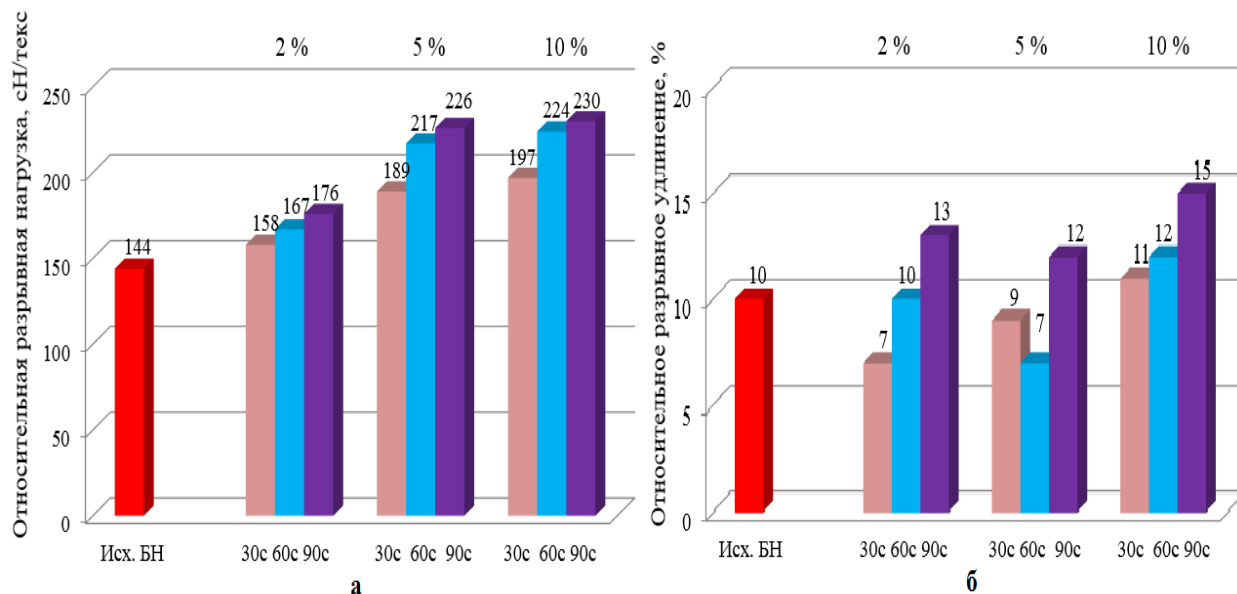


Рисунок 3.2.3 – Зависимость относительной разрывной нагрузки (а) и относительного разрывного удлинения (б) модифицированной базальтовой нити от параметров модификации раствором А-174

При этом модифицирование нитей 5 %-ными растворами аппретов при продолжительности обработки 60 с увеличивает относительную разрывную нагрузку БН, модифицированной А-187, на 70 %, а обработанной А-174 - на 51 %, что, так же, как и для вязкозных технических нитей, связано с формированием плёночного покрытия на поверхности комплексных нитей (рисунок 3.2.4, б, в), которое обеспечивает их компактность и «залечивает» поверхностные дефекты.

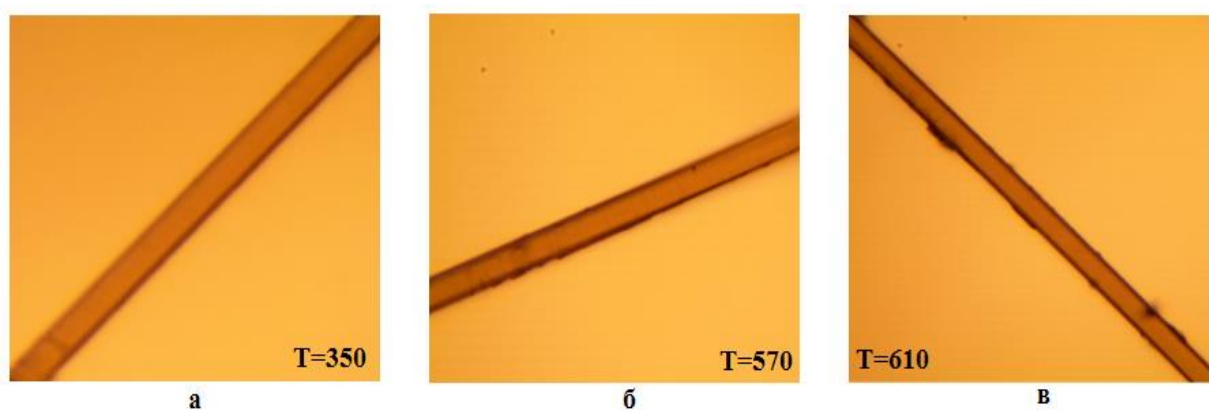


Рисунок 3.2.4 - Микрофотографии образцов (n=800):
а-БН; б-БН+А-187; в-БН+А-174

В связи с этим для дальнейших исследований был выбран *режим модифицирования БН*:

- концентрация раствора $5 \pm 0,3$ %;
- продолжительность модифицирования 60 ± 3 с.

Для изучения характера адгезионного взаимодействия в системе БН/органоциланоольный модификатор использовали метод инфракрасной спектроскопии (рисунок 3.2.5).

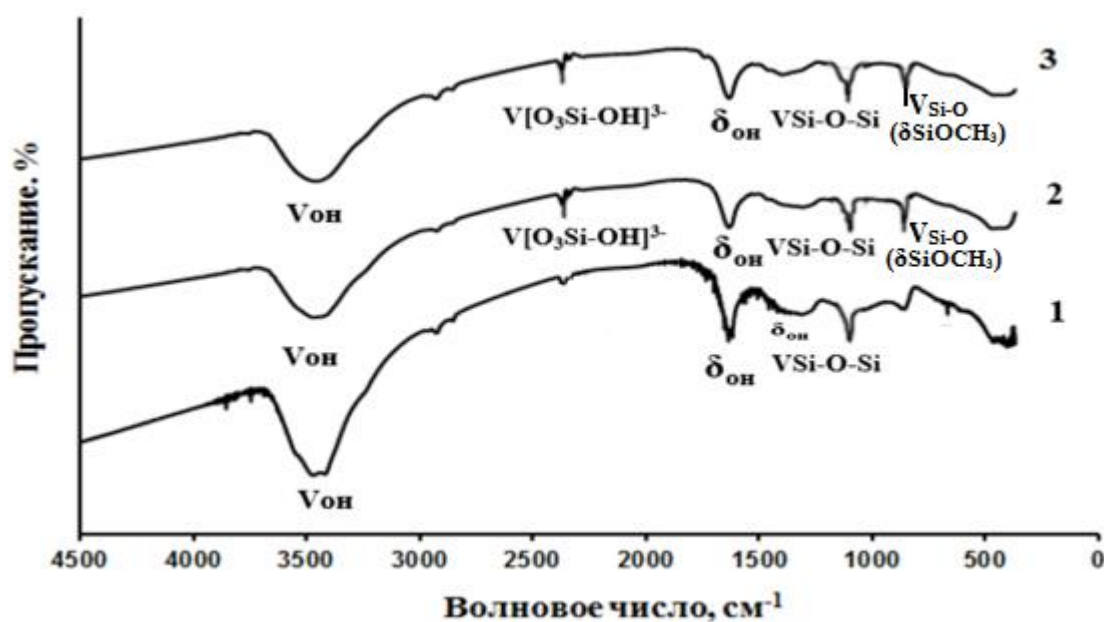


Рисунок 3.2.5 – ИК-спектры: 1 - БН; 2 - БН+А-187; 3 - БН+А-174.

Для ИК-спектра исходной базальтовой нити (кривая 1) характерно наличие пиков в области $3400-3550 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп поверхностного слоя [138] и в области 1150 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями -Si-O-Si группы. Также в интервалах $1640-1590$ и $1370-1390 \text{ см}^{-1}$ наблюдается присутствие пиков, соответствующих деформационным колебаниям групп -ОН.

Анализ ИК-спектров подтверждает, что модификация БН аппретирующими растворами (кривая 2, 3) обеспечивает появление в спектре волокнистого наполнителя пика в области $850-800 \text{ см}^{-1}$, соответствующего деформационным колебаниям функциональной группы -SiOCH₃, характерной для исследуемых модификаторов, и пика валентных колебаний ОН-групп, входя-

щих в состав поверхностных анионов $[\text{O}_3\text{Si-OH}]^{3-}$ в области 2360 см^{-1} , а также снижение интенсивности пика в областях $3400\text{-}3550$ и 1600 см^{-1} . Появление дополнительных функциональных групп, а также изменение спектральной картины в областях 1600 и 3550 см^{-1} свидетельствуют о возможности физико-химического взаимодействия в системе волокнистый наполнитель/модификатор на уровне образования водородных связей.

Фиксация модификатора на поверхности исследуемых нитей подтверждается также данными термовлажностной обработки (таблица 3.2.3).

Таблица 3.2.3 - Зависимость изменения массы образцов модифицированных базальтовых нитей от термовлажностной обработки

Количество обработок	Изменение массы образцов, $\cdot 10^{-2} \%$, обработанных модификаторами	
	А-187	А-174
1	0,19	0,37
2	0,11	0,21
3	0,07	0,15
4	0,02	0,08
5	0,01	0,03
Среднее значение	0,08	0,17

После пятикратной обработки базальтовых нитей, модифицированных А-187 и А-174, горячей водой изменение массы образцов не превышает $0,19\text{-}0,37 \cdot 10^{-2} \%$, что свидетельствует о достижении стабильного модифицирующего эффекта при их аппретировании в результате физико-химического взаимодействия в системе волокнистый наполнитель/модификатор.

Предполагаемый на основании результатов термовлажностной обработки и данных ИК- спектроскопии модифицированных нитей химизм взаимодействия наиболее эффективного модификатора А-187 с БН аналогичен предложенному химизму взаимодействия аппрета с ВТН (глава 3.1, с.53).

Таким образом, повышение механических свойств модифицированных базальтовых нитей, а также достигнутая стабильность модифицирующего эффекта позволяют рекомендовать их в качестве армирующих систем для получения эпоксикомпозитов.

В связи с этим изучены адгезионные свойства БН, модифицированной А-187 и А-174, косвенной характеристикой которых является способность нити к смачиванию, в данном случае, эпоксидным олигомером (рисунок 3.2.6).

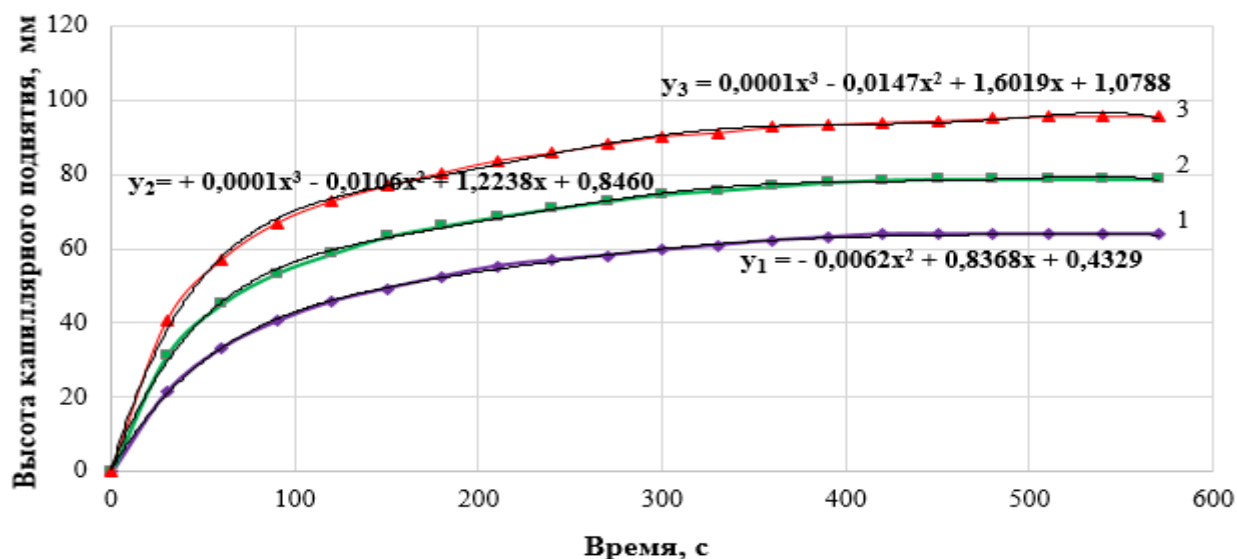


Рисунок 3.2.6 - Кинетические кривые смачивания раствором эпоксидного олигомера модифицированных базальтовых нитей: исходная (1); обработанная А-187 (2); А-174 (3)

Сравнительный анализ кинетических кривых смачивания показал увеличение смачивающей способности модифицированных БН. Максимальная высота поднятия жидкости (на 50 %) достигается при модификации нити А-174 (кривая 3). При её обработке А-187 этот показатель возрастает на 25 % (кривая 2) по сравнению с исходной БН (кривая 1), у которой значение данной характеристики не превышает 64 мм, то есть нити, обработанные органо-силановыми модификаторами А-187 и А-174, характеризуются большими значениями высоты капиллярного поднятия раствора эпоксидного связующего.

При этом следует отметить, что одновременно повышается и скорость смачивания модифицированных БН при сопоставимом времени достижения равновесного состояния (таблица 3.2.4). Это свидетельствует об увеличении адгезионного средства волокнистого наполнителя к эпоксидной матрице и

служит дополнительным аргументом, подтверждающим целесообразность его применения в технологии получения эпоксидных композитов.

Таблица 3.2.4 – Скорость процесса смачивания модифицированных базальтовых нитей

Волокнистый наполнитель	V, мм/с при продолжительности		
	30 с	60 с	90 с
БН	0,72	0,55	0,45
БН+А-187	1,04	0,75	0,59
БН+А-174	1,54	0,95	0,74

В связи с этим изучено влияние аппретов на термоустойчивость модифицированных БН с использованием дериватографа системы «Паулик-Паулик-Эрдей» марки Q-1500D (рисунок 3.2.7).

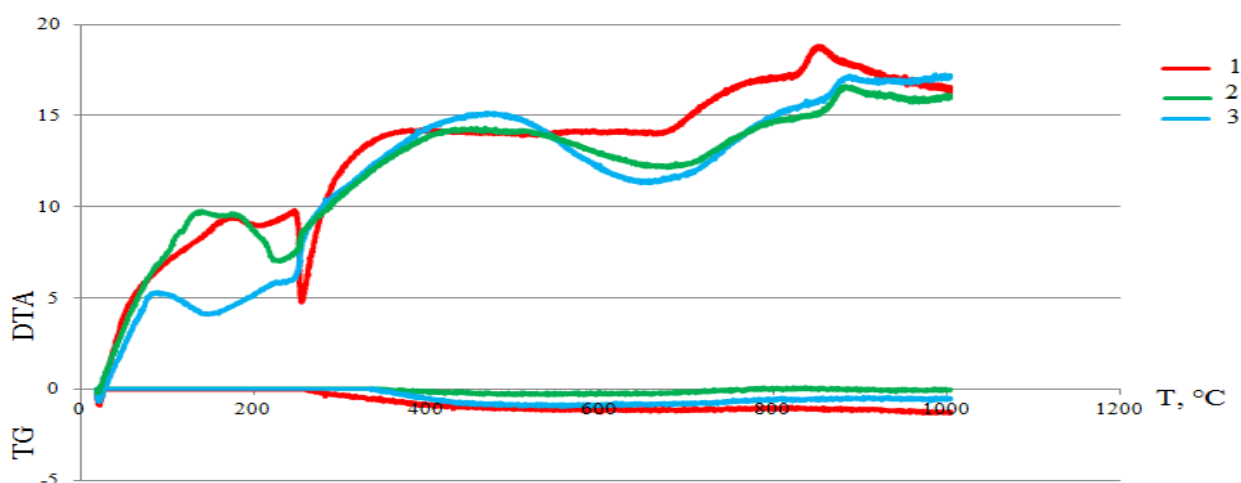


Рисунок 3.2.7 – Данные ДТА: 1-БН; 2-БН+А-187; 3-БН+А-174

Из приведённых данных видно, что после обработки базальтового волокнистого наполнителя органосиланами А-187 и А-174 термоустойчивость модифицированных БН в интервале температур до 1000°C практически сохраняется.

Таким образом, комплексная оценка армирующих свойств модифицированных исследуемыми аппретами А-187 и А-174 БН свидетельствует об увеличении их деформационно-прочностных и адгезионных свойств, по сравнению с немодифицированной нитью, что позволяет рекомендовать их в качестве армирующих наполнителей в технологии эпоксипластов.

3.3 Оценка эффективности модификации волокнистых наполнителей различной химической природы исследуемыми аппретами

Изучение эффективности модификации волокнистых наполнителей различной химической природы исследуемыми аппретами: А-187, А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151 проводили путём сравнительной оценки изменения массы образцов, механических и армирующих свойств модифицированных ВТН и БН.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по количеству сорбированного волокнистым наполнителем аппрета (рисунок 3.3.1) показывает, что оно определяется соответствием химического состава аппрета химической природе волокна-сорбента.

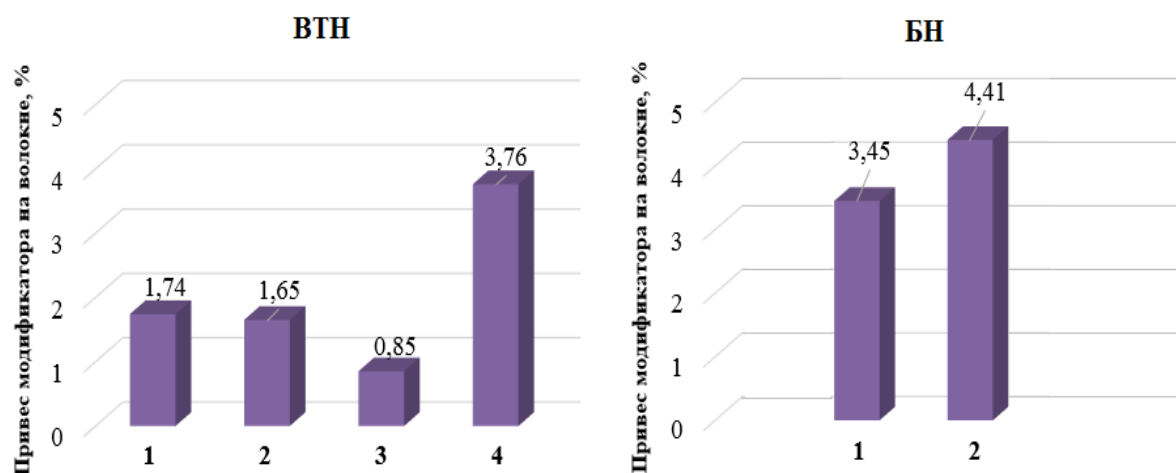


Рисунок 3.3.1 – Изменение массы образцов при выбранных режимах модификации:
1-А-187; 2-А-174; 3-АГМ-9; 4-Duron OS 3151

Максимальное количество поглощённого аппрета органической вискозной технической нитью (3,76 %) характерно для Duron OS 3151, представляющего собой смесь гликолевых эфиров жирных кислот, в то время как изменение её массы при обработке органосиланами не превышает 0,85-1,74 %.

В отличие от вискозной технической нити, базальтовая нить характеризуется большей сорбционной способностью при обработке силанами. Как видно из приведённых данных (рисунок 3.3.1), количество поглощенного БН

органосиланольного аппрета достигает 3,45-4,41 %, что также объясняется его сродством к волокну-сорбенту.

В то же время данные по оценке эффективности модификации волокнистых наполнителей путём сравнения их прочностных свойств свидетельствуют о том, что обработка исследуемыми аппретами при выбранных параметрах обеспечивает повышение основных механических характеристик как для ВТН, так и БН (рисунок 3.3.2).

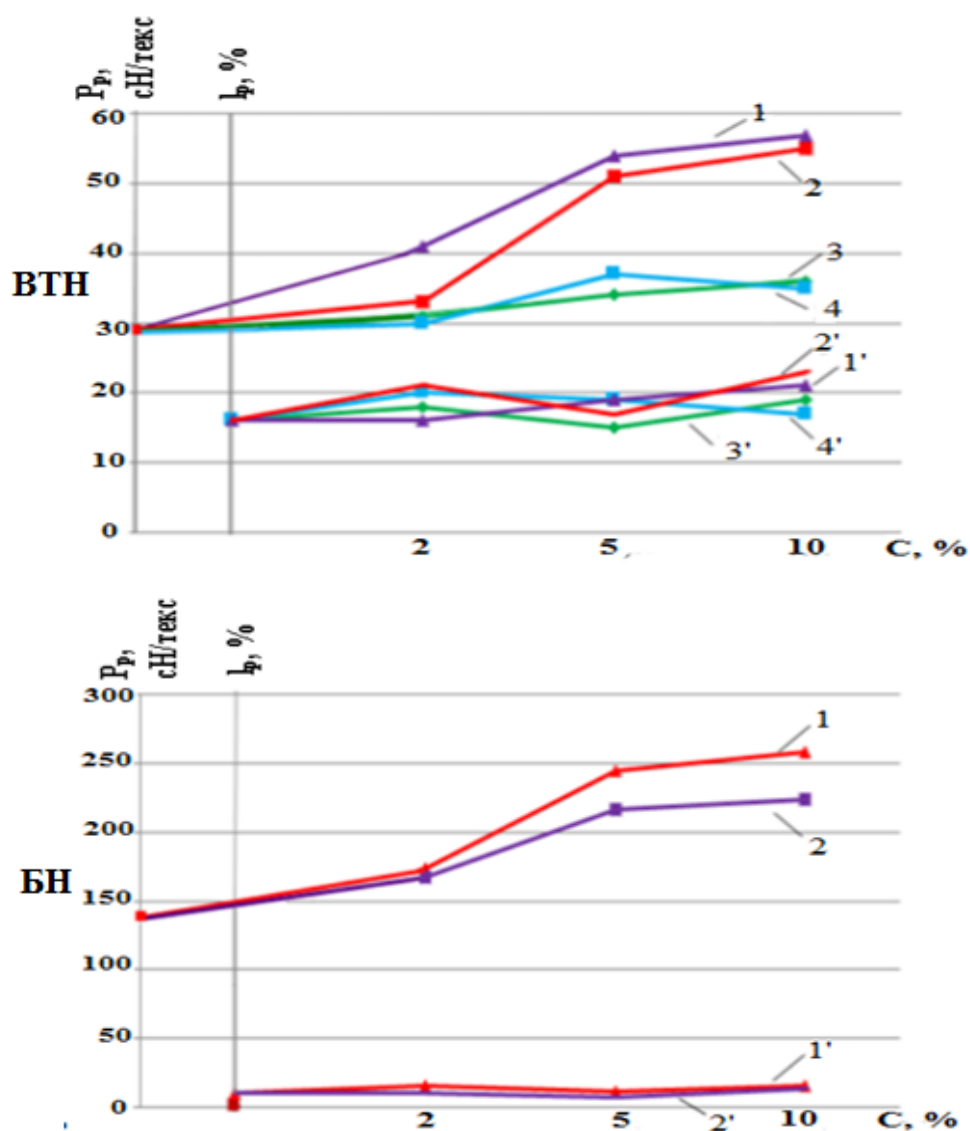


Рисунок 3.3.2 – Механические свойства волокнистых наполнителей (продолжительность обработки 60 с): 1, 1'–А-187; 2, 2'–А-174; 3, 3'–АГМ-9; 4, 4'–Duron OS 3151

При этом для нитей, модифицированных А-187 и А-174, наблюдается их наиболее значительное повышение: для ВТН на 76-86 %, для БН - на 50-

70 %, что обусловлено образованием монослоевого поверхностного плёночного покрытия (рисунок 3.3.3), способствующего снижению дефектности и повышению компактности волокнистого наполнителя.

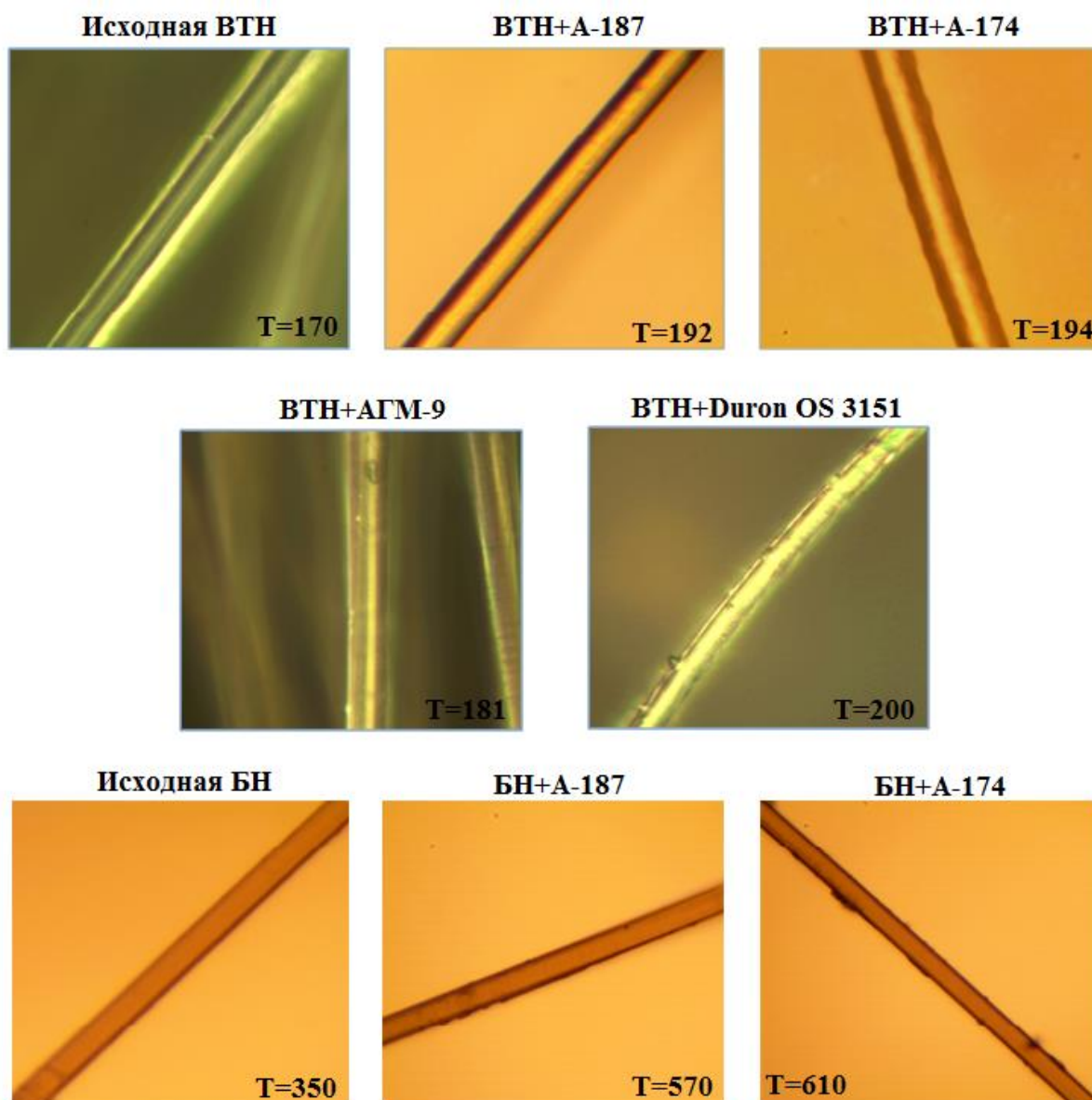


Рисунок 3.3.3 – Микрофотографии образцов (n=800)

Формирование утолщённой поверхностной плёнки при обработке вязкой технической нити АГМ-9 и Duron OS 3151 и неравномерность её распределения приводят к повышению значений прочностных характеристик модифицированных ВТН только на 17 и 28 % соответственно по сравнению с исходной нитью.

В то же время и при обработке ВТН, и при модификации БН достигается устойчивая фиксация аппретов на поверхности волокнистых наполнителей, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 3.3.4) и результатами термовлажностной обработки нитей (рисунок 3.3.5).

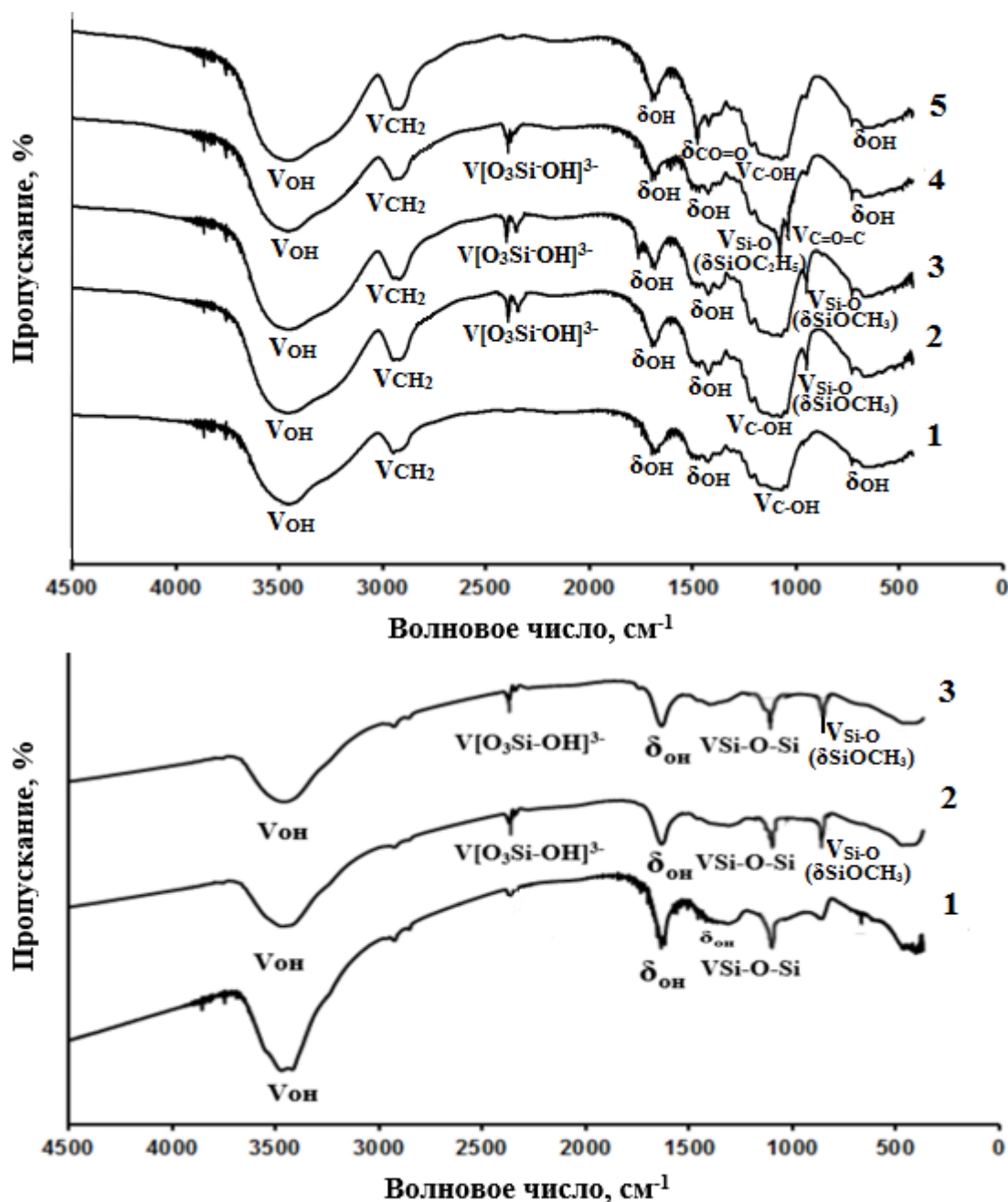


Рисунок 3.3.4 – ИК-спектры: 1-исходная нить; 2-А-187; 3-А-174; 4-АГМ-9; 5-Duron OS 3151

Анализ спектров (рисунок 3.3.4) показывает, что модификация ВТН и БН органосиланами обеспечивает повышение поверхностной активности волокнистых наполнителей независимо от их химической природы в результате

появления характерных для исследуемых аппретов дополнительных функциональных групп, следствием чего является изменение интенсивности пиков -ОН групп в областях 1650 и 1370 см^{-1} (кривые 2, 3) и их смещение по сравнению с ИК-спектрами исходных нитей (кривая 1), что позволяет предположить возможность физико-химического взаимодействия в системе волокнистый наполнитель/аппрет, обеспечивающего достижение устойчивого модифицирующего эффекта. Это подтверждается также данными термовлажностной обработки (рисунок 3.3.5), из которых видно, что изменение массы образцов при их многократной обработке горячей водой для вязкозной технической нити не превышает $0,3 \div 0,8 \cdot 10^{-2} \%$, а для базальтовой нити составляет $0,2-0,4 \cdot 10^{-2} \%$.

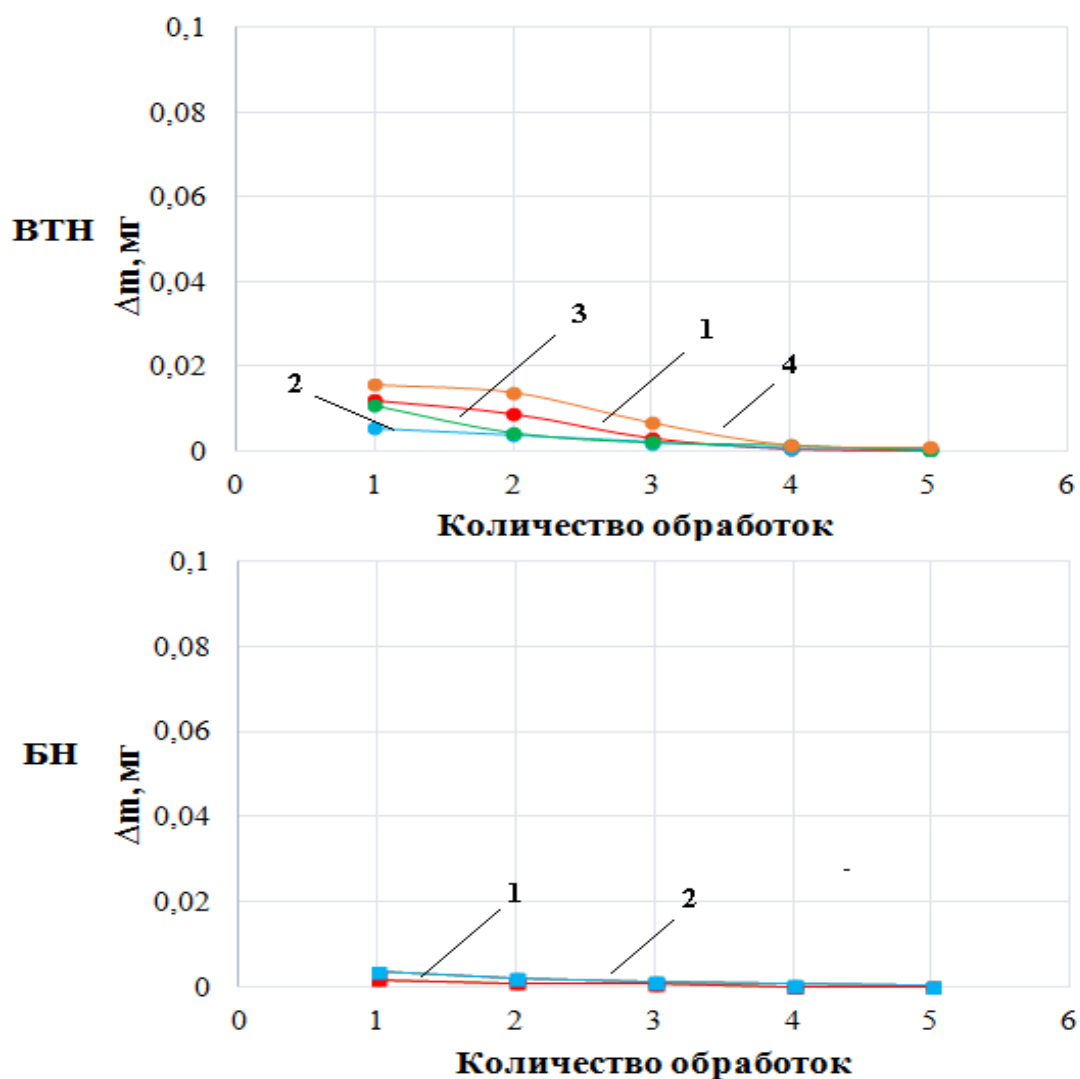
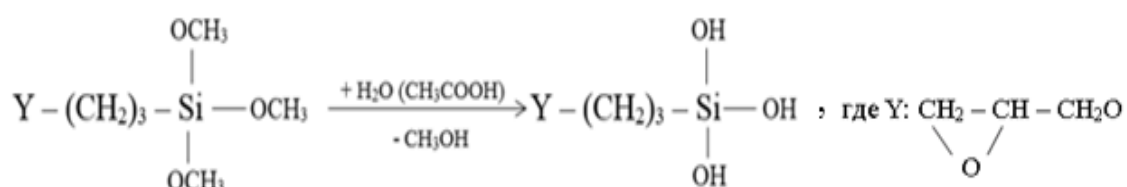


Рисунок 3.3.5 – Зависимость изменения массы образцов от количества обработок:

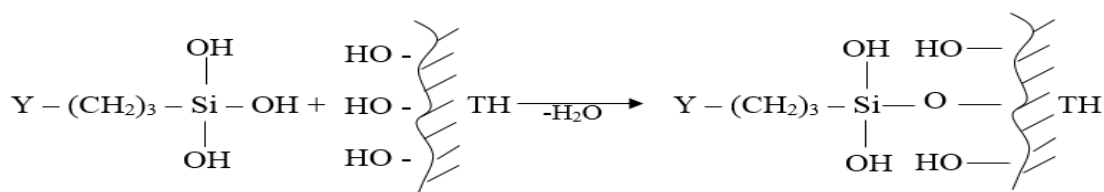
1-ТН+А-187; 2-ТН+А-174; 3-ТН+АГМ-9; 4-ТН+Duron OS 3151

На основании анализа данных ИК- спектроскопии, результатов многократной термовлажностной обработки ВТН и БН, а также литературных данных [138] предложен предполагаемый химизм взаимодействия наиболее эффективного модификатора А-187 с исследуемыми нитями:

I Образование силанолов:



II Взаимодействие с гидроксильными группами технических нитей (ТН):



Об эффективности проведённой модификации как при обработке аппретами ВТН, так и БН свидетельствует также сравнительная характеристика адгезионных свойств исследуемых нитей, представленная в виде кинетических кривых смачивания (рисунок 3.3.6).

Анализ результатов кинетических исследований процесса смачивания модифицированных ВТН и БН раствором эпоксидного олигомера свидетельствует о том, что модификация волокнистого наполнителя (кривые 2-5) исследуемыми аппретами способствует увеличению их смачивающей способности, в результате чего достигается повышение адгезионной совместимости в системе полимерное связующее/армирующая нить по сравнению с исходными нитями (кривая 1). При этом следует отметить, что большей смачивающей способностью, независимо от их химической природы, характеризуются нити, обработанные А-174 и А-187.

Таким образом, сравнительная оценка эффективности модификации вязкозных технических и базальтовых нитей исследуемыми аппретами:

А-187 и А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151 показывает увеличение их деформационно-прочностных и адгезионных свойств, по сравнению с немодифицированными нитями.

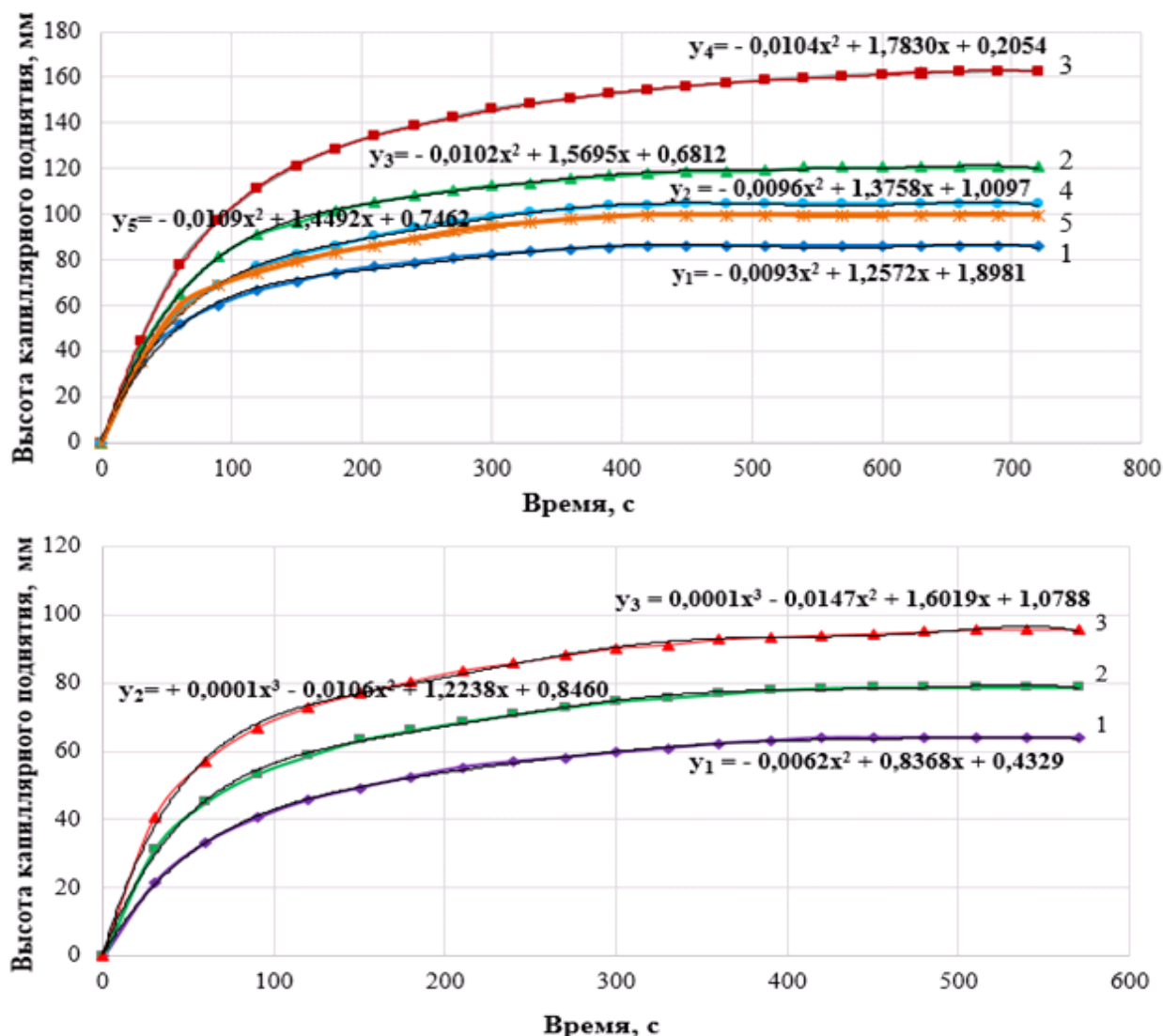


Рисунок 3.3.6 - Кинетические кривые смачивания исследуемых нитей раствором эпоксидного олигомера: 1-исходная нить; 2-А-187; 3-А-174; 4-АГМ-9; 5-Duron OS 3151

Это позволяет рекомендовать модифицированные ВТН и БН в качестве армирующих волокнистых систем для эпоксидных композитов. При этом следует отметить, что более эффективными модификаторами являются аппреты А-174 и А-187, характеризующиеся наличием метакриловых и эпоксигрупп соответственно.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСКОЗНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ И БАЗАЛЬТОВОЙ НИТЕЙ

4.1 Изучение структурных особенностей и свойств эпоксидного композита на основе модифицированной вискозной технической нити

На стадии разработки эпоксидных композитов на основе модифицированных ВТН изучалось их влияние на процессы отверждения полимерного связующего, а также структурные особенности и свойства получаемого композиционного материала. Отверждение эпоксидного связующего – это сложный многостадийный процесс, включающий образование пространственной полимерной матрицы и формирование её структуры. Волокнистый наполнитель, как правило, является носителем ускоряющего влияния на процесс отверждения связующего, что обусловлено активным участием наполнителя в формировании пространственной структуры связующего, что приводит к дополнительному расходованию исходных олигомеров и, тем самым, к повышению их степени превращения [139].

Для оценки особенностей отверждения эпоксипластов на основе модифицированных аппретами А-187, А-174, АГМ-9 и Durox OS 3151 вискозных технических нитей были изучены кинетические параметры этого процесса.

Изучение кинетических особенностей формирования эпоксидной матрицы в присутствии ВТН (рисунок 4.1.1) показало активное влияние как немодифицированной (кривая 2), так и модифицированных нитей (кривые 3, 4, 5, 6) на процесс отверждения эпоксидного связующего (кривая 1). Из приведённых данных видно, что присутствие волокнистого наполнителя ускоряет формирование матрицы. Причём для модифицированных органосиланами ВТН это проявляется в большей степени. Следует отметить, что эффект ускорения наиболее характерен для ВТН, модифицированных АГМ-9 (кривая 5), в составе которого присутствует аминогруппа.

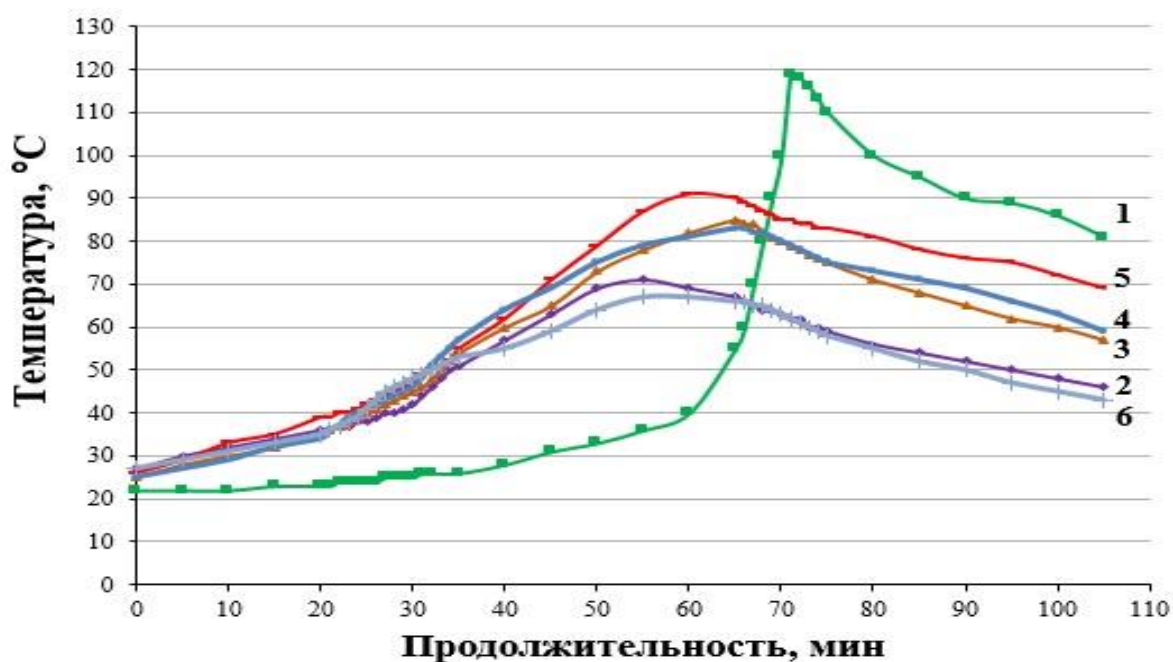


Рисунок 4.1.1 - Кинетические кривые отверждения: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+ВТН+АГМ-9; 6-ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151

Вязкозные нити, обработанные А-187 и А-174 (кривые 3, 4), оказывают аналогичное влияние на отверждение эпоксидного связующего. В то же время модификация исходной ВТН (кривая 2) аппретом органической природы Duron OS 3151 (кривая 6) практически не изменяет характер её влияния на формирование пространственно-сшитой структуры матрицы.

Параметры отверждения эпоксидных композиций в присутствии модифицированных вязкозных технических нитей представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 - Параметры отверждения эпоксидных композиций в присутствии модифицированных вязкозных технических нитей

Состав материала	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °C	Степень отверждения, %
ЭД-20	60	71	119	93
ЭД-20+ВТН	28	56	71	95
ЭД-20+ВТН+А-187	26	65	85	97
ЭД-20+ВТН+А-174	27	65	83	96
ЭД-20+ВТН+АГМ-9	22	61	91	96
ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151	23	56	65	97

Сравнительный анализ параметров отверждения эпоксидных матриц в присутствии модифицированных ВТН (таблица 4.1.1) свидетельствует о том, что время гелеобразования сокращается в 2-2,7 раза, время отверждения - в 1,3 раза, максимальная температура снижается в 1,4-1,8 раз при одновременном повышении степени отверждения связующего до 96-97 %.

Важными технологическими параметрами при производстве изделий из композиционных материалов являются температура и тепловой эффект реакции отверждения. Поскольку процесс отверждения эпоксидных связующих относится к экзотермическим, возможны неконтролируемый саморазогрев матрицы и её отверждение в неоптимальных условиях, вследствие чего возникает опасность возникновения повышенной концентрации внутренних напряжений, снижения температуры стеклования и механических характеристик материала [140].

В связи с этим проведена оценка величин тепловых эффектов процесса отверждения эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных вязкозных технических нитей методом дифференциально-сканирующей калориметрии (рисунок 4.1.2).

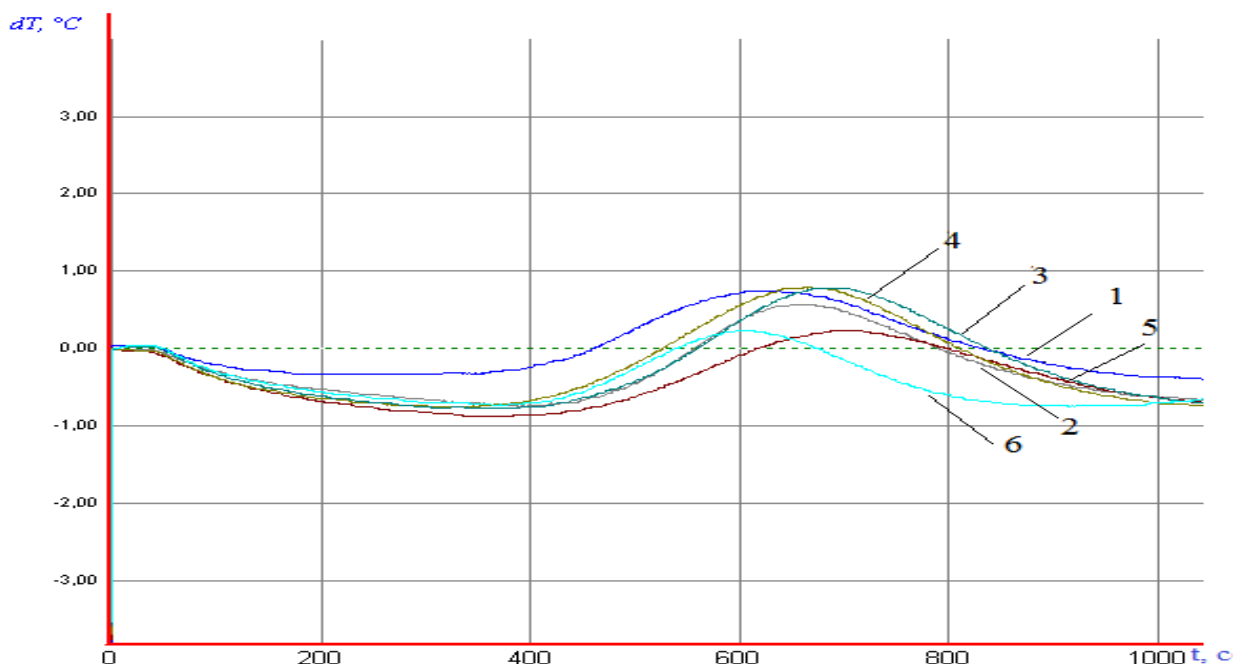


Рисунок 4.1.2 - Данные ДСК материалов: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+ВТН+АГМ-9; 6-ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151

Введение в систему как немодифицированной вискозной технической нити, так и модифицированной исследуемыми аппретами ВТН также подтверждает её активное влияние на процессы формирования матрицы, что проявляется в увеличении значений тепловых эффектов отверждения (таблица 4.1.2).

Таблица 4.1.2 - Влияние модифицированных вискозных технических нитей на величину теплового эффекта

Тип отверждаемой системы	Параметры отверждения (Тн-Тк)/Тmax, °С	Тепловой эффект процесса отверждения ΔН, Дж/г
ЭД-20	(47-141)/88	292
ЭД-20+ВТН	(57-141)/94	315
ЭД-20+ВТН+А-187	(52-147)/96	422
ЭД-20+ВТН+А-174	(53-146)/95	416
ЭД-20+ВТН+АГМ-9	(61-151)/98	409
ЭД-20+ВТН+ Duron OS 3151	(60-149)/96	411

Так, проведённые исследования показали, что связующее ЭД-20 отверждается в диапазоне температур 47-141°C с максимумом при 88°C и тепловым эффектом процесса 292 Дж/г. При введении исходной вискозной технической нити процесс отверждения системы ЭД-20+ВТН протекает в близком диапазоне температур 57-141°C и максимумом при 94°C с увеличением теплового эффекта до 315 Дж/г. Модификация ВТН дополнительно повышает значения тепловых эффектов и при отверждении ЭД-20+ВТН+А-187 он достигает 422 Дж/г при сохранении температурной области процесса 52-147/96°C; для системы ЭД-20+ВТН+А-174 - 416 Дж/г со значениями температур 53-146/95°. При отверждении ЭД-20+ВТН+АГМ-9 величина теплового эффекта составляет 409 Дж/г в температурной области 61-151/98°C; для системы ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151 – 411 Дж/г со значениями температур 60-149/96°C. Из полученных данных следует, что тепловой эффект химических реакций в процессе образования сетчатой

структуры матрицы повышается для композита, наполненного немодифицированной ВТН, на 8 %, в то время как композит, наполненный модифицированными ВТН, отличается увеличением тепловых эффектов на 40-45 %.

Анализ значений тепловых эффектов процесса отверждения показывает, что введение наполнителя в отверждаемую систему приводит к образованию дополнительно сшитой структуры композиционного материала, что и подтверждается увеличением значений тепловых эффектов по сравнению с ненаполненной матрицей.

Полученные данные по влиянию модифицированной аппретами А-187, А-174, АГМ-9 и Duropon OS 3151 вискозной технической нити на процесс формирования отвержденной эпоксидной матрицы в полной мере согласуются с данными по активному влиянию армирующих химических волокон в условиях отверждения термореактивных связующих [140], а предложенная модификация вискозных технических нитей исследуемыми аппретирующими композициями, очевидно, повышает физико-химическую совместимость в системе полимерное связующее/волокнистый наполнитель.

Для установления характера взаимодействия модифицированных волокнистых наполнителей с эпоксидной матрицей исследованы ИК-спектры композиционных материалов на их основе (рисунок 4.1.3).

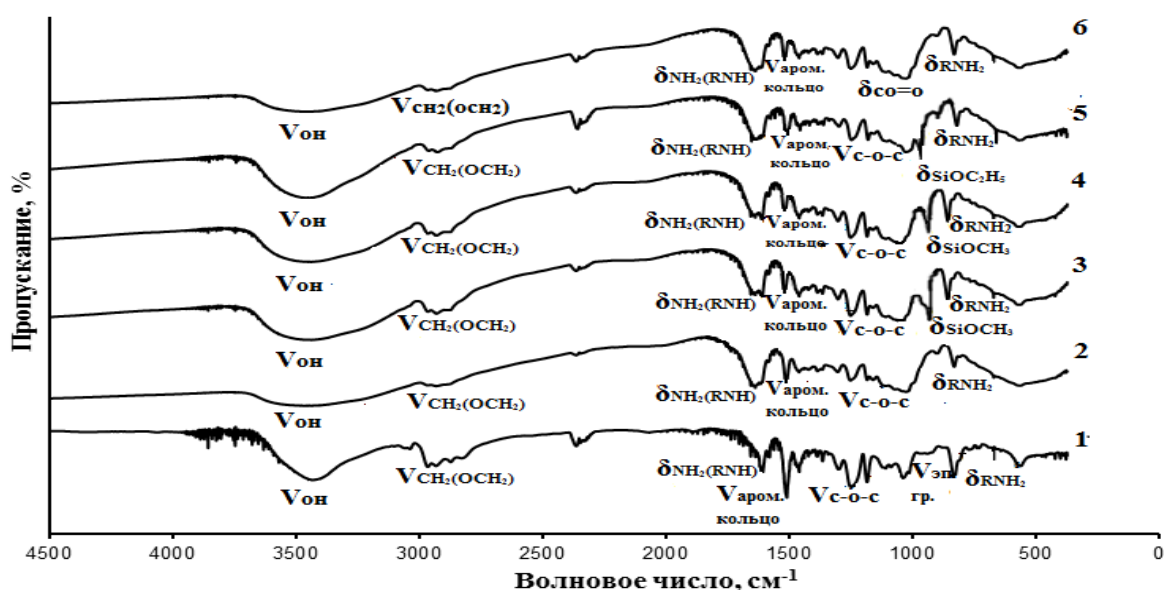


Рисунок 4.1.3 - ИК-спектры эпоксипластов: 1-ЭД-20+ПЭПА; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+ВТН+АГМ-9; 6-ЭД-20+ВТН+Duropon OS 3151

Анализ ИК-спектров эпоксидной матрицы (кривая 1) сопоставим с классическим спектром отверждённой ЭД-20 [131] и свидетельствует о наличии характерных для валентных колебаний групп $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2)$ пиков в областях $3500\text{--}3400$ и $2900\text{--}2875\text{ см}^{-1}$ соответственно. В данном спектре присутствуют полосы в областях $1650\text{--}1550$ и $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$, связанные с деформационными колебаниями вторичных и первичных аминогрупп: $-\text{NH}_2(\text{RNH})$ и $-\text{RNH}_2$. Следует отметить, что при 1505 см^{-1} и в области $1245\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ наблюдаются пики, характеризующие наличие валентных колебаний ароматического кольца и группы $-\text{C-O-C}$. Пик при 915 см^{-1} соответствует валентным колебаниям эпоксидного кольца.

Спектральная картина эпоксидного композита на основе немодифицированной ВТН (кривая 2) характеризуется изменением интенсивности пиков, которые соответствуют валентным колебаниям групп: $-\text{OH}$ ($3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), $-\text{CH}_2$ ($2900\text{--}2875\text{ см}^{-1}$), ароматического кольца (1505 см^{-1}), $-\text{C-O-C}$ ($1030\text{--}1245\text{ см}^{-1}$), эпоксидного кольца (915 см^{-1}) и деформационным колебаниям аминогрупп: R_2NH ($1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$) и RNH_2 ($900\text{--}650\text{ см}^{-1}$). В интервале от 1030 до 1245 см^{-1} наблюдаются пики, соответствующие валентным колебаниям группы $-\text{C-O-C}$ с меньшей интенсивностью, по сравнению с ненаполненной матрицей (кривая 1). Менее интенсивные пики в областях 1650 см^{-1} и $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии деформационных колебаний первичных и вторичных амино-групп (R_2NH и RNH_2 соответственно).

Для спектра эпоксипласта на основе ВТН+А-187 (кривая 3) характерно снижение интенсивности пика в области $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям группы $-\text{OH}$, связанной водородными связями друг с другом и с разными функциональными группировками в волокне, а также пиков в области $2900\text{--}2875\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний групп $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2)$. Интенсивные полосы (пики) в областях 1650 и $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям групп R_2NH и RNH_2 . В областях 1505 см^{-1} , $1030\text{--}1245\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное уменьшение пиков, соответствующих валентным колебаниям ароматического кольца, а также пиков

-C-O-C групп по сравнению с ненаполненной эпоксидной матрицей (кривая 1). В отличие от спектра ЭД-20+ВТН (кривая 2), в спектре композита на основе ВТН, модифицированного раствором А-187 (кривая 3), наблюдается появление пика в области 850 см^{-1} , соответствующего группе $-\text{SiOCH}_3$.

Спектральная картина ЭД-20+ВТН+А-174 (кривая 4) также отличается от спектров ЭД-20 (кривая 1) и ЭД-20+ВТН (кривая 2). В данном случае наблюдается значительное снижение интенсивности пика при $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям группы $-\text{OH}$, а также снижение пиков в области $2900\text{--}2875\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных групп $-\text{CH}_2$. Пики в областях 1650 и 900 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям групп R_2NH и RNH_2 . В областях 1505 см^{-1} , $1030\text{--}1245\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное уменьшение пиков, соответствующих валентным колебаниям ароматического кольца, а также пика -C-O-C по сравнению с ненаполненной эпоксидной матрицей (кривая 1). В отличие от спектра композита на основе исходной нити (кривая 2) в спектре эпоксипласта, армированного ВТН, модифицированного раствором А-174 (кривая 4), наблюдается присутствие пика, соответствующего группе $-\text{SiOCH}_3$, в области 850 см^{-1} .

Для спектра ЭД-20+ВТН+АГМ-9 (кривая 5) также характерно уменьшение интенсивности пиков в области $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям группы $-\text{OH}$, и при $2900\text{--}2875\text{ см}^{-1}$, связанных с валентными колебаниями группы $-\text{CH}_2$. Спектр образца данного композита характеризуется увеличением пиков, которые соответствуют деформационным колебаниям вторичных аминов R_2NH в области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и первичных аминов RNH_2 в области $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$, и уменьшением пиков в области $1030\text{--}1245\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям групп -C-O-C, по отношению к ненаполненной ЭД-20 (кривая 1). В области 945 см^{-1} отмечено появление пика, соответствующего деформационным колебаниям группы SiOC_2H_5 .

В спектре ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151 (кривая 6) наблюдается так же, как и для кривых 2 - 5, уменьшение интенсивности пиков в области $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям группы $-\text{OH}$, и при $2900\text{--}2875$

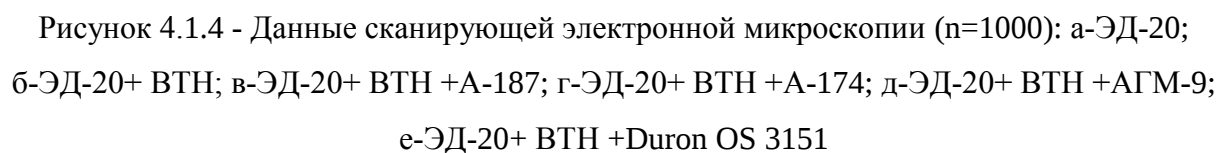
см^{-1} , связанных с валентными колебаниями группы $-\text{CH}_2$, а также значительное уменьшение пиков в области $1030\text{--}1245 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям групп $-\text{C-O-C}$, по отношению к ненаполненной ЭД-20 (кривая 1). Появляются пики в областях 1650 и $900\text{--}650 \text{ см}^{-1}$, которые характеризуют деформационные колебания групп вторичных и первичных аминов $-\text{R}_2\text{NH}$ и $-\text{RNH}_2$ соответственно. Также в спектре композита на основе ВТН, аппретированной Duropon OS 3151, наблюдается возникновение пика в области $1370\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, характеризующего присутствие сложноэфирной группы $-\text{COO}$.

Анализ данных ИКС образцов разработанных композитов подтверждает, что предложенная модификация вискозной технической нити аппретирующими системами А-187, А-174, АГМ-9 и Duropon OS 3151 повышает их физико-химическую совместимость с эпоксидной матрицей и, очевидно, влияет на структурные параметры получаемого композиционного материала.

Известно [141], что макроструктура, то есть характер распределения волокнистых наполнителей в полимерной матрице, плотность их упаковки, возможность формирования наполнителем собственных структур (каркаса), структура переходных слоев (полиструктур), а также наличие пор и других дефектов в материале в значительной степени влияют на свойства армированных полимерных композиций.

В связи с этим на следующем этапе работы исследовались структурные особенности композитов на основе модифицированных вискозных технических нитей методом сканирующей электронной микроскопии (рисунки 4.1.4–4.1.6).

Данные СЭМ свидетельствуют о том, что для композитов, наполненных как исходной ВТН (б), так и модифицированными вискозными техническими нитями (в, г, д, е), характерна полиструктурная морфологическая картина в результате интеркаляции связующего в межволоконное пространство, что способствует образованию контактной зоны между одиночными нитями и полимерным связующим. Это в свою очередь приводит к высокой адгезионной прочности в системе связующее/волокно.



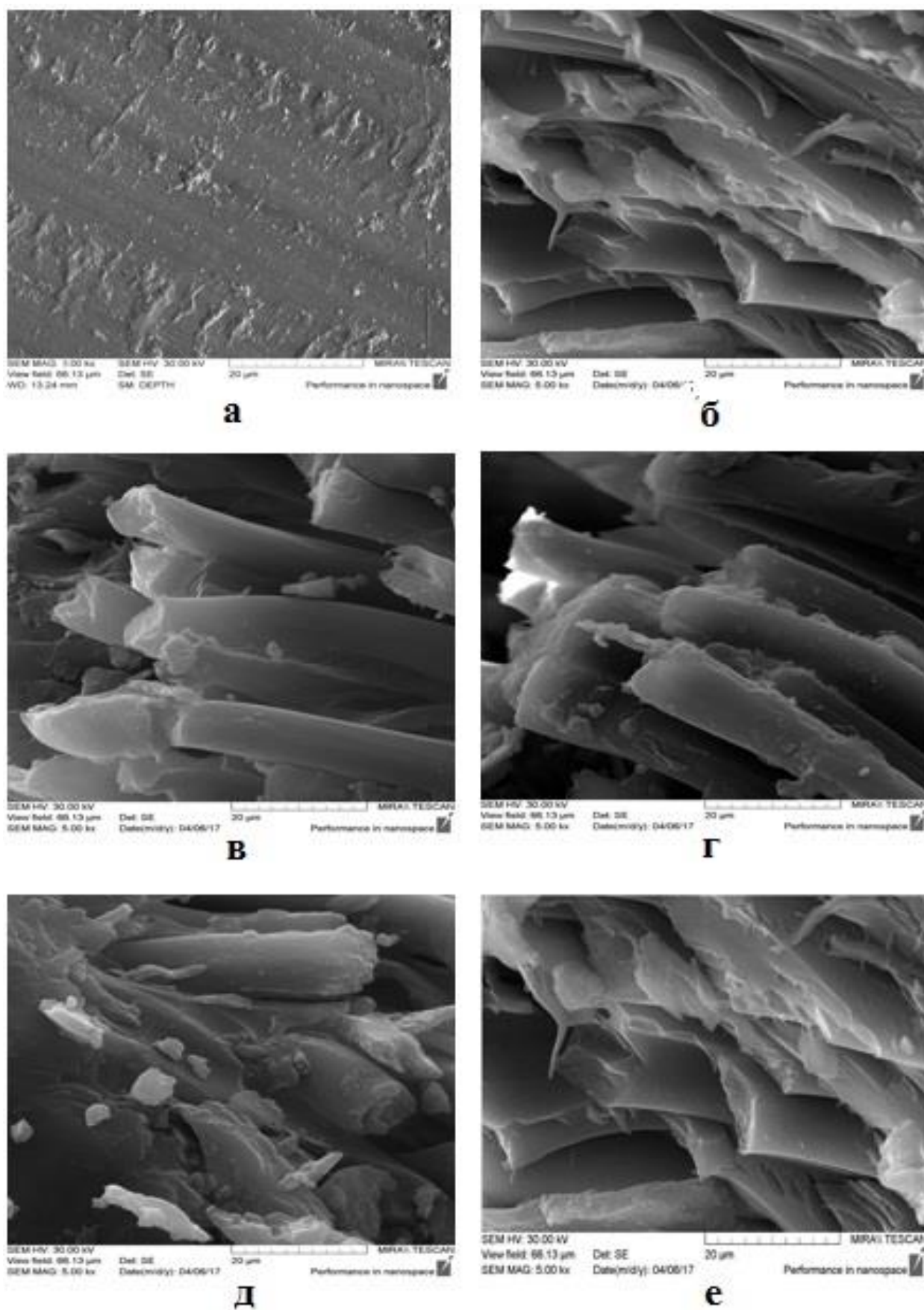


Рисунок 4.1.5 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=5000): а-ЭД-20; б-ЭД-20+ ВТН; в-ЭД-20+ ВТН +А-187; г-ЭД-20+ ВТН +А-174; д-ЭД-20+ ВТН +АГМ-9; е-ЭД-20+ ВТН +Duron OS 3151

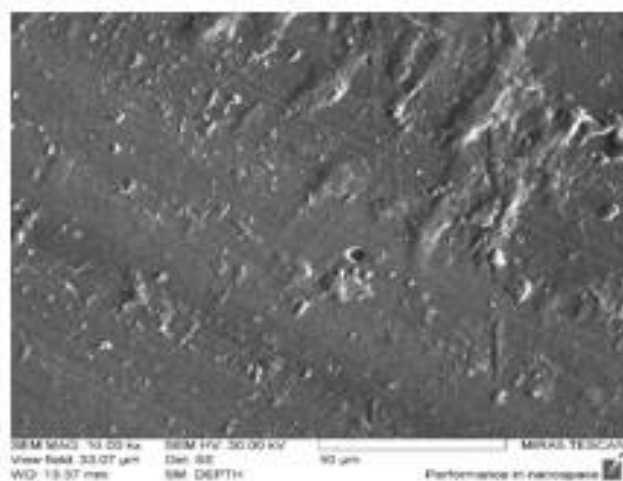
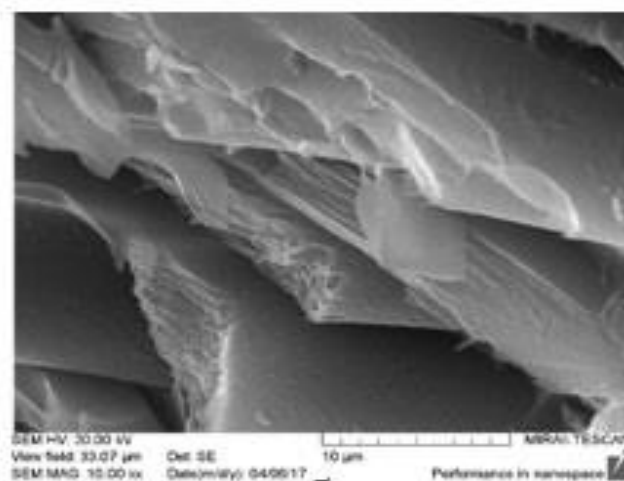
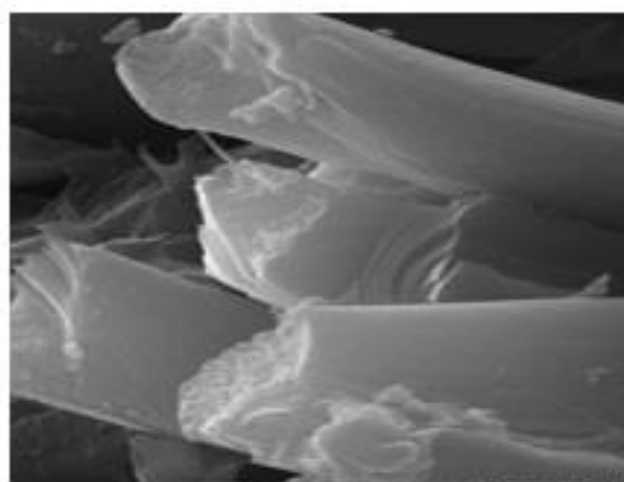
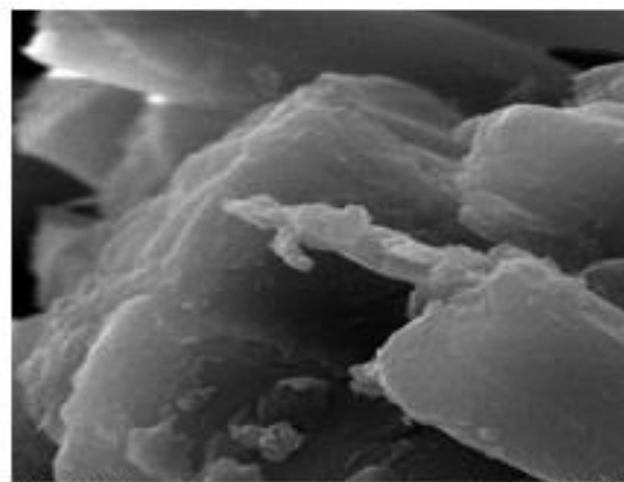
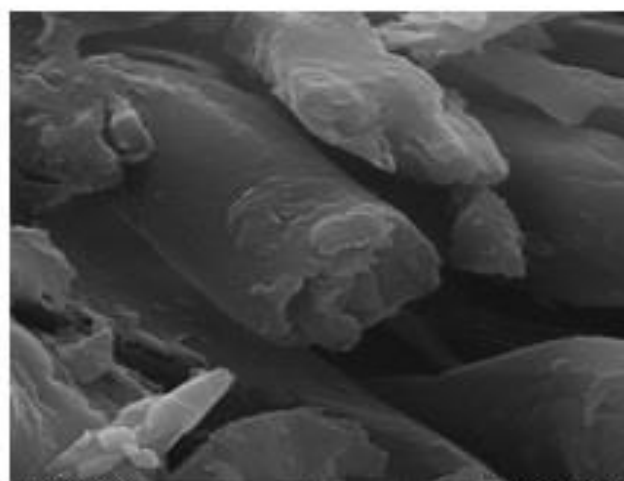
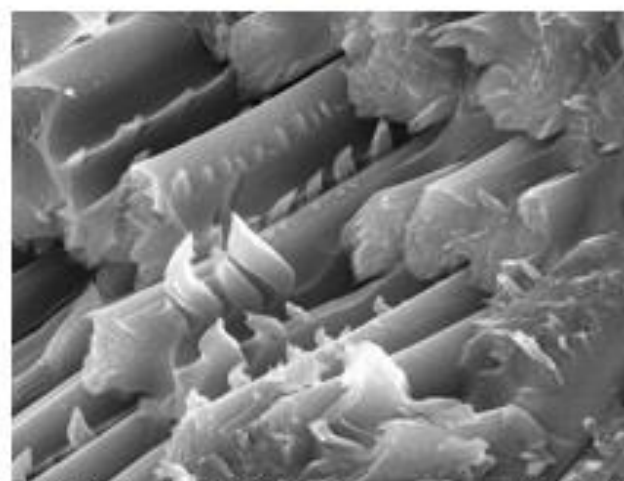
**а****б****в****г****д****е**

Рисунок 4.1.6 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=10000): а-ЭД-20; б-ЭД-20+ ВТН; в-ЭД-20+ВТН+А-187; г-ЭД-20+ВТН+А-174; д-ЭД-20+ВТН+АГМ-9; е-ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151

Однако, в целом, поверхность одиночных нитей, особенно модифицированных органосиланами (рисунки 4.1.5-4.1.6, в, г, д), имеет достаточно чёткие очертания, что говорит о сохранении текстильной структуры исходных нитей и возможности реализации их армирующих свойств.

Для изучения влияния модифицированной вискозной технической нити на основные механические характеристики эпоксидных композиционных материалов на их основе использовали модельные образцы, получаемые методом прессования.

Из представленных данных видно (рисунок 4.1.7), что армирование эпоксидного связующего вискозной технической нитью, обработанной А-187, А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151, обеспечивает дополнительное повышение деформационно-прочностных характеристик композита по сравнению с эпоксипластом на основе немодифицированной нити.

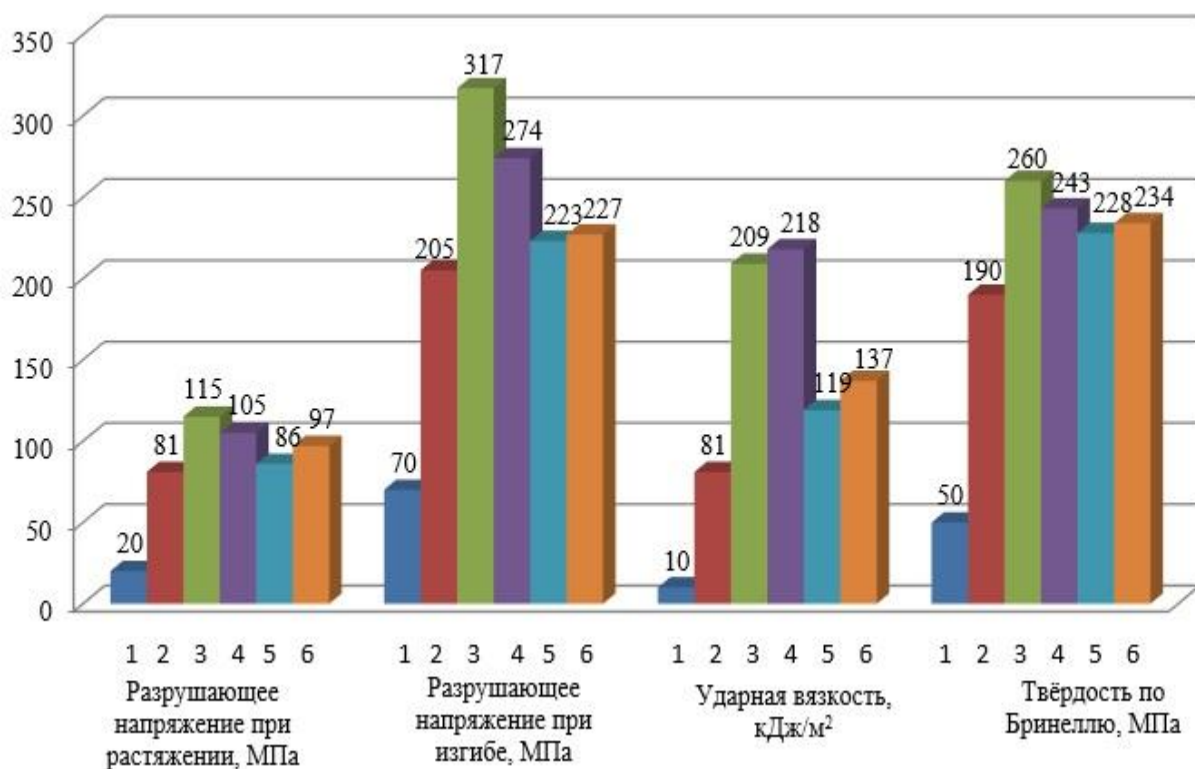


Рисунок 4.1.7 - Эксплуатационные свойства разработанных композитов: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+ВТН +АГМ-9; 6-ЭД-20+ВТН+Duron OS 3151

Так, при использовании для армирования модифицированных ВТН происходит значительное увеличение ударной вязкости (на 47-169 %), а также разрушающего напряжения при растяжении (на 6-42 %) и изгибе (на 9-55 %), твердости по Бринеллю (на 20-37 %) по сравнению с эпоксидным композитом на основе исходной ВТН.

Анализ результатов оценки механических свойств полученных полимерных композиционных материалов свидетельствует о том, что модификация ВТН аппретирующими растворами А-187, А-174, АГМ-9 и Duropon OS 3151 обеспечивает достижение повышенных прочностных показателей в композитах на их основе, что дополнительно подтверждает эффективность обработки волокнистого наполнителя исследуемыми аппретами, обеспечивающей увеличение их адгезионного сродства с матрицей. При этом следует отметить, что наибольшее влияние на изменение эксплуатационных свойств эпоксидной матрицы оказывают ВТН, модифицированные А-187 и А-174. Для образцов данных композиционных материалов характерно повышение разрушающего напряжения при растяжении на 42 % и 30 %, при изгибе – на 55 % и 34 %, ударной вязкости – на 169 % и 158 %, твердости по Бринеллю – на 37 % и 28 % соответственно.

Проведённые независимые испытания композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и вязкозных технических нитей, модифицированных А-187, в лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов и систем» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. подтвердили повышенные деформационно-прочностные свойства разработанных композитов (Приложение А).

Таким образом, экспериментальные данные по оценке структурных особенностей и механических свойств полученных эпоксипластов свидетельствуют о целесообразности и перспективности использования вязкозных технических нитей, модифицированных исследуемыми аппретами, в частности, А-187 и А-174, в технологии эпоксидных композитов.

4.2 Изучение структурных особенностей и свойств эпоксидного композита на основе модифицированной базальтовой нити

Для изучения влияния модифицированных БН на отверждение полимерной матрицы проведено исследование кинетики процессов формирования структуры композитов на их основе.

Изучение кинетических особенностей отверждения эпоксидного связующего в присутствии волокнистого наполнителя (рисунок 4.2.1, кривая 2) показало, что введение немодифицированной базальтовой нити приводит к более интенсивному росту температуры отверждения, но при этом значительному снижению её максимальных значений по сравнению с ненаполненной матрицей (кривая 1). Аналогичное влияние на формирование пространственно-сшитой эпоксидной матрицы оказывает и присутствие модифицированных базальтовых нитей (кривые 3 и 4).

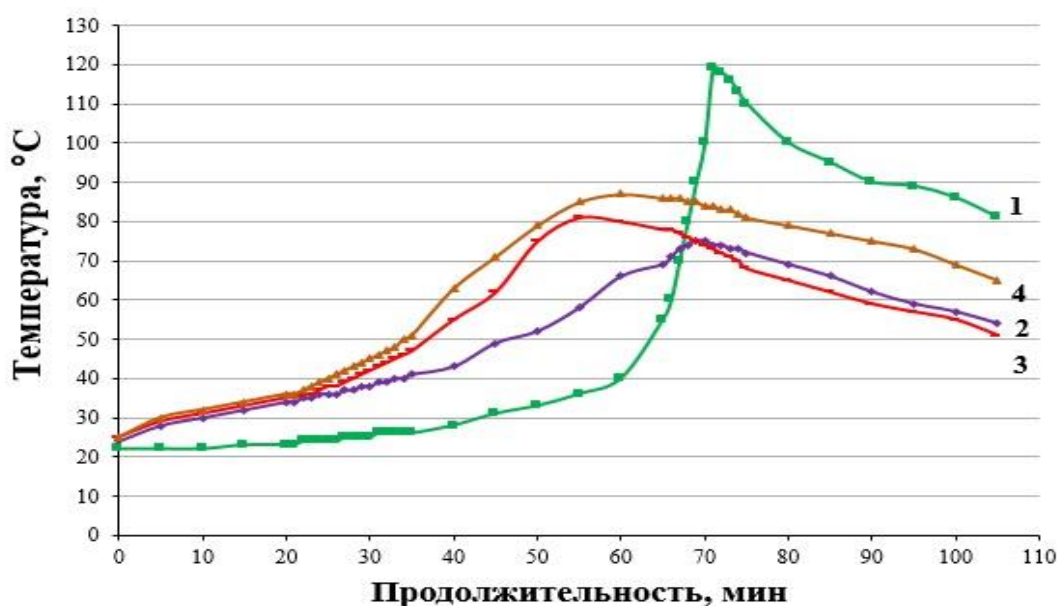


Рисунок 4.2.1 - Кинетические кривые отверждения: 1- ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

Анализ параметров отверждения эпоксидного связующего при введении исследуемых базальтовых нитей (таблица 4.2.1) показывает, что время гелеобразования композиционного материала в присутствии исходной и модифицированных БН по сравнению с ненаполненной матрицей сокращается на 33 % и 38-40 %, максимальная температура отверждения снижается на

37 % и 27-32 % соответственно с одновременным повышением степени отверждения до 97-98 %. Следует отметить, что при этом время отверждения эпоксидного связующего при введении исходной БН практически не изменяется, а в присутствии модифицированных нитей снижается на 14-23 %, то есть модифицированные БН оказывают ускоряющее влияние на процесс структурообразования эпоксидного композита на их основе.

Таблица 4.2.1 - Параметры отверждения эпоксидных композиций в присутствии модифицированных базальтовых нитей

Состав материала	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Степень отверждения, %
ЭД-20	60	71	119	93
ЭД-20+БН	40	70	75	97
ЭД-20+БН+А-187	37	55	81	98
ЭД-20+БН+А-174	36	61	87	98

Полученные результаты по оценке влияния модифицированных БН на процесс отверждения эпоксидного связующего подтверждаются также данными дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 4.2.2).

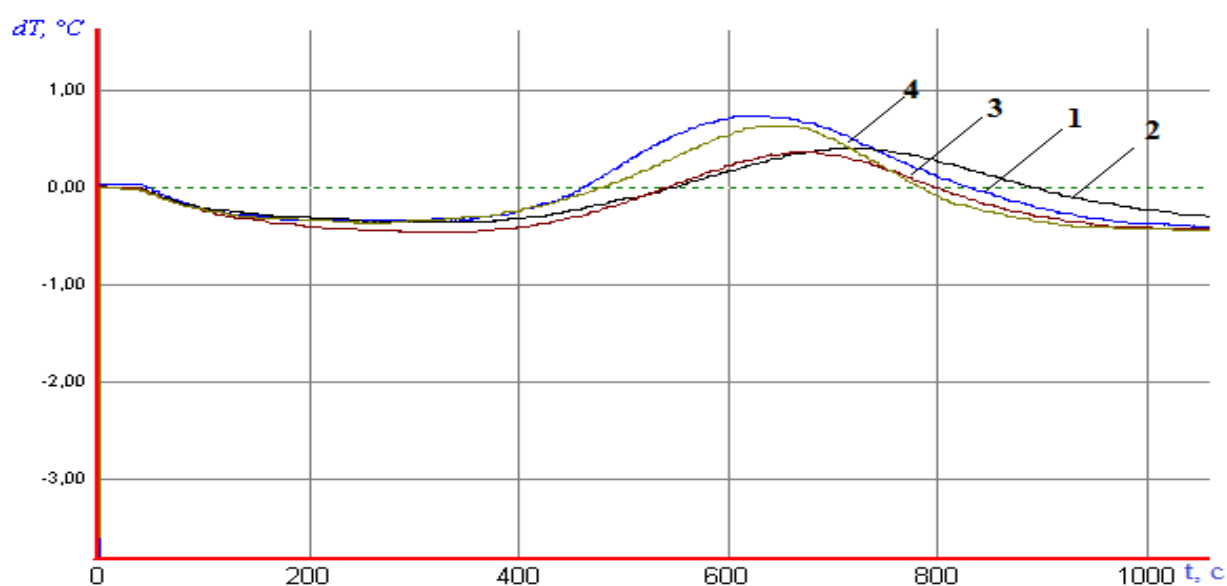


Рисунок 4.2.2 - Данные ДСК материалов: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

Анализ ДСК-термограмм позволил определить температуру отверждения связующего и значения тепловых эффектов, связанных с формированием пространственной структуры матрицы в присутствии волокнистого наполнителя (таблица 4.2.2).

Таблица 4.2.2 - Влияние модифицированных базальтовых нитей на величину теплового эффекта

Тип отверждаемой системы	Параметры отверждения (Тн-Тк)/Тmax, °С	Тепловой эффект, ΔН, Дж/г
ЭД-20	(47-141)/88	292
ЭД-20+БН	(52-146)/96	230
ЭД-20+БН+А-187	(52-130)/91	250
ЭД-20+БН+А-174	(48-129)/91	245

Проведённые исследования показали, что при введении исходной базальтовой нити процесс отверждения системы ЭД-20+БН протекает при температурах, близких к диапазону температур отверждения ненаполненного эпоксидного связующего, при этом значения тепловых эффектов, сопровождающих отверждение ЭД-20 в присутствии как немодифицированных, так и модифицированных базальтовых нитей снижаются на 14-21 %. Очевидно, это связано с тем, что вводимые в эпоксидное связующее базальтовые волокнистые наполнители оказывают влияние на формирование полимерной матрицы, причём модификация базальтовых нитей исследуемыми аппретирующими добавками способствует увеличению тепловых эффектов химических реакций в процессе образования сетчатой структуры, вероятно, за счет введения в композицию дополнительных функциональных групп, присутствие которых подтверждается данными ИК-спектроскопии эпоксипласта на основе модифицированных А-187 и А-174 базальтовых нитей (рисунок 4.2.3).

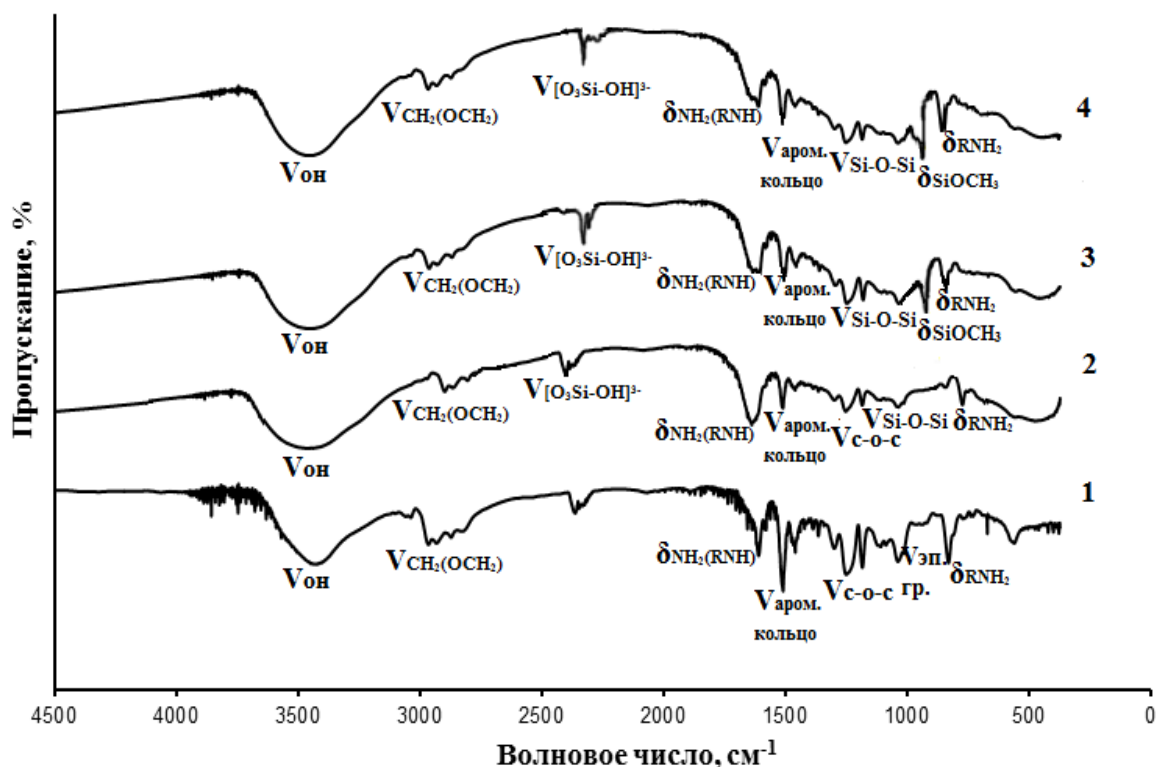


Рисунок 4.2.3 - ИК-спектры исследуемых армирующих систем: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

Анализ ИК-спектров показывает, что для спектра ЭД-20+БН (кривая 2) наблюдается наличие относительно интенсивной полосы поглощения с максимумом при 3420 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями адсорбированных молекул воды (группа -ОН), а пики при 1650 и 1550 см^{-1} свидетельствуют о наличии деформационных колебаний вторичных и первичных аминогрупп (R_2NH и RNH_2 соответственно). Кроме того, анализируемый ИК-спектр также характеризуется снижением интенсивности валентных колебаний группы $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2)$ в области $2900\text{--}2875 \text{ см}^{-1}$ и ароматического кольца при 1505 см^{-1} в сравнении с ненаполненной матрицей (кривая 1). Снижение интенсивности характерно и для полосы в области $1245\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям группы $-\text{C-O-C}$. В отличие от спектра ЭД-20 (кривая 1) в спектре ЭД-20+БН наблюдается появление пика в области $1100\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, соответствующего группе $-\text{Si-O-Si}$, а также валентных колебаний ОН-групп, входящих в состав анионов $[\text{O}_3\text{Si-OH}]^{3-}$ в области $2400\text{--}2360 \text{ см}^{-1}$, характерных для базальтовой нити.

Спектральные картины ЭД-20+БН+А-187 (кривая 3) и ЭД-20+БН+А-174 (кривая 4) отличаются от спектра ЭД-20 (кривая 1) и ЭД-20+БН (кривая 2). В частности, происходит сокращение интенсивности пика в областях 1505 и 1245-1030 см^{-1} . В данных спектрах также присутствует пик в области 2400-2360 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям ОН-группы, входящий в состав анионов $[\text{O}_3\text{Si-OH}]^{3-}$, а в области 1100-1000 см^{-1} наблюдается наличие валентных колебаний группы -Si-O-Si. Кроме того, появляется пик при 850 см^{-1} , соответствующий группе -SiOCH₃ как результат модификации базальтовых нитей А-187 и А-174. В то же время в спектрах также сохраняются валентные колебания групп -ОН (3420 см^{-1}), -CH₂(OCH₂) в области 2900-2875 см^{-1} и деформационные колебания групп вторичных и первичных аминогрупп в областях 1650-1550 и 650 см^{-1} , соответствующих отверждённой эпоксидной матрице.

Характер спектральной картины композитов на основе эпоксидного связующего и модифицированных базальтовых нитей свидетельствует об их активном влиянии на процессы структурообразования в полимерной матрице.

В связи с этим на следующем этапе работы исследовались структурные особенности разработанных эпоксидных композитов на основе модифицированных базальтовых нитей методом сканирующей электронной микроскопии (рисунки 4.2.4-4.2.6).

Как видно из приведённых снимков, связующее распределяется в межволоконном пространстве и на поверхности базальтовой нити (б, в, г). Однако, немодифицированные БН характеризуются большей автономностью, в то время как структура полимерной матрицы, которая формируется в процессе отверждения эпоксидного связующего в присутствии модифицированных нитей, повторяет поверхностную морфологию модифицированного волокнистого наполнителя (в) или имеет на поверхности нити ориентацию в трансверсальном направлении относительно продольной оси волокна (г).

Ранее показано [142], что повышение межфазного взаимодействия в системе матрица/наполнитель, благодаря увеличению физико-химической совместимости модифицированных базальтовых нитей с эпоксидным связующим, обеспечивает рост деформационно-прочностных свойств ПКМ, что подтверждает проведённая оценка основных характеристик разработанного композита.

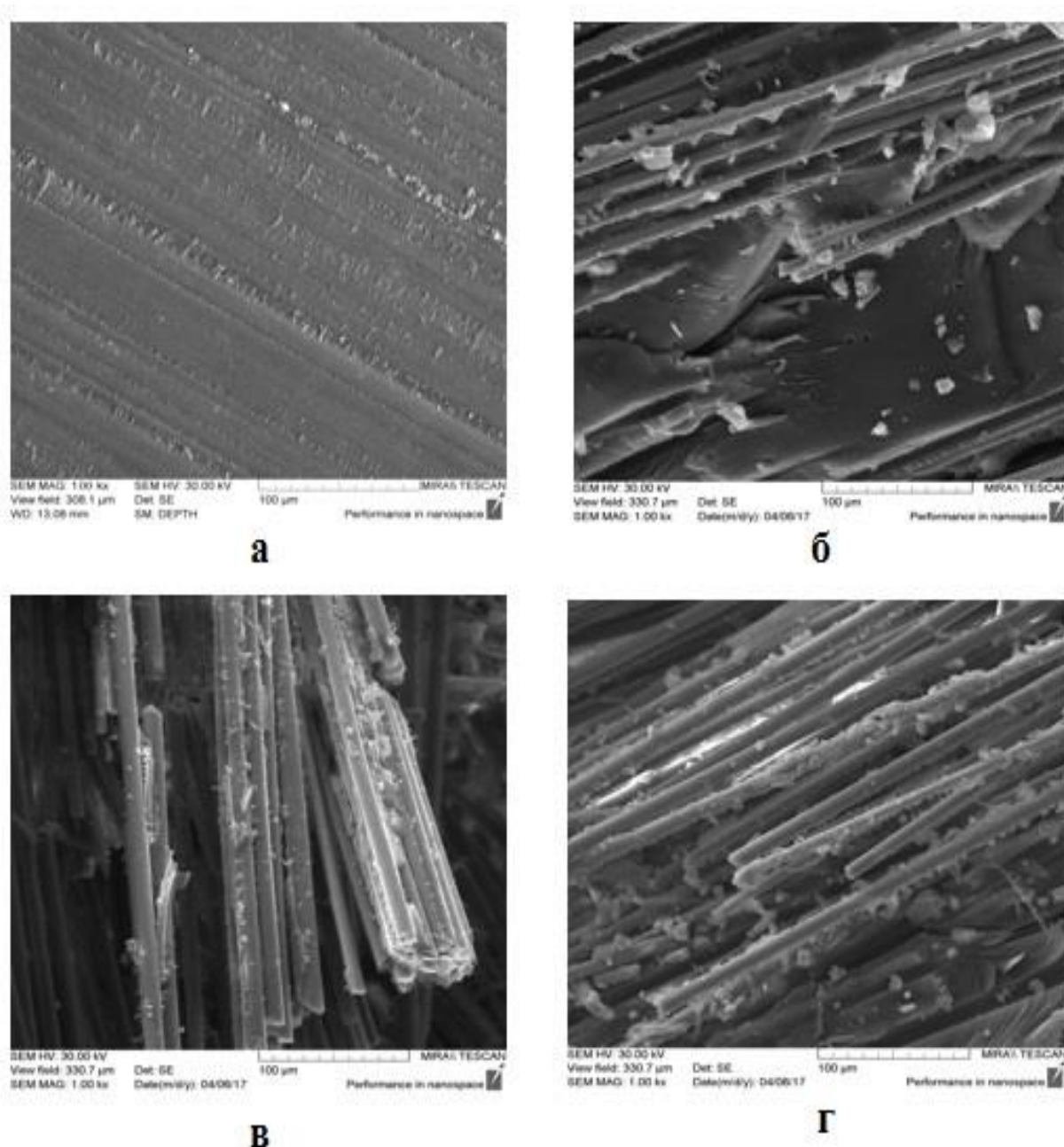


Рисунок 4.2.4 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=1000): а-ЭД-20; б-ЭД-20+БН; в-ЭД-20+БН+А-187; г-ЭД-20+БН+А-174

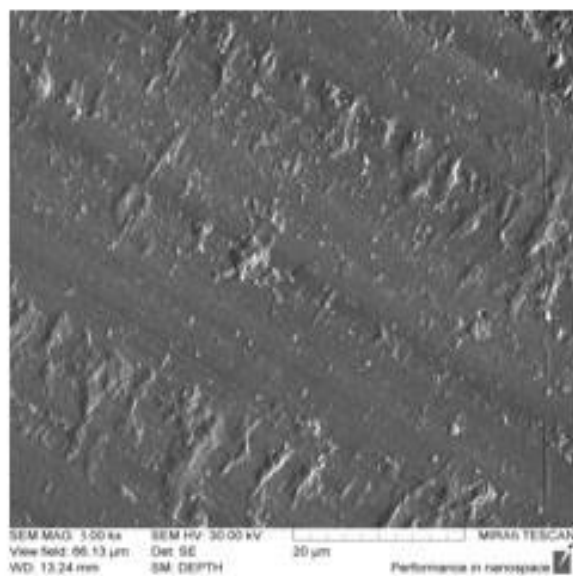
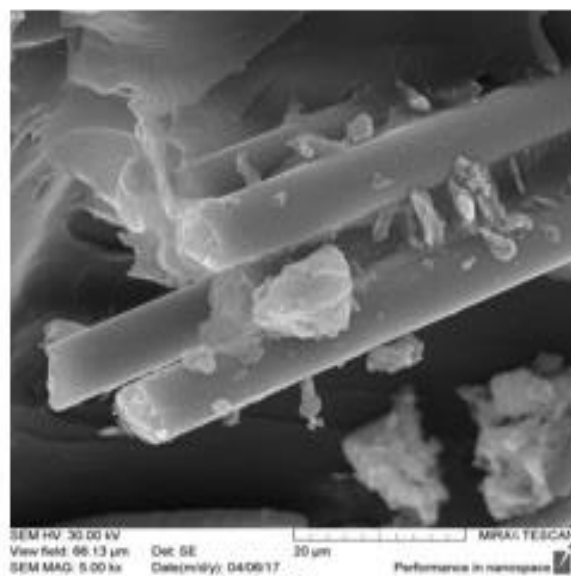
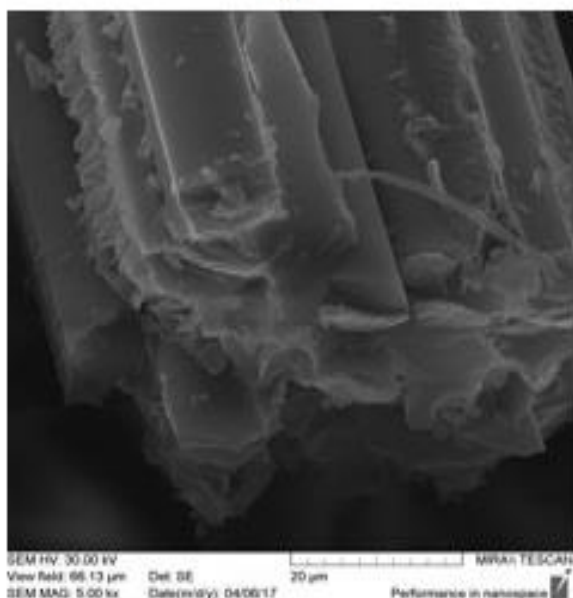
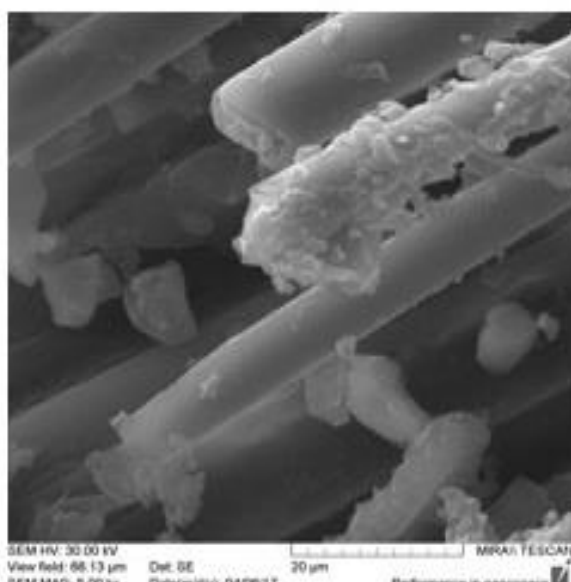
**а****б****в****г**

Рисунок 4.2.5 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=5000): а-ЭД-20;
б-ЭД-20+БН; в-ЭД-20+БН+А-187; г-ЭД-20+БН+А-174

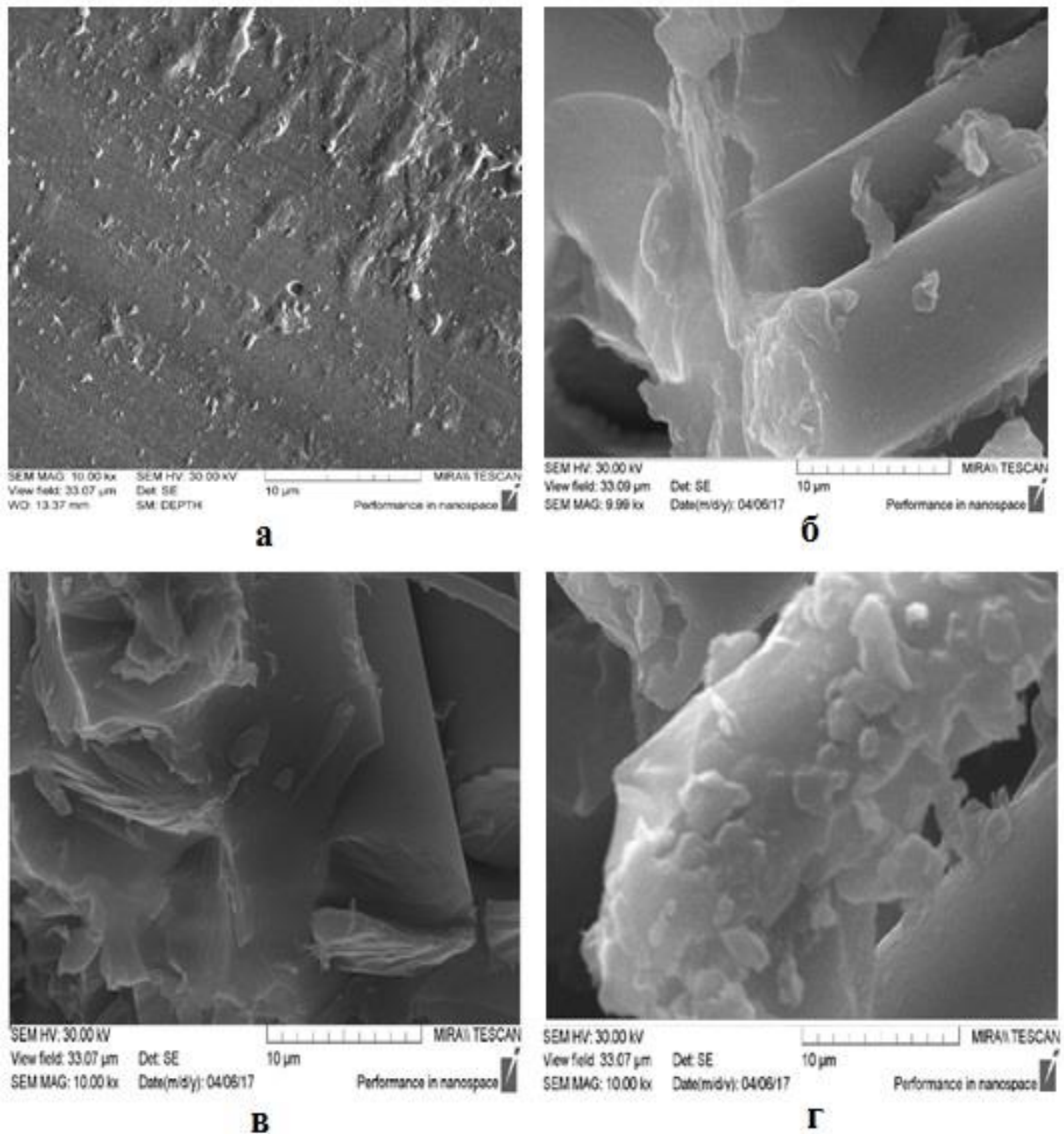


Рисунок 4.2.6 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=10000): а-ЭД-20; б-ЭД-20+БН; в-ЭД-20+БН+А-187; г-ЭД-20+БН+А-174

Экспериментальные данные, полученные при испытаниях эпоксидных композитов на основе модифицированных базальтовых нитей (рисунок 4.2.7), свидетельствуют о том, что их введение обеспечивает повышение прочностных характеристик эпоксидных композиционных материалов по сравнению с эпоксипластом, содержащим немодифицированную базальтовую нить.

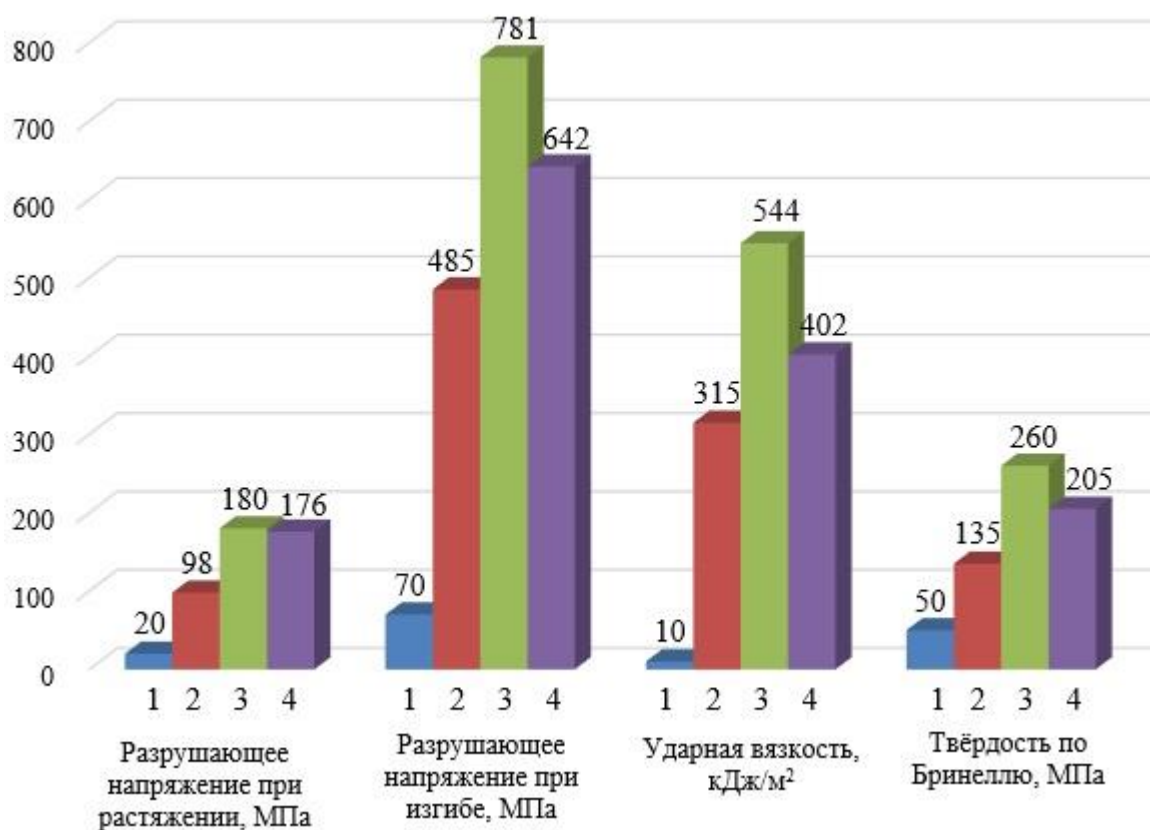


Рисунок 4.2.7 - Деформационно-прочностные свойства разработанных композитов:

1-ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

Так, значения деформационно-прочностных характеристик эпоксикомпозитов на основе БН, модифицированных А-187 и А-174, по отношению к композитам на основе немодифицированной базальтовой нити увеличиваются: разрушающее напряжение при растяжении на 80-84 %, при изгибе на 32-61 %, ударная вязкость на 28-73 %, твердость по Бринеллю на 52-93 %, что позволяет рекомендовать модифицированные базальтовые нити в качестве армирующих наполнителей в технологии эпоксидных композитов.

В связи с этим проведена комплексная оценка эксплуатационных свойств разработанных эпоксипластов, которая включала определение следующих физико-химических показателей: плотности, водопоглощения, теплостойкости по Вика и химической стойкости к действию агрессивных сред:

фосфорная кислота (H_3PO_4)	$52,9 \pm 3 \%$
серная кислота (H_2SO_4)	$30 \pm 2 \%$
гидроксид натрия (NaOH)	$40 \pm 2 \%$

Хемостойкость разработанных базальтопластиков определялась по изменению массы образцов после выдержки в химических реагентах (рисунки 4.2.8-4.2.10).

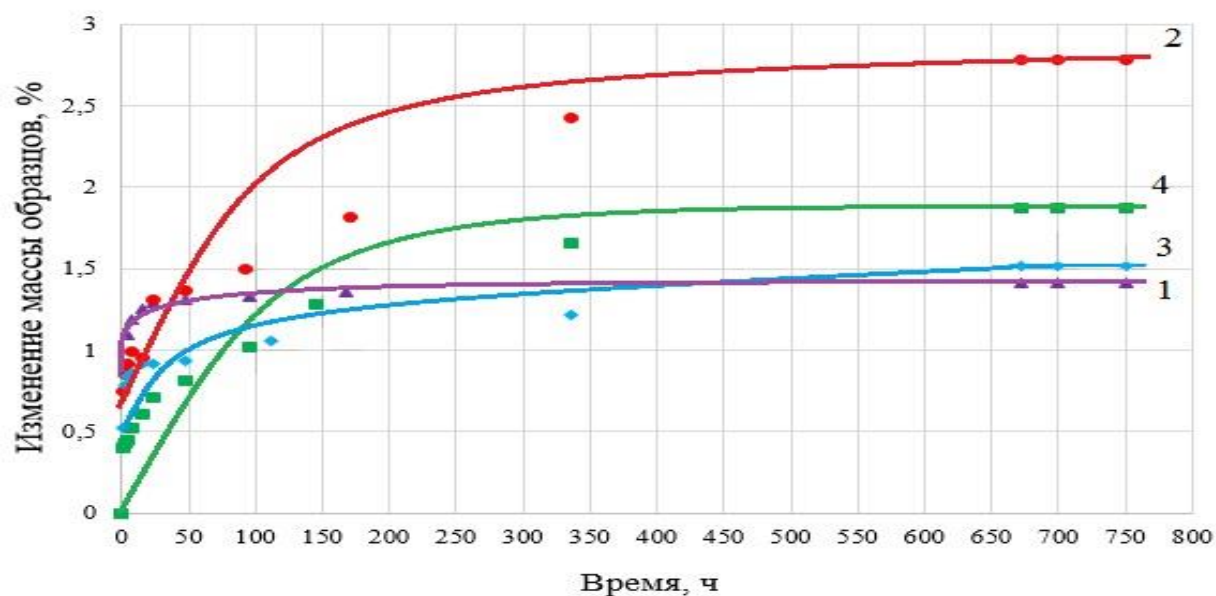


Рисунок 4.2.8 - Изменение массы образцов в среде H_3PO_4 : 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

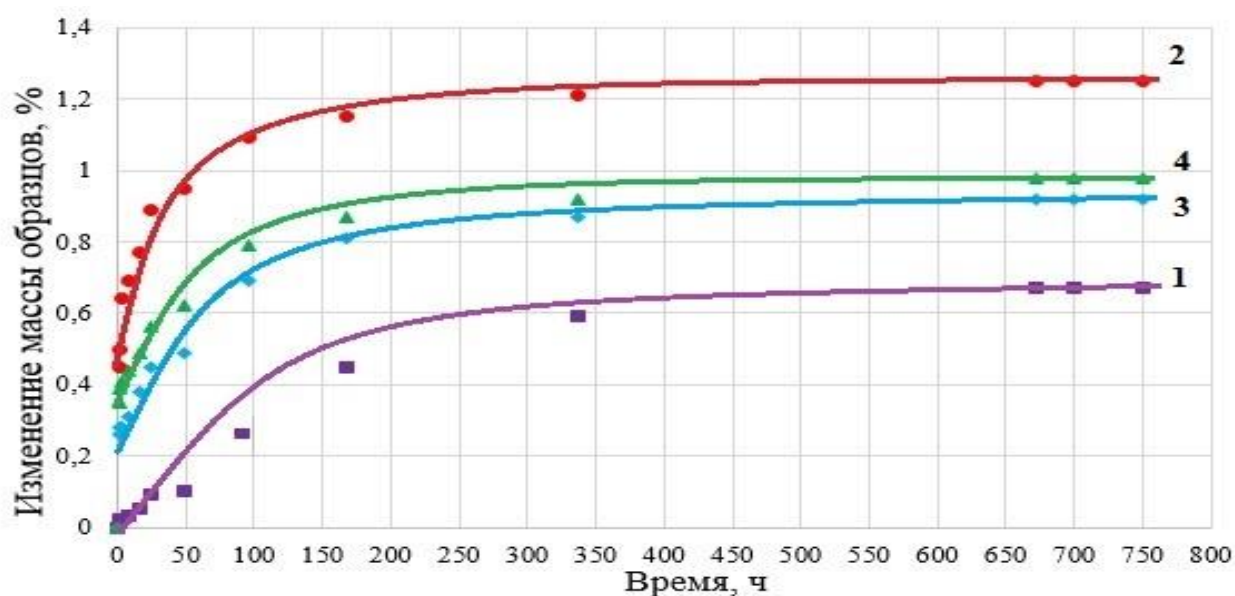


Рисунок 4.2.9 - Изменение массы образцов в среде H_2SO_4 : 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+БН; 3-ЭД-20+БН+А-187; 4-ЭД-20+БН+А-174

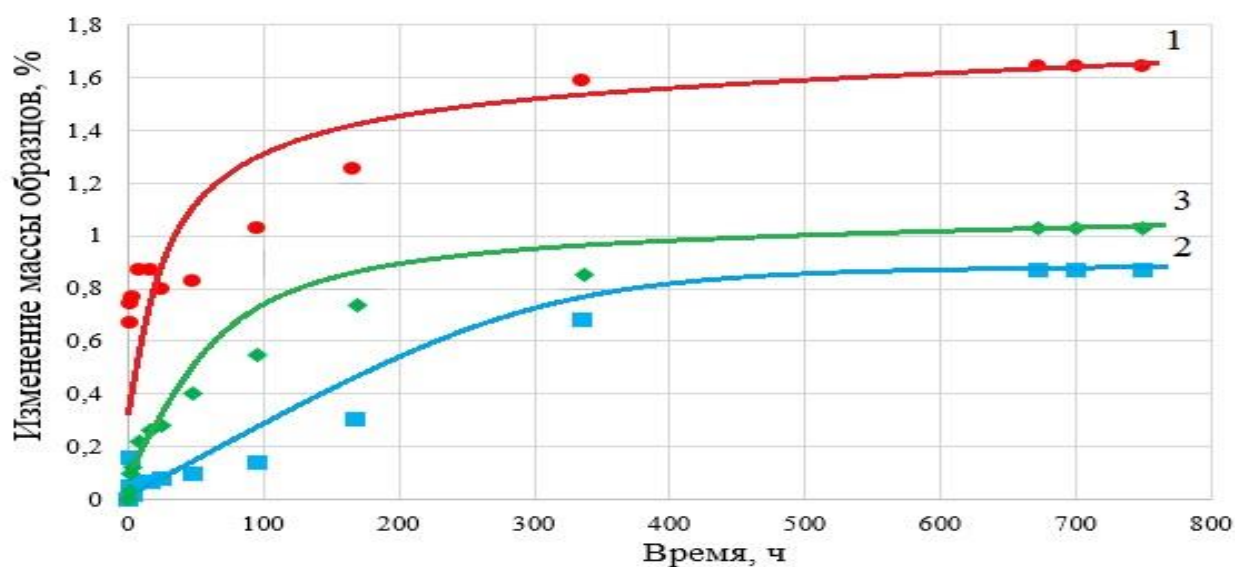


Рисунок 4.2.10 - Изменение массы образцов в среде NaOH: 1-ЭД-20+БН;
2-ЭД-20+БН+А-187; 3-ЭД-20+БН+А-174

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что воздействие кислых сред в течение 750 часов на эпоксипласты на основе немодифицированной базальтовой нити приводит к изменению массы образцов, составляющему 2,8 % в концентрированной фосфорной кислоте и 1,3 % в 30%-ной серной кислоте (рисунки 4.2.8-4.2.9, кривая 2). При этом следует отметить, что введение в эпоксидную матрицу модифицированных армирующих волокнистых наполнителей практически обеспечивает сохранение химической стойкости композитов (рисунки 4.2.8-4.2.9, кривые 3 и 4), так как потери массы образцов составляют 1,6-1,9 % и 0,9-1,0 % соответственно и приближаются к снижению массы ненаполненной ЭД-20 (кривая 1). Кроме того, подобная тенденция характерна и для поведения эпоксидных композитов на основе БН, модифицированных А-187 и А-174, в щелочной среде (рисунок 4.2.10, кривые 2 и 3), при воздействии которой изменение массы не превышает 0,9-1,0 % по сравнению с композитом на основе исходной нити (кривая 1).

На основании данных по изменению массы образцов эпоксидных базальтопластиков рассчитаны коэффициенты сорбции, диффузии и проницаемости разработанного материала (таблица 4.2.3).

Таблица 4.2.3 - Параметры, характеризующие химическую стойкость разработанных эпоксипластов на основе базальтовых нитей

Показатель	Армирующие системы			
	ЭД-20	ЭД-20+БН	ЭД-20+БН+А-187	ЭД-20+БН+А-174
Фосфорная кислота (52,9±3 %)				
Коэффициент сорбции, г/см ³	0,9·10 ⁻³	5,1·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³
Коэффициент диффузии, см ² /с	4,1·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁷
Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с	9,2·10 ⁻⁸	6,1·10 ⁻¹¹	5,9·10 ⁻¹¹	9,6·10 ⁻¹¹
Серная кислота (30±2 %)				
Коэффициент сорбции, г/см ³	6,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
Коэффициент диффузии, см ² /с	1,0·10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁸	6,5·10 ⁻⁸	8,2·10 ⁻⁸
Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с	6,0·10 ⁻¹¹	4,2·10 ⁻¹⁰	7,2·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻¹²
Гидроокись натрия (40±2 %)				
Коэффициент сорбции, г/см ³	–	2,8·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
Коэффициент диффузии, см ² /с	–	1,5·10 ⁻⁸	5,5·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻⁹
Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с	–	4,2·10 ⁻¹⁰	1,1·10 ⁻¹¹	2,1·10 ⁻¹¹

Полученные расчётные данные свидетельствуют о достаточно низких значениях коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости эпоксидных композитов на основе модифицированных базальтовых нитей, что подтверждает монолитность, которая обеспечивает их химическую стойкость, сопоставимую с хемостойкостью отверждённой эпоксидной смолы.

С целью комплексной оценки эксплуатационных свойств

разработанных эпоксикомпозитов проведены их испытания по основным физико-химическим показателям (таблица 4.2.4).

Таблица 4.2.4 – Физико-химические свойства
разработанных композитов

Состав материала	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение за 24 ч, %	Теплостойкость по Вика, °С
ЭД-20	1250	0,10	105
ЭД-20+БН	1645	0,72	< 240
ЭД-20+БН+А-187	1651	0,61	< 240
ЭД-20+БН+А-174	1647	0,65	< 240

Из данных таблицы 4.2.4 следует, что модификация используемых в качестве армирующих систем эпоксидных композитов базальтовых нитей практически не изменяет плотность получаемого композиционного материала и способствует снижению его водопоглощения. При этом введение базальтового волокнистого наполнителя обеспечивает значительное повышение теплостойкости, что расширяет области применения эпоксибазальтопластиков.

4.3 Оценка эффективности армирования эпоксипластов модифицированными вязкой технической и базальтовой нитями

Изучение эффективности армирования эпоксидных композитов модифицированными волокнистыми наполнителями различной химической природы проводили путём сравнительной оценки кинетики отверждения эпоксидного связующего в присутствии ВТН и БН, модифицированных А-187 и А-174, а также процессов формирования структуры композита на их основе и основных деформационно-прочностных свойств разработанного композиционного материала.

Кинетические кривые отверждения полимерной матрицы в присутствии исследуемых нитей представлены на рисунке 4.3.1.

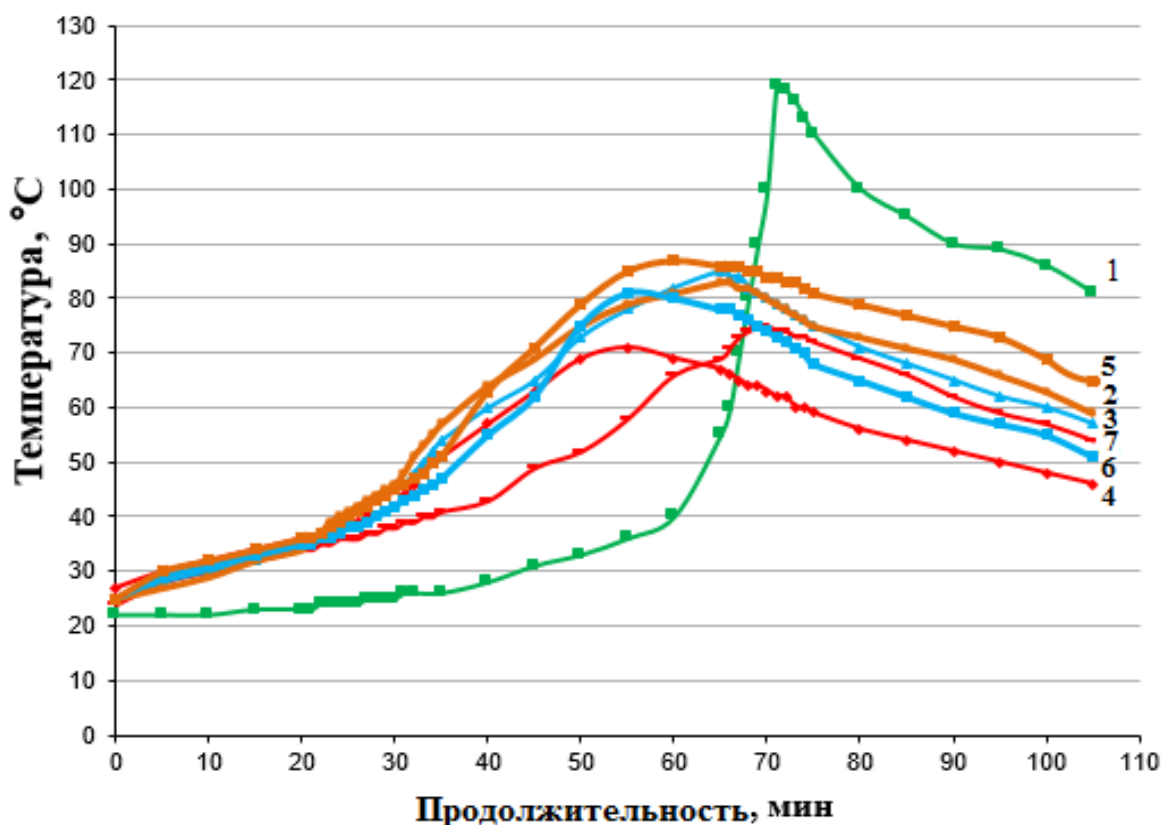


Рисунок 4.3.1 - Кинетические кривые отверждения полимерной матрицы в присутствии вязких технических и базальтовых нитей: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+БН; 6-ЭД-20+БН+А-187; 7-ЭД-20+БН+А-174

Анализ результатов кинетических исследований свидетельствует о том, что введение нитей, независимо от их химической природы, оказывает идентичное влияние на параметры процессов, протекающих при формировании линейных макромолекулярных цепей полимерной матрицы (таблица 4.3.1).

Таблица 4.3.1 - Параметры отверждения эпоксидных композиций в присутствии модифицированных вязкозных технических и базальтовых нитей

Состав материала	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °C	Степень отверждения, %
ЭД-20	60	71	119	93
ЭД-20+ВТН / БН	28/40	56/70	71/75	95/97
ЭД-20+ВТН / БН+А-187	26/37	65/55	85/81	97/98
ЭД-20+ВТН / БН+А-174	27/36	65/61	85/87	97/98

Как следует из приведённых в таблице 4.3.1 данных, введение в эпоксидное связующее технических нитей оказывает ускоряющее действие на процесс его отверждения, так как при снижении максимальной температуры отверждения, которое составляет 28-54°C, сокращается время гелеобразования в присутствии ВТН на 53 %, БН - на 33 % по сравнению с ненаполненной ЭД-20 (60 мин). Модификация исследуемых нитей практически не изменяет время гелеобразования: для ВТН оно составляет 26-27 минут, для БН – 36-37 минут.

Влияние химической природы модифицированных нитей проявляется на стадии формирования пространственно-сшитой структуры, что подтверждается различным характером изменения продолжительности стадии отверждения матрицы в композите: при введении ВТН время отверждения увеличивается, а БН – сокращается по сравнению с немодифицированными нитями. При этом следует отметить, что модификация нитей обеспечивает увеличение степени отверждения связующего (до 97-98 %).

Для оценки структурных изменений, происходящих в эпоксидном композите в условиях формирования пространственно-сшитой матрицы, использовали также метод ДСК (рисунок 4.3.2).

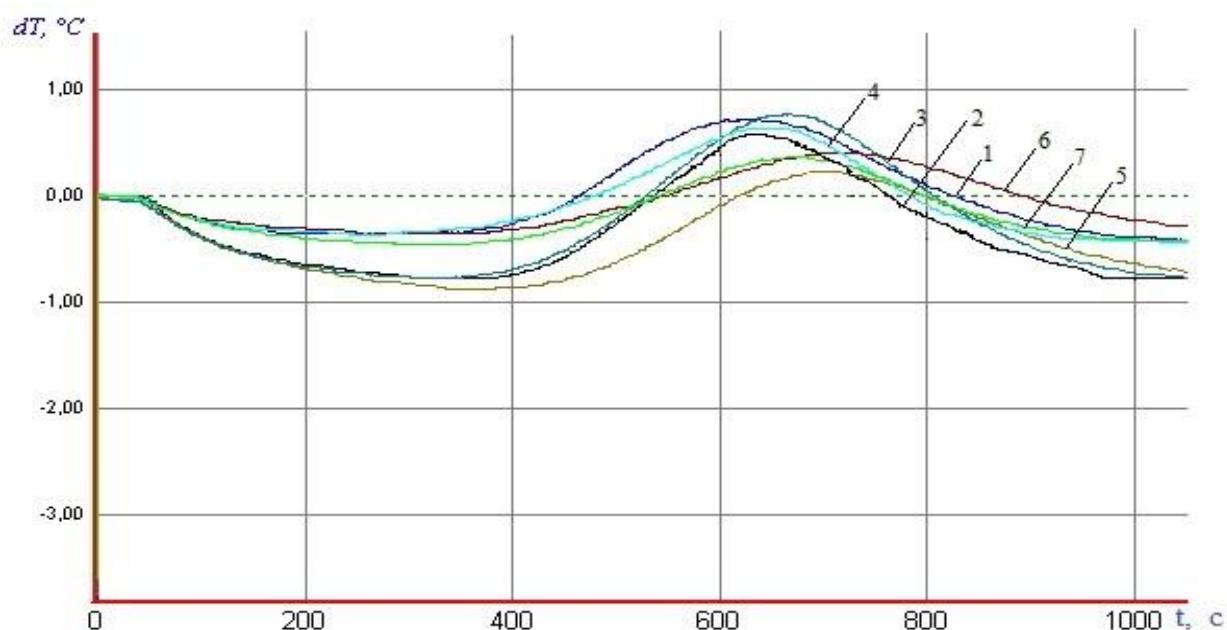


Рисунок 4.3.2 - Данные ДСК материалов: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+БН; 6-ЭД-20+БН+А-187; 7-ЭД-20+БН+А-174

Таблица 4.3.2 - Влияние вязкозных технических и базальтовых нитей на величину тепловых эффектов эпоксидных композиций на их основе

Тип отверждаемой системы	Тепловой эффект, ΔH , Дж/г	
	ВТН	БН
ЭД-20	292	
ЭД-20+ТН	315	230
ЭД-20+ТН+А-187	422	250
ЭД-20+ТН+А-174	416	245

Полученные экспериментальные данные дополнительно подтверждают, что модификация ВТН и БН однозначно способствует формированию более сшитой эпоксидной матрицы, о чём свидетельствует увеличение величин общего теплового эффекта процесса отверждения (таблица 4.3.2) для эпоксидных композиций на основе модифицированных нитей: для ВТН на

32-34 %, для БН – 7-9 %, по сравнению с ПКМ, армированными немодифицированными нитями.

Таким образом, анализ результатов ДСК и исследования кинетических особенностей процесса отверждения эпоксидного композита на основе модифицированных вискозной технической и базальтовой нитей свидетельствует о повышении физико-химической совместимости в исследуемых системах полимерное связующее/аппретированный волокнистый наполнитель в результате введения дополнительных реакционноспособных групп, что подтверждается данными ИКС (рисунок 4.3.3), в частности, изменением спектральной картины, характерной для композита на основе модифицированных ВТН и БН (кривые 3, 4, 6, 7) в сравнении с эпоксипластом, содержащим немодифицированные нити (кривые 2 и 5), в области $650-1700\text{ см}^{-1}$.

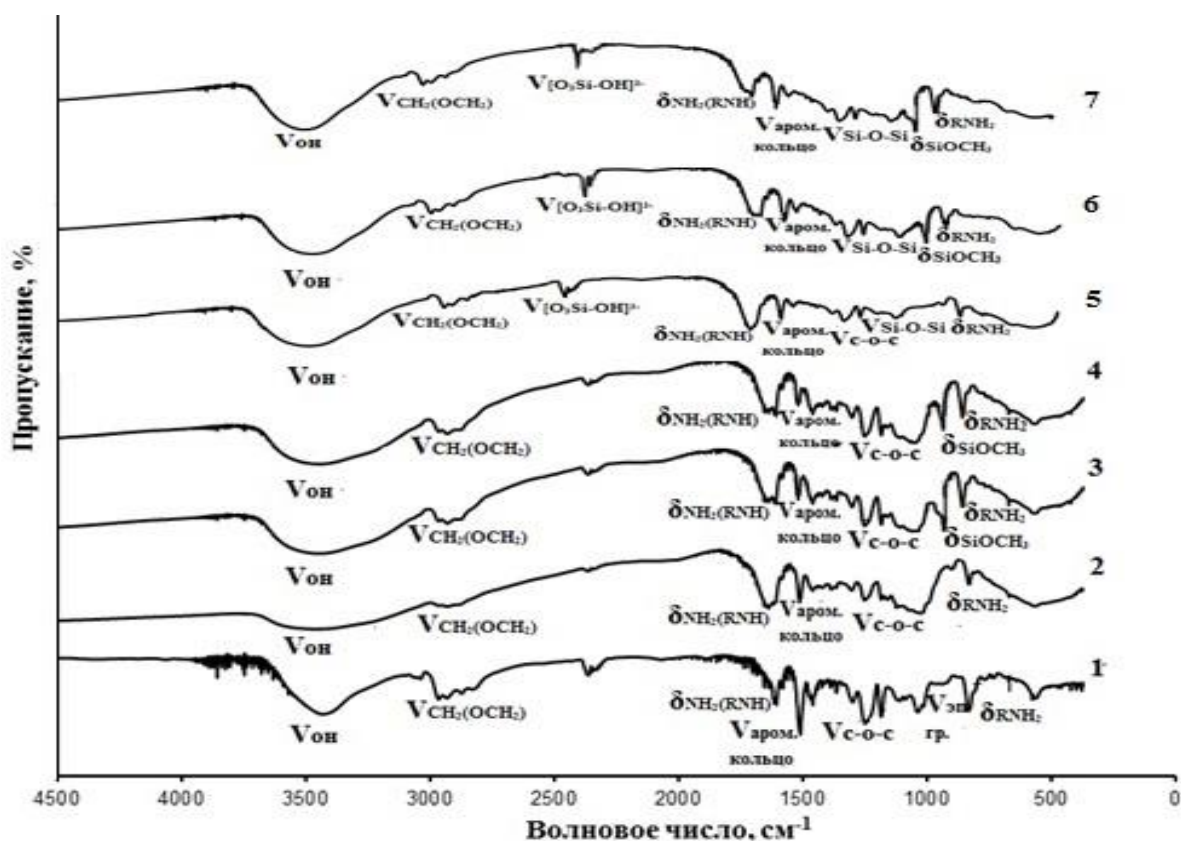


Рисунок 4.3.3 - ИК-спектры исследуемых композитов: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+БН; 6-ЭД-20+БН+А-187; 7-ЭД-20+БН+А-174

Кроме того, повышение адгезионного сродства в композиционном материале на основе модифицированной нити способствует их более активному влиянию на формирование межфазных слоёв, повторяющих слоевую морфологию волокнистого наполнителя и обеспечивающих повышение монолитности материала (рисунок 4.3.4, б, г, д, ж) по сравнению с армированием эпоксидной матрицы немодифицированными ВТН и БН (рисунок 4.3.4, в, е).

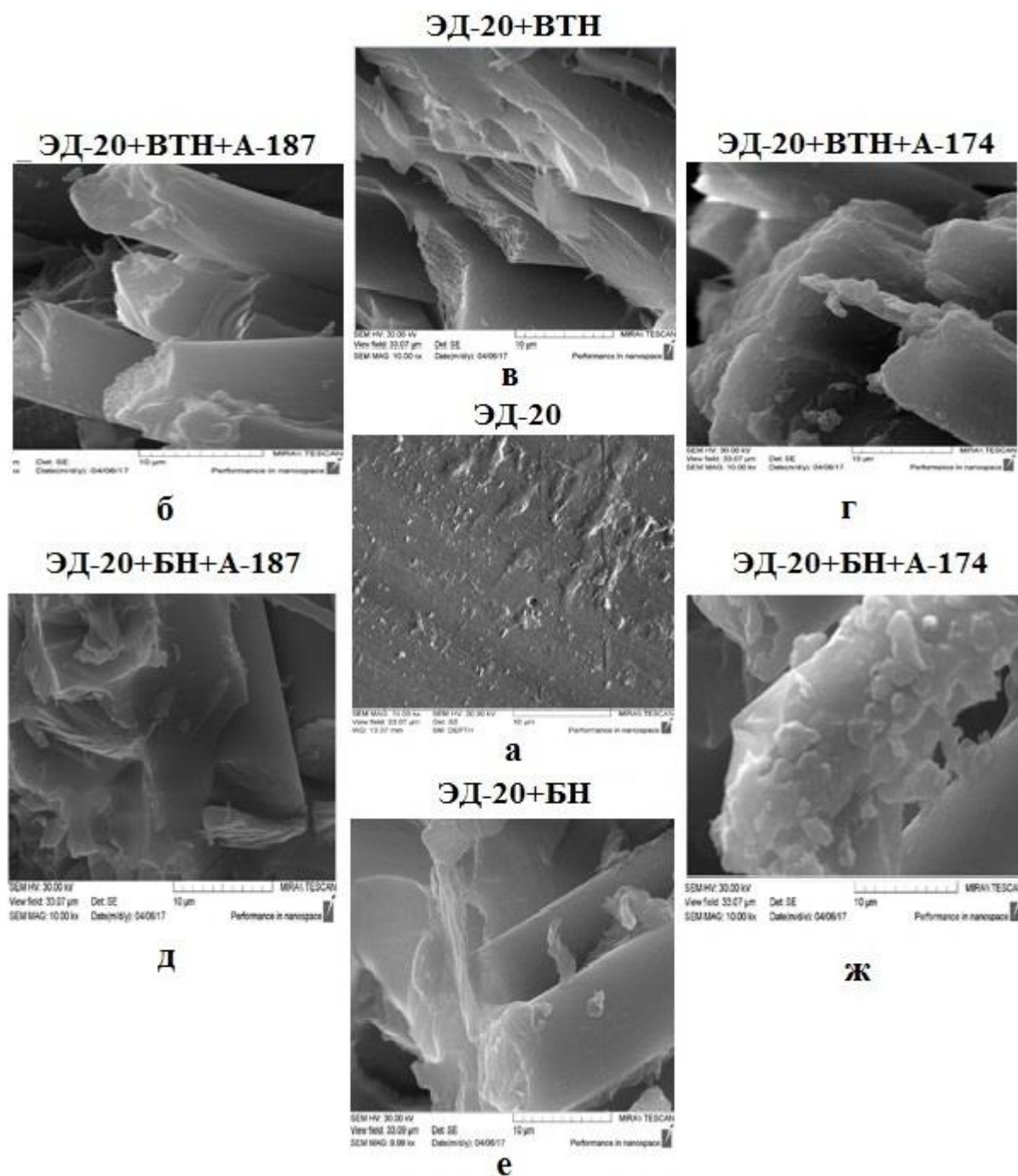


Рисунок 4.3.4 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=10000)

Следствием этого является максимальная реализация армирующих свойств исследуемых модифицированных нитей, что приводит к значительному повышению основных деформационно-прочностных показателей композитов на их основе (рисунок 4.3.5, таблица 4.3.3).

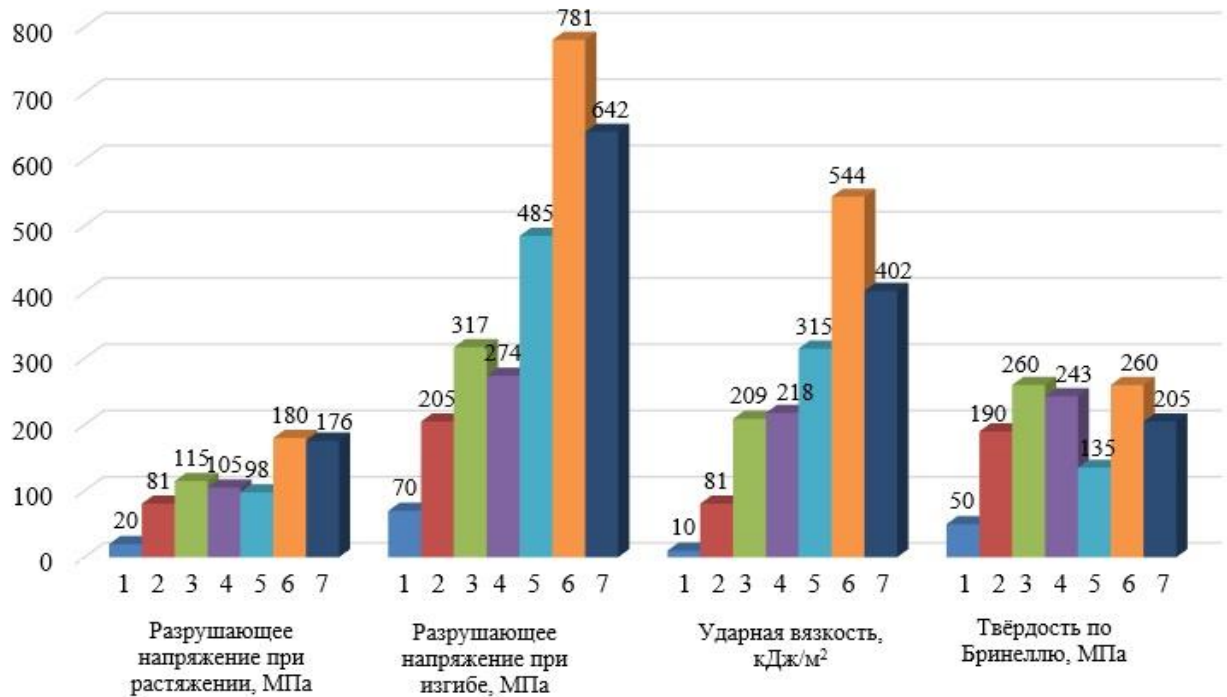


Рисунок 4.3.5 - Деформационно-прочностные свойства исследуемых композитов:
1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5- ЭД-20+БН;
6-ЭД-20+БН+А-187; 7-ЭД-20+БН+А-174

Таблица 4.3.3 – Сравнительная оценка деформационно-прочностных свойств исследуемых эпоксикомпозитов

Состав композита	σ_p , МПа	$\Delta\sigma_p$, %	$\sigma_{из}$, МПа	$\Delta\sigma_{из}$, %	$a_{уд}$, кДж/м ²	$\Delta a_{уд}$, %	H_B , МПа	ΔH_B , %
ЭД-20+ВТН	81	-	208	-	81	-	190	-
ЭД-20+ВТН+А-187	115	42,0	317	55,0	209	169,0	260	37,0
ЭД-20+ВТН+А-174	105	30,0	274	34,0	218	158,0	243	28,0
ЭД-20+БН	98	-	485	-	315	-	135	-
ЭД-20+БН+А-187	180	84,0	781	61,0	544	73,0	260	93,0
ЭД-20+БН+А-174	176	80,0	642	32,0	402	28,0	205	52,0

Примечание: σ_p -разрушающее напряжение при растяжении; $\sigma_{из}$ -разрушающее напряжение при изгибе; $a_{уд}$ -ударная вязкость; H_B -твёрдость по Бринеллю.

Анализ приведённых экспериментальных данных свидетельствует о том, что для композитов на основе исходных нитей значения ударной вязкости и разрушающего напряжения при изгибе у базальтопластиков в значительной степени выше, чем у эпоксипластов на основе ВТН, что объясняется большей прочностью базальтовой нити.

Модификация армирующих волокнистых наполнителей, независимо от их химической природы, повышает твёрдость получаемых композитов, причём в большей степени для базальтопластиков (52-93 %), в меньшей - для эпоксидного композиционного материала на основе ВТН (28-37 %). Аналогичное изменение показателей характерно и для разрушающего напряжения при растяжении, которое у базальтопластиков повышается на 80-84 %, в то время как у композитов на основе вискозной технической нити возрастает на 30-42 %. Очень значительно, в процентном выражении, увеличивается ударная вязкость эпоксипластов на основе ВТН (на 158-169 %) в сравнении со значением этого показателя у композитов на основе БН (на 28-73 %), однако при этом абсолютное значение этой характеристики у базальтопластиков значительно выше, чем у композиционных материалов на основе ВТН.

Следует отметить, что повышение значения разрушающего напряжения при изгибе определяется не только природой волокнистого наполнителя, но и химическим составом нанесённого на нить аппрета: при использовании в композите армирующих нитей, обработанных А-187, эта характеристика повышается на 55-61 %, в то время как при обработке А-174 – только на 32-34 %.

Дополнительной характеристикой эксплуатационных свойств композиционных материалов является их термоустойчивость. В связи с этим изучалось поведение эпоксипластов на основе ВТН и БН в условиях повышенных температур методом термогравиметрического анализа (рисунок 4.3.6, таблица 4.3.4).

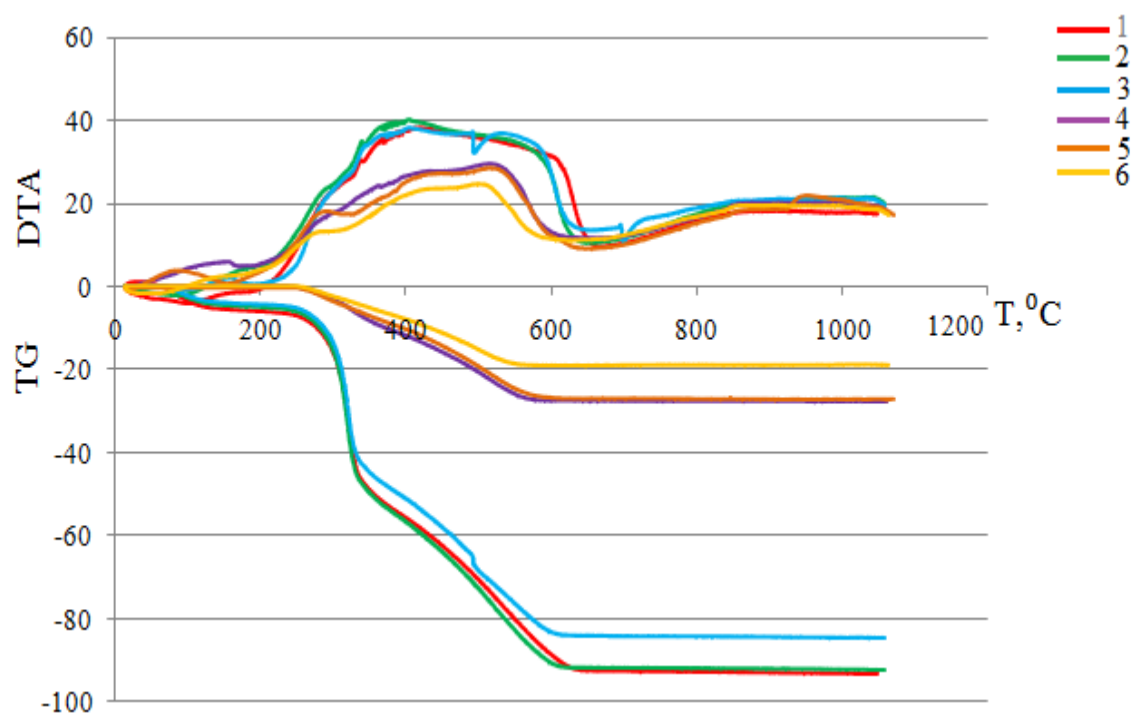


Рисунок 4.3.6 – Данные ДТА: 1-ВТН; 2-ВТН+А-187; 3-ВТН+А-174; 4-БН; 5-БН+А-187; 6-БН+А-174

Таблица 4.3.4 - Обобщенные данные ДТА

эпоксидных композитов на основе исследуемых нитей

Название материала	Температурный интервал пиролиза, °C	Потери массы, %, при температурах, °C					КО, % масс. при 600°C
		100	200	300	400	500	
ЭД-20	200-220 235-390	0	7,0	21,0	49,0	63,0	18
ЭД-20+ВТН	230-380 420-660	3,0	6,0	18,0	63,0	81,0	5
ЭД-20+ВТН+А-187	230-380 420-630	3,0	5,0	17,0	57,0	74,0	8
ЭД-20+ВТН+А-174	240-380 420-620	3,0	4,0	11,0	51,0	68,0	25
ЭД-20+БН	250-380 440-590	0	0	4	12	22	72
ЭД-20+БН+А-187	240-320 460-590	0	0	3	10	21	73
ЭД-20+БН+А-174	270-320 450-580	0	0	3	8	14	79

Анализ полученных данных показывает, что температурный интервал пиролиза эпоксидных композитов практически не зависит от химической природы волокнистого наполнителя, однако, как и следовало ожидать, введение базальтовых нитей повышает термоустойчивость композита, что приводит к снижению потерь массы образцов, особенно значительно в области температур 400°C и выше (на 43-51 %). При этом, при использовании базальтовых армирующих систем проявляется однозначная тенденция увеличения коксового остатка композиционного материала на их основе.

Таким образом, комплексная оценка процессов формирования структуры при отверждении эпоксидного связующего в присутствии модифицированных органосиланами вязкозных технических и базальтовых нитей, а также структурных особенностей и эксплуатационных свойств композитов на их основе свидетельствует о том, что реализация модифицирующего эффекта в большей степени характерна для получаемых эпоксидбазальтопластиков.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ЭПОКСИПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ НИТЕЙ

5.1 Оценка технического уровня разработанных базальтопластиков

Известно [143, 144], что оценка технического уровня разработки определяет ее конкурентоспособность на рынке технологий или изделий. С этой целью выполнены независимые испытания разработанных материалов на основе эпоксидного связующего и базальтовых нитей, модифицированных А-187 и А-174, в лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов и систем» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А., подтвердившие их повышенные характеристики (Приложение Б), а также проведён сравнительный анализ свойств полученных базальтопластиков с композитами на основе стекло- и углетканей, которые в настоящее время представляют группу отечественных промышленных аналогов (таблица 5.1.1).

Таблица 5.1.1 - Оценка характеристик эпоксидных композитов
на основе различных армирующих систем

Армирующая система	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, МПа, при		Ударная вязкость, кДж/м ²	Твёрдость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 24 ч, %
		растяжении	изгибе			
-	1250	50	110	10	115	0,1
БН	1645	98	485	315	135	0,72
БН+А-187	1651	180	781	544	260	0,61
БН+А-174	1647	176	642	402	205	0,65
СТ*	1600-1900	300	250	180-200	400-460	-
СТ*	1800-1900	379-517	517-654	16	-	0,2-0,3
УТ*	1300-1500	450	350-500	130-150	250-350	-

*справочные данные [145]

Сравнительная оценка основных эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов на основе различных армирующих систем (таблица 5.1.1) свидетельствует о том, что использование модифицированных базальтовых нитей обеспечивает получение композиционных материалов, не уступающих аналогам по таким показателям, как разрушающее напряжение при изгибе и ударная вязкость, так как при сравнении с их лучшими результатами превышение указанных характеристик у разработанного композита составляет 200 % и 175 % соответственно при меньшей стоимости базальтового волокнистого наполнителя в отличие от стекло- и углетканей. Кроме того, введение исследуемых армирующих систем в эпоксидное связующее значительно повышает устойчивость материала к растягивающим и изгибающим деформациям, ударную вязкость и его твёрдость по Бринеллю по отношению к ненаполненной матрице.

Проведённый анализ подтверждает, что разработанные композиционные материалы на основе модифицированных БН являются конкурентоспособными на отечественном рынке волокнистых полимерных композитов.

Для решения вопросов коммерциализации эпоксикомпозита разработаны технические условия на композиционный материал на основе эпоксидной смолы и модифицированной базальтовой нити (Приложение В).

В соответствии с правилами стандартизации [146] сформулированы основные разделы технических условий, к которым относятся:

- технические требования;
- требования безопасности и охраны труда;
- правила приёмки;
- методы испытаний;
- упаковка, маркировка, транспортировка и хранение;
- гарантии изготовителя.

При разработке технических требований на композиционный материал на основе эпоксидной смолы и модифицированной базальтовой нити опреде-

лены нормативные значения таких показателей, как внешний вид, плотность, водопоглощение, разрушающее напряжение при растяжении, разрушающее напряжение при изгибе, ударная вязкость, твердость по Бринеллю (таблица 5.1.1).

Таблица 5.1.1 - Технические требования к композиционному материалу на основе эпоксидного связующего и модифицированной базальтовой нити

Наименование показателя	Нормированное значение	Метод испытания
1	2	3
1. Внешний вид: - сколы - расслаивание - раковины - вмятины от механического воздействия с повреждением волокон	Не допускаются Не допускается Не допускаются Не допускаются	по п. 4.3 ТУ 2225-002-05286136-2017
2. Плотность, г/см ³	1,645-1,655	по п. 4.5 ТУ 2225-002-05286136-2017
3. Водопоглощение за 24 ч, %	0,6-0,7	по п. 4.5 ТУ 2225-002-05286136-2017
4. Разрушающее напряжение, МПа: - при растяжении - при изгибе	170-180 640-780	по ГОСТ 11262-80 по ГОСТ 4648-71
5. Ударная вязкость, кДж/м ²	400-540	по ГОСТ 4647-80
6. Твердость по Бринеллю, МПа	200-260	по ГОСТ 4670-91

В разделе «Требования безопасности и охраны труда» установлены требования безопасности по эксплуатации разработанного эпоксикомпозита, приведены показатели класса опасности и ПДК в зоне эксплуатации.

В правилах приемки указан размер партии, дана характеристика сопроводительных документов, а также определена периодичность испытаний.

В разделе «Методы испытаний» приведены правила отбора проб для контроля качества продукции, перечень и характеристики основных методов и гостированных методик. А также в технических условиях в разделе «Упаковка, маркировка, транспортировка и хранение» сформулированы основные требования к упаковке, маркировке, транспортировке и хранению, определены гарантии изготовителя.

5.2 Определение рациональных областей применения разработанных эпоксипластов на основе модифицированных базальтовых нитей

Для определения рациональных областей применения разработанные эпоксидные композиты на основе модифицированных А-187 и А-174 базальтовых нитей прошли испытания в ООО НПФ «ПоТехин и К^о» по определению разрушающего напряжения при растяжении образцов в производственных условиях, результаты которых представлены в Приложении Г и таблице 5.2.1.

Таблица 5.2.1 - Механические характеристики образцов

Образец	Нагрузка разрушения, Н	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
Эпоксипласт на основе базальтовой нити	3930	320
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-187	6930	570
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-174	6430	553
Алюминиевый сплав	-	250

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что разработанные эпоксидные композиционные материалы, получаемые методом прессования, на основе базальтовых нитей превосходят материалы на основе алюминиевого сплава. Модификация армирующих систем органосиланами обеспечивает дополнительное повышение разрушающего напряжения при растяжении эпоксидбазальтопластика, который может рекомендоваться для изготовления изделий инженерно-технического назначения, в частности, шестерёнок, дисков сцепления, баллонов высокого давления (хранение и транспортировка), цистерн и ёмкостей для хранения и транспортировки жидких химически агрессивных продуктов, а также широкого ассортимента изделий электро-технического назначения (рисунок 5.2.1).

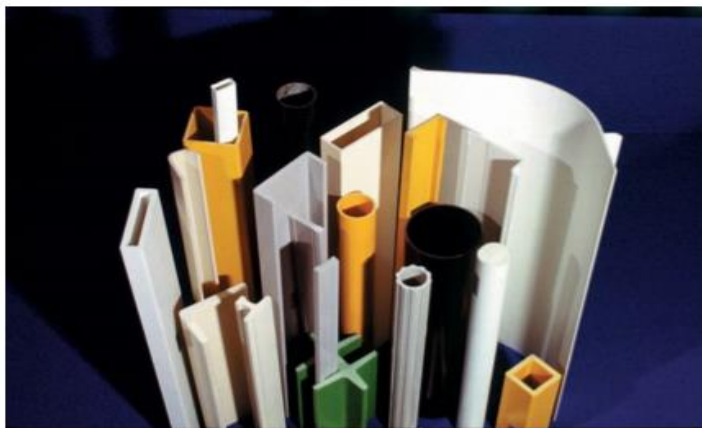


Рисунок 5.2.1 – Изделия электротехнического назначения [147]

Кроме того, перспективными областями применения разработанных материалов являются производство тепло- и звукоизолирующих труб; трубопроводов горячего водоснабжения; труб для закачки и перекачки нефти и газа, а также арматуры для армирования бетона и стержневых конструкций различных профилей поперечного сечения, используемых в качестве силовых или подкрепляющих элементов – вантов (тросов), лонжеронов, стрингеров, окантовки, каркасов, ферменных конструкций, балок, рам, валов и т.д. [147].

Особый интерес в решении региональных задач развития сельскохозяйственного комплекса Саратовской области представляет разработка высокоэффективных материалов, используемых в качестве растяжек для дождевальных машин, отличающихся повышенными прочностными характеристиками (рисунок 5.2.2).



Рисунок 5.2.2 - Широкозахватные дождевальные машины

5.3 Принципиальная технологическая схема получения профильных изделий на основе эпоксидного связующего и модифицированных базальтовых нитей

Современным техническим решением, обеспечивающим получение однонаправленных изделий повышенной прочности, является метод пултрузии. К основным его достоинствам относятся высокая производительность, возможность непрерывного получения изделий любой длины и любого профиля [5]. В связи с этим, разработана функциональная технологическая схема получения профильных изделий на основе эпоксидного связующего и модифицированных базальтовых нитей (рисунок 5.3.1).

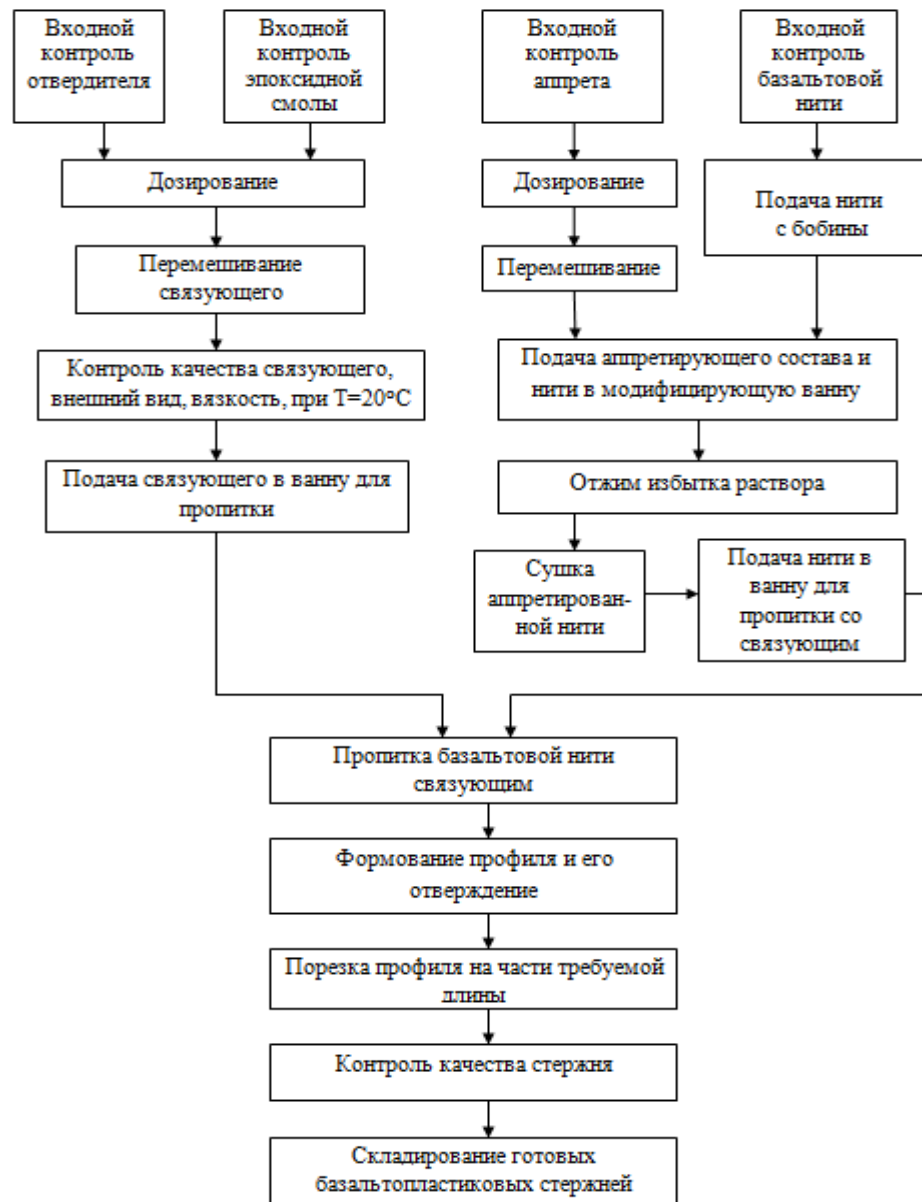


Рисунок 5.3.1 – Функциональная схема производства базальтопластикового стержня

В предлагаемой функциональной схеме для повышения механических свойств БН и композиционных материалов на их основе применяют органосиланольные аппретирующие системы, которые вводят в ванну для модификации волокнистого наполнителя. Таким образом, технология изделий из эпоксидных композиционных материалов предусматривает на первой ступени обработку базальтовой нити аппретами А-187 или А-174 и получение эпоксикомпозита методом пултрузии.

На основании полученных экспериментальных и литературных [148] данных разработана принципиальная технологическая схема получения эпоксикомпозита (рисунок 5.3.2), которая включает следующие стадии:

- 1) модификация исходного волокнистого наполнителя аппретами А-187 или А-174 (позиции 1-5);
- 2) получение эпоксидного композита на основе модифицированной БН методом пултрузии (6-10).

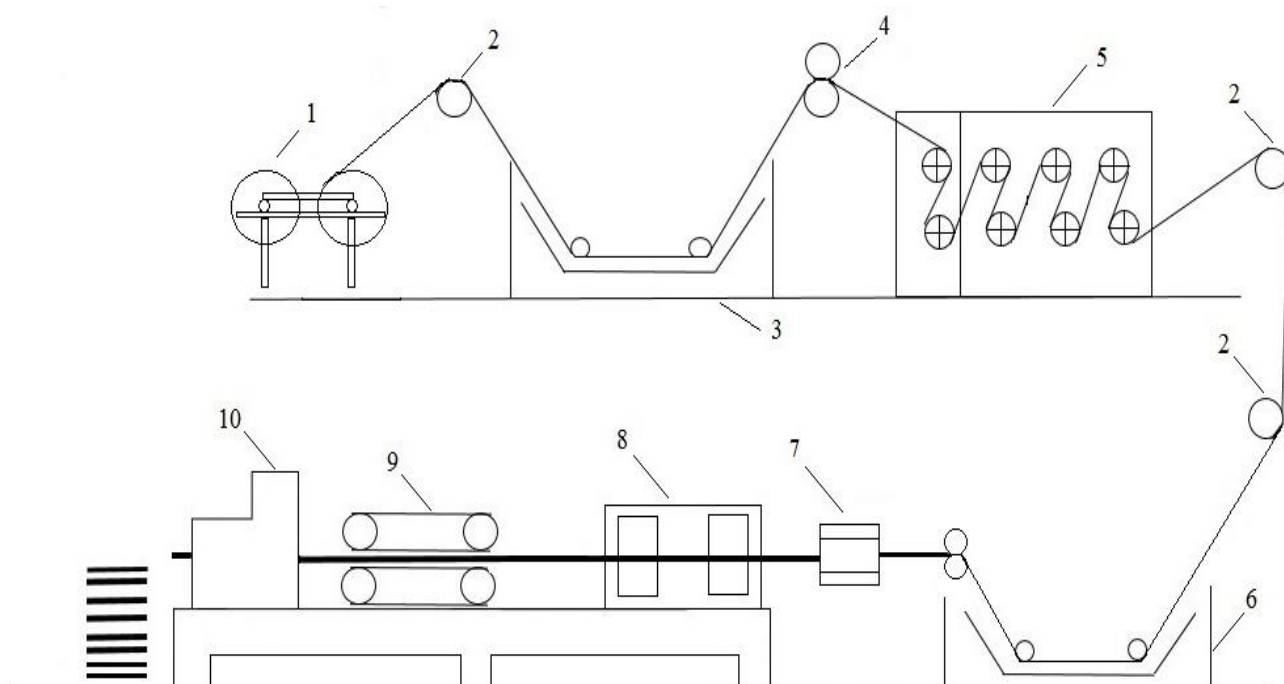


Рисунок 5.3.2 - Принципиальная технологическая схема получения опытной партии образцов эпоксидного композита на основе модифицированной базальтовой нити:

- 1 - подающая катушка; 2 - транспортирующие валки; 3 - ванна для модификации;
 4-отжимной валик; 5 – 2-зонная сушилка; 6 - ванна пропитки связующим;
 7 - преформовочная установка; 8 - пултрузионная головка, включающая фильеру;
 9 - тянущая система; 10 - отрезная машина

Модификация волокнистого наполнителя происходит по следующей схеме: исходная базальтовая нить с подающей катушки 1 при помощи транспортирующих валков 2 поступает в ванну для модификации 3, где осуществляется процесс её обработки раствором аппретирующей системы определенной концентрации с последующим отжимом валиком 4. Для приготовления модифицирующей ванны на основе исследуемых аппретов растворителем служила вода, при этом pH водной ванны доводили до 4,5 с помощью уксусной кислоты с целью гидролиза аппрета и перевода его в водорастворимую форму.

Модифицированная базальтовая нить транспортирующими валками 2 подается в 2-зонную сушилку 5. В 1-й зоне сушилки поддерживается температура 50°C, во 2-й зоне – 100°C. Продолжительность термической обработки составляет 15 мин. Повышенная температура в барабанной сушилке обеспечивает фиксацию аппрета на нити.

После сушки базальтовая нить, обработанная исследуемыми аппретами, подается с помощью транспортирующих валков на участок получения эпоксикомпозита.

Пропитка волокнистого наполнителя осуществляется протягиванием пучка нитей через ванну с эпоксидным связующим 6, содержащим в качестве отвердителя полиэтиленполиамин в соотношении 10:1 массовых частей. Ванна снабжена системой прижимных и отжимных валиков. Для подогрева связующего до $t=50\pm 5^\circ\text{C}$ ванна снабжается подогревателями с целью снижения его вязкости и улучшения процесса смачивания базальтовых нитей. После ванны пропитанный пучок нитей поступает в преформовочную установку 7, где происходит дальнейшая диффузия связующего в наполнитель и удаление его излишков и пузырьков воздуха, выравнивание отдельных нитей, формирование сечения изготавливаемого профиля и равномерное распределение нитей по сечению. Далее армирующий материал, пропитанный смолой, направляют в пултрузионную головку 8, включающую фильеру, нагретую до температуры $100\pm 2^\circ\text{C}$, где происходит окончательное удаление избытка свя-

зующего и воздуха, выравнивание и формирование сечения профильного изделия и отверждение связующего. Нагрев фильеры осуществляется с помощью плоских электронагревателей. Затем эпоксикомпозит поступает на тянущую систему 9. В качестве протягивающего механизма используется возвратно-поступательное устройство, в зажимной системе которого установлены две пары подушек, соответствующих определённому виду профиля. При этом одна подушка прижимается к другой посредством гидравлического привода, а профиль находится между ними. Получаемое длинномерное изделие подаётся на отрезную машину 10, где прутья режутся на заданную длину.

К особенностям данной технологической схемы относятся использование специальной формующей матрицы (рисунок 5.3.3) [5], устройства протягивания возвратно-поступательного типа [149] и возможность применения промышленной автоматической пултрузионной линии МР-25 [150] для получения профильных изделий на основе эпоксидного связующего и модифицированной базальтовой нити.

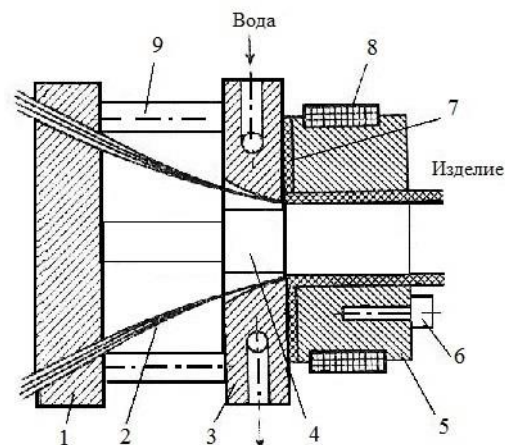


Рисунок 5.3.3 – Формующая матрица:

1- распределительная плита; 2 – пропитанные связующим нити; 3 – охлаждаемая плита; 4 – дорн; 5 – горячая зона матрицы; 6 – термопара; 7 – теплоизоляционный слой; 8 – внешние нагреватели; 9 – стальные колонны

Для обеспечения стабильности предлагаемого технологического процесса получения эпоксидного композита на основе модифицированных БН установлены основные технологические параметры (таблица 5.3.1).

Таблица 5.3.1 - Параметры технологического режима

Стадия технологического процесса	Параметры	Единица измерения параметра	Значение параметра	Примечание
1	2	3	4	5
1. Модификация базальтовой нити	Содержание аппрета Модуль ванны Продолжительность Температура Скорость движения нити	% - с °C м/мин	5±0,1 30±0,3 60±0,5 20±5 0,25±0,05	
2. Сушка модифицированной базальтовой нити	1-я зона: температура 2-я зона: температура Продолжительность Скорость движения нити	°C °C мин м/мин	50±2 100±2 15±1 0,25±0,05	
3. Пропитка базальтовой нити эпоксидным связующим	Состав ванны Соотношение связующее:отвердитель матрица:наполнитель Температура ванны Скорость движения пропитанной нити	- масс.ч. - °C м/мин	ЭД-20:ПЭПА 10:1 1:1 50±2 0,25±0,05	
4. Формование методом пултрузии	Продолжительность Температура Скорость пултрузии	мин °C м/мин	4±0,2 100±2 0,25±0,05	
5. Транспортировка арматуры	Скорость движения транспортирующего устройства	м/мин	0,25±0,05	

Получаемые из эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированной базальтовой нити стержни диаметром от 10 до 50 мм могут быть рекомендованы для использования, в частности, в электротехнической промышленности (рисунок 5.2.1), а также в качестве вантовых растяжек в производстве дождевальных машин (рисунок 5.2.2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведённых в работе исследований обеспечивают расширение современных представлений об особенностях получения полимерматричных композиционных материалов инженерно-технического назначения и позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработаны эпоксидные композиты на основе модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками.

2. Обоснован выбор параметров модификации вискозной технической и базальтовой нитей исследуемыми аппретами. Установлено, что для модифицированных волокнистых наполнителей характерно повышение свойств, что подтверждается увеличением относительной разрывной нагрузки ВТН - на 28-86 %, БН - на 50-70 % и смачиваемости на 15-87 и 25-50 % соответственно. Следует отметить также, что наиболее эффективными модификаторами являются органосиланы марок А-187 и А-174.

3. Изучены кинетические особенности формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных А-187 и А-174 вискозных технических и базальтовых нитей. Отмечено их влияние на формирование пространственно-сшитой структуры полимерной матрицы, что подтверждается изменением продолжительности стадии отверждения, которое определяется химической природой волокнистого наполнителя: введение модифицированных ВТН её увеличивает, а БН сокращает по сравнению с немодифицированными нитями.

4. Исследованы структурные особенности эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированных волокнистых наполнителей. Показано, что в результате повышения физико-химической совместимости в исследуемых композициях при введении в полимеризующую систему дополнительных реакционноспособных групп формируются трансграничные переходные слои, обеспечивающие повышение монолитности материала.

5. Проведена оценка эксплуатационных свойств эпоксикомпозитов, армированных модифицированными А-187 и А-174 вязкозых технических и базальтовых нитей. Установлено значительное повышение деформационно-прочностных показателей разработанных ПКМ при сохранении их термо- и хемостойкости.

6. Проведена независимая оценка деформационно-прочностных свойств композиционного материала на основе эпоксидного связующего и исследуемых модифицированных нитей в лаборатории «СМИФМС» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А., подтвердившая их повышенные характеристики, а также в производственных условиях ООО НПФ «ПоТехин и К^о», которая показала, что исследуемые образцы характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с эпоксидными композитами на основе исходных нитей и материалами из алюминиевого сплава.

7. Предложена принципиальная технологическая схема получения базальтопластиков на основе модифицированных нитей, разработаны технические условия на полученный композит. Установлено, что эпоксидный композит на основе БН, модифицированных А-187 и А-174, не уступает по основным эксплуатационным показателям отечественным аналогам.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БН – базальтовая нить

ВТН – вязкозная техническая нить

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ПАН – полиакрилонитрильные нити

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПКМ – полимерные композиционные материалы

ПЭПА – полиэтиленполиамин

РП – реактопласты

СТ – стеклоткань

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТН – техническая нить

ТП – термопласты

УТ – углеткань

УФИ – ультрафиолетовое излучение

ЭД – эпоксидная диановая смола

АГМ-9 - 3-аминопропилтриэтоксисилан

А- 187 - 3-глицидоксипропилтриметоксисилан

А-174 - 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан

Duron OS 3151–комбинация из гликолевых эфиров жирных кислот

R_p – относительная разрывная нагрузка

l_p – относительное разрывное удлинение

σ_p – разрушающее напряжение при растяжении

$\sigma_{и}$ - разрушающее напряжение при изгибе

$a_{уд}$ – ударная вязкость

H_B – твёрдость по Бринеллю

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Важенина, Л.В. Стратегические направления развития нефтехимии в России / Л.В. Важенина // Химическая промышленность сегодня. – 2015. - №9. - С. 6-9.
2. Ветохин, С.Ю. Перспективы развития композиционной отрасли / С.Ю. Ветохин, Т.В. Кутергина, Н.С. Лукичева // Композитный мир. – 2011. – №2. – С. 50-52.
3. Устинова, Т.П. Направленное регулирование структуры и свойств полимерматричных композиционных материалов / Т.П. Устинова, Ю.А. Кадькова // Вестник ТГТУ. – 2015. - №4. – С. 644-652.
4. Ершова, О.В. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О.В. Ершова [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. - №4. – С. 14-18.
5. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2014. – 592 с.
6. Берлин, А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1995. - №1. – С. 57-65.
7. Студенцов, В.Н. Технология наполненных терморектопластов: учеб. пособие / В.Н. Студенцов. – Саратов: СГТУ, 2005. - 84 с.
8. Макаров, В.Г. Промышленные термопласты / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов. - М.: Химия, 2003. - 208 с.
9. Ибатуллина, А. Р. Обзор современных методов регулирования свойств композиционных материалов на основе терморективных матриц, армированных высокопрочными высокомодульными волокнами / А. Р. Ибатуллина, Е. А. Сергеева // Вестник КТУ. – 2013. – Т. 16. - № 9. – С. 123 – 126.
10. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ им. Ломоносова М.В., 2010. - 69 с.
11. Fiber-reinforced plastic market to cross 2.6 billion by 2007 // Polym.

News. - 2002. - Vol. 27. - N 11.- P. 388-389.

12. Михайлин, Ю.А. Термореактивные связующие ПКМ / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2009. - №2. – С. 40-45.

13. Обухов, О.В. Маркетинговое исследование рынка химической продукции / О.В. Обухов. – Екатеринбург: УрФУ, 2014г. – 16с.

14. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты: учебник / К.Е. Перепелкин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.

15. Воробьев, А. Эпоксидные смолы / А. Воробьев // Компоненты и технологии. – 2003. - №8. – С. 170-173.

16. Лапицкая, Т.В. Эпоксидные материалы / Т.В. Лапицкая, В.А. Лапицкий // Композитный мир. – 2006. - №4. – С. 16-17.

17. Кислова, Ю. Российский рынок эпоксидных смол / Ю. Кислова // Композитный мир. – 2009. – №6. – С. 20-21.

18. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров/ В.С. Осипчик, И.Ю. Горбунова, Н.В. Костромина и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2014. - Т. 57. - № 3. - С. 19-22.

19. Связующие для композиционных материалов с повышенной ударной вязкостью на основе эпоксидного олигомера / М.Л. Кербер, С.В. Зюкин, Р.И. Сопотов и др. // Сборник трудов Междунар. конф. «Композит-2013». - Саратов: СГТУ, 2013. - С. 115-117.

20. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксисаминного связующего / Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова, Д.В. Онучин и др. // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. 29. - № 10 (169). - С. 62-64.

21. Полимерматричные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы, наполненной дисперсным базальтом / Ю.А. Кадыкова, С.В. Улегин, Э.Г. Фархутдинова, В.А. Сотник // Вестник СГТУ. – 2012. - №4. – С. 97-99.

22. Мостовой, А.С. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Перспективные материалы. – 2014. - №1. – С. 37-43.

23. Зиновьева, Е.Г. Исследование свойств полимеров эпоксидной смолы ЭД-20, отверждённой триалкил(арил)фосфатными комплексами кислот Льюиса и триэтиленetetраминоом / Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов, Н.И. Кольцов // Пластические массы. – 2011. - №7. – С. 3-5.

24. Ghaemy, M. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol a with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques / M. Ghaemy, S. Sadjady // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 100. – P. 2634-2641.

25. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения / Е.В. Плакунова, М.В. Пинкас, О.А. Мызникова, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2009. - №1. – С. 9-13.

26. Сивергин, Ю.М. Отверждение эпоксидных соединений диаминами. Моделирование методом Монте-Карло / Ю.М. Сивергин // Пластические массы. – 2011. - №3. – С. 29-35.

27. Федосеев, М.С. Отверждение эпоксиангидридных композиций в присутствии имидазолов / М.С. Федосеев, Л.Ф. Державинская, В.Н. Стрельников // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. - №8. – С. 1303-1307.

28. Изучение процесса отверждения композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и метафенилендиамина /И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко и др. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - № 7. - С. 20-24.

29. Панова, Л.Г. Термопластичные связующие в производстве полимерматричных композиционных материалов: учеб. пособие / Л.Г. Панова, Е.В. Плакунова. – Саратов: СГТУ, 2012. - 136 с.

30. Пономарев, А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа / А.Н. Пономарев // Труды Междунар. конф. ТПКММ. – Москва: «Знание», 2003. – С. 508-518.

31. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков / Н.Ф. Майникова, С.С. Никулин, В.С. Осипчик и др. // Пластические массы. – 2014. - №9-10. - С. 35-37.

32. Регулирование свойств наполненных эпоксидных полимеров / П.В. Осипов, В.С. Осипчик, С.А. Смотрова, Д.М. Савельева // Пластические массы. – 2011. - №4.- С. 3-5.

33. Влияние измельчения гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства композитов на базе эпоксидной смолы / А.Г. Баннов, В.Н. Филимоненко, И.А. Безруков, Г.Г. Кувшинов // Перспективные материалы. – 2013. - №6. – С. 33-41.

34. Свешникова, Е.С. Углеволокнистые композиционные материалы для теплоизоляции / Е.С. Свешникова, А.А. Лысенко, Я.О. Перминов // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: материалы VII Междунар. конф. «Композит-2016». - Энгельс, 2016. – С. 246-252.

35. Панова, Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Л.Г. Панова. – Саратов: СГТУ, 2010. – 64 с.

36. Микулёнок, И.О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей / И.О. Микулёнок // Пластические массы. – 2012. - №9. – С. 29-37.

37. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева - СПб.: Научные основы и технологии, 2010. - 462 с.

38. Шевченко, А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов: учеб. пособие для вузов / А.А. Шевченко. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 224 с.

39. Перепелкин, К.Е. Волокнистые полимерные композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Ч.5. Влияние эксплуатационных воздействий на волокнистые полимерные композиты; характеристики их без-

опасности/опасности / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. - 2006. - №6. – С. 27-39.

40. Артеменко, С.Е. Композиционные материалы, армированные химическими волокнами / С.Е. Артеменко. - Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1989. – 160 с.

41. Artemenko, S.E. Basalt Plastics as Roll Sealing Composites / S.E.Artemenko, Yu.A.Kadykova, T.P.Concharova // Polymer Science. Series D. – 2008. – Vol. 1. - № 2. – P. 122-127.

42. Artemenko, S.E. Polymer composite materials based on carbon, basalt and glass fibers / S.E. Artemenko, Yu.A.Kadykova // Fiber Chemistry . – 2008. – Vol.40. - №1. – P. 37-39.

43. Оснос, М.С. Базальтовое непрерывное волокно – вчера, сегодня и завтра / М.С. Оснос, С.П. Оснос // Композитный мир. – 2015. – №2. – С. 32-38.

44. Удиванов, А.В. «Русский базальт» - европейские подходы к производству базальтового непрерывного волокна / А.В. Удиванов // Композитный мир. – 2013. – №6. – С.18-21.

45. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий: учебник / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.

46. Wei, B. Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibres / B. Wei, H. Cao, S. Song // Materials Science and Engineering: A.-2010.-Vol. 527. - №18-19. - P. 4708-4715.

47. Deak, T. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibres: A Comparison / T. Deak, T. Cziganý // Textile Research Journal.-2009.-Vol. 79.-P. 645-651.

48. Are view on basalt fibre and its composites / V. Fiore, T. Scalici, G. Di-Bella, V. Valenza // Composites Part B.-2014.-87 p.

49. Азарова, М.Т. Мировой выпуск и потребление углеродных волокон / М.Т. Азарова, М.Е. Казаков // Химические волокна. – 2010. - №5. - С. 4-9.

50. Михайлин, Ю.А. Углеродные волокна / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2010. - №9. – С. 40-44.
51. Исследование процесса аппретирования углеродных волокон / Н.Н. Демина, В.Я. Варшавский, А.В. Гамберлинг и др. // Химические волокна. – 2012. - №5. - С. 52-54.
52. Нелюб, В.А. Влияние шероховатости поверхности углеродных волокон на свойства углепластиков / В.А. Нелюб, А.А. Берлин // Химические волокна. – 2014. - №5. С. 30-35.
53. Радиопоглощающий материал на основе поливинилхлорида, наполненного диспергированным углеродным волокном / Е.А. Власенко, Е.С. Боккова, К.Л. Девин, А.В. Дедов // Пластические массы. – 2016. - №5-6. - С. 41-43.
54. Айзенштейн, Э.М. Мировая и отечественная промышленность химических волокон в 2013 г. / Э.М. Айзенштейн // Химические волокна. - 2014. - №5. – С. 3-8.
55. Устинова, Т.П. ПАН волокна: технология, свойства, области применения: курс лекций / Т.П. Устинова, Н.Л. Зайцева. – Саратов: СГТУ, 2002. – 40 с.
56. Зубова, Н.Г. Исследование возможности использования окисленного ПАН-жгутика при полимеризационном наполнении полиамида 6 / Н.Г. Зубова [и др.] // Химические волокна. – 2010. - № 5. – С. 27-29.
57. Зубова, Н.Г. Исследование структуры и свойств наполненного ПА-6 на основе ПАН-прекурсора / Н.Г. Зубова, Н.В. Борисова, Т.П. Устинова // Сборник трудов Междунар. науч.-практ. конф.-семинара «Волокна и пленки-2011». - Могилёв: МГУП, 2011. – С. 20-23.
58. Перепёлкин, К.Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспектива. Ч. 1. / К.Е. Перепёлкин // Химические волокна. – 2008.- №1. – С. 9-17.
59. Роговин, З.А. Основы химии и технологии химических волокон / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1974. – 343 с.

60. Артеменко, С.Е. Базальтопластики - полимерные композиционные материалы XXI века / С.Е. Артеменко, Ю.В. Кадыкова, О.Г. Васильева // Вестник СГТУ. – 2005. - №2. – С. 32-35.
61. Militky, J. Ultimate mechanical properties of basalt filaments / J. Militky, V. Kovacic // Textile Research Journal.-1996.-Vol. 66. - P. 225-229.
62. Давыдова, И.Ф. Базальтопластики для работ при повышенных температурах / И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун, Е.П. Швецов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. - №6. – С. 37-40.
63. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы / С.В. Улегин., Ю.А. Кадыкова, С.Е. Артеменко, С.А. Демидова // Пластические массы. – 2013. - №2. – С. 31-33.
64. Кадыкова, Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном / Ю.А. Кадыкова // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, №9. – С. 1523-1527.
65. Создание модифицированных композиционных катионитов на основе базальтового волокнистого наполнителя / В.В. Варюхин, Р.М. Розов, Т.П. Устинова, С.В. Арзамасцев // Современные проблемы науки и образования. – 2015. - №1-1. – С. 1982-1983.
66. Tensile characterization of basalt fibre rods and ropes: A first contribution / E. Quagliarini, F. Monni, S. Lenci, F. Bondioli // Construction and Building Materials.-2012.-Vol. 34 (september). - P. 372-380.
67. Wei, B. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibres after chemical treatment / B. Wei, H. Cao, S. Song // Materials and Design.-2010.-Vol. 31. - №9. - P. 4244-4250.
68. Базальтопластики – новые материалы дорожно-строительного назначения / С.Е. Артеменко, С.В. Арзамасцев, А.А. Вязенков, Д.А. Шатунов // Пластические массы. – 2008. - №1. – С. 19-21.
69. Артеменко, С.Е. Структура и свойства базальтопластиков различного функционального назначения / С.Е. Артеменко, Ю.А. Кадыкова, С.В. Арзамасцев // Материалы Междунар. конф. «Новые перспективные материалы и

технологии их получения». - Волгоград: Политехник, 2007. – С. 107-108.

70. Пенкина, Н.А. Влияние СВЧ – модификации на свойства волокнистых наполнителей и катионообменных волокнистых материалов на их основе / Н.А. Пенкина, Т.П. Устинова, А.В. Щелокова // Химические волокна. – 2008. – №1. – С. 54-56.

71. Варюхин, В.В. Исследование влияния базальтовых волокон на процессы структурообразования и свойства катионообменного композита на их основе / В.В. Варюхин, Р.М. Розов, Т.П. Устинова // Фундаментальные исследования. – 2015. - №2. - Ч. 21. – С. 4648-4652.

72. Артеменко, С.Е. Полимерные композиционные материалы на основе углеродных, базальтовых и стеклянных волокон / С.Е. Артеменко, Ю.В. Кадыкова // Химические волокна. – 2008. - №1. - С. 30-32.

73. Van de Velde K., K.P., Van Langenhove L., 'Basalt Fibers as Reinforcement for Composites', <http://www.basaltex.com/logos/basalt%20fibres.pdf>. (дата обращения 13.02.2017г.)

74. Перепелкин, К.Е. Возобновляемые растительные ресурсы и продукты их переработки в производстве химических волокон / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. - 2004. - №3. – С. 3-15.

75. Перепёлкин, К.Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспектива. Ч. 2 / К.Е. Перепёлкин // Химические волокна. – 2008.- №2. – С. 11-16.

76. О механизме горения органопластиков на основе огнезащищённых волокон / С.А. Вилкова, С.Е. Артеменко, В.М. Лалаян и др. // Высокомолекулярные соединения – 1980. – Т. 22. - №3. – С. 205-207.

77. Вилкова, С.А. Влияние огнезащищенных волокон на горение композиционных материалов / С.А. Вилкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения – 1983. – Т. 25. - №4. – С. 274-277.

78. Артеменко, С.Е. Использование модифицированных химических волокон для придания огнестойкости фенольным пластикам / С.Е. Артеменко [и др.] // Химические волокна. – 1977. - №3. – С. 42-44.

79. Трудносгораемые армированные полимерные материалы / С.А. Вилкова, С.Е. Артеменко, М.А. Тюганова и др. // Пластические массы. – 1978. - №5. – С. 23-25.

80. Беляева, О.А. Влияние состава огнезамедлительных систем на свойства вискозных волокон / О.А. Беляева, Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова // Химические волокна. – 2008. - №6.- С. 19-21.

81. Вискозные волокна пониженной горючести / Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова, С.Е. Артеменко, Ю.В. Кушелев // Химические волокна. – 2001. – №1. – С. 15-19.

82. Адсорбция замедлителей горения из разбавленных водных растворов на вискозном волокне / Е.В. Бычкова, И.С. Родзивилова, Л.Г. Панова, С.Е. Артеменко // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. - №10. – С. 1626-1628.

83. Бычкова, Е.В. Структура и свойства огнезащищенных вискозных волокон, модифицированных производными диметилметилфосфоната / Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова // Химические волокна. – 2003. – №6. – С. 34-36.

84. Роговин, З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы: учебник / З.А. Роговин, Л.С. Гальбрайх. – М.: Химия, 1979. – 206 с.

85. Глухова Л.Г. Повышение водостойкости композиций фенольной смолы с вискозным волокном / Л.Г. Глухова, С.Е. Артеменко, М.П. Береза // Пластические массы. – 1981. - №3. – С. 12-14.

86. Автор. свид. 834027 СССР, МКИЗ C08 L 61/14. Полимерная пресс-композиция / С.Е.Артеменко, Л.Г.Глухова, М.П.Береза - №2773726/23-05; Заявлено 31.05.79; опубл. 30.05.81 // Открытия. Изобретения. - 1981. - №20. – С. 15-20.

87. Глухова Л.Г. Влияние химического волокна на формирование структуры и свойств композиционного материала на основе эпоксидной и фенольной смолы: дис...канд. хим. наук: 02.00.06. – Киев, 1982. – 154 с.

88. Головкин, Г.С. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны: Ч. 1 / Г.С. Головкин

// Полимерные материалы. – 2009. - №7. - С. 18-21.

89. Головкин, Г.С. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны: Ч. 2 / Г.С. Головкин // Полимерные материалы. – 2009. - №11. - С. 26-29.

90. Головкин, Г.С. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны: Ч. 3 / Г.С. Головкин // Полимерные материалы. – 2010. - №2-3. – С. 28-33.

91. Жаворонок, Е.С. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реокинетику их отверждения / Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых, Е.Ф. Колесникова // Пластические массы. – 2013. - №4. – С. 16-20.

92. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе / В.Б. Литвинов, М.С. Токсанбаев, И.С. Деев и др. // Материаловедение. – 2011. - №7. – С. 49-56.

93. Композиционные материалы на основе эпоксидных связующих, модифицированных гидроксифенильными олигосилоксанами / К.И. Гусев, В.В. Киреев, Е.А. Симакина и др. // Пластические массы. – 2010. - №12. – С. 34-36.

94. Модификация эпоксидиановых смол с ненасыщенными полиэфирами / И.А. Гусейнов, Н.Я. Ищенко, С.Г. Мустафаев и др. // Пластические массы. - 2008.- №11. – С. 8-9.

95. Туисов, А.Г. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем Лапроксид 31Г и Лапроксид 603 / А.Г. Туисов, А.М. Белоусов, О.В. Быстрова // Пластические массы. - 2008. – №6. – С. 30-32.

96. Керимов, А.Х. Новые модификаторы диановых эпоксидных смол, содержащие полихлорзамещенный норборненовый каркас / А.Х. Керимов, А.Т. Оруджаева // Пластические массы. – 2013. - №3. – С. 17-19.

97. Керимов, А.Х. [2-(Трихлорацетокси)этил]-3 циклогексен-1-карбокислоты - активные разбавители эпоксидиановой смолы ЭД-20 / А.Х. Керимов, А.Т. Оруджаева // Пластические массы. – 2012. - №9. – С. 19-21.

98. Исследование влияния модификатора 4,4'- метиленбис (4,1-

фенилен)бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А.В. Букетов, А.А. Сапронов, В.М. Яцюк, В.О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. - №7-8. – С. 9-16.

99. Галоидсодержащие модификаторы для эпоксидной смолы / Ш.Ф. Садыгов, Н.Я. Ищенко, Х.Г. Назарлиев, С.А. Агаева // Пластические массы. – 2011. - №4. – С. 24-26.

100. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерами эпихлоргидрина / Я.М. Билалов, Д.Н. Вольных, С.Ф. Алиева и др. // Пластические массы. – 2011. - №6. – С. 28-33.

101. Изучение влияния кремнийорганических модификаторов на свойства эпоксисодержащих связующих / Т.А. Аكوпова, О.П. Пономаренко, Ю.В. Олихова, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т.26. - №3. – С. 70-72.

102. Пат. 2521588 Российская Федерация, МПК₅₁C08L63/02, C08L77/08, C08L33/12, C08K5/521, C08K3/10. Эпоксидный компаунд / Е.В. Плакунова, А.С. Мостовой, Л.Г. Панова. – 2012143428/05; Заявлено 10.10.2012; Оpubл. 27.06.2014 // Изобретения. - 2014. - №18. – С. 1-4.

103. Лукичева, Н.И. Современные разработки в области модификации эпоксидных смол / Н.И. Лукичева // Композитный мир. - 2011. - №5. – С. 54-55.

104. Физико-механические свойства дисперсно-наполненных эпоксидов / Р.А. Корохин, В.И. Солидолов, Ю.А. Горбаткина, А.В. Отегов // Пластические массы. – 2013. - №4. – С. 37-41.

105. Плакунова, Е.В. Модифицированные эпоксидные смолы / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2003. - №2. – С. 39-40.

106. Пат. 2521440 Российская Федерация, МПК₅₁H01B3/00. Заливочный компаунд / Ю.А. Кадыкова, С.В. Улегин, Э.Г. Фархутдинова, В.А. Сотник. - № 2012158162/07; Заявлено 28.12.2012; Оpubл. 27.06.2014 // Изобрете-

ния. - 2014. - №18. – С. 1-5.

107. Бригаднов, К.А. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов / К.А. Бригаднов, Ю.В. Биличенко, В.М. Гуреньков // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. - №3. – С.11-14.

108. Перепелкин, К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. - №2. -С. 37-51.

109. Пат. 2475463 Российская Федерация, МПК₅₁C04B35/83, D01F9/127, B82B3/00. Способ модифицирования поверхности неорганического волокна, модифицированное волокно и композиционный материал / А.Ю. Толбин, А.В. Кепман, А.П. Малахо. - № 2011147349/03; Заявлено 23.11.2011; опубл. 20.02.2013 // Изобретения. - 2013. - №5. – С. 1-13.

110. Zhu J. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength / J. Zhu [et al.] // Compos. Sci. Technol. - 2007. - Vol. 67. - P. 1509-1517.

111. Черемухина, И.В. Ультрафиолетовое излучение в технологии армированных реактопластов / И.В. Черемухина // Известия ВолгГТУ. – 2009. – Т. 1. - №2. – С. 78-81.

112. Моцарев, Г.В. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны: учебник / Г.В. Моцарев, М.В. Соболевский, В.Р. Розенберг.– М.: Химия, 1990. – 240 с.

113. Оценка влияния ПАН-волокон, модифицированных аппретами различной химической природы, на кинетику отверждения и свойства эпоксидного композита на их основе / Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова, Н.Е. Попова, Т.П. Устинова // Химические волокна. - 2015. - №1. - С. 28-30.

114. Корчина, Л.В. Структурные особенности и свойства эпоксипластов на основе модифицированного ПАН-ТЖ / Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Пластические массы. – 2014. - №3-4. С. 8-10.

115. Серков, А. Т. Вискозные волокна / А. Т. Серков. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
116. Паспорт безопасности 1907/2006/EG Duron (17.09.2013г.).
117. Бычкова, Е.В. Смачивание в композиционных материалах: методические указания / Е.В. Бычкова, Ю.А. Кадыкова, Н.Л. Левкина. – Саратов: СГТУ, 2005. – 19 с.
118. Панова, Л.Г. Способы, технология и оборудование переработки ПКМ методами прессования и литья под давлением: учеб. пособие / Л.Г. Панова, С.Г. Кононенко, Т.П. Устинова. – Саратов: СГТУ, 2007. – 119 с.
119. Практикум по полимерному материаловедению / под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1980.-256 с.
120. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. - М.: Химия, 1984. - 296 с.
121. Вербицкая, Н.А. Определение температуры стеклования терморектопластов электрофизическим методом / Н.А. Вербицкая // Пластические массы. – 1999. – №9. – С. 33-34.
122. Гильман, А.А. Механические испытания полимерных материалов: учеб. пособие / А.А. Гильман, О.М. Сладков. – Саратов: СГТУ, 2006. – 79 с.
123. Пилюян, О.Г. Введение в теорию термодинамического анализа / О.Г. Пилюян. - М.: Наука, 1964. - 269 с.
124. Уэндландт, У. Термический метод анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
125. Паулик, Е. Дериватограф / Е. Паулик, Ф. Паулик, М. Арнолд. - Будапешт: Изд-во Будапешт.политех. ин-та, 1981. - 21 с.
126. ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ. Метод сканирования по температуре. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 7 с.
127. Применение метода дифференциально-сканирующей калориметрии для идентификации и анализа термоокислительной стабильности полимерных плёнок / А.Н. Голованова, Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова, Д.С. Кузнецова //Пластические массы. - 2015 . - № 3-4. - С. 32-35.

128. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханта; пер. с нем. Э. Ф. Олейнина. – М.: Химия, 1976. – 471 с.
129. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
130. Инфракрасная спектроскопия полимеров / А.Н. ДельФанти; пер.с англ. Б.Н. Тарасевич [Электронный ресурс].-Режим доступа:
<http://www.biblus.ru/Default.aspx?book=1b466g1b1> <19.04.2016>
131. Кобляков, А.И. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению: учеб. пособие для вузов / А.И. Кобляков, Г.Н. Кукин, А.И. Соловьев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легкопромбытиздат, 1986. – 334 с.
132. Замышляева, О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учеб.-метод. пособие / О.Г. Замышляева. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.
133. Нагорнов, Ю.С. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии: учеб. пособие / Ю.С. Нагорнов, И.С. Ясников, М.Н. Тюрков. – Тольятти: ТГУ, 2012. – 58 с.
134. Герасимова, В.М. Исследование влияния параметров модификации гидратцеллюлозных волокон на их свойства / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Химические волокна. – 2016. - №1. – С. 49-51.
135. Перепёлкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепёлкин // Рос. хим. ж. (ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002. –Т. XLVI, №1. – С. 31-48.
136. Артеменко, С.Е. Физико-химические основы технологии базальтопластиков. Структура и свойства: монография / С.Е. Артеменко, Ю.А. Кадыкова. - Саратов: СГТУ, 2012. – 144 с.
137. Корчина, Л.В. Эпоксидные композиты на основе волокнистых наполнителей, модифицированных аппретами различной химической природы, с повышенными механическими свойствами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. - Саратов, 2015. – 128 с.

138. Сытник, Р.Д. Модифицирование поверхности силикатных стекол расплавами и растворами / Р.Д. Сытник. - Харьков: Майдан, 1997. – 188 с.
139. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон и др. – СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 314 с.
140. Студенцов, В.Н. Технология наполненных реактопластов. Формование и отверждение изделий из реактопластов: учеб. пособие / В.Н. Студенцов. – Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2013. – 90 с.
141. Кадыкова, Ю.А. Разработка базальтонаполненных эпоксидных композитов с повышенным комплексом свойств / ЮА. Кадыкова [и др.] // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - №5. – С. 124-128.
142. Лурье, К.Д. Базальтопластики с повышенным комплексом эксплуатационных свойств / К.Д. Лурье, Ю.А. Кадыкова // Молодой учёный. – 2015. - №24.1 (104.1). – С. 42-43.
143. Садчиков, И.А. Экономика химической отрасли: учеб. пособие для вузов / И.А. Садчиков [и др.] – СПб: Химиздат, 2000. – 384 с.
144. Григорьев, В.Д. Экономика предприятий химических отраслей промышленности: уч. пособие / В.Д. Григорьев. – Казань: КГТУ, 2004. – 352 с.
145. Крыжановский, В.К. Технические свойства пластмасс: учеб.-справ. пособие / В.К. Крыжановский. – СПб.: ЦОП: «Профессия», 2014. – 240 с.
146. ГОСТ Р 1.10-2004 Правила стандартизации и рекомендации по стандартизации. Порядок разработки, утверждения, изменения, пересмотра и отмены. - Введ. 2005.05.01. - М.: Стандартиформ, 2007.- 19 с.
147. Макухин, А.Г. Пултрузия, как технологический процесс изготовления изделий из композиционных материалов / А.Г. Макухин, Г.В. Сыровой, А.Ю. Ратушняк // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – 2016. - №1 (52). – С. 99-106.
148. Дворецкий, С.И. Основы проектирования химических производств: учебник / С.И. Дворецкий [и др.]. – М.: Издат. дом «Спектр», 2014. – 356 с.

149. Казаков, И.А. Разработка технологии непрерывного формования осесимметричных композитных изделий методом пултрузии: дис. ... техн. наук: 05.17.06. - Москва, 2016. – 110 с.

150. Патент 2502600 Российская Федерация, МПК₅₁B29C55/30. Способ изготовления трубчатых изделий из полимерных композиционных материалов / А.Н. Красновский, С.С. Ветохин, И.А. Казаков, К.В. Квачев. - №2012125340/05; Заявлено 19.06.2012; Оpubл. 27.12.2013 // Изобретения. - 2013. - №36. – С. 1-9.

Приложение А

**Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»**
**Лаборатория «Современные методы исследования функциональных
материалов и систем»**
413100, г. Энгельс, пл. Свободы 17, ауд. 205, тел. 89053685372

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№05/1 от «14» февраля 2017 г.

Заявитель:	Герасимова Виктория Михайловна
Изготовитель:	Герасимова Виктория Михайловна (наименование и адрес заказчика)
Наименование продукции и обозначение образца	Композит на основе эпоксидного связующего и модифицированной А-187 вискозной техниче- ской нити: Э-мВТН ₁₋₅ ;
Показатели, по которым проводятся испытания:	- разрушающая нагрузка при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80); - разрушающая нагрузка при изгибе, МПа (ГОСТ 4648-71); - ударная вязкость, кДж/м ² (ГОСТ 4647-80); - твёрдость по Бринеллю, МПа (ГОСТ 4670-91)
Акт отбора проб:	От заявителя от 25.01.2017 г.
Дата получения образцов:	27.01.2017г.
Дата проведения испытаний:	03.02.2017 г.

Протокол касается только образцов, подвергнутых испытанию.
Перепечатка протокола без разрешения испытательной лаборатории
запрещена.
Протокол оформлен на 2 страницах.

Зав.лабораторией,
к.т.н.

Директор,
д.т.н., профессор



А.С. Мостовой

А.В. Яковлев

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ
к протоколу №05/1 от 14 февраля 2017 г.

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Метод испытания (обозначение ИД)	Наименование испытательного оборудования и средств измерений, заводской номер	Обозначение образца	Результат
1.	Разрушающая нагрузка при растяжении	МПа	ГОСТ 11262-80	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мВТН _{1.5}	115±5
2.	Разрушающая нагрузка при изгибе	МПа	ГОСТ 4648-71	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мВТН _{1.5}	205±6
3.	Ударная вязкость	кДж/м ²	ГОСТ 4647-80	Копёр Св-во о поверке № 433298 от 19.11.2016 г.	Э-мВТН _{1.5}	81±7
4.	Твёрдость по Бринеллю, МПа	МПа	ГОСТ 4670-91	Прибор для измерения твёрдости тип ТБ 5004 (по шкале Бринелля). Св-во о поверке № 433299 от 19.04. 2016 г.	Э-мВТН _{1.5}	190±4

Подпись исполнителя


А.С. Мостовой

Приложение Б

**Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»**
**Лаборатория «Современные методы исследования функциональных
материалов и систем»**
413100, г. Энгельс, пл. Свободы 17, ауд. 205, тел. 89053685372

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ
№ 05/2 от «14» февраля 2017 г.

Заявитель:	Герасимова Виктория Михайловна
Изготовитель:	Герасимова Виктория Михайловна (наименование и адрес заказчика)
Наименование продукции и обозначение образца	Композит на основе эпоксидного связующего и модифицированной А-187 базальтовой нити: Э-МБН ₁₋₅
Показатели, по которым, проводятся испытания:	- разрушающая нагрузка при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80); - разрушающая нагрузка при изгибе, МПа (ГОСТ 4648-71); - ударная вязкость, кДж/м ² (ГОСТ 4647-80); - твёрдость по Бринеллю, МПа (ГОСТ 4670-91)
Акт отбора проб:	от заявителя от 25.01.2017 г.
Дата получения образцов:	27.01.2017г.
Дата проведения испытаний:	03.02.2017 г.

Протокол касается только образцов, подвергнутых испытанию.
Перепечатка протокола без разрешения испытательной лаборатории
запрещена.
Протокол оформлен на 2 страницах.

Зав.лабораторией,
к.т.н.

Директор,
д.т.н., профессор



А.С. Мостовой

А.В. Яковлев

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

к протоколу № 05/2 от 14 февраля 2017 г.

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Метод испытания (обозначение НД)	Наименование испытательного оборудования и средств измерений, заводской номер	Обозначение образца	Результат
1.	Разрушающая нагрузка при растяжении	МПа	ГОСТ 11262-80	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мБН ₁₋₅	180±6
2.	Разрушающая нагрузка при изгибе	МПа	ГОСТ 4648-71	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мБН ₁₋₅	781±7
3.	Ударная вязкость	кДж/м ²	ГОСТ 4647-80	Копёр Св-во о поверке № 433298 от 19.11.2016 г.	Э-мБН ₁₋₅	544±8
4.	Твёрдость по Бринеллю, МПа	МПа	ГОСТ 4670-91	Прибор для измерения твёрдости тип ТБ 5004 (по шкале Бринелля). Св-во о поверке № 433299 от 19.04.2016 г.	Э-мБН ₁₋₅	260±7

Подпись исполнителя

 А.С. Мостовой



РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ
к протоколу 05/3 от 14 февраля 2017 г.

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Метод испытания (обозначение НД)	Наименование испытательного оборудования и средств измерений, заводской номер	Обозначение образца	Результат
1.	Разрушающая нагрузка при растяжении	МПа	ГОСТ 11262-80	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мБН _{1.5}	176±6
2.	Разрушающая нагрузка при изгибе	МПа	ГОСТ 4648-71	Испытательная машина Св-во о поверке № 443713 от 20.12.2016 г.	Э-мБН _{1.5}	642±7
3.	Ударная вязкость	кДж/м ²	ГОСТ 4647-80	Копёр Св-во о поверке № 433298 от 19.11.2016 г.	Э-мБН _{1.5}	402±8
4.	Твёрдость по Бринеллю, МПа	МПа	ГОСТ 4670-91	Прибор для измерения твёрдости тип ТБ 5004 (по шкале Бринелля). Св-во о поверке № 433299 от 19.04.2016 г.	Э-мБН _{1.5}	205±7

Подпись исполнителя


А.С. Мостовой

Приложение В

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт (филиал)

ОКП 222511

Группа Л27

УТВЕРЖДАЮ
Директор, д.т.н., профессор
А.В. Яковлев
« 27 » февраля 2017г.



Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и технической
базальтовой нити

Технические условия ТУ 2225-002-05286136-2017

Разработчики:

Зав. кафедрой «Химические технологии»,
д.т.н., профессор



Т.П. Устинова

Профессор кафедры «Химические
технологии», д.т.н.



Е.В. Бычкова

Аспирант кафедры «Химические
технологии»



В.М. Герасимова

Энгельс 2017

Настоящие технические условия распространяются на полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) и технической базальтовой нити, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными свойствами.

По общероссийскому классификатору промышленной и сельскохозяйственной продукции код ОКП для данного полимерного композиционного материала на основе эпоксидного связующего ЭД-20 и технической базальтовой нити представлен в таблице 1.

Таблица 1

Марка	Код ОКП
ЭМБН	222511

Композит марки ЭМБН представляет собой композиционный материал инженерно-технического и конструкционного назначения. Основные области применения: в строительной отрасли – базальтопластиковая арматура для армирования бетона, элементы связи для соединения несущей стены с теплоизоляцией и облицовочным слоем, фасадочные дюпеля для теплоизоляции, кладочные сетки для армирования кирпичной кладки; в автомобильной - тормозные колодки, шестерёнки, диски сцепления и др.; в электрорадиотехнической - изделия в радиотехнике, высокочастотные диэлектрики, материалы для поглощения электромагнитного излучения; в химической - цистерны, ёмкости для хранения и транспортировки жидких химически активных продуктов, защитные, антикоррозионные покрытия; в нефтегазовой - базальтопластиковые трубы для закачки, перекачки нефти и газа, баллоны высокого давления (хранение, транспортировка); в машиностроении - растяжки для дождевальных машин.

1. Технические требования

1.1 Образцы эпоксидного композиционного материала на основе модифицированных технических базальтовых нитей получали путем прессования предварительно пропитанного эпоксидным олигомером наполнителя с последующим отверждением образцов в пресс-форме [Берлин А.А.] при давлении $5 \pm 0,3$ МПа и температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

1.2 По деформационно-прочностным показателям композиционный материал должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2

Наименование показателя	Нормированное значение	Метод испытания
1. Внешний вид: - сколы - расслаивание - раковины - вмятины от механического воздействия с повреждением волокон	Не допускаются Не допускается Не допускаются Не допускаются	по п. 4.3 ТУ 2225-002-05286136-2017
2. Плотность, г/см ³	1,60-1,65	по п. 4.5 ТУ 2225-002-05286136-2017
3. Водопоглощение, %	0,6-0,7	по п. 4.5 ТУ 2225-002-05286136-2017
4. Разрушающее напряжение, МПа: - при растяжении - при изгибе	170-180 640-780	по ГОСТ 11262-80 по ГОСТ 4648-71
5. Ударная вязкость, кДж/м ²	400-540	по ГОСТ 4647-80
6. Твёрдость по Бринеллю, МПа	200-260	по ГОСТ 4670-91

2. Требования безопасности и охраны труда

2.1 Композит марки ЭМБН при нормальных условиях эксплуатации, при транспортировании и хранении в соответствии с требованиями по транспортировке и хранению, не должен выделять вредных и токсичных

ТУ 2225-002-05286136-2017

веществ в концентрациях, опасных для здоровья человека, и оказывать вредного воздействия на окружающую среду.

По гигиеническим требованиям композит марки ЭМБН должен соответствовать требованиям таблицы 3.

Таблица 3

Допустимые уровни вредных веществ (ГОСТ 12.1.007-76)		
Наименование показателя	Значение показателя	Класс опасности
Уровень запаха, не более	2 балла	-
Концентрация веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ , не более:		
- эпихлоргидрин	1,0	2
- толуол	0,6	2
- базальтовая пыль	4	3

2.2 Летучие компоненты оказывают раздражающее и сенсibiliзирующее действие на кожу и слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз, а также общетоксическое действие.

2.2.1 Эпихлоргидрин в концентрациях, превышающих предельно допустимую, обладает высокой токсичностью и резко выраженными раздражающими и сенсibiliзирующими свойствами, вызывает тяжелые изменения в легких, печени и почках, легко проникает через неповрежденную кожу и вызывает острое и хроническое отравление.

2.2.2 Пары толуола в высоких концентрациях действуют наркотически, оказывают раздражающее действие на кожу. При длительном воздействии толуол вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей, головокружение, рвоту, потерю аппетита.

2.3 Основные требования по контролю содержания вредных веществ в условиях эксплуатации композита марки ЭМБН должны соответствовать ГОСТ 12.1.004.-91.

ТУ 2225-002-05286136-2017

2.4 При работе с эпоксикомпозитом следует использовать средства защиты рук, а при пилении, по необходимости, следует использовать средства защиты органов дыхания и средства защиты глаз согласно ГОСТ 12.4.011-89 «ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация».

2.5 Производственные помещения производства композиционного материала должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей восьмикратный обмен воздуха. Контроль за состоянием воздушной среды - по ГОСТ 12.1.005-88.

2.6 В рабочих помещениях должны быть умывальники с горячей и холодной водой.

2.7 Средства пожаротушения - углекислотные и порошковые огнетушители, вода, пар, инертный газ, асбестовое полотно, песок - должны выбираться в соответствии с правилами по безопасному ведению работ, утвержденными в установленном порядке.

2.8 Композиционный материал взрыво-, электростатически- и искробезопасен.

2.9 Композит марки ЭМБН не токсичен, по степени воздействия на организм человека и окружающую среду относится к 4-му классу опасности (малоопасные вещества) по ГОСТ 12.1.007-76.

2.10 Утилизация отходов производства производится в соответствии с действующими санитарными правилами о порядке накопления, транспортирования, обезвреживания и захоронения промышленных отходов.

2.11 При ручной погрузке и разгрузке масса тары транспортной с эпоксикомпозитом не должна превышать 25 кг.

3. Правила приёмки

3.1 Композит марки ЭМБН принимают партиями в соответствии с требованиями настоящих технических условий.

ТУ 2225-002-05286136-2017

За партию принимают композит массой 250 кг, однородный по своим качественным показателям и сопровождаемый документом, удостоверяющим соответствие его качества требованиям настоящих технических условий.

Документ должен содержать:

- наименование и товарный знак предприятия – изготовителя;
- номер партии;
- массу партии;
- результаты проведённых испытаний или подтверждение о соответствии партии эпоксикомпозита требованиям настоящих технических условий;
- дату изготовления.

3.2 Для контроля качества партии композита марки ЭМБН на соответствие данным техническим условиям отбирают случайным образом не менее 3 проб продукции по 550 г каждая по всем показателям таблицы 2.

3.3 Испытания по показателям 1 и 4 таблицы 2 проводят для каждой партии, по показателям 2, 3, 5, 6 – по требованию потребителя.

3.4 При получении неудовлетворительных результатов испытаний, хотя бы по одному из показателей, должны проводиться повторные испытания проб, отобранных по удвоенному количеству проб той же партии.

В случае повторного получения неудовлетворительного результата партию бракуют, производство ЭМБН останавливают, проводят анализ причин, приведших к неудовлетворительным результатам, и разрабатывают план мероприятий по их устранению, изготавливают опытную партию, на которой проводят в полном объёме приёмосдаточные и периодические испытания по тем показателям, по которым получен отрицательный результат. В случае удовлетворительных результатов испытаний опытной партии производство композиционного материала возобновляют.

При получении неудовлетворительных результатов испытаний опытной партии поиск причин брака продолжают до получения результатов испытаний, соответствующих требованиям настоящих технических условий.

4. Методы испытаний

4.1 Пробы композита отбирают щупом, изготовленным из нержавеющей стали. Щуп погружают до дна упаковочной тары по вертикальной оси. Отобранные в соответствии с п. 3.2 пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают и отбирают среднюю пробу массой не менее 0,25 кг. Среднюю пробу помещают в полиэтиленовый мешок, который заваривают. На мешок наклеивают этикетку с наименованием и маркой продукта, номером партии и датой отбора пробы и оставляют в качестве контрольного образца.

4.2 Внешний вид и качество поверхности композита марки ЭМБН проверяют на соответствие установленным требованиям или эталонному образцу визуально, без применения увеличительных приборов.

4.3 Плотность композита определяют по ГОСТ 15139-69 весовым методом.

4.4 Водопоглощение эпоксикомпозита за 24 часа определяют по ГОСТ 4650-80.

4.5 Разрушающее напряжение при растяжении композита определяют по ГОСТ 11262-80, при изгибе - ГОСТ 4648-71.

4.6 Ударную вязкость эпоксикомпозита определяют по ГОСТ 4647-80.

4.7 Твёрдость по Бринеллю композита определяют по ГОСТ 4670-91.

5. Упаковка, маркировка, транспортировка и хранение

5.1 Эпоксикомпозит марки ЭМБН упаковывают в тару транспортную (ГОСТ 18106-72).

ТУ 2225-002-05286136-2017

Упаковка продукции должна иметь чёткую, легко читаемую маркировку. Маркировку осуществляют с помощью этикеток. Маркировку наносят на этикетку печатным способом.

К каждой упаковке должна быть прикреплена этикетка. Способ и место крепления этикетки выбираются изготовителем. Расположение этикетки должно обеспечить однозначную визуальную идентификацию продукции без нарушения её упаковки.

5.2 Транспортную тару маркируют по ГОСТ 14192-77 с указанием следующих дополнительных данных:

- наименование и товарный знак предприятия-изготовителя;
- наименование страны изготовителя;
- юридический адрес предприятия-изготовителя;
- номер партии и дата изготовления;
- масса партии;
- штамп контролёра ОТК и подпись упаковщика;
- штриховой код.

5.3 Композит марки ЭМБН транспортируют в горизонтальном положении любым видом транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на транспорте конкретного вида, соблюдая условия хранения.

5.4 Композит следует хранить в горизонтальном положении на стеллажах, в неотапливаемых или в отапливаемых складских помещениях не ближе 1 м от отопительных приборов.

5.5 При хранении, транспортировании и погрузочно-разгрузочных работах следует соблюдать меры, исключающие механические повреждения композита марки ЭМБН.

6. Гарантия изготовителя

6.1 Предприятие-изготовитель гарантирует соответствие качества композита марки ЭМБН требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий и правил хранения, транспортирования и применения.

6.2 Гарантированный срок хранения композита марки ЭМБН – 24 месяца с даты изготовления.

6.3 По истечении гарантийного срока хранения композит марки ЭМБН может быть использован по назначению только после его испытания на полное соответствие требованиям настоящих технических условий.

Ссылочные нормативные документы и техническая литература

Обозначение информационного источника	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 10587-93	Вводная часть
ОКП 222511	Вводная часть
Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.]; под ред. А.А. Берлина.-4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2014. – 592 с., ил.	1.1
ГОСТ 12.1.007-76	2.1, 2.9
ГОСТ 12.1.004.-91	2.3
ГОСТ 12.4.011-89	2.4
ГОСТ 12.1.005-88	2.5
ГОСТ15139-69	4.4
ГОСТ 4650-80	4.5
ГОСТ 11262-80	4.6
ГОСТ 4648-71	4.6
ГОСТ 4647-80.	4.7
ГОСТ 4670-91	4.8
ГОСТ 18106-72	5.1
ГОСТ 14192-77	5.2

Приложение Г

УТВЕРЖДАЮ

Директор организации
ООО НПФ «Потехин и К^о»
Сопляченко В.Н.
«22» апреля 2017г.



АКТ

**по результатам испытаний полимерных композиционных материалов на
основе эпоксидного связующего ЭД-20 и модифицированной
базальтовой нити**

Мы, нижеподписавшиеся:

Представители ООО НПФ «ПоТехин и К^о» - инженер-технолог Саванович Е.П., представитель кафедры «Оборудование и технологии обработки материалов» к.т.н., доцент Гильман А.А., представители кафедры «Химические технологии» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. д.т.н., профессор Устинова Т.П., аспирант Герасимова В.М., а также представитель кафедры «Физика и естественнонаучные дисциплины» БИТИ (филиала) НИЯУ МИФИ к.т.н., доцент Зубова Н.Г. составили настоящий акт о том, что в ООО НПФ «ПоТехин и К^о» проведены испытания полимерных композиционных материалов на основе модифицированной А-187 и А-174 базальтовой нити по определению разрушающего напряжения при растяжении в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Механические характеристики образцов

Образец	Нагрузка разрушения, Н	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
Эпоксипласт на основе базальтовой нити	3930	320
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-187	6930	570
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-174	6430	553
Алюминиевый сплав	-	250

Оценка разрушающего напряжения при растяжении показывает, что проведённая модификация обеспечивает повышение данной характеристики на 73-78%.

Заключение: результаты испытаний свидетельствуют о том, что разработанные эпоксидные композиционные материалы, получаемые методом прессования, на основе как исходной, так и модифицированных базальтовых нитей превосходят материалы на основе алюминиевого сплава. Модификация армирующих систем органосиланами обеспечивает дополнительное повышение разрушающего напряжения при растяжении получаемого базальтопластика.



Е.П. Саванович



А.А. Гильман



Т.П. Устинова



В.М. Герасимова



Н.Г. Зубова



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт
(филиал)
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный
технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

площадь Свободы, д.17, г. Энгельс
 Саратовская обл., 413100
 Тел./факс: (8453) 95-35-53
 E-mail: eti@techn.sstu.ru

31.08.2017 № 10-01/661

Справка

об использовании результатов диссертационной работы Герасимовой В.М. на тему
 «Разработка эпоксидных композиционных материалов с повышенными
 эксплуатационными свойствами на основе модифицированных волокнистых
 наполнителей различной химической природы» в учебном процессе

Материалы диссертационной работы Герасимовой В.М. на тему «Разработка эпоксидных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных волокнистых наполнителей различной химической природы» используются в лекционных курсах дисциплин «Научные основы технологии переработки полимеров», «Научно-технологические принципы создания полимерных композиционных материалов», «Теоретические и технологические принципы направленного регулирования структуры и свойств композитов», читаемых для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» профиль «Технология и переработка полимеров» и магистрантов направления 18.04.01 «Химическая технология» профиль «Химическая технология полимеров и композитов».

Эпоксидные композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей служат объектами исследования при выполнении студентами бакалавриата и магистратуры научно-практической работы, в период производственных практик, при подготовке курсовых и выпускных квалификационных работ, что обеспечивает углубление и расширение знаний выпускников в области получения полимерных композиционных материалов и оценки их свойств.

Директор

Герасимова В.М.
 8-917-305-48-51



А.В. Яковлев

