

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЙ СО СВЯЗУЮЩИМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



Г.И. Шайдурова,
доктор технических наук,
главный химик,
ОАО НПО «Искра»



С.А. Лобковский,
кандидат технических наук,
начальник отдела,
ОАО НПО «Искра»

Представлены результаты исследований в области полимерно-композиционных материалов (ПКМ), связанных с особенностями технологии производства органопластиковых корпусов на основе арамидных волокон в композиции с полимерными матрицами из эпоксидных и эпоксифенольных смол. Рассмотрены перспективы совершенствования технологии изготовления корпусов из ПКМ на этапах намотки и приемосдаточных испытаний (гидравлических).

Наиболее значительным потенциалом эффективного совершенствования силовых оболочечных конструкций явилось применение современных полимерных композиционных материалов (ПКМ).

С реальной разработкой ПКМ сформировалась и новая концепция конструирования и внедрения в производствах оболочечных конструкций типа «Кокон» высокого массового совершенства (рис. 1). Эффективность применения ПКМ, как известно, оценивается критерием $W = PV/G$, где P – давление, V – полезный объем, G – масса конструкции. Значение W при $V = \text{const}$ определяется параметрами P и G , которые зависят от прочности и плотности армирующего материала (АМ).

Высокопрочные высокомодульные волокна из ароматического полиамида занимают конкурирующее положение в ряду армирующих материалов из класса арамидных волокон. Наиболее известными

являются «Кевлар» (США), «Тварон» (Нидерланды), «Терлон», «СВМ», «Армос», «Русар-С» (Россия) и обладают плотностью 1,43–1,45 г/см³.

Уровень прочности микропластика практически предопределяется прочностью элементарных волокон.

Принципиальным отличием арамидных волокон от стеклянных, угольных и других является то, что они состоят из линейных макромолекул, упакованных в виде фибриллярных надмолекулярных образований со свойственной гетеродинамичностью структуры: аморфной – «СВМ», кристаллической – «Кевлар» и «Терлон», аморфно – кристаллической – «Армос» и «Русар-С». Особенности структуры волокон «Русар-С» представлены на рис. 2.

На основе этих волокон выпускаются армированные материалы с высокими физико-механическими характеристиками в виде комплексных нитей и жгутов из них различной линейной плотности и кратности крутки.

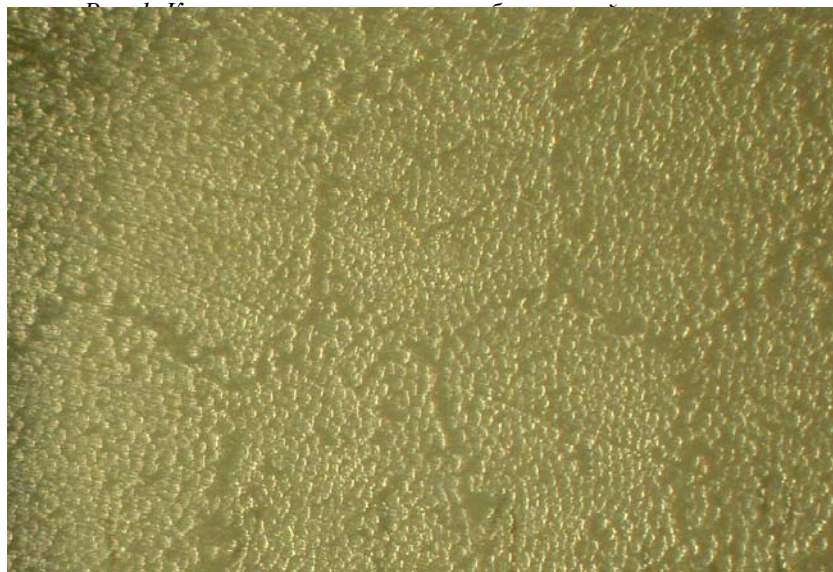
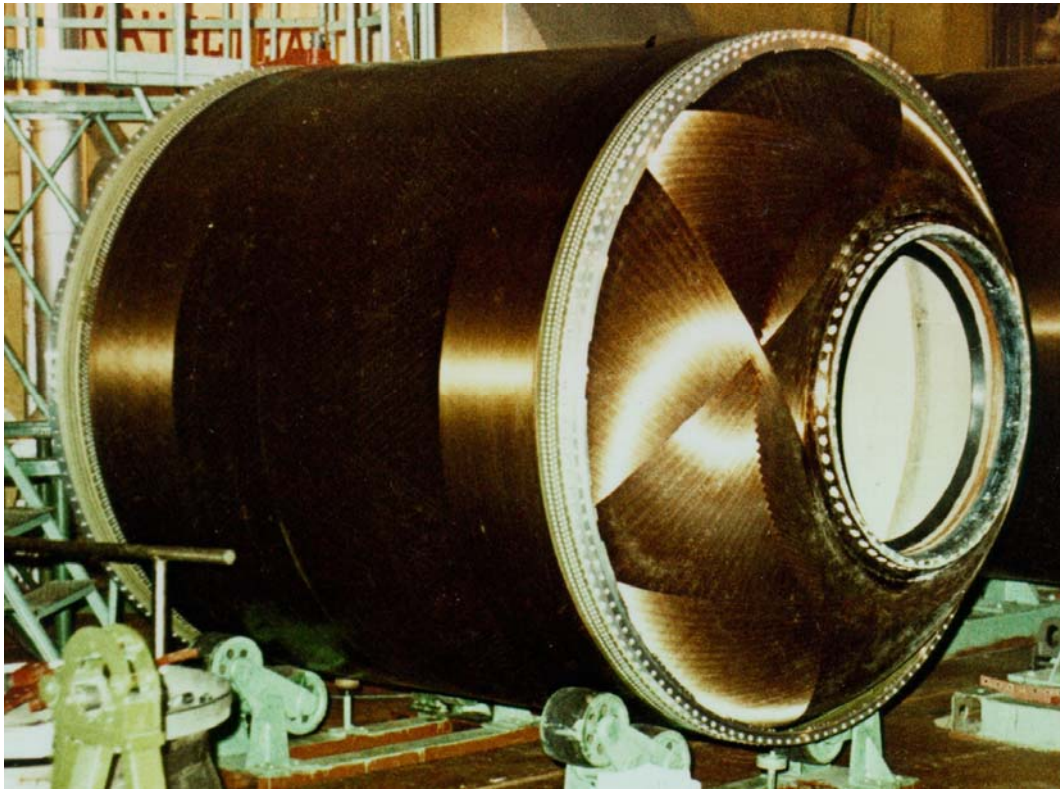


Рис. 2. Структура арамидных волокон

Переход от аморфной к кристаллической структуре арамидного волокна приводит к повышению упругих характеристик. Значение коэффициента реализации прочности элементарного волокна в микропластике находится во взаимосвязи с надмолекулярной структурой волокон и повышается на 20 % при переходе от кристаллической к аморфной структуре. Следовательно оптимальным с точки зрения реализации упругопрочностных характеристик в композитах является использо-

вание арамидных волокон с аморфно – кристаллической структурой, которые в настоящее время и используются в качестве армирующих материалов для эпоксидных матриц в перспективных корпусах РДТТ.

Арамидные волокна «Армос» и «Русар-С» представляют собой сополимер полипарафениленбензимидазолтерефталалид с полипарафенилентерефталамидон (при соотношении 60÷80 % и 40÷20 %). Жгут «Армос» выпускается из 6 ком-

плексных нитей линейной плотности 10 текс (в комплексной нити 320–330 элементарных нитей с линейной плотностью 0,3 текс).

Методом электронной микроскопии исследованы особенности структуры обеих марок волокон, при этом установлено следующее: оба материала содержат 2 типа надмолекулярных аморфнокристаллических структурных образований (пластинчатые и микрофибриллярные при различии количества и взаиморасположения).

В волокнах «Русар-С» в большей степени присутствуют пластинчатые образования с вкраплением фибрилл между ними. Для нитей «Армос» наблюдается преимущество фибриллярной организации структуры. В объеме волокна присутствуют единичные макрофибриллы пластин-

чатого типа, расположенные между основными макрофибриллами перпендикулярно оси ориентированных нитей.

Взаимосвязь механических характеристик арамидных волокон с технологией их формования представлена в табл. 1.

Как следует из таблицы 1, максимальной прочностью нити в микропластике и наибольшим динамическим модулем упругости нити обладает волокно «Русар-С» аморфно-кристаллической структуры, формируемой сухо-мокрым методом из поликонденсированных растворов.

Представляет практический интерес достигнутый уровень упругопрочностных характеристик в однонаправленном органопластике с использованием жгутов «Армос» и «Русар-С» в композите с эпоксидным связующим УП-2217 (табл. 2).

Химическое строение арамидных во-

Таблица 1

Механические характеристики арамидных волокон

Волокна	Исходные мономеры	Условия формования	Надмолекулярная структура	ФМХ	
				Прочность нити в микропластике, ГПа	Динамический модуль упругости нити, ГПа
«Кевлар», «Терлон»	ПФА + ДХАТФК	Сухо-мокрый дискретный из анизотропных растворов в среде H ₂ SO ₄	Кристаллическая	3,3–3,8	135–170
«СВМ»	М2 + ДХАТФК	Мокрый из поликонденсированных растворов	Аморфная	3,8–4,5	125–130
«Армос»	М-2 + ПФДА + ДХАТФК	Мокрый из поликонденсированных растворов	Аморфно-кристаллическая	4,5–5,6	140–150
«Русар-С»	М-2 + ПФДА + ДХАТФК	Сухо-мокрый из поликонденсированных растворов	Аморфно-кристаллическая	5,5–6,8	160–170

Таблица 2

Упруго-прочностные характеристики волокон

Тип волокна	ФМХ нити, жгута			ФМХ однонаправленного органопластика на (кольцо ∅ 150 мм)	
	Прочность нити в микропластике, ГПа	Прочность жгута в микропластике, ГПа	Динамический модуль упругости нити, ГПа	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа
«Армос»	4,9	3,9	150	2,7	120
«Русар-С»	5,5	4,2	160	2,9	130

локон в значительной мере определяет полноту реализации ФМХ волокна в композиционном материале.

Результаты ускоренных климатических испытаний, имитирующих воздействие технологических факторов (условия транспортирования, многостадийного термостатирования и повышенной влажности) и циклических (термостарение с учетом перепадов температур), подтвердили срок эксплуатации композитов с альтернативным применением волокон «Амос» и «Русар-С» в течение 22,5 года, при этом коэффициент старения по модулю упругости композита «Русар-С» + связующее УП-2217 сохранился на уровне 1,0; показатель динамического модуля к концу старения, эквивалентного 22,5 годам длительного хранения составил $K_{ст} = 0,96$ (табл. 3).

ми агентами из аминных соединений. Для технологии важное значение имеют реологические свойства и стабильность вязкости по отношению к технологическому циклу изготовления (стадия пропитки волокна перед намоткой).

В связи с токсичностью аминных отвердителей представляют реальное значение исследования полимерных матриц, сформированных отвердителями другой химической природы, с изучением достигаемого уровня разработки реологических, физико-механических и теплофизических свойств композиционных материалов разработки ИТХ РАН.

Вновь разработанные ИТХ РАН связующие ЭСОД-1 и ЭС-1 выгодно отличаются от штатных ЭДТ-10 и УП-2217 пониженной вязкостью, что позволяет увеличить угол смачивания волокна, в том

Таблица 3

Характеристики однонаправленного органопластика по результатам УКИ

Марка материала	Требования НТД		Характеристики однонаправленного ОП						
			Контрольные образцы		После УКИ				
	σ_p , кгс/мм ²	E_p , кгс/мм ²	σ_p , кгс/мм	E_p , кгс/мм ²	E_p , кгс/мм ²	σ_p , кгс/мм			
ОП «Русар-С+УП-2217» 1-й этап	225*	10500	285	12526	253	12025			
			297	12798	256	12386			
			271	12769	256	11890			
			271	12555	290	13031			
			260	12562	266	13302			
			277	12640	265	12330			
			$K_v=2,5\%$	$K_v=0,5\%$	$K_v=2,6\%$	$K_v=1,6\%$			
					$K_{ст}=0,96$	$K_{ст}=0,98$			
			2-й этап			285	12526	282	12008
						297	12798	282	13467
271	12796	281				11090			
271	12555	256				12785			
260	12562	274				12140			
277	12640	275				12100			
$K_v=2,5\%$	$K_v=0,5\%$	$K_v=1,8\%$				$K_v=2,4\%$			
		$K_{ст}=1,0$				$K_{ст}=0,9$			

Среди связующих лидирующее положение в производстве композитов занимают эпоксины, химическое отверждение которых приводит к получению сетчатой структуры с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия. Эпоксидные полимеры формируются в результате термохимического отверждения эпоксидных олигомеров в сочетании с отверждающими

числе и при пониженных температурах.

Следует отметить, что при их отверждении не наблюдается выделения газообразных продуктов. Связующее в отвержденном виде обладает монолитной структурой, которая может быть улучшена в составе композита в присутствии нанодобавок.

В табл. 4 приведены сравнительные

реологические характеристики штатных связующих и вновь разработанных составов, а в табл. 5 представлены ФМХ композитов при растяжении.

стью, сопоставимой по этому показателю с новыми полимерными матрицами без аминных отвердителей по типу разработанных ИТХ РАН (г. Пермь).

Таблица 4

№ п/п	Марка связующего	Состав связующего	Вязкость по ВЗ-246 при температуре °С, с				
			20	30	40	50	60
1	ЭДТ-10	ЭД-20 ДЭГ-1 ТЭАТ	576	252	72	32	17
2	УП-2217	УП-610 ЭД-22 ДЭГ-1 Диамет-Х	-	-	-	-	30
3	ЭСОД-1	Олигомер ЭСОД катализатор	60	48	36	25	8
4	ЭС-1	УП-610 Оксилин-5 ИМТГФА катализатор	40	30	20	10	4

Таблица 5

№ п/п	Марка состава	Физико-механические и теплофизические свойства композиционных материалов			
		Физико-механические свойства при растяжении		Теплофизические свойства	
		σ , МПа	ϵ , %	T_c , °С	Теплостойкость по ВИКА, °С
1	ЭДТ-10	45	5	94	110
2	УП-2217	55	8	128	150
3	ЭС-1	65	14	140	200
4	ЭСОД-1	60	12	180	250

Теплостойкость по ВИКА наиболее характерна для составов ЭС-1 и ЭСОД-1, отличающихся наличием олигомеров.

Идеальным было бы приближение теплостойкости арамидного волокна, термохимический анализ которого исследован и представлен на дериватограмме (рис. 3).

С точки зрения напряженно-деформированного состояния оболочечных конструкций, подвергаемых в реальной практике приемно-сдаточным испытаниям (давление ~16 МПа), наблюдается частичное нарушение связей макромолекул эпоксидных связующих, которые «не залечиваются» при дальнейшей эксплуатации. В перспективе представляют важное значение аналитический поиск и исследования связующих типа эпоксикаучуков обладающих относительным удлинением до 5 % (с последующей релаксацией) способностью к коксованию и теплостойко-

Первичные исследования, выполненные совместно с ОАО «Композит» в области оценки эффективности реализации так называемых интеллектуальных материалов с исполнительными и информационными свойствами, позволяют осуществить совершенствование композитов по результатам оценки напряженно-деформированного состояния в критичных элементах конструкций органопластиковых корпусов, а также обеспечить размеростабильность после гидравлических испытаний за счет мартенситных превращений армирующих интеллектуальных сплавов с памятью формы при минимизации их массовой доли в структуре композита.

Впервые в технологии производства корпусов из ПКМ применен новый армирующий волокнистый наполнитель из арамидного волокна «Русар-С» аморфно-кристаллической структуры. Представлены результаты проведенных исследова-

ний с полимерными матрицами альтернативных эпоксидных связующих, составы которых существенно отличаются отверждающими агентами по агрегатному состоянию, разветвленности химической структуры и экологичности. Рассмотрены перспективы дальнейшего совершенствования технологических аспектов.

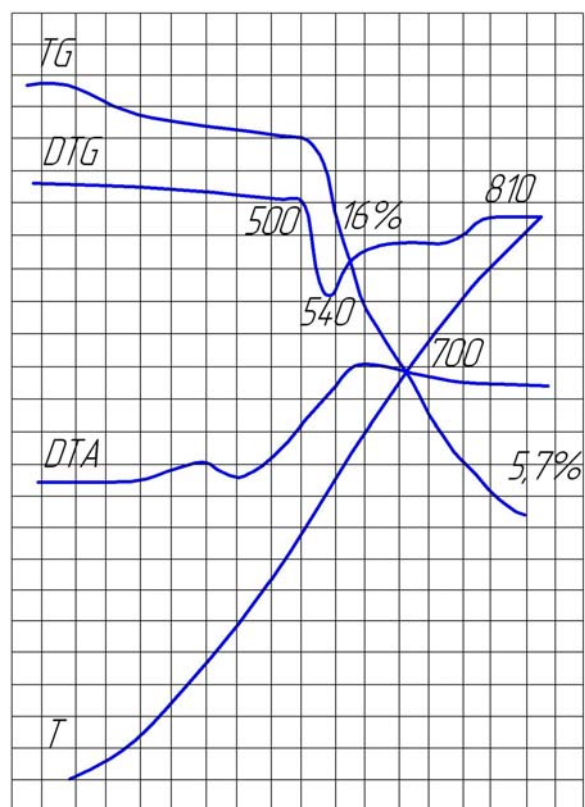


Рис. 3. Дериватограмма арамидного волокна

Библиографический список

1. Берлин А.А., Ассовский И.Г. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. – М., 2007. – С. 17–26.
2. Федосеев М.С., Глушков Б.А. Повышение теплостойкости эпоксидангидридных связующих // Материалы 11-й Всерос. науч.-техн. конф. – Пермь, 2008. – С. 386–389.
3. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф. Новые тепло-водостойкие связующие для композиционных материалов // Там же. – С. 168–170.
4. Шайдунова Г.И., Лузенин А.Ю., Лузенин Ю.Г. Влияние структурных особенностей арамидных волокон на ФМХ органопластиков // Там же. – С. 43–44.