

В статье обсуждены преимущества применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных областях техники. Рассмотрены компоненты ПКМ и требования к ним. Приведены свойства стеклянных, углеродных, борных и полимерных волокон. Проанализированы преимущества и недостатки термореактивных и термопластичных полимерных матриц и методы их модификации. Указаны перспективы развития ПКМ.

The article contains a brief historical introduction to polymer composite materials (PCM) in natural and artificial conditions. Some advantages of PCM usage in different areas of industry are discussed. Components of PCM and their requirements are considered. Properties of glass, carbon, boron and polymeric fibers are shown. Advantages and deficiencies of thermosetting and thermoplastic matrices treatment as well as some coupling agents are briefly touched on. Prospects of PCM developments are discussed.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ПКМ)

Ал.Ал.БЕРЛИН

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век... Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Однако с небольшой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров.

В этой лекции я остановлюсь лишь на одном типе полимерных материалов: полимерных композитах или армированных пластиках, которые состоят из высокопрочных волокон различной природы (стеклянных, углеродных, полимерных и других) и полимерного связующего — матрицы, склеивающей волокна в прочнейший монолитный материал.

История возникновения искусственных композиционных материалов восходит к истокам цивилизации, когда человек начал сознательно конструировать новые материалы. Первые упоминания об армированных строительных материалах можно найти в Библии. В Египте и Месопотамии строили речные суда из тростника, пропитанного битумом (прототип современных стеклопластиковых лодок и тральщиков). Изготовление мумий в Египте можно считать первым примером использования метода ленточной намотки (мумии обматывались лентой из ткани, пропитанной смолой). Все это происходило за тысячелетия до новой эры.

Конечно же, здесь следует упомянуть и о природных композиционных материалах, таких, как дерево, кости и прочие.

Словом, история полимерных композитов чрезвычайно стара. Однако настоящий бум в современном материаловедении возник в конце первой половины XX века, когда появились хорошие прочные и легкие стеклопластики и из них начали делать планеры, а затем и многое другое.

Современная авиация, ракетно-космическая техника, судостроение, машиностроение немислимы без полимерных композитов. Чем больше развиваются эти отрасли техники, тем больше в них используют композиты, тем выше становится качество этих материалов. Многие из них легче и прочнее лучших ме-

таллических (алюминиевых и титановых) сплавов, и их применение позволяет снизить вес изделия (самолета, ракеты, космического корабля) и, соответственно, сократить расход топлива. Таблица 1 иллюстрирует уменьшение финансовых затрат (в долларах) при снижении массы конструкции на 1 кг. В результате сейчас в скоростной авиации используют от 7 до 25% (по весу) полимерных композитов и снижают вес изделия таким образом от 5 до 30%. В качестве рекламы этих материалов в США был изготовлен самолет “Вояджер”, практически полностью изготовленный из армированных пластиков (главным образом, углепластика, материала на основе углеродных волокон). Этот самолет облетел вокруг Земли без посадки.

Важно и то, что в отходы при изготовлении деталей из полимерных композитов идет не более 10÷30% материала, в то время как у аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы могут в 4÷12 раз превышать массу изделия. Опыт применения полимерных композитов показал, что максимального выигрыша от их применения можно добиться, лишь творчески подходя к проектированию самолета или другого изделия, учитывая особенности свойств армированных пластиков и технологии их изготовления.

Простой пример. Металл — изотропный материал, свойства его одинаковы во всех направлениях, армированный пластик — анизотропный: например, прочность его вдоль волокон намного больше, чем поперек. Не для всякого изделия необходим изотропный материал. Так, в простой цилиндрической трубе при внутреннем давлении напряжения вдоль и поперек трубы отличаются приблизительно в 2 раза. Поэтому выгоднее по радиусу разместить больше волокон (там больше напряжение), чем вдоль трубы. Такая конструкция называется равнопрочной и позволяет экономить материал.

Кроме того, при изготовлении деталей из полимерных композитов требуются меньшие трудовые и энергетические затраты, уменьшается количество производственных циклов, можно вместо большого количества

Таблица 1
Экономия затрат (в долл.) при снижении массы конструкции на 1 кг.

Космический аппарат Спейс Шаттл	10000÷15000
Спутник на синхронной орбите	10000
Спутник на околоземной орбите	1000
Сверхзвуковой пассажирский самолет	200÷500
Истребитель перехватчик	150÷200
Боинг-747	150÷200
Двигатели самолетов	100÷200
Пассажирские самолеты	100
Транспортные самолеты	50÷75

Таблица 2

Удельные затраты энергии на производство ВПК и изделий из них (кВт час)

Материал	Расчет на 1 кг материала	Расчет на 1 кг изделия
Эпоксиглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	220,4
Алюминий	48,5	392,4
Титан	189,5	1543,2

мелких деталей и последующего их соединения болтами или сваркой сделать сразу одну большую. В таблице 2 приведены средние удельные затраты энергии при изготовлении материала и изделий из металлов и армированного пластика на основе углеродных волокон и эпоксидной смолы как связующего (эпоксиглепластик).

Компоненты армированного пластика — это волокно и полимерная матрица. Основную механическую нагрузку несут волокна и они, главным образом, определяют прочность и жесткость (модуль упругости) материала.

АРМИРУЮЩИЕ ВОЛОКНА

В первую очередь следует остановиться на стеклянных волокнах, наиболее распространенных и дешевых из армирующих волокон. Стеклянные волокна вытягивают из расплавленной, специально приготовленной смеси оксида кремния с оксидами различных металлов. Основные затраты при изготовлении стекловолокон — это затраты энергии на расплавление и гомогенизацию смеси. Кстати говоря, от качества гомогенизации в значительной степени зависит прочность волокна. Поскольку стекло и большинство полимерных матриц — это немагнитные материалы и хорошие диэлектрики, из стеклопластиков делают корпуса минных тралейщиков, радиопрозрачные элементы и прочее.

Стеклопластики — наиболее дешевые композиционные материалы, поэтому они широко используются в строительстве, быту, судостроении, в том числе подводном, в наземном транспорте, в спортивном инвентаре...

Главный недостаток стеклянных волокон — сравнительно большая плотность и низкий модуль упругости.

Близкие по природе стеклянным базальтовые волокна, сырьем для которых является очень дешевый природный минерал, имеют похожие, но, к сожалению, часто нестабильные свойства. В таблице 3 приведены составы и некоторые свойства стеклянных и базальтовых волокон.

Следующий тип армирующих волокон — углеродные — был создан для преодоления таких недостатков стеклянных волокон, как низкий модуль упругости и большая плотность. В качестве сырья для получения углеродных волокон обычно используют полимерные полиакрилонитрильные или вискозные волокна. Спе-

Таблица 3
Состав и свойства стеклянных и базальтовых волокон

Состав, %	E Общего назначения	Тип и назначение волокна		
		S Высоко- прочное	УМ-31А Высоко- модульное	Базаль- товое
SiO ₂	54,0	65,0	53,7	50
Al ₂ O ₃	14,0	25,0	—	15
Fe ₂ O ₃	0,2	—	0,5	2
CaO	17,5	—	12,9	9
MgO	4,5	10,0	9,0	5
B ₂ O ₃	8,0	—	—	—
K ₂ O	0,6	—	—	1
Li ₂ O	—	—	3,0	—
BeO	—	—	8,0	—
TiO ₂	—	—	8,0	3
ZrO ₂	—	—	2,0	—
CeO	—	—	3,0	—
FeO	—	—	—	11
Na ₂ O	—	—	—	3
плотность, г/см ³	2,54	2,49	2,89	—
прочность, ГПа	3,45	4,59	3,45	2÷2,25
модуль упругости, ГПа	72,4	86,2	110	78÷90

специальная многостадийная термическая обработка полимерных волокон при высоких температурах (2000 °С и выше) приводит к карбонизации и графитизации волокна, в результате чего конечное волокно состоит только из углерода и имеет различную структуру и свойства в зависимости от режима термообработки и структуры исходного сырья.

Углеродные волокна непрерывно совершенствуются, повышается их прочность и жесткость, увеличивается ассортимент. Один из перспективных путей снижения цены углеродных волокон — использование нефтяных и других пеков (тяжелых полиароматических соединений) в качестве исходного сырья. Кроме того, волокна из пеков обладают повышенным модулем упругости. В таблице 4 приведены свойства некоторых промышленных отечественных и выпускаемых японскими и американскими фирмами марок углеродных волокон.

Углеродные волокна и композиты из них имеют глубокий черный цвет и хорошо проводят электричество, что определяет и ограничивает области их применения. Углепластики широко применяются в авиации, ракетостроении, при изготовлении спортивного инвентаря (велосипедов, автомобилей, теннисных ракеток, удочек и тому подобного).

Кроме того, углеродные волокна и углепластики имеют очень низкий, практически нулевой коэффициент

Таблица 4
Свойства углеродных волокон

Марка волокна	Прочность, ГПа	Модуль упру- гости, ГПа	Плотность, г/см ³
Высокопрочные волокна			
T-300*	3,6	235	1,76
T-400H*	4,5	255	1,80
T-800H*	5,7	300	1,81
T-1000*	7,2	300	1,82
Высокомодульные волокна			
M-30*	4	300	1,7
M-40*	2,8	400	1,81
M-46*	2,4	460	1,88
M-50*	2,5	500	1,91
M-55J*	3,7	550	1,93
NM-50**	2,8	500	
NM-55**	2,9	550	
NM-60**	3,0	600	
NM-80**	3,24	785	
Универсальные волокна			
M-35*	5,1	350	1,75
M-40*	4,5	385	1,77
M-46*	4,3	445	1,84
Отечественные волокна			
ЛУ-П	2,7—3	250—270	1,7
Элур-П	3—3,2	200—250	1,7
УКН-П	3,5	210—230	1,75
УКТ-ПМ	4—4,5	240	1,75
Кулон	2,5—3,3	450—500	1,95
Кулон-М	3,0	600	1,95
Волокна из нефтяного пека (фирмы Юнион Карбайд)			
P-55	2,1	380	2,0
P-75	2,1	520	2,0
P-100	2,4	690	2,2
P-120	2,2	827	2,2

* Волокна фирмы “Торей” (Япония).

** Волокна фирмы “Кагосима Сэкию” (Япония).

ент линейного расширения, что делает их незаменимыми в некоторых специальных областях применения: например, в космических телескопах или других аналогичных элементах космической техники.

На основе углеродных волокон делают и самый теплостойкий композиционный материал — углеуглепластик, в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит также практически чистый углерод. Существует два способа получения такого материала. Углеродные волокна пропитывают специальным, например, фенолформальдегидным связующим, которое отверждают, а затем карбонизируют при высокой температуре (до 2000 °С и выше). Так как при этом материал становится пористым, его еще раз пропиты-

вают связующим и опять карбонизируют. Эту операцию повторяют несколько раз. Другой способ — химическое осаждение углерода из газовой фазы при высоких температурах и давлениях. Перспективен и комбинированный метод — сначала пропитка связующим и карбонизация, а затем осаждение углерода из газовой фазы. Полученный материал может работать при температурах до 3000 °С, если его поверхность защитить от окисления. Из углепластика делают носовые обтекатели ракет, детали скоростных самолетов, подвергающиеся максимальным аэродинамическим нагрузкам, сопла ракетных двигателей и прочее. Кроме того, так как графит — это твердая смазка, из углепластика делают тормозные колодки и диски для скоростных самолетов, космических кораблей многоразового действия “Шаттл” и гоночных автомобилей.

Говоря про армирующие волокна, следует остановиться на высокопрочных высокомодульных полимерных волокнах. Для них характерны самая низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении (под удельной прочностью понимают отношение прочности к плотности); высокое сопротивление удару и динамическим нагрузкам, очень низкая прочность при сжатии и изгибе. Полимеры, из которых получают такие волокна, делятся на жестко- и гибкоцепные. Примеры первых — полипарафенилентерефталамид (торговое название волокна — кевлар) и полибензотиазол. Полиэтилен и поливинилспирт — примеры вторых. Структура тех и других показана на рис. 1. Макромолекулы в волокнах, изготовленных из этих полимеров, в основном ориентированы в направлении оси волокна и свойства волокон (прочность, модуль упругости и др.) различны вдоль и поперек него. Чем выше степень ориентации, тем выше прочность при растяжении вдоль волокон. Жесткоцепные полимеры даже при высокой температуре сами стремятся сориентироваться в одном направлении, поэтому при их изготовлении используют стадию термообработки. Основная проблема достижения высоких характеристик волокон из гибкоцепных полимеров — добиться высоких степеней ориентации в процессе вытяжки и избе-

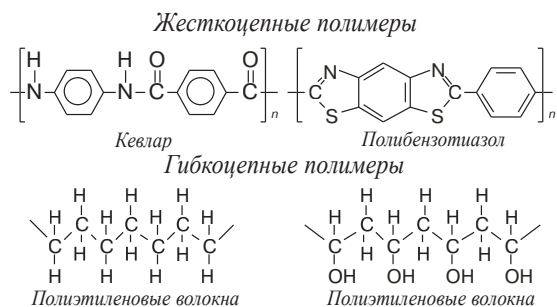


Рис. 1. Химическая структура некоторых полимерных волокон.

Таблица 5

Свойства полимерных волокон

Марка волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³
Арамидные волокна			
Кевлар-29	3,0÷3,2	62÷70	1,44
Кевлар-49	3,8	135	1,45
Кевлар-149	2,4÷3,2	160÷184	1,47
Кевлар-*	4,1	121	1,45
СВМ	3,8÷4,2	135	1,43
Армос	4,5÷5,5	145÷160	1,43
Терлон СД	3,5÷3,8	150	1,45
Терлон С	3,5÷3,8	184	1,45
Терлон СБК	3,0÷3,4	140	1,34
Волокна из ароматических полиэфиров			
Эканол	3,5÷4,2	132÷142	1,4
Вектран	2,9	70	1,4
Полибензотиазольные волокна			
PBZ	3,0÷3,3	335	1,5
Полиимидные волокна			
Лабораторные	6	200	
Полиэтиленовые волокна			
Спектра, Дайнима	2÷3,5	50÷125	0,97
Лабораторные	7÷10	220÷240	<1
Поливинилспиртовые волокна			
Лабораторные	1,5÷2	50÷70	

жать разрывов макромолекул. Характеристики некоторых полимерных волокон приведены в таблице 5.

Полиэтиленовые волокна могут иметь очень высокие прочность и модуль упругости при самой низкой плотности. Однако их недостатки — низкие рабочие температуры (до 100 °С) и плохая адгезия к большинству полимерных матриц. Макромолекулы поливинилового спирта имеют структуру, близкую к полиэтилену, и теоретически волокна из него должны иметь близкие характеристики, но значительно более высокую теплостойкость (выше 200 °С) и лучшую адгезию. К сожалению, до сих пор не достигнуты необходимые и возможные прочность и жесткость этих волокон, что, по-видимому, объясняется легкостью образования химических дефектов (реакцией дегидратации) как при получении полимера, так и при переработке его в волокно.

Органопластики (так называют армированные пластики на основе органических полимерных волокон) применяют в авиационной технике и ракетостроении для изготовления деталей, работающих при растяжении, например, сосудов внутреннего давления, высокоскоростных маховиков. Еще из органопластиков делают средства индивидуальной защиты от огнестрельного оружия: бронжилеты, каски и прочее.

Разработаны и применяются и другие волокна.

Таблица 6

Свойства различных армирующих волокон

Материал волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм
Сталь	2÷3	200	7,8	
Стекло	3,5÷4,6	72÷110	2,5÷2,9	3÷25, 80
Ароматический полиамид	3,8÷5,5	120÷185	1,43÷1,47	10÷12
Полибензотриазол	3,0÷3,3	335	1,5	
Полиэтилен	2÷3,5 (7)	50÷125 (200)	<1	30÷35
Углеродное высокопрочное	3,6÷7,2	300	1,8	5÷10
Углеродное высокомодульное	2,5÷3,25	500÷800	1,8÷2,2	5÷10
Оксид алюминия	2,2÷2,4	385÷420	3,95	10÷25
Карбид кремния	3,1÷4,0	410÷450	2,7÷3,4	100÷140
Бор	3,45	400	2,6	100÷200

Свойства волокон различного типа суммированы в таблице 6, где для сравнения приведены характеристики высокопрочного стального волокна.

Борные волокна получают методом химического осаждения из газовой фазы по реакции: $BCl_3 + H_2 \rightarrow B\downarrow + HCl$. Осаждение ведется на тонкую (диаметром несколько микрон) вольфрамовую проволоку. Технология получения борного волокна очень сложная, поэтому они имеют высокую стоимость. Боропластики обладают рекордной прочностью при сжатии и применяются в военной авиационной технике для изготовления деталей, работающих в сложном напряженном состоянии, из них делают небольшие глубоководные аппараты.

Широкие возможности для оптимизации свойств армированных пластиков и их цены открываются при комбинировании различных волокон в одном материале. Так, добавление к органическим полимерным волокнам борных или стеклянных позволяет повысить прочность композита при сжатии, то есть бороться с характерным недостатком оргопластиков.

МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (ПКМ)

Разработка полимерных матриц для ПКМ — серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства ПКМ определяются матрицей. В первую очередь именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как прочность,

жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, трансверсальные (поперек волокон) механические свойства ПКМ решающим образом определяются полимерной матрицей и свойствами границы раздела фаз. Кроме того, при разработке связующих необходимо учитывать и их технологические свойства (время, кинетика отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка и прочие), часто именно эти свойства могут оказаться решающими. Имеет значение и экологическое совершенство процессов получения и переработки препрегов (полуфабрикатов в виде пропитанных связующим лент и тканей) и изделий из ПКМ: наличие и токсичность применяемых растворителей и других компонент.

Создание оптимальных для конкретных применений полимерных матриц ограничено не столько возможностями синтетической полимерной химии, сколько необходимостью строго количественно формулировать широкий комплекс весьма противоречивых требований к связующему. Например, достичь максимальной прочности композитов и определить соответствующие требования к механическим характеристикам матрицы сложно из-за разнообразия механизмов разрушения ПКМ и связано с необходимостью адекватно описывать процесс разрушения и испытывать образцы в условиях, отражающих реальную работу материала в изделии.

Требования к матрицам, представленные в табл. 7, можно разделить на три группы. При модификации, изменении условий, химической структуры, степени

Таблица 7

Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении
Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

химической сшивки и прочего, стремясь улучшить и улучшая свойства одной группы, мы автоматически ухудшаем другие. К одной группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость полимерной матрицы, к другой — пластичность, вязкость разрушения, трещиностойкость, ударную вязкость; к третьей — перерабатываемость, технологичность связующего.

Задача исследователя, конструирующего композиционный материал, — найти компромисс, как-то оптимизировать выбор связующего, учитывая, впрочем, еще и экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения.

Полимерные связующие делятся на два основных класса: терморезактивные и термопластичные. Первые обычно представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу. Этот химический процесс называется отверждением. Вторая группа — линейные полимеры, которые могут при повышении температуры многократно переходить в жидкое расплавленное состояние.

Некоторые примеры химических структур терморезактивных связующих и реакций отверждения приведены на рис. 2 — 5. Полиэфирные связующие отвержда-

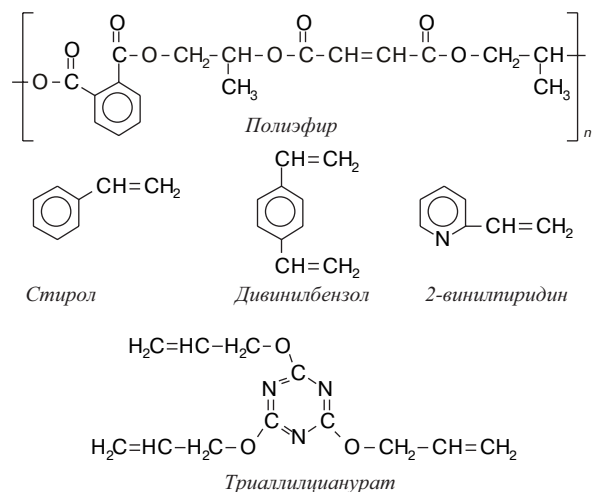


Рис. 2. Химическая структура полиэфирных связующих и сомономеров для их отверждения.

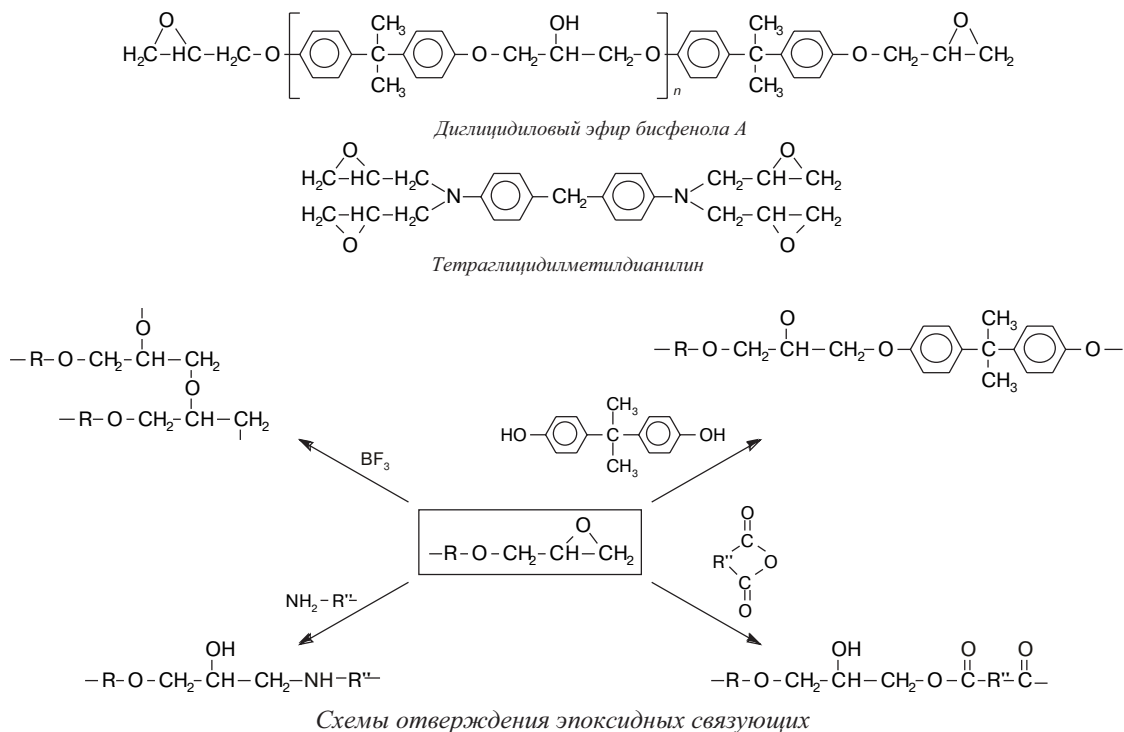


Рис. 3. Химическая структура эпоксидных связующих и схемы их отверждения.

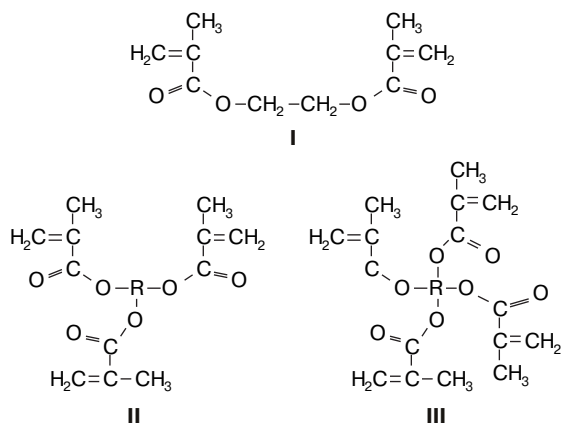


Рис. 4. Химические структуры олигоэфиракрилатных связующих.

ются реакцией радикальной полимеризации или сополимеризации с соединениями, показанными на рис. 2. Также путем радикальной полимеризации отверждаются олигоэфиракрилаты. Схемы отверждения эпоксидных, фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных связующих приведены на рис. 3 — 5.

Отметим главные достоинства и недостатки термоактивных связующих в целом. К достоинствам следует отнести:

1. Хорошие технологические свойства: низкая вязкость связующего, хорошая смачиваемость и пропитываемость армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения.
2. Хорошая адгезия к большинству волокон.
3. Повышенная теплостойкость.
4. Стойкость в различных средах: химическая, водо- и атмосферостойкость, низкая проницаемость для жидкостей и газов.
5. Свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

Недостатки:

1. Хрупкость, низкие вязкость разрушения и ударная прочность (усугубляются для высокотеплостойких матриц).
2. Невозможность вторичной переработки.
3. Длительное время отверждения из-за необходимости проведения экзотермической химической реакции в мягком режиме (без значительных перегревов).
4. Ограниченное время жизни препрега.
5. Значительная химическая усадка в большинстве случаев.

В последние годы началось широкое применение термопластичных высокотеплостойких полимеров в качестве матриц для волокнистых ПКМ. Прежде всего

это объясняется следующими причинами. Для термопластов характерно сочетание высокой прочности и теплостойкости (речь идет о суперконструкционных пластиках: полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон, и так далее (см. рис. 6) с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью. Такое же сочетание свойственно металлическим матрицам, хотя природа высокой пластичности в металлах и термопластах различна. Кроме того, образование специфических трещин, крейзов, в которых края соединены волокнами полимера, позволяет термопласту растягиваться в одном направлении без сжатия в других (коэффициент Пуассона близок к нулю).

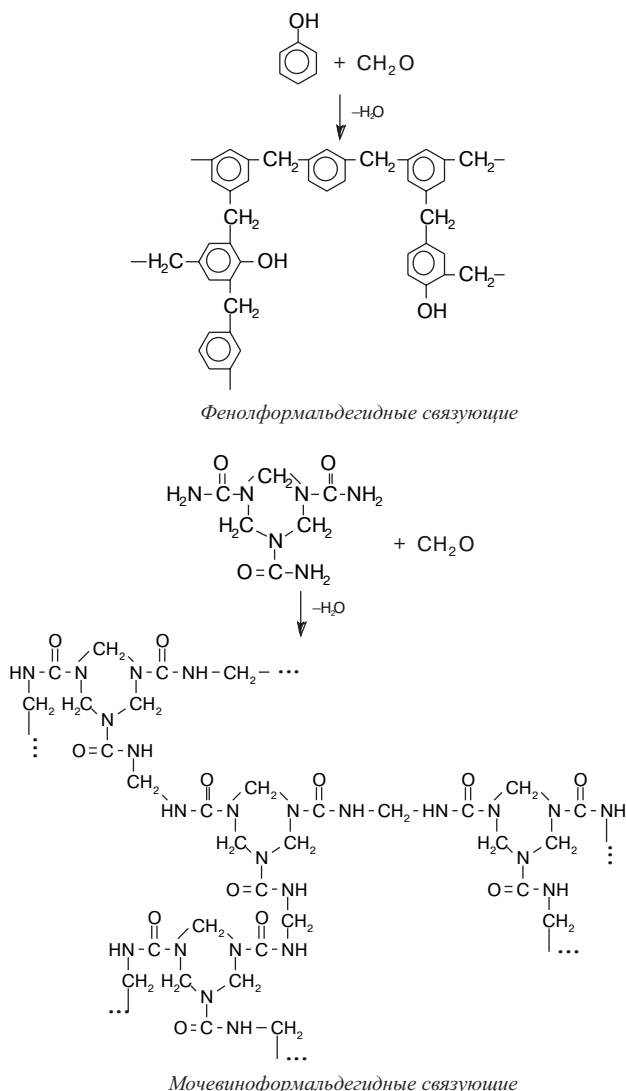


Рис. 5. Химическая структура фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных связующих и схемы их отверждения.

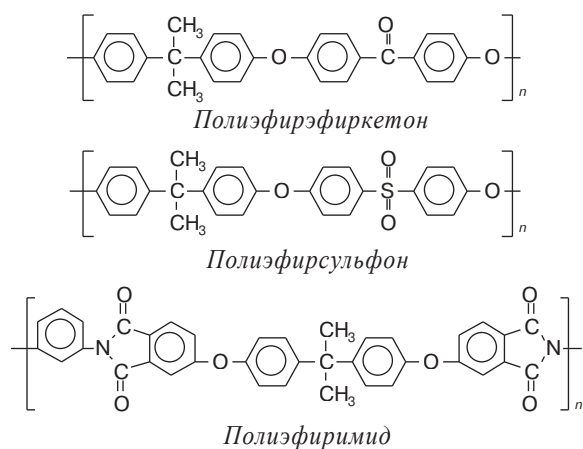


Рис. 6. Химические структуры некоторых термостойких термопластичных связующих для армированных пластиков.

Это облегчает его работу в сложно-напряженном состоянии в качестве матрицы в композитах. Эти свойства термопластов определяют повышенную ударную прочность композитов на их основе, стойкость к распространению трещин как при статических, так и при циклических усталостных и динамических нагрузках, повышенные постударные характеристики и прочие.

Отметим и другие достоинства термопластов:

- возможность вторичной переработки;
- облегчение ремонта изделий;
- более эффективные интенсивные методы переработки, формование деталей менее энергоемко, возможно формование более крупных, сложной конфигурации деталей, более высокая производительность;
- практически бесконечная жизнеспособность препрегов — время между его изготовлением и переработкой в изделие;
- пониженные горючесть, дымовыделение при горении, токсичность продуктов горения, высокая стойкость к излучению.

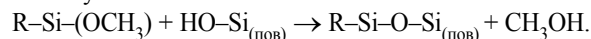
С другой стороны, замена термореактивных связующих на термопластичные требует решения ряда сложных технологических задач, ведь из-за большой вязкости расплавов полимеров приходится работать при высоких температурах и давлениях. Для преодоления этих трудностей предложены разные способы, например, волоконная и пленочная технологии. Из связующего сначала получают либо волокна, которые затем смешивают с волокнами армирующего материала, либо пленки, которые выкладывают или наматывают поочередно с лентой армирующего материала. После этого полученный пакет или изделие прессуют при высокой температуре — связующее расплавляется и проникает между волокнами, превращаясь в полимерную матрицу.

Сейчас, чтобы устранить недостатки каждого из классов связующих и добиться оптимальных свойств, начали применять различные смеси полимеров. Например, введение каучуков в эпоксиды и др. термореактивные связующие повышает вязкость разрушения и ударную прочность композита, хотя и несколько снижает прочность и модуль упругости связующего. К тем же эффектам приводит модификация термореактивных связующих термопластами, при сохранении высокой прочности и жесткости. Олигомерные соединения снижают вязкость, улучшают технологичность термопластов. Предварительная обработка армирующего материала небольшим количеством низковязких термореактивных смол позволяет склеить волокна внутри нитей и в других местах, куда не могут проникнуть высоковязкие термопласты.

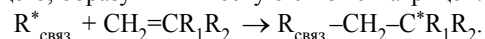
ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

При разработке композиционного материала нельзя забывать и о третьем обязательном компоненте материала — границе фаз между волокном и матрицей. Очень часто это наиболее слабое место материала, и именно здесь начинается разрушение как при механических нагрузках, так и при других воздействиях, например, под влиянием внешней атмосферы, воды и прочих. Поэтому во многих случаях проводят специальную обработку поверхности волокон. Углеродные волокна подвергают окислению, в результате чего на их поверхности образуются гидроксильные, оксидные и другие полярные группы, хорошо взаимодействующие с полимерной матрицей. Так же поступают и с полиэтиленовыми волокнами, обрабатывая их в плазме. На стеклянные волокна наносят специальные химические вещества — аппреты, которые чаще всего вступают в химические реакции как с поверхностью волокна, так и со связующим при его отверждении, образуя, таким образом, химическую связь между волокном и матрицей. В таблице 8 приведены некоторые примеры таких соединений.

Во всех этих соединениях кремнийорганическая группа вступает в реакцию с гидроксильными группами на поверхности стеклянных волокон, образуя химическую связь:



При отверждении связующего другая группа аппрета, например, винильная, реагирует с молекулами связующего, образуя химическую связь с матрицей:



Благодаря образующимся химическим, сильным полярным или водородным межмолекулярным связям между поверхностью волокна и матрицей повышается прочность адгезии и стойкость материала в агрессивных средах и воде.

Таблица 8

Кремнийорганические аппреты

Аппрет	Структура	Применение
Катионсодержащее производное винилбензилсилана		Для всех связующих
Винил-трис(β-метоксиэтоксилан)	$CH_2=CH-Si(OCH_2-CH_2-O-CH_3)_3$	Для полиэфирных смол
Винилтриацетоксилан	$CH_2=CH-Si(OOC-CH_3)_3$	Для полиэфирных смол
γ-Метакрилоксипропилтриметоксилан		Для полиэфирных смол
γ-Аминопропилтриэтоксилан	$H_2N-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
γ-(β-Аминоэтил)амин пропилтриметоксилан	$H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
γ-Глицидоксипропилтриметоксилан		Практически для всех связующих
γ-Меркаптопропилтриметоксилан	$CH_2-CH(SH)-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	Практически для всех связующих
β-(3,4-Эпоксидциклогексил) этилтриметоксилан	$HS-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$	Для эпоксидных смол
γ-Хлорпропилтриметоксилан		Для эпоксидных смол

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дальнейшее развитие ПКМ следует рассматривать как движение в двух направлениях.

Первое — разработка дешевых компонент и методов их переработки в полуфабрикаты и изделия для гражданских целей широкого применения. Для этой цели в качестве матриц, по-видимому, будут использоваться многотоннажные полимеры (например, полипропилен и другие) и дешевые полиэфирные смолы. В качестве волокон — стеклянные, углеродные на основе пеков или полимер-пековых композиций, а также более дешевые полимерные волокна.

Второе направление — повышение рекордных характеристик композитов. В последнее время второе направление в значительной степени потеряло финансирование как у нас в стране, так и в западных странах в связи с прекращением холодной войны и гонки вооружения. Однако такие материалы, хоть и в меньших масштабах, будут всегда требоваться для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники. Можно надеяться, что в скором будущем будут достигнуты значения прочности порядка 10 ГПа для углеродных и полиэтиленовых волокон. Большие усилия направлены сейчас на создание высокопрочных высокомодульных поливинилспиртовых волокон. Непрерывно появляются новые типы волокон на осно-

ве жесткоцепных полимеров. Поэтому можно ожидать получения таких волокон с характеристиками лучшими, чем у волокон типа кевлар. Уже сейчас полибензотиазольные и полибензоксазольные имеют модуль упругости, значительно превышающий модуль кевлара и близкий к модулю углеродного волокна.

Таким образом, создание, изучение и использование полимерных композиционных материалов — чрезвычайно перспективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения.

ЛИТЕРАТУРА

Промышленные полимерные композиционные материалы, ред. М.Ричардсон. М.: Химия, 1980.
 Наполнители для полимерных композиционных материалов, ред. Г.С.Кац и Д.В.Милевски. М.: Химия, 1981, с. 265–332.
 ЖВХО им. Менделеева, 1989, т. 34, N 5.
 Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян, Н.С.Ениклопян. Принципы создания композиционных материалов, М.: Химия, 1990.
 Углеродные волокна и углекомпозиты, ред. Э.Фитцер. М.: Мир, 1988.
 Справочник по композиционным материалам, ред. Дж.Любин. М.: Машиностроение, 1988.