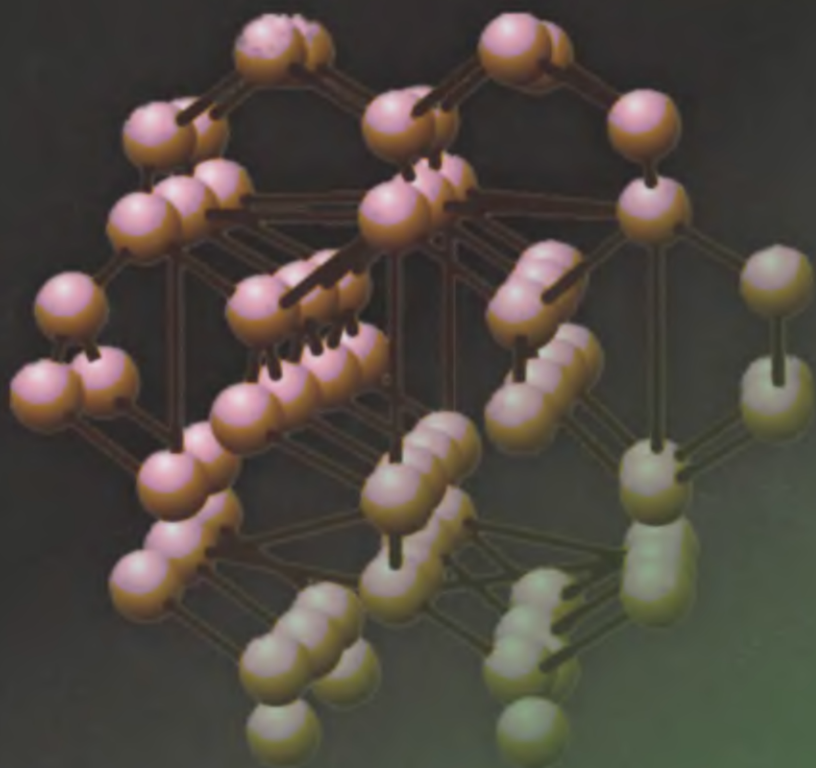


*А.И. Мелешко  
С.П. Половников*



**Углерод  
Углеродные волокна  
Углеродные композиты**

***А.И. Мелешко  
С.П. Половников***

**Углерод  
Углеродные волокна  
Углеродные композиты**

**Москва, «САЙНС-ПРЕСС», 2007**

**УДК  
М47  
ББК 35.73**

**Мелешко А.И., Половников С.П.**

**М47 Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.: ил.**

**ISBN 5-88070-119-0**

Книга посвящена углеродным материалам и композитам на их основе. Рассмотрены структурные формы графита и их свойства. Описаны углеродные волокна, полученные из различного исходного материала, основы получения углеродных волокон и особенности их свойств.

Описаны нитевидные кристаллы и другие виды кристаллического углерода; нанообъекты на основе углерода; элементсодержащие и многофазные волокна на основе углеродных волокон; полимерные композиты, армированные углеродными волокнами, принципы их получения и механизм реализации их свойств; композиты с термостойкой матрицей.

*Книга будет интересна инженерно-техническим работникам, занимающимся переработкой и созданием современных композитных и конструкционных материалов и эксплуатацией изделий из них, а также студентам и аспирантам, интересующимся углеродными материалами и композитами.*

**ISBN 5-88070-119-0**

**УДК 547  
ББК 35.73**

**© Издательство «САЙНС-ПРЕСС», 2007**

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	6
<b>1. Структурные формы углерода</b> .....	9
1.1. Кристаллические и переходные формы углерода .....	9
1.2. Структура графита .....	10
1.3. Свойства графита .....	15
<b>Литература</b> .....	19
<b>2. Углеродные волокна</b> .....	20
2.1. История создания углеродных волокон .....	20
2.2. Структура углеродных волокон .....	22
2.3. Морфология углеродных волокон .....	25
2.4. Свойства углеродных волокон .....	26
2.5. Типы углеродных волокон .....	37
2.6. Классификация углеродных волокон .....	38
<b>Литература</b> .....	41
<b>3. Получение углеродных волокон</b> .....	43
3.1. Исходное сырье для получения углеродных волокон .....	43
3.2. Получение углеродных волокон на основе целлюлозы .....	44
3.3. Получение углеродных волокон на основе полиакрилонитрильного волокна .....	47
3.4. Получение углеродных волокон из пеков и других высокоуглеродных материалов .....	52
<b>Литература</b> .....	57
<b>4. Нитевидные графитовые кристаллы (усы) и другие формы углерода</b> .....	58
4.1. Общие представления о нитевидных кристаллах .....	58
4.2. Другие виды кристаллического углерода .....	60
<b>Литература</b> .....	64
<b>5. Элементсодержащие углеродные волокна</b> .....	66
5.1. Общие представления .....	66
5.2. Получение элементсодержащих углеволоконистых материалов .....	70
5.3. Применение элементоуглеродных волокон .....	72
<b>Литература</b> .....	73

<b>6. Многофазные волокна на основе углеродных волокон .....</b>	<b>74</b>
6.1. Общие представления о многофазных волокнах .....	74
6.2. Волокна с металлическим покрытием .....	78
<b>Литература .....</b>	<b>79</b>
<b>7. Общая характеристика полимерных композиционных материалов .....</b>	<b>80</b>
7.1. Основные понятия и определения .....	80
7.2. Дисперсно-упрочненные композиты .....	84
7.3. Волокнистые композиты .....	88
<b>Литература .....</b>	<b>92</b>
<b>8. Простые модели разрушения композитов .....</b>	<b>93</b>
8.1. Растяжение .....	93
8.2. Сжатие .....	102
<b>Литература .....</b>	<b>104</b>
<b>9. Механизм взаимодействия компонентов композиционных материалов .....</b>	<b>105</b>
9.1. Физико-химическая сущность прочности композиционных материалов .....	105
9.2. Современные представления об адгезии .....	109
9.3. Повышение адгезии за счет модификации наполнителя ..	115
9.4. Нарушение правила аддитивности в адгезионных соединениях .....	120
<b>Литература .....</b>	<b>122</b>
<b>10. Матричные материалы .....</b>	<b>123</b>
10.1. Типы матричных материалов .....	123
10.2. Полимерные матрицы и их физико-химические особенности .....	124
10.3. Термореактивные связующие .....	127
10.4. Эпоксидные связующие .....	129
10.5. Фенолформальдегидные связующие .....	134
10.6. Другие типы термореактивных связующих .....	137
10.7. Термопластичные связующие .....	143
10.8. Самоармирующиеся полимеры .....	148
<b>Литература .....</b>	<b>150</b>
<b>11. Физико-химические процессы совмещения компонентов и получение предматериалов .....</b>	<b>152</b>
11.1. Принципы совмещения компонентов .....	152
11.2. Совмещение с полимерной матрицей .....	153

11.3. Процессы совмещения компонентов для дисперсно-наполненных композиционных материалов .....	155
11.4. Процессы совмещения компонентов КМ наполненных волокнами .....	160
<b>Литература</b> .....	171
<b>12. Формование полимерных композиционных материалов</b> .....	172
12.1. Особенности формования ПКМ с термореактивной матрицей .....	173
12.2. Особенности формования ПКМ с термопластичной матрицей .....	177
<b>Литература</b> .....	181
<b>13. Термостойкие матричные материалы и особенности их формования</b> .....	182
13.1. Углеродные матрицы .....	182
13.2. Керамические матрицы .....	186
<b>Литература</b> .....	188
<b>Заключение</b> .....	189

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод не принадлежит к самым распространенным в природе элементам – из общего числа атомов земной коры на его долю приходится лишь 0,14%. Однако этот элемент является основой строения всего животного и растительного мира. Поэтому среди химических элементов углерод занимает особое положение.

Необычайно велико число углеродсодержащих органических соединений, в настоящее время их описано несколько миллионов, тогда как для остальных 103 элементов периодической системы известно всего лишь около 200000 соединений. Углерод является основным полезным элементом ископаемых: углей, нефти и газа.

Углерод лежит в основе синтеза полимерных материалов, искусственных волокон и т.д. Наконец, углерод занял особое положение в разработке новых – композиционных материалов (КМ). В начале как основа матричных полимерных материалов, затем дискретных наполнителей – графит, сажа, пироуглерод. Резкое увеличение роли КМ произошло с появлением армирующего наполнителя, углеродных и графитовых волокон, затем углерод-углеродных композитов, многофункциональных и, наконец, нанокompозитов.

Можно смело утверждать, что практически все качественные переходы в техническом вооружении человечества сопровождались открытием и освоением новых материалов. Не является исключением и XXI век. Прогресс современной техники все более зависит от успехов в создании новых материалов.

Таковыми материалами, в первую очередь, являются современные *композиционные материалы*, или *композиты*, как все чаще их называют эти материалы в научной литературе. Создание композитов опирается на уникальную по простоте идею армирования, когда, например, податливый пластичный материал матрицы пронизывается жесткими высокопрочными волокнами. Именно эта идея армирования, заимствованная в крайне упрощенном виде у природы, в последние годы стимулировала интенсивное развитие новых представлений о деформировании и разрушении материалов, а главное, заставила решать проблему конструирования самих материалов.

Поэтому при рассмотрении уникальных качеств углерода и их использовании в науке и технике наибольшее внимание авторы уделяют углеродным композитам – материалам, разработке и созданию которых посвятили много лет.

Композиты – очень древнее творение, их возраст соизмерим с возрастом Земли. Сначала они появились в природе, растительном и животном мире, затем сознательно перешли в созидательную практику человека, взявшего их основу у природы. Так, структура бамбука подсказала получение высокопрочных композитов, армированных стеклянными волокнами. Прочность этих двух конструкционных материалов, природного и искусственного, обусловлена наличием ориентированных непрерывных волокон с высоким модулем упругости, находящихся в пластической матрице с более низким модулем. Примечательным представляется то обстоятельство, что история человечества содержит огромное количество примеров применения композитов и сознательного использования идеи армирования. Например, строительство древних жилищ из глины, армированной соломой.

Еще в 1964 г. один из основоположников науки о композиционных материалах Альберт Дитц писал: «Одним из самых модных в наше время является выражение «композиционные материалы», содержащее в новой форме очень старую и простую мысль о том, что совместная работа разнородных материалов дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого и количественно, и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих».

Некоторые исследователи, ссылаясь на постоянные «сюрпризы», подносимые КМ, не вписывающиеся в разработанные представления, считают, что композиты это уже не наука, а искусство. Сейчас никто не сомневается, что бум КМ перешел и в двадцать первый век.

Появление большого числа новых армирующих наполнителей, первое место среди которых занимают углеродные волокна, и матричных материалов с безграничным диапазоном свойств, позволяет получать и внедрять композиты в те отрасли, где их применение даже не предполагалось.

Разработка высокопрочных и высокожестких углеродных волокон позволила создать новый класс композитов с высокими теплопрочностными и физико-механическими свойствами – углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Появились углеродные композиты с многонаправленной и сложной схемой армирования. Это позволило получить легкие конструкции с высокими теплозащитными и абляционными характеристиками для ракетно-космической техники. В то же время УУКМ широко применяются при создании эндопротезов в хирургии.

Появились композиты со структурной памятью, способные, например, разворачиваться в космосе в ферменные конструкции, самоармирующиеся и даже «интеллектуальные» материалы.



В последнее время композиты широко стали использовать в быту и в технике для изготовления безопасных компактных электронагревателей с широким диапазоном токопроводности.

Но вместе с тем в практике производства и переработки композитов существенная роль пока еще принадлежит интуитивному подходу, а количественные оценки в ряде случаев весьма ограничены.

В этом есть и положительный фактор, допускающий некоторую свободу поиска и, как результат, появление композитов с неожиданными и удивительными свойствами, что, в свою очередь, приводит к открытию новых интересных зависимостей и механизмов образования композитов. Разрабатываются рецепты создания на их базе новых композитов с приданием им желательных качеств. Уже сейчас просматривается многообразие возможностей для использования композиционных материалов.

Предлагаемая монография дает обзор углеродных материалов, углекомпозитов и предполагаемые пути их развития.

# 1. СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

---

## 1.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПЕРЕХОДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

Углерод – шестой элемент периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Молекулярная масса 12,011, количество электронных слоев 2, валентность 4.

В природе чистый углерод встречается как в кристаллическом виде, так и в большом числе переходных форм, причем некоторые из них получены искусственным путем. К новым структурным формам углерода относятся: пироуглерод, пирографит, пленки и мембраны, стеклоуглерод, пеноуглерод, монокристаллы, волокна и др. Этот список постоянно увеличивается. Как отмечает В.И. Касаточкин: «Здесь мы встречаемся с редким случаем непрерывных изменений физических и физико-химических свойств однокомпонентной системы, зависящей только от структуры, а не от состава, как это обычно наблюдается для многокомпонентных систем» [1].

До сих пор существуют различные мнения о природе углеродных тел, стоящих как бы между органическими и неорганическими образованиями. По крайней мере, большинство исследователей считает, что различные формы углерода (кристаллические и переходные) представляют собой высокомолекулярные соединения – гомоцепные неорганические полимеры углерода.

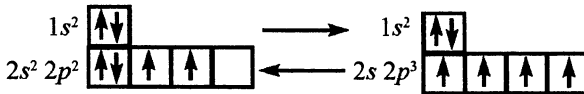
Хорошо известны две кристаллические формы углерода, встречающиеся в природе, – *алмаз* и *графит*.

В настоящее время разработаны различные способы получения искусственных алмазов, в том числе и с новыми качествами, расширяющими диапазон их применения [2]. Например, в электронике благодаря своей исключительной стабильности алмаз является перспективным электродным материалом для теоретической и прикладной электрохимии. В медицине разработаны ультрадисперсные алмазы детонационно-го синтеза как средство коррекции перекисного окисления белков при злокачественном росте (лимфосаркомы). Они используются при создании лекарственных препаратов пролонгированного действия. В химии алмаз предполагают использовать в качестве перспективного носителя для гетерогенных катализаторов, хроматографических сорбентов, присадок к топливам.

В результате исследования была открыта новая кристаллическая форма углерода, названная *карбином*, и *кумулены* – линейные полимеры

углерода [3]. Карбин способен существовать в виде длинных цепей с умеренной конформационной жесткостью. Кумулены, как правило, представляют собой олигомерные соединения [4]. Искусственным путем был получен *лонсдеймит*, впоследствии обнаруженный в составе метеоритов. В конце двадцатого столетия открыты новые аллотропические модификации, такие, как *фуллерены* и углеродные *нанотрубки*.

В основном состоянии углерод имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ , в том числе два валентных ( $2p^2$ ) электрона [5]. В большинстве случаев в химических реакциях углерод проявляет себя как четырехвалентный элемент, что связано с переходом электрона с  $2s$ -орбитали на  $2p$ -орбиталь по схеме:



Для четырехвалентного углерода известны три валентных состояния, соответствующие  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизации электронов атомов углерода. Этим валентным состояниям соответствуют кристаллические формы трех гибридных разновидностей атомов углерода – алмаз, графит и карбин.

Алмаз представляет собой пространственный полимер, состоящий из атомов углерода  $sp^3$ -гибридизации с тетраэдрическим расположением валентных связей.

Графиту соответствует паркетный полимер, построенный из атомов углерода  $sp^2$ -гибридизации, расположенных в одной плоскости.

В карбине, имеющем линейную полимерную цепочку пальминового ( $—C\equiv C—$ )<sub>n</sub> или кумуленового ( $=C=C=C=$ )<sub>n</sub> типов реализуется  $sp$ -гибридное состояние атомов углерода. Следует отметить, что в углероде простая  $\sigma$ -связь прочнее, чем  $\pi$ -компоненты кратных связей  $C=C$  или  $C\equiv C$ , что отражается на свойствах аллотропных форм углерода. Известно также большое число так называемых *переходных форм углерода*, аморфных и частично-кристаллических

Изучение структуры и свойств переходных форм углерода было проведено В.И. Касаточкиным [1, 6]. Согласно развитой им концепции большое многообразие переходных форм углерода обусловлено сочетанием атомов углерода различного гибридного состояния. К ним относятся всевозможные коксы, продукты термического превращения полимеров, стеклоуглерод, углеродные волокна.

Термодинамически углерод наиболее устойчив в кристаллическом состоянии. Переходная форма предполагает возможность превращения углерода. Однако из-за высоких кинетических барьеров углерод в состоянии переходных форм необычайно стабилен и в обычных условиях может

существовать бесконечно длительное время. Лишь под воздействием высоких температур происходят структурные превращения углерода.

На рис. 1.1 представлена схема строения углеродных веществ – неграфитирующегося углерода (а) и искусственного графита (б).

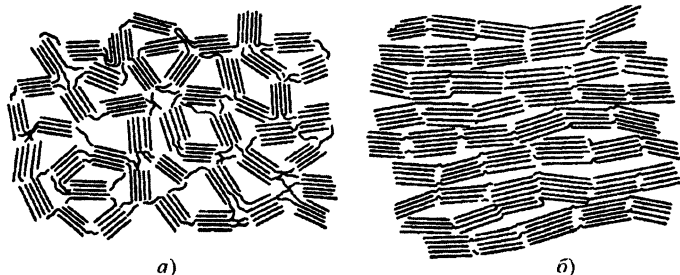


Рис. 1.1. Схема строения углеродных веществ:  
а – неграфитирующийся углерод; б – искусственный графит

Углерод переходных форм обладает разнообразными ценными физико-химическими и механическими свойствами и имеет большое практическое значение. Широкий диапазон изменения свойств углерода связан с особенностями его структуры. Известны три основных элемента его структуры, а именно турбостратная структура, аморфный углерод и надатомные образования высшего порядка.

Турбостратной называется слоистая структура углерода, в которой в отличие от структуры графита отсутствует закономерная ориентация слоев относительно гексагональной оси. Основной турбостратной структуры являются базисные плоскости, строение которых аналогично графитовым плоскостям. Они состоят из шестизвенных ароматических циклов (гексагонов) атомов углерода с тем же межатомным расстоянием (1,415 Å), что и в плоскостях графита. Определенное число плоскостей, соединяясь между собой, образует пакеты. В отличие от идеального графита в пакетах турбостратной структуры плоскости расположены под разными углами относительно друг друга. Схема строения углерода с турбостратной структурой изображена на рис. 1.2.

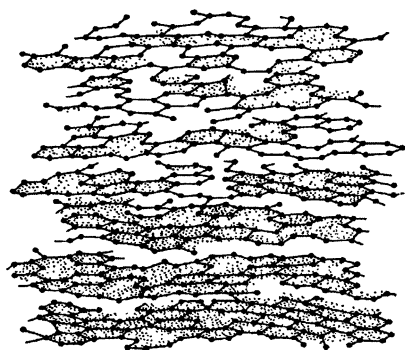


Рис. 1.2. Схема строения  
двумерноупорядоченного углерода  
с турбостратной структурой

В строго кристаллографическом понимании пакеты по структуре нельзя отнести к кристаллам, так как в них отсутствует трехмерная упорядоченность. В каждой плоскости пакета существует строгий порядок расположения атомов углерода, поэтому пакеты являются как бы двухмерными кристаллами, что позволяет в литературе турбостратную структуру углерода условно называть кристаллической.

Дальнейшее более полное развитие эти исследования получили в работах Р.Е. Франклина [7]. В углероде переходных форм сосуществуют кристаллические турбостратные структуры и аморфный углерод. Количественное соотношение этих фракций трудно оценить. По данным [5], в коксе, полученном при термической деструкции поливинилиденхлорида, содержание аморфной фракции достигает 35%. Оно изменяется в зависимости от вида исходного сырья, используемого для получения углерода, условий его получения и конечной температуры обработки.

Схема строения неграфитирующегося углеродного вещества по Франклину [7] представлена на рис. 1.1, *a*; на рисунке прямыми линиями обозначены базисные плоскости, а извилистыми – прослойки аморфного углерода между ними. В отличие от Франклина авторы работы [9] для стеклоуглерода предлагают модель перепутанных лент, соединенных межмолекулярными связями с широким набором энергий. Прямые участки лент имеют размер около  $100 \text{ \AA}$ , соизмеримый со значением  $L_a$ , определенным рентгеновским методом. Высота пакетов равна  $40 \text{ \AA}$ , что совпадает со значением  $L_c$ . Ленты неплотно упакованы, пронизаны порами, поэтому стеклоуглерод характеризуется низкой плотностью ( $1,45 \text{ г/см}^3$ ). В стеклоуглероде допускается наличие разветвленных лент.

Стеклоуглерод представляют и докембрийские шунгитовые породы, содержащие древнейший (2 млрд лет) некристаллический углерод [9].

Недостатком приведенных схем является то, что они не объясняют природу связей между лентами в направлении, перпендикулярном их плоскости. Большинство исследователей считают, что углерод находится только в тригональном состоянии, и плоскости между собой соединены не химическими, а слабыми межмолекулярными связями Ван-дер-Ваальса.

Можно представить иную надатомную организацию углерода [6], где турбостратные пакеты, а не отдельные слои могут быть теми структурными единицами, которые участвуют в построении структур высшего порядка. Пакеты связаны между собой различными гибридными формами аморфного углерода и образуют пространственный полимер. В процессе формирования ароматических сеток и их воссоединения в турбостратные пакеты на стадии карбонизации возникают пограничные

дефекты, в том числе свободные валентности углерода, к которым присоединяются аморфные цепи углерода, связывающие пакеты между собой. Схематически подобная структура углерода показана на рис. 1.3.

Аналогичная структурная схема была предложена В. И. Касаточкиным для витрена.

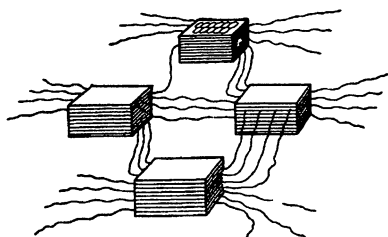


Рис. 1.3. Пространственная модель структур высшего порядка углерода

## 1.2. СТРУКТУРА ГРАФИТА

В природе графит встречается в различных породах, из которых выделяются мягкие маленькие чешуйки, представляющие собой кристаллы почти совершенной формы. Для изучения свойств и структуры графита использовались тщательно отобранные и очищенные кристаллы графита.

Одной из первых структур, изучавшихся рентгеновским методом, была структура графита. Этим методом было установлено, что атомы углерода в графите образуют параллельные слои. Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси  $c$  (обозначаемое  $d_{002}$  или  $c/2$ ) равно 0,335 нм. В каждом слое атомы углерода образуют сетку правильных гексагонов с расстоянием  $c-c$ , равным 0,142 нм. Энергия углерод-углеродных связей в слое равна 420...460 кДж/моль. Энергия межслоевых связей определена равной 42 кДж/моль.

Согласно идеализированной кристаллической структуре, предложенной Берналом [10], атомы углерода в каждом слое располагаются точно над центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое (рис. 1.4), причем порядок упаковки выражается чередованием слоев  $ab ab ab$ .

Это означает, что по отношению к некоторой фиксированной оси  $c$  третий слой имеет точно такое же расположение атомов, что и первый, и т.д. Подобная структура соответствует гексагональной структуре с четырьмя атомами углерода в элементарной ячейке.

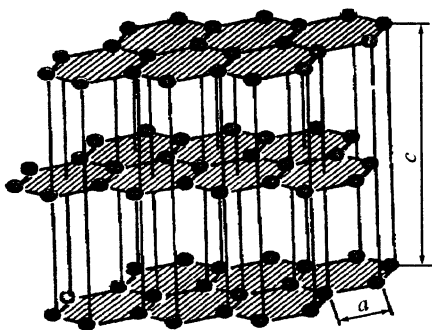


Рис. 1.4. Гексагональная структура графита

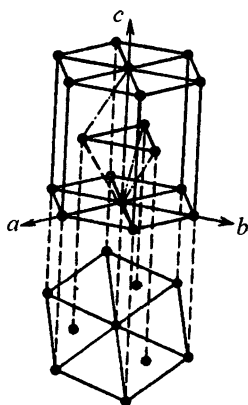


Рис. 1.5. Ромбоэдрическая структура графита

В другой идеализированной ромбоэдрической решетке были обнаружены такие же слои шестигранных сеток, однако каждый третий слой находится в таком отношении ко второму, в каком второй находится к первому (рис. 1.5).

Поэтому вдоль оси  $c$  получается следующая последовательность слоев:  $abc, abc$ . Относительное содержание этой модификации из-за смещения слоев изменяется при механической и химической обработке графита. Почти полное отсутствие ромбоэдрической упаковки слоев в искусственном графите и переход ромбоэдрической структуры в гексагональную при нагревании до температуры 2000–3000°C свидетельствуют о большей стабильности последней модификации [10].

Внутри каждого слоя атомы углерода соединены прочными ковалентными  $sp^2$ -гибридными связями. Из четырех валентных электронов углерода три участвуют в образовании  $\sigma$ -связи, а четвертый –  $\pi$ -связи. Плоскости представляют собой систему сопряженных связей углерода, благодаря чему графит обладает рядом специфических свойств, и в частности высокой теплостойкостью. Расстояние между соседними слоями велико, и связь между ними слабая (примерно 4 ккал/г-атом) – по типу связи Ван-дер-Ваальса. Подобная структура предопределяет сильную анизотропию физико-механических свойств вдоль параллельных и перпендикулярных направлений к поверхности чешуек графита.

Кроме природного, известны искусственные графиты, получаемые различными способами.

У широкого круга углеродных материалов – от ископаемых углей до природного графита – имеется одно и то же образование: двумерная плоская углеродная сетка. Процесс превращения двумерной структуры углеродных сеток в трехмерную составляет процесс графитации [11].

Большое разнообразие марок конструкционных графитов объясняется различием их макро- и микроструктуры. Рассматривая структуру искусственных графитов на микроуровне, можно выделить общий для всех графитов структурный элемент – кристаллит, трехмерно упорядоченная область, имеющая параметры кристаллической решетки. Кристаллит нельзя отождествлять с монокристаллом графита, так как его кристаллическая структура имеет значительное количество дефектов. Число дефектов в кристаллите и их характер связаны с его размерами.

Свойства искусственных графитов, в первую очередь, определяются размерами кристаллитов, степенью их дефектности и их взаимным расположением, характеризующимся текстурой.

На рис. 1.6 показана идеальная структура графита. В действительности, как и всяким кристаллическим телам, графиту могут быть присущи различные дефекты, подразумевающие нарушения периодичности структуры кристалла. Некоторые возможные структурные и химические дефекты в графите также изображены на рис. 1.6.

Дефекты могут быть различных типов. Это прежде всего дефекты упаковки, дислокации, дефекты в связях решетки графита, внедрение чужеродных атомов в решетку графита, присутствие примесей. Гетероатомы могут не только внедряться в межслоевое пространство, но и занимать вакантные узлы в углеродных слоях.

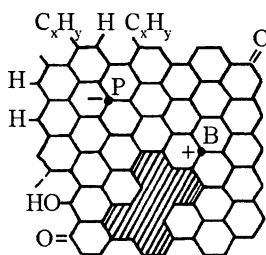


Рис. 1.6. Схематическое изображение некоторых химических и структурных дефектов в графите

### 1.3. СВОЙСТВА ГРАФИТА

Присущие графиту дефекты могут существенно изменять его свойства. Особенно наглядно это проявляется в искусственных графитах (табл. 1.1) [11].

Таблица 1.1. Физико-механические свойства графитов различных марок при комнатной температуре [11]

Показатель	Электродный	Реакторный	Пирографит
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,50–1,65	1,55–1,7	1,8–2,22
Предел прочности, МПа			
При растяжении .....	4–6	5–10	4,8/105*
При изгибе.....	7–1,7	1–4	100/11*
При сжатии.....	15–30	25–60	100/480*
Модуль Юнга E-10, ГПа.....	0,5–1,1	0,5–1,3	3,0/11*
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°C)	100	100	–
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /м	8,5–12,5	16–25	1000–5000/2–10*

\* В числителе – показатель, полученный при измерении параллельно оси с кристалла, в знаменателе – перпендикулярно оси с кристалла



Теоретическая плотность природного графита, вычисленная с использованием данных рентгеновского анализа и исходя из размеров кристаллической ячейки, составляет  $2,265 \text{ г/см}^3$ ; практически определенная плотность близка к этому значению. Искусственные графиты из-за дефектов и пористости имеют более низкую плотность.

При механическом воздействии в первую очередь происходит разрушение графита вследствие перемещения базисных плоскостей относительно друг друга с разрывом слабых межслоевых связей. Поэтому в зависимости от способа приложения нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб) изменяется прочность графита, которая и так невелика. Согласно данным табл. 1.1 предел прочности при растяжении не превышает 100 МПа, а при сжатии 480 МПа. Модуль Юнга графита также низкий (максимальное значение 11 ГПа).

Большой интерес графиты представляют для ядерной энергетики. Удовлетворительная замедляющая способность графитов, малое сечение захвата, возможность эксплуатации при высоких температурах, стабильность свойств при облучении потоком быстрых нейтронов, достаточные прочностные и высокие теплофизические характеристики делают их незаменимыми для применения в различных узлах атомных реакторов. В связи с этим из всего многообразия марок конструкционных углеграфитовых материалов следует выделить группу искусственных графитов, получаемых методами термомеханической и термомеханохимической обработок. Эти графиты получили название рекристаллизованных [13]. Термин *рекристаллизованный графит* отражает существо механизма процесса превращения чрезвычайно дефектных мелких турбостратных кристаллитов исходного углеродного материала в трехмерно упорядоченные крупные малодефектные кристаллиты.

Процесс рекристаллизации нельзя отождествлять с процессом графитации, несмотря на схожесть физико-химических механизмов. При графитации все структурные изменения протекают под влиянием термической обработки. Рекристаллизация предусматривает дополнительное воздействие на исходный углеродный материал, связанное с давлением, приводящим к пластической деформации, а также физико-химическим взаимодействием углерода с расплавами, приводящим к жидкофазной графитации.

Удельная теплоемкость графита мала –  $712 \dots 1675 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$ ; это указывает на большую прочность связей между атомами и незначительное их взаимное колебание. Перенос тепла в графите осуществляется главным образом коллективными колебаниями атомов (фононами), что обусловлено сравнительно небольшой концентрацией электронов в графите ( $10^{17} - 10^{18} \text{ на см}^3$ ), которые не могут обеспечить существенный

теплоперенос в отличие от металлов, где перенос осуществляется преимущественно электронами, концентрация которых на четыре порядка больше, чем в графите. Коэффициент теплопроводности графита необычайно высок [14]: в направлении, параллельном базисной плоскости, он составляет 140...350 ккал/(м·ч·°С), а в перпендикулярном направлении – 0,8...60 ккал/(м·ч·°С). Еще одной особенностью графита является очень малая величина теплопроводности при экстремально низких температурах. Это указывает на большие возможности использования искусственного графита в качестве теплоизоляции в криогенной технике.

Среди графитов наибольшей теплопроводностью обладает отожженный пирографит. Его теплопроводность перпендикулярно слоям в 300 и более раз меньше, чем вдоль слоев. Отожженный графит по тепловым свойствам близок к монокристаллу графита.

Технологический процесс графитации завершается в условиях термической обработки при 3100 – 3300 К. При этой температуре структура пиролитического графита приближается к идеальной. Его теплопроводность и электропроводность являются максимальными для углеродных материалов.

Существует связь между явлениями переноса тепла и электричества в углеродных материалах. Как указано выше, обе величины зависят от температуры термической обработки. В этой связи электросопротивление углеродных материалов может изменяться от  $10^6$  до  $10^{-6}$  Ом·м.

Электрическое сопротивление вдоль базисных плоскостей может быть на 1 – 3 порядка меньше, чем в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям.

Высокая анизотропия свойств графита обусловлена сильными связями между атомами в графитовом слое и слабыми – между слоями. Высокая теплопроводность в слое определяется большими силами восстановления при смещении атомов из положения равновесия. Низкая межслоевая теплопроводность обусловлена слабыми силами восстановления при межплоскостных смещениях.

Графит в инертной среде обладает очень высокими термическими свойствами. Он не плавится, и углерод начинает возгоняться при 3600 °С. Приведенные термические характеристики графита объясняются большой прочностью углерод-углеродных связей и высокой концентрацией  $\pi$ -сопряжений в графите.

Характерной особенностью графита является его тепловое расширение. Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) графита в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси, имеет отрицательное значение. Такая особенность объясняется следующим – ковалентные связи атомов, расположенных в слое, столь велики, что каждый слой можно рассматривать как жест-

кую пластинку. Между слоями действуют более слабые силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому при нагревании образцов колебания в основном возбуждаются в направлении главной кристаллографической оси, что соответствует расширению графита в этом направлении. Возникшее расширение сопровождается боковым сжатием, которое в плоскости слоя превосходит расширение, т.е. в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси, сжатие имеет отрицательное значение. Указанный эффект наблюдается у графита в интервале температур 80 – 470 К.

Для целого ряда наукоемких отраслей современной промышленности практически незаменимыми конструкционными материалами служат высококачественные искусственные графиты.

Основными областями их применения являются электроника, атомная энергетика, металлургия, производство стекла, керамики и алмазного инструмента, точное машиностроение и металлообработка, химическая промышленность, а также ракетно-космическая, авиационная и спецтехника.

Требования, предъявляемые к искусственному графиту, диктуют необходимость постоянного совершенствования технологии изготовления искусственного графита, главным образом в направлении повышения эксплуатационных характеристик и увеличения габаритов заготовок.

В основу существующей классификации современных искусственных графитов положен размер зерна.

История развития производства искусственного графита насчитывает пять поколений (классов), различающихся по особенностям технологии их изготовления и размерам зерна (табл. 1.2).

**Таблица 1.2. Классы искусственных графитов**

Искусственные графиты	Средний размер зерна, мкм	Способ формования заготовок	Марки графита
Крупнозернистые	500–3000	Прошивное прессование	Электроды, ЭГ
Среднезернистые	150–500	Прошивное прессование, прессование в матрицу	В-1, ГМЗ, ППГ
Мелкозернистые	30–150	Прессование в матрицу	АРВ, МГ, МГП
Мелкозернистые изотропные	30–150	Изостатическое прессование	МИГ-1
Тонкозернистые	1–30	Изостатическое прессование, прессование в матрицу	МИГ-2

Различаются графиты и по стоимости. Если стоимость графитов первого поколения составляла 1 – 2 долл./кг, то для графитов четвертого поколения она возросла до 50 – 100 долл./кг, а для графитов пятого поколения – от 100 до 200 долл./кг.

В связи с возросшей потребностью ряда отраслей в производстве крупногабаритных заготовок высокоплотных искусственных графитов был осуществлен переход к принципиально новой технологии формования заготовок – изостатическому прессованию. Это позволило получать крупногабаритные заготовки (до 500 мм в диаметре и длиной до 1000 мм) изотропных мелкозернистых искусственных графитов [16].

### Литература

1. *Касаточкин В.И.* // Химия твердого топлива, 1969, № 4, с. 33.
2. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология / Четвертая международная конференция. – М., 2005.
3. *Касаточкин В.И.* и др. / Авт. свид. на открытие 107, 6/XII, 1971.
4. *Коршаков В.В.* Прогресс полимерной химии. – М., 1965.
5. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Изд. Химия, 1974.
6. *Касаточкин В.И.*: В кн.: Структурная химия углерода и углей. / Под ред. *В.И. Касаточкина.* – М.: Наука, 1969, с. 7.
7. *Franklin, R.E.* Acta Cryst., 1950, vol. 3, pp. 107; 1951, vol. 4, pp.253; Roy. Soc., 1951, vol. A 209, pp. 196.
8. *Jenkin, G.M. and Kawarywa, K.* Nature, 1971, vol. 231, № 5299, pp. 175.
9. Шунгиты – новое углеродистое сырье. / Под ред. *В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева.* – Петрозаводск: КНЦ РАН, 1984.
10. *Bernal, J. L.* // Proc. Roy. Soc., 1924, vol. A106, pp. 749.
11. *Laves, F. and Baskin. J.Z.* Krist., 1956, vol. 107, pp. 22.
12. *Соседов В.П., Чалых Е.Ф.* Графитация углеродистых материалов. – М.: Металлургия, 1987.
13. *Шулепов С.В.* Физика углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия, 1972.
14. *Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В.* Рекристаллизационный графит. – М.: Металлургия, 1979.
15. *Лутков А.И.* Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. – М.: Металлургия, 1990.
16. *Костиков В.И.* Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий // Российский химический журнал, 2004, т. XLVIII, № 5.

## 2. УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

---

### 2.1. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные волокна (УВ) относятся к переходным формам углерода, структурные элементы которого близки к графиту. Кратко рассмотрим особенности переходных форм углерода, остановившись на современных представлениях о структуре углеродных волокон.

Способ получения волокон из углерода – неплавкого и нерастворимого вещества – подсказан впервые Эдисоном и Сваном еще в 1880 г. Им удалось, нагревая органические волокна в определенных условиях, не разрушать их, а превращать в углеродные.

Понадобилось семьдесят лет, прежде чем к ним вновь возник интерес. Поводом послужило получение углеродного волокна из искусственных волокон. В 1958 г. волокна из вискозы уже вырабатывались в значительных количествах. В 1959 г. союз химических объединений выпускает в продажу высокомодульное углеродное волокно, полученное путем высокотемпературной обработки целлюлозы. Это резко повысило интерес к нему. Однако почти сразу же начались поиски других материалов для получения УВ, соответствующих трем основным требованиям:

- иметь температуру плавления выше температуры разложения благодаря чему во время карбонизации сохраняет твердое состояние;
- давать высокий выход коксового остатка;
- перерабатываться в углеродное волокно с высокими физико-механическими показателями.

В 1959–1960 гг. в СССР проведены исследования по получению углеродных волокон на основе ПАН-волокна (полиакрилонитрильного) [1].

В 1961 г. А. Шиндо (Промышленный институт Осаки) удалось получить углеродное волокно на основе ПАН-волокна, которое, однако, имело низкие механические характеристики.

ПАН – это хорошо известный синтетический материал в виде жгута из непрерывных нитей, с высокой степенью ориентации. Иначе говоря, нити вытянуты таким образом, что их молекулярные цепи ориентированы параллельно оси волокна. Известными марками этих волокон являются: «Орлон» и специальное акриловое волокно (САВ) «Куртель», изготавливаемое фирмой «Куртолдз». Отечественная промышленность выпускает это волокно под фирменным названием «Нитрон».

Главной задачей является сохранение параллельной ориентации в процессе науглероживания – химической реакции при сильном нагреве, что обеспечивает высокие свойства волокон.

В Англии, начиная с 1963 г., в Королевском научно-исследовательском институте проводились работы по получению углеродного волокна из специально изготовленного волокна «Куртель» фирмы «Куртолдз». В результате был разработан процесс получения высококачественных углеродных волокон, что дало толчок к широкому производству высокопрочных высокомодульных волокон из ПАН-волокна [1].

В 1969 г. японская фирма «Торей» значительно расширяет производство углеродных волокон из ПАН-волокна, и они становятся лидерами в производстве углеродных волокон. А фирма на мировом рынке прочно занимает первое место по объему выпускаемых волокон. Это место фирма удерживает и сейчас [2].

Японские ученые обратили внимание на пеки, содержащие 85 % углерода, как на возможное сырье для получения углеродных волокон. Особый интерес представляют нефтяные пеки. В результате исследований 1962 – 1965 гг. Появились углеродные волокна из пеков. Большое преимущество этого сырья, кроме высокого содержания углерода, – дешевизна, что позволило получать углеродные волокна с низкой себестоимостью. В 1977 г. на мировом рынке были широко представлены дешевые углеродные волокна из пека со средними механическими характеристиками. Дальнейшее исследование возможностей создания углеродных волокон из пеков с высокими механическими характеристиками привело к выделению жидкокристаллической фракции пеков – мезофазы. Это позволило разработать технологию получения из жидкокристаллических пеков сверхвысокомодульных (700 ГПа) углеродных волокон.

Механические свойства УВ в значительной степени определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от условий получения (температуры термообработки, состояния исходного сырья, присутствия легирующих модификаторов, а также наличия дефектов).

Углеродные волокна, относящиеся к классу углеграфитовых материалов, в структурном отношении характеризуются рядом особенностей, отличающих от массивных материалов соответствующего химического состава.

Кроме того, структура и свойства углеродных волокон зависят как от специфической формы материала (волокно), так и от ориентированной структуры исходных полимеров, из которых они получены.

Исследование взаимосвязи структуры и механических свойств углеродных волокон является одной из актуальных проблем материаловедения. Хотя этому вопросу посвящено значительное количество работ, тем не менее, до сих пор нет достаточно полного представления о характере влияния тех или иных параметров структуры на прочность УВ. Все это свидетельствует о сложности строения УВ и большом числе факторов, влияющих на их прочность.

В работе предпринята попытка установления корреляции между пределом прочности при растяжении УВ и параметрами гетерогенной структуры волокна. Показано, что для высокопрочных УВ характерны небольшие размеры упорядоченных и неупорядоченных областей наряду с повышенной средней плотностью неупорядоченной и пористой фаз.

## 2.2. СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные волокна, относящиеся к классу углеграфитовых материалов, в структурном отношении характеризуются рядом особенностей, отличающих их от массивных материалов соответствующего химического состава. Они зависят не только от специфической формы материала (волокно), но и от ориентированной структуры исходных полимеров, из которых получены.

Вопрос о структурных моделях углеродного волокна решается неоднозначно. Однако у большинства специалистов, работающих в этой области, не вызывает сомнения существование турбостратной структуры. Это означает, что гексагональные плоскости (слои) параллельны и одинаково удалены, но беспорядочно ориентированы в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям. Базисные плоскости, располагающиеся параллельно оси волокна, состоят из микрофибрилл, образующих ленты.

Исследование структурных особенностей УВ, полученных из различных исходных материалов в зависимости от условий температуры термообработки, позволили Руланду [3] предложить структурную модель УВ, включающую чередование прямых и изогнутых участков микрофибрилл (муаровый эффект). Поры в структуре длинные, тонкие, с предпочтительной ориентацией вдоль оси волокна. Объемная доля микропор увеличивается с повышением температуры и уменьшается при вытяжке УВ. Основной структурной единицей УВ является слой графита лентообразной формы. Угловое расположение слоев может значительно изменяться при нагреве и вытяжке – ориентация углеродных слоев становится более совершенной при увеличении температуры термообработки и вытяжке. Эта модель, изображенная на рис. 2.1, разработана с использованием методов малоуглового рассеивания и электронной микроскопии [4].



**Рис. 2.1.** Схематическое изображение ленточной структуры углеродного волокна

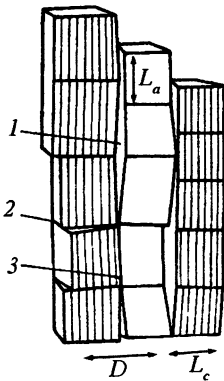
Однако, поскольку трудно предположить такой тип структурирования во всем объеме, в частности в ядре волокна, потому что пространство становится слишком малым для углового вращения, были предложены также другие модели.

По данным рентгено-структурного анализа и электронной микроскопии, волокно состоит из кристаллитов, почти одинаковых по размеру и параллельных оси волокна. Эти данные позволяют представить простейшую модель структуры УВ в виде набора тетрагональных кристаллитов, связанных аморфными областями (рис. 2.2) [5].

Отсутствие отчетливых граней в структуре волокна, а также связь высокоупорядоченных участков через аморфные участки, обеспечивающая сохранение эластичности УВ, не соответствует этой модели. Между кристаллитами находятся поры, вытянутые в направлении оси волокна на 20 – 30 нм. Средний диаметр пор у волокон, полученных в интервале 900 – 2900°C, находится в пределах 0,6 – 8,0 нм.

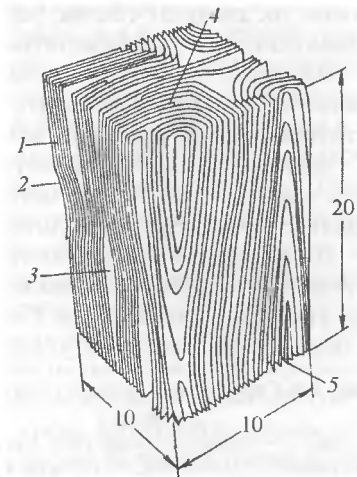
Предложена модель, которая представляет структуру УВ состоящей из расширенных слоев, имеющих беспорядочное расположение, но с общей предпочтительной ориентацией, параллельной оси волокна [6] (рис. 2.3). Области кристалличности окружены зонами обширного напряжения и кручения при наклонном расположении с размытыми границами. Границы имеют угловое наклонение и соединяются с микропустотами, отделяя соседние области кристаллизации.

На основе обобщения предложенных моделей структура анизотропного УВ может быть пред-



**Рис. 2.2.** Схематическое изображение структурной модели углеродного волокна:

1 – пустоты; 2 – граница структурных поворотов; 3 – межкристаллическая граница



**Рис. 2.3.** Трехмерная модель структуры углеродного волокна:  
1 – планарная область, имеющая ближний порядок; 2 – граница; 3 – пора; 4 – граневая дислокация; 5 – изгибы вокруг двух осей



ставлена схемой, где основным элементом структуры анизотропного УВ является молекулярная (базисная) лента ароматического конденсированного углерода. Такая промежуточная ленточная гетероароматическая поликонденсированная структура с определенным расположением углеродных гексагонов, называемых паркетными составляющими (плоскости конденсированных шестичленных ароматических циклов), образуется уже на начальных стадиях карбонизации полимера. Молекулярные ленты ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. В процессе получения УВ соседние макромолекулы ориентируются относительно друг друга таким образом, что паркетные плоскости располагаются преимущественно параллельно друг другу, образуя турбостратную структуру углерода, которая отличается от структуры графита тем, что базисные плоскости параллельны и развернуты под разными углами друг к другу. Турбостратный углерод сформирован в микрофибриллы, включающие пачки параллельных турбостратных плоскостей, называемых кристаллитами. Измерены параметры кристаллитов УВ с температурой термообработки (ТТО) 900 – 2500°C, у которых  $L_a = 2 - 20$  нм,  $L_c = 1 - 12$  нм, расстояние между соседними плоскостями в кристаллите  $d_{002} = 0,372 - 0,339$  нм. Средний диаметр микрофибрилл 5 – 10 нм.

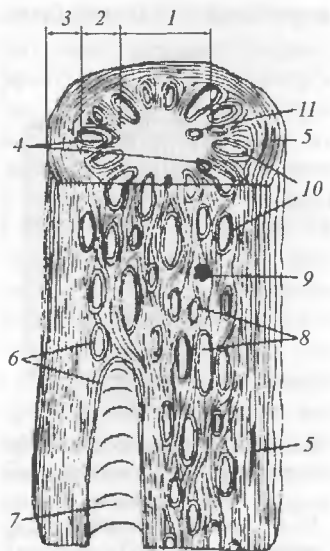
Определенное количество микрофибрилл составляют надмолекулярные образования второго порядка – фибриллы. Между микрофибриллами расположены игловидные микропоры, ориентированные вдоль оси волокна. Их длина 20 – 30 нм, радиус 0,29 – 0,68 нм. Между фибриллами расположены более крупные поры.

Изучение структуры поперечного сечения УВ позволяет выделить поверхностную оболочку, в которой кристаллиты преимущественно ориентированы вдоль оси волокна, и сердцевину со случайной ориентацией кристаллитов [8].

На основе использования графоаналитического метода исследования структуры углеродных материалов Р.М. Левит [7] показал, что процессы углефикации,

**Рис. 2.4.** Структурная модель углеродного волокна:

1 – ядро; 2 – промежуточный слой с радиальной ориентацией, 3 – оболочка; 4 – области, характеризующиеся большой концентрацией напряжений; 5 – трещина; 6 – ламелярные оболочки на включениях и полостях; 7 – большие полости; 8 – радиально расположенные основные структуры; 9 – жаростойкие включения; 10 – участки с мелкокристаллической структурой; 11 – небольшие поры



происходящие в природе, и процессы пиролиза природных полимеров имеют некоторые общие черты. На определенной стадии карбонизации составы угольных полимеров, полученных на основе различных исходных полимеров, становятся схожими. В этой связи представляет интерес структурная модель УВ, предложенная Бернетом и Норром [9]. Ими показано, что структура УВ, полученных из разных полимеров, имеет много общего. Поэтому такая структура может быть использована для интерпретации структуры различных типов волокон (рис. 2.4).

Надмолекулярная структура УВ проявляется в макроструктуре волокна – морфологии, что во многом определяет его свойства, особенно при взаимодействии с матричным материалом в композите.

### 2.3. МОРФОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Морфология – внешнее проявление структуры – в значительной степени зависит от морфологии исходного сырья и условий термической обработки. Структура и морфология исходных волокон, используемых для получения УВ, служат своеобразной матрицей, в которой формируется структура УВ. В этом случае наблюдается эффект памяти внешнего проявления структуры. Поэтому в УВ обычно воспроизводится форма поперечного среза исходных волокон.

Разнообразие форм поперечного сечения химических волокон очень велико. Поперечная форма волокна может задаваться как специально – для волокон, формируемых из расплава, капиллярных (полых волокон), квадратной или треугольной формы, для более плотной упаковки в пластике, так и зависеть от исходного сырья и методов формования, когда протекающие физико-химические процессы отражаются на форме поперечного сечения: круглая, бобовидная, звездообразная и т.д. Так, из гидратцеллюлозного волокна, имеющего неровную поверхность, получается УВ со звездообразной формой поперечного среза. Строго круглую поперечную форму среза имеют углеродные волокна, полученные из нефтяного пека, так как исходное волокно формовалось из расплавленного пека через фильеры с круглым отверстием. Для полиакрилонитрильного волокна «Куртель», вырабатываемого по солевому способу, характерна круглая форма поперечного среза. Углеродные волокна, полученные на основе полиакрилонитрильного волокна, сформованного с применением водно-органических ванн, имеют бобовидную или фасолеподобную форму поперечного среза. Отклонение формы поперечного среза от круглой затрудняет расчет истинной площади поперечного сечения и, соответственно, механических показателей волокна.

Углеродные волокна также имеют различную поверхность, которая определяется теми же факторами, что и поперечный срез волокна. Волокно, полученное из пека, характеризуется относительно гладкой поверхностью.

Волокно со звездообразной формой среза имеет неровную, изрезанную поверхность. Как правило, УВ, полученные из химических волокон, сформованных в прядильной ванне, не имеют гладкой поверхности.

Углеродные волокна, изготовленные на основе химических волокон, характеризуются одной, только им присущей структурно-морфологической особенностью, – фибриллярной структурой, свойственной химическим волокнам; элементы этой структуры, хотя и в измененной форме, сохраняются в УВ. Именно поэтому такие УВ обладают рядом ценных свойств. Углеродные волокна, полученные из других видов сырья, являются изотропными и по структуре аналогичны стеклянному волокну.

Морфология УВ выражается также в неоднородности плотности по сечению волокна. Как уже отмечалось, изучение структуры поперечного сечения УВ позволяет выделить поверхностную оболочку, в которой кристаллиты преимущественно ориентированы вдоль оси волокна, и сердцевину со случайной ориентацией кристаллитов [8], где в наличии пористости, микро- и макродефекты. К наиболее типичным дефектам, в которых концентрируются напряжения при приложении внешних усилий, относятся трещины, инородные включения, наплывы и др., снижающие механические свойства волокон. Следует заметить, большое значение имеет расположение дефектов. Более опасными дефектами являются поверхностные, которые снижаются при поверхностной обработке УВ (см. поверхностная активация УВ). Менее опасными, например, при растяжении, являются трещины, ориентированные вдоль оси волокна.

Неоднородность УВ обусловлена дефектами, заложенными в исходном волокне и возникающими дополнительно в процессе карбонизации и графитации.

## 2.4. СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Физико-механические свойства УВ.** Разнообразие областей применения УВ базируется на широком спектре их специфических характеристик. Углеродным волокнам присущи экстремально высокие значения модуля упругости и прочности, химическая и термическая стойкость, низкий коэффициент линейного термического расширения, специфические трибологические свойства, повышенные (по сравнению с другими волокнами) тепло- и электропроводность и ряд других ценных свойств. Комплекс полезных характеристик УВ различного ассортимента определяется и природой исходного материала, и разнообразием структурных особенностей [1]. Свойства различных УВ приведены в табл. 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, где  $\gamma$  – плотность;  $T_{\text{субл}}$  – температура сублимации;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность;  $\alpha$  – температурный коэффициент линейного расширения;  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $C$  – удельная теплоемкость.

**Таблица 2.1. Некоторые физические свойства УВ**

УВ	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{субл.}}$ , К	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\alpha \cdot 10^{-6}$ , К <sup>-1</sup>	$\rho \cdot 10^{-5}$ , Ом·м	$\Lambda$ , Вт/(м·К)	$C$ , кДж/(кг·К)
Карбонизованное	1,4 – 1,8	3873	1 – 1000	1,5 – 1,5	1 – 70	0,8 – 1,6	0,8
Графитированное	1,8 – 2,15	3873	0,15 – 3	-1,5 – 2,5	0,3 – 1	1,7 – 2,0	0,6

**Таблица 2.2. Углеродные волокна, выпускаемые ведущими зарубежными фирмами**

Фирма	Марка	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	Сырье
Геркулес Инкорпорейшн графит Фиберз Бизнес Сентер	<u>Геркулес</u>				
	AS6	4137	243	1,83	ПАН
	IM6	4378	278	1,83	ПАН
	HM	2755	379	1,84	ПАН
Юнион Карбид Корпорейшн	<u>Торнел</u>				
	T-300	3200	228	1,70	ПАН
	T-500	3650	241	1,79	ПАН
	T-700	4550	248	1,81	ПАН
	P-75	2100	520	2,00	ПЕК
	P-100	2200	724	2,15	ПЕК
Торей Индастриз Инкорпорейшн	<u>Торейка</u>				
	T300	3500	235	1,76	ПАН
	T800	5700	300	1,81	ПАН
	T1000	7200	300	1,82	ПАН
	M40	2800	400	1,81	ПЕК
	M50	2500	500	1,91	ПЕК
	M60	3900	600	1,94	ПЕК
Тохо	<u>Бесфайт</u>				
	ST-3	4400	240	1,77	ПАН
	HM-40	2600	400	1,83	ПАН
	HM-45	2200	450	1,90	ПАН
	3M-500	4800	300	1,77	ПАН
Ниппон Карбен	<u>Карбалон</u>				
	3-2000	3260	245	1,77	ПАН
	3-4500	3060	235	1,77	ПАН
Мицубиси Рейэн	<u>Пирофил</u>				
	M-1	2600	360	1,85	ПАН
	T-1	3400	250	1,80	ПАН
Селанез Плэтикс энд Специтиз Компани	<u>Целион</u>				
	GY-70	1900	530	1,90	ПАН
	6K	3690	2400	1,77	ПАН

**Таблица 2.3. Некоторые виды углеволокнистых материалов, разработанных в России**

Марка	$\sigma$ , МПа	$E$ , ГПа	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>
<b>Теплозащитные</b>			
Тесьма			
Урал-15	1800	70	1,65
Урал-24	1500	90	1,71
Нить			
Урал-Н-15	1800	70	1,65
Урал-Н-24	1500	90	1,71
<b>Ткань, тканная лента</b>	Разрывная нагрузка, кг/5см		
УУТ-2	130	20	
УТМ-8	50	30	
Урал-Т	150	30	
Лента Урал-Т-24	130	60	
Лента Урал-ТМ-24	300	60	
Лента Урал-ТС/4-24	200	60	
<b>С дополнительным покрытием</b>		<b>Вид покрытия</b>	
Урал-ПУ	160	Пироуглерод, 12 %	
Урал-ТК	160	Карбид кремния, 7 %	
ТМП-3	50	Пироуглерод, 10 %	
ТКК-2	80	Карбид кремния, 3 %	
<b>Конструкционные нити</b>			
УКН-5000	3300	230	1,72
УКН-5000П	3400	240	1,73
УКН-П-0,1	3700	230	1,74
УКН-2500П	3400	240	1,73
<b>Конструкционные нити</b>			
УКН В-400	4300	240	1,75
ВМН-4	2800	240	1,75
Гранит 300	3000	300	1,80
Гранит 40П-0,1	3700	400	1,82
Кулон-Н	3500	560	1,92
<b>Лента</b>			
ЛУП-01	2700	260	1,70
ЛУП-02	2700	260	1,70
Элур-01	2900	235	1,69
Элур-0,08	3000	235	1,70
ЛУП-24	2750	330	1,80
Кулон	2750	420	1,87

Таблица 2.4. Углеродные волокна специального назначения

Марка	$\rho$ , $10^{-5}$ Ом·м	к.и., %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
<b>Электропроводящие</b>			
УГЛЕН	43	35	–
ГРАЛЕН	19	–	–
ЭВЛОН	43	65	–
<b>Поверхностно активные</b>			
АКТИЛЕН	–	–	до 1500
ВАУЛЕН	–	–	800

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность;  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление; к.и. – кислородный индекс.

**Химическая стойкость.** Важным свойством УВ, определяющим перспективность использования подобных материалов во многих областях, является их высокая химическая стойкость по отношению к различным агрессивным реагентам. Это свойство УВ связано с их структурными особенностями и зависит в первую очередь от температуры термообработки, вида используемого сырья, наличия введенных элементов.

Воздействие ряда реагентов на УВ с различными конечными температурами термообработки рассмотрено в [10]. Химическую стойкость УВ в минеральных кислотах, щелочах и органических растворителях при различных температурах и продолжительностях обработки указанными реагентами оценивали по изменению потери массы и прочности.

В то время как при комнатных температурах агрессивные жидкости не вызывают существенных изменений УВ даже при длительных воздействиях (в течение года), при повышенных температурах устойчивость УВ падает, в особенности к реагентам, обладающим окислительными свойствами (азотная кислота, гипохлорид натрия). Такие реагенты при повышенных температурах обуславливают окисление УВ, которое сопровождается разрушением аморфного углерода.

Влияние температуры термообработки УВ на потерю массы при обработке минеральными кислотами трудно оценить в связи с неодинаковой зольностью образцов, имеющих различную температуру термообработки. Однако очевидно, что с ростом температуры устойчивость УВ к действию минеральных реагентов увеличивается в связи с возрастанием доли химически устойчивых связей в процессе термообработки и совершенствованием структуры УВ, ограничивающим диффузию реагента.

Потеря массы УВ в процессе обработки кислотами и щелочами обусловлена не только гидролитическим расщеплением угольного вещества, но и взаимодействием с ним и последующим растворением зольных компонентов, причем удаление зольных компонентов определяется диффузией реагентов в углеродную структуру волокна. Поэтому

для многоволоконного волокна с температурой термообработки 800°C потеря массы в растворе фтористоводородной кислоты, геометрические размеры молекулы которой минимальны в рассматриваемом ряду кислот, является наибольшей [11].

Химическая стойкость УВ зависит от вида исходных полимеров, используемых для получения. Так, при ТТО до 900°C химическая устойчивость УВ из гидратцевыше, чем из ПАН-волокна. Это объясняется более неоднородной морфологией последних.

Введение элементов в состав УВ благодаря образованию ими различных соединений с углеродом и влиянию их на структуру УВ приводит к существенному изменению химической устойчивости.

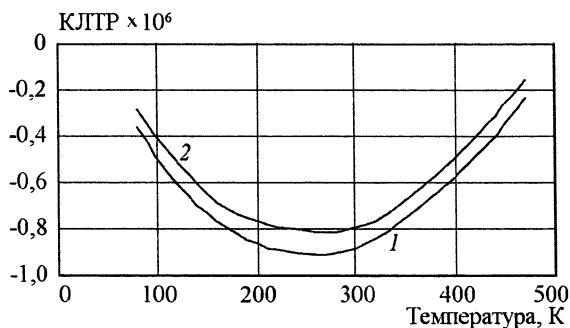
Химические свойства элементоугольных волокон часто столь резко отличаются от УВ, что во многих случаях первые имеют свойства, совершенно не присущие УВ и зависящие от вида легирующего элемента и характера его соединения в структуре волокна.

**Термические и теплофизические свойства.** Термические характеристики УВ зависят от их структур, характера поверхности, ТТО и др. Коэффициент линейного термического расширения может принимать не только положительные, но и отрицательные значения. Это объясняют эффектом сокращения линейных и слоистых структур за счет образования изгибных волн наряду с обычными тепловыми колебаниями. Следует отметить, что для материалов, не обладающих анизотропией свойств, используется аббревиатура ТКЛР (термический коэффициент линейного расширения). Мы используем КЛТР для анизотропных материалов, где подчеркивается линейная направленность измерения (по основной оси).

В углеродных волокнах слои преимущественно ориентированы вдоль волокна, т.е. аналогично графиту в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси, что приводит к отрицательному значению КЛТР вдоль волокна. В поперечном направлении у углеродного волокна, как и у графита, КЛТР вдоль кристаллографической оси положителен и больше абсолютного значения КЛТР волокна в продольном направлении [12].

С увеличением преимущественной ориентации слоев вдоль волокна увеличивается его модуль упругости, следовательно, качественно о степени преимущественной ориентации слоев можно судить по величине модуля упругости [13]. В то же время с увеличением степени преимущественной ориентации слоев вдоль волокна абсолютная величина отрицательного значения КЛТР должна возрастать, что подтверждается экспериментальными данными [14].

Экспериментально полученные зависимости  $\alpha_{\text{в}}(T)$  вдоль углеродных волокон отечественных марок (рис.2.5 и табл. 2.5) демонстрируют их низкие коэффициенты линейного термического расширения.



**Рис. 2.5.** Зависимость коэффициента линейного термического расширения углеродных волокон: 1 – ВМН-4; 2 – ЛУ-3

**Таблица 2.5.** Изменение КЛТР углеродного волокна в зависимости от температуры,  $\alpha \cdot 10^6$

Температура, К		80	120	160	200	240	280	320	360	400	440	470
Углеродное волокно	ВМН-4	-0,36	-0,61	-0,76	-0,86	-0,90	-0,90	-0,84	-0,72	-0,57	-0,40	-0,24
	ЛУ-3	-0,28	-0,56	-0,68	-0,77	-0,80	-0,81	-0,76	-0,64	-0,49	-0,31	-0,16

Характерной особенностью этих зависимостей является наличие максимума отрицательных значений в интервале температур 260 – 280 К.

Углеродные волокна по термостойкости превосходят многие известные материалы. В инертной среде их прочность и модуль упругости не снижаются при температурах до 1500°С. Вместе с тем в воздушной среде термостойкость составляет лишь 300°С для карбонизованных и 400°С для графитированных волокон [14].

Термостойкость УВ может быть повышена различными способами. Наиболее эффективными следует признать те, в результате которых на поверхности образуется малопроницаемый защитный слой, содержащий тугоплавкие соединения, устойчивые к окислению. Предложены способы нанесения покрытий из нитрида бора [15], карбида циркония [16] и др.

Разработаны УВ с защитными покрытиями из пирокарбидов кремния и циркония, имеющие повышенную стойкость в воздушной среде в интервале температур 600 – 800°С и в атмосфере углекислого газа при 800 – 1000°С. Окисляемость УВ с покрытиями из пирокарбидов на воздухе на порядок ниже, чем волокон без покрытия, а в атмосфере углекислого газа на два – три порядка ниже, чем на воздухе. Прочность воло-



кон при температуре до 1000°C в атмосфере воздуха и углекислого газа практически не меняется.

**Теплопроводность.** При одностороннем нагреве тела тепло от нагретого участка переходит к более холодным, что в итоге приводит к выравниванию температуры. Математически процесс выравнивания температуры описывается уравнением Фурье:

$$q = -\lambda \Delta T,$$

где  $q$  – плотность потока тепла,  $\Delta T$  – температурный градиент,  $\lambda$  – коэффициент пропорциональности или теплопроводности, знак минус показывает, что тепловой поток направлен в сторону меньших температур. Как и для графита, перенос тепла УВ носит фоновый характер, то есть осуществляется главным образом коллективными колебаниями атомов. На теплопроводность УВ большое влияние оказывает их анизотропия, что приводит к высокой степени анизотропии его теплофизических свойств. Так, теплопроводность вдоль и поперек волокна может отличаться на порядок. Теплопроводность УВ зависит от исходного сырья и температуры термообработки, с возрастанием которой от 1500 до 2400 °С резко увеличивается.

**Электрические свойства углеродных волокон.** Углеродные волокна, обладающие уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами, высокой жаростойкостью в инертной и восстановительных средах, представляют один из самых важных классов электропроводящих химических волокон. Основные теплофизические и электрические свойства УВ приведены в табл. 2.6.

Из приведенных выше данных следует, что величина удельного электрического сопротивления УВ, в зависимости от условий получения, может меняться на девять порядков.

**Таблица 2.6. Средние значения теплофизических свойств УВ**

Свойства	Значения
Удельная теплоемкость, $10^3$ Дж/кг·К	0,8 – 1,7
Коэффициент теплопроводности, Вт/мК	0,8 – 1,6
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$1,10^{-5} - 1,10^4$
Теплостойкость в кислороде воздуха, °С	до 450
Теплостойкость в инертных средах, °С	до 3000

Теплофизические характеристики позволяют использовать УВ для нагревателей в достаточно широком температурном диапазоне. Благодаря этим свойствам еще в 1880 г. Т.Эдисон использовал их в качестве

нити накаливания в первых электролампах, ему же принадлежит и первый патент на способ получения УВ путем карбонизации волокон целлюлозного происхождения.

По удельной электропроводности углеграфитовые тела, включая УВ, относятся к полупроводникам. Причем угли и угольные волокна по типу проводимости примыкают к органическим полупроводникам, а графит и графитированные волокна охватывают область от полупроводников до проводников.

Электрические свойства переходных форм углерода как органических полупроводников определяются делокализованными  $\pi$ -электронами. Однако следует подчеркнуть, что степень делокализации этих электронов может быть разной. Для изучения электрических свойств твердого тела совершенного строения широко используется квантово-механическая зонная теория.

Однако зонный механизм не может быть применен к УВ, так как они не являются чистым углеродом и содержат достаточно высокий процент других атомов, а кроме того, в них велика доля аморфного углерода. Поэтому для УВ наиболее вероятен перескоковый механизм проводимости, когда носители тока из одной области хорошей проводимости перескакивают в другую с активным преодолением энергетических барьеров, создаваемых плохо проводящими областями. По каждому из механизмов проводимости в роли носителей тока могут выступать как электроны, так и «дырки», обладающие разной величиной подвижности.

Основное влияние на величину электрического сопротивления УВ оказывает ТТО в процессе их получения. Независимо от исходного сырья общим для всех является резкое (на 7 – 17 порядков) падение величины электрического сопротивления в интервале температур 300 – 800 °С, замедление падения при 800 – 900 °С и плавный, почти горизонтальный, ход кривой при температурах выше 900 – 1200 °С. При повышении ТТО с 1500 до 3000 °С значения  $\rho_v$  изменяются не более чем на 40 – 60 % (рис. 2.6).

Кроме того, отмечена зависимость изменения электрического сопротивления от вытяжки УВ. Так, в процессе получения УВ на основе ПАН- и ГЦ-волокон установ-

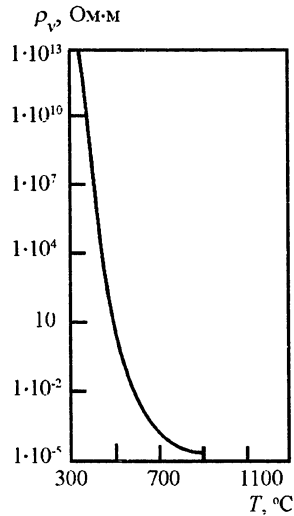


Рис. 2.6. Зависимость удельного электрического сопротивления УВ от температуры термообработки

лено, что при увеличении вытяжки (ориентации) как исходного волокна, так и в процессе высокотемпературной обработки, сопротивление может быть снижено на порядок. Уменьшение  $\rho_c$  с увеличением ориентации свидетельствует об увеличении подвижности носителей тока за счет уменьшения числа межмолекулярных барьеров на единицу длины волокна.

Еще более интересным является факт увеличения электрического сопротивления в процессе растяжения УВ при комнатной температуре. Для большинства образцов УВ зависимость  $\rho_c$  при удлинении более 0,1% носит линейный характер без заметного гистерезиса. Это говорит об изменении электросопротивления при заданных условиях нагружения за счет остаточной деформации надмолекулярной структуры волокна, что может иметь большое практическое значение и найти применение в процессе контроля износостойкости материала.

При растяжении УВ кристаллиты удаляются друг от друга вследствие распрямления находящихся между ними аморфных углеродных цепочек. Это приводит к повышению потенциальных барьеров в соответствии с рассмотренным выше перескоковым механизмом электропроводности.

Таким образом, можно считать установленным, что электропроводность УВ зависит не только от молекулярной структуры волокна, но в определенной степени и от его надмолекулярной структуры.

**Сорбционные свойства углеродных волокон.** Сорбционно активные УВ – это новый класс сорбентов, обладающих специфическими, присущими только им свойствами (табл. 2.7).

Как показано в табл. 2.7, УВ характеризуются наличием в их структуре пористости. По этой структурной характеристике и некоторым другим свойствам анизотропные УВ во многом схожи с гранулированными древесными углями.

**Таблица 2.7. Сравнительные свойства карбонизованных и графитированных УВ**

Показатели	Карбонизованные УВ	Графитированные УВ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,30 – 1,75	1,4 – 1,90
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,3 – 120	0,15 – 6
Гидроскопичность, %	0,1 – 10	0,1 – 1,0
Прочность на разрыв, ГПа	2,5 – 8,0	1,5 – 3,5
Модуль упругости, ГПа	30 – 300	300 – 800

Поры в УВ иглоподобные, ориентированные в основном вдоль оси волокна. Диаметр пор зависит от ТГО, а по характеру пористости УВ являются бидисперсными: до 66% объема пор приходится на макропоры и до 33% – на ультрамикропоры с радиусом 0,29...0,68 нм.

В УВ могут быть открытые поры, определяющие удельную поверхность, участвующую в сорбционных взаимодействиях, и закрытые поры, не

доступные сорбенту. Углеродные волокна, полученные при невысоких ТТО, обладают некоторой пористостью, определяющей сорбционную емкость, величина которой зависит от условий их получения. Однако предельный сорбционный объем всех видов доступных пор составляет величину порядка 0,1...0,2 м<sup>3</sup>/г (по бензолу). В графитированных волокнах поверхностная пористость невелика, поскольку при графитации происходит закупорка пор. Таким образом, собственно УВ практического значения в качестве сорбента не имеют, так как в зависимости от условий карбонизации они либо не обладают активной пористостью, либо она недостаточна для использования их в качестве эффективных адсорбентов.

Для получения из УВ адсорбентов с высокой сорбционной емкостью их подвергают активации при высоких температурах (700 – 1200 °С) в атмосфере окислительного газа, в частности воздуха, смеси его с кислородом, двуокиси углерода, водяного пара и т.п. [17].

Активированное углеродное волокно не является просто «волокнистым активным углем», оно обладает высокофункциональными свойствами, которых нет у традиционного гранулированного и порошкообразного активированных углей [18]. Благодаря этому за последнее время резко увеличилось его использование в новейших отраслях промышленности (табл. 2.8).

**Таблица 2.8. Особые достоинства активированного углеродного волокна**

Достоинства	Эффект
<b>Форма.</b> Поставляется в виде сукна, штапеля, жгута, ткани, фетра и др.	Способно изгибаться. Хорошо формуется. Легко перерабатывается в изделия различной формы
<b>Химические свойства.</b> Высокая чистота, поскольку в качестве сырья используются искусственные волокна	Высокая электропроводность. Не содержит в качестве примесей металлы. Пригодно для применения с пищевыми продуктами
<b>Адсорбционная способность.</b> Малый диаметр волокна – 5...10 мкм. Легкость получения материала с высокой удельной поверхностью.	Скорость адсорбции в 100 – 1000 раз выше, чем у гранулированного угля. Можно получать материал с 1000...2500 м <sup>2</sup> /г. Адсорбционная емкость в 1,5 – 10 раз больше, чем у гранулированного угля
<b>Сопротивление газопроонианию.</b> Фильтрующая способность 1/3 от уровня потери давления при гранулировании	Возможно использование при высоковязких жидкостях. Обладает способностью улавливать пыль
<b>Распределение размеров пор.</b> Состоят из микропор с радиусом менее 100 Å, поры выше 100 Å практически отсутствуют	Состоят только из пор. необходимых для адсорбции и реакции, поэтому коэффициент заполнения улучшается

Свойства адсорбционно активных УВ в значительной степени зависят от вида исходного для карбонизации сырья (табл. 2.9).

**Таблица 2.9. Особые качества различных активированных УВ**

Сырье, волокна	Особые качества
Целлюлозные	Дешевые. Низкая прочность. Максимальная поверхность 1600 м <sup>2</sup> /г
Полиакрилонитрильные	Невозможность изготовить свыше 1000 м <sup>2</sup> /г. Высокая адсорбционная способность
На основе фенольных смол	Возможность изготовления до 3000 м <sup>2</sup> /г. Простой процесс производства. Возможно изготовление в виде ткани
Поливинилспиртовые	Дешевые. Возможно изготовление 2000...2500 м <sup>2</sup> /г. Относительно высокая прочность
Пековые	Дешевые. Большое количество примесей

В качестве примера УК с высокими сорбционными свойствами можно привести японское УВ «Курэктив», полученное на основе фенольной смолы (табл. 2.10).

Среди отечественных сорбционно активных УВ можно выделить волокно «Актилен» (табл. 2.11)

**Таблица 2.10. Характеристика сорбционно активного УВ «Курэктив»**

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, мл/г	Разрывная нагрузка, кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %	Модуль упругости, кг/мм <sup>2</sup>
2000	0.75	35	2,7	1250

**Таблица 2.11. Характеристика сорбционно активного УВ «Актилен»**

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Динамическая сорбционная активность, г/г	Скорость движения сорбционной волны, см/ч	Степень использования сорбционной емкости слоя	Разрывная нагрузка, кг/мм <sup>2</sup>	Модуль упругости, кг/мм <sup>2</sup>
до 1000	0.46	52	0.94	0	2500

Как видно из таблиц, активированные УВ обладают высокой сорбционной активностью, сочетающей с высокими физико-механическими характеристиками.

## 2.5. ТИПЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные волокна относятся к углеграфитовым материалам и представляют собой группу волокон, характеризующихся высоким содержанием углерода и получаемых чаще всего путем термоллиза органических веществ, главным образом полимерных волокнистых материалов, в безокислительной среде при высоких температурах. Отметим, что известные полимерные волокна, содержащие включения частиц угольного наполнителя, введенные в его объем при формовании, как и волокна с нанесенным на поверхность углеродом, относятся не к углеродным, а к другим видам химических волокон (наподобие волокон, окрашенных пигментами в массе).

Из всего широкого класса УВ, в который входят и высокоуглеродные графитовые волокна, иногда выделяют угольные волокна – материалы, полученные при более низкой конечной температуре термической обработки, чем графитовые, и соотношение углерода, водорода и кислорода в их составе того же порядка, что и, например, в древесных или ископаемых углях. Причем с повышением ТТО увеличивается содержание углерода и падает содержание водорода и кислорода.

С тех пор как Эдисон и Свен в конце XIX века получили на основе волокон из целлюлозных материалов первые УВ, предназначенные для изготовления нитей накаливания угольных ламп, они много лет оставались единственным известным используемым в технике видом УВ. После замены этих нитей вольфрамовой проволокой они длительное время не привлекали особого внимания исследователей. И лишь в конце 50-х годов XX века в связи с острой потребностью в жаростойких волокнах с существенно улучшенными свойствами начались работы по созданию угольных волокнистых материалов нового типа.

В настоящее время уже известно такое большое количество разнообразных по составу, свойствам и технологии получения или видам используемого сырья УВ, и их ассортимент столь быстро растет, что хотя бы простейшая систематизация УВ оказывается необходимой.

На практике используют разнообразные варианты классификации УВ. Изготовители – предприятия или фирмы – дают им чаще всего фирменные названия, как правило, совершенно не отражающие состава или свойств продуктов. Иногда под разными названиями выступают близкие по свойствам и составу материалы. При исследовании и применении волокнистых углеродных материалов исследователи в различных случаях в зависимости от целей систематизации классифицируют эти мате-

риалы по их элементному составу, структурным признакам, условиям получения, видам сырья, потребительским свойствам или областям применения.

Для разных практических задач оправдано использование различных вариантов систематизации, которые не являются взаимоисключающими. Классификация УВ по мере их разработки и исследования все новых и новых разновидностей постоянно развивалась и становилась более разнообразной. Многие существующие варианты классификации непригодны или неудобны для использования применительно, например, к элементсодержащим УВ. Нет также единой общепринятой терминологии по УВ, поэтому, не претендуя на общность и лишь в рамках нашего изложения, мы в настоящей главе сочли целесообразным обсудить некоторые аспекты этих вопросов.

## 2.6. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

В современной научно-технической литературе классификация УВ часто основана на величине конечной температуры термообработки при получении УВ путем термоллиза органического сырья и содержании углерода в составе продукта.

При низких температурах происходит частичное, затем более глубокое обогащение продукта углеродом и формируется карбонизованное в большей или меньшей мере УВ. При дальнейшем повышении температуры в ряде случаев происходит кристаллизация и наступает фаза графита. В соответствии с этим УВ подразделяют на три класса: 1) частично карбонизованные (обугливание, пиролиз), ТТО до 500°C, содержание С до 90 массовых %; 2) карбонизованные, ТТО 800 – 1500°C, содержание С 91 – 98 массовых %; 3) графитированные, ТТО выше 1500°C, содержание С выше 99 массовых %.

При такой классификации все волокнистые углеродные материалы можно разделить на две большие группы: угольные и графитированные, или низко- и высокотемпературные.

Поскольку переход от одной группы к другой обычно не скачкообразный, такое разграничение, разумеется, иногда бывает условным и недостаточно четким. К тому же продукты, формируемые при низких ТТО, являются пирополимерами и не содержат элементарного углерода, который присутствует в них в составе органических соединений.

При одной и той же конечной ТТО УВ могут существенно различаться по структурной упорядоченности и всему комплексу свойств. Известно, что полученные на ранних этапах разработки УВ не содержали в своем составе значительных количеств других элементов, кроме характерных для обычных углей – углерода, водорода и кислорода. Различия же между материалами во всем ассортименте УВ обеспечивались

главным образом за счет выбора конечных ТТО, и целевые продукты в этом случае различались соотношением упомянутых химических элементов, а классификация по этим двум признакам удовлетворительно охватывала известные разновидности материалов.

По мере развития исследований и технологии производства были получены и выделены в отдельную группу весьма важные для современной техники более высокопрочные и высокомодульные УВ, и была использована их классификация, основанная на физико-механических свойствах (табл. 2.11).

**Таблица 2.11. Классификация углеродных волокон, основанная на физико-механических свойствах**

Классификация	Прочность на разрыв, МПа	Модуль Юнга, ГПа
Высокопрочные	3000 – 7000	200 – 300
Высокомодульные	2000 – 3000	350 – 700
Низкомодульные	500 – 1000	30 – 50
Средней прочности	1000 – 2000	50 – 150

В последние годы нашла применение классификация УВ, основанная на различиях в областях их использования, частности для конструкций, теплозащиты, материалов с регулируемыми электрофизическими и физико-химическими свойствами (сорбенты, носители катализаторов, фильтры и др.)

Рассмотренные выше некоторые варианты классификации УВ, иногда удобные в конкретных целях, имеют и ограничения, в частности, связанные с тем, что не учитывают взаимосвязи между составом, структурой и свойствами конечного продукта карбонизации. Попытка учесть эти факторы предпринята В.С. Островским [19].

В основу предложенной им классификации искусственных углеродных материалов, к которым относятся также и УВ, положено агрегатное состояние органического вещества при переходе в углерод.

Как видно из табл. 2.12, каждому агрегатному состоянию соответствуют свои закономерности этого перехода и свойства образующегося углерода. Особенности пиролиза в каждой из трех фаз приводят к образованию углерода, отличающегося по свойствам и обладающего характерными структурными признаками.

При карбонизации из твердой фазы формирование углеродных сеток и объединение их в пачки – зародыши будущих кристаллитов – затруднено из-за малой подвижности отдельных элементов структуры.



Поэтому углеродные материалы характеризуются малым размером кристаллитов, изотропностью, развитой микро- и переходной пористостью, а их кристаллическая структура остается турбостратной до 2800 – 3000°C. Процесс карбонизации характеризуется относительно низкими значениями энергии активации (до 125 кДж/моль), что указывает на преобладающую роль поликонденсационных реакций [20].

**Таблица 2.12. Классификация искусственных углеродных материалов**

Агрегатное состояние карбонизируемого сырья	Характеристики			Характерные представители углеродного материала
	Сырья	Процесса карбонизации	Получаемого углеродного материала	
Газовая фаза	Индивидуальные органические вещества (предельные, непредельные и ароматические углеводороды)	Высокие значения энергии активации процесса образования углерода (более 418 кДж/моль)	Дисперсные порошки или компактные отложения, трудно графитируемые ( $T_{гр} > 2600^\circ\text{C}$ ), микропористые	Сажа, пироуглерод
Жидкая фаза	Смесь сложных органических веществ (остатки нефтепереработки, пеки)	Эндотермический характер основной стадии процесса карбонизации; высокие значения энергии активации (более 250 кДж/моль)	Пористые тела; хорошо графитируются; пористость имеет распределение 1 нм... 100 мкм	Коксы нефтяные и пековые
Твердая фаза	Природные и искусственные полимеры	Экзотермический характер основной стадии процесса карбонизации; энергия менее 125 кДж/моль	Сохраняют форму исходного объекта; плохо графитируются	Древесные угли, углеродные волокна, карбонизованные реактопласты

Следует отметить, что при всех достоинствах схемы, учитывающей процессы, протекающие при формировании волокна, практическое использование таких схем для классификации продуктов затруднено. Кроме того, в схеме нет достаточных сведений о деталях процесса получения, о продуктах, формируемых в условиях, при которых не исключено сложное сочетание различных элементарных процессов и т.п. Схема не предусматривает и многих других известных вариантов процессов формирования структуры волокон, в частности формирования волокон в присутствии различных веществ и формирования волокон на основе жидкого сырья.

Систематизация УВ значительно усложнилась с тех пор, как возникла необходимость включить в нее и новую группу волокон углеродного типа, разрабатываемую особенно интенсивно в последние годы, – элементсодержащие УВ. Структура и свойства волокон этой большой группы зависят как от степени содержания в них введенных соединений различных элементов, так и от конечной температуры термообработки или соотношения в них углерода и водорода. Отметим, что при тех же температурах термолитиза получены многочисленные материалы, существенно различающиеся по комплексу физических и химических свойств. Исходя из этого, для рассматриваемых материалов целесообразно кроме упомянутых факторов учесть и содержание в них других введенных элементов. В то же время они не являются «гибридами» углеродных волокон. Свойства их отнюдь не определяются аддитивностью свойств углеродных волокон и соответствующих оксидов, а некоторые их свойства не присущи ни тем, ни другим.

### Литература

1. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.
2. *Мелешко А.И., Семенов В.И., Шайдуров В.С.* Производство углеродных волокон и пластиков на их основе / Под ред. *С.П. Половникова*. – ГОНТИ-25, 1992, сер. УИИ, № 60.
3. *Ruland, W.* et. al. General struktyral features of carbon fibres. – Int. Conference on carbon fibres, their composites and applications. – London, 1971, p. 9.
4. *Fourdeux, A.* et. al. Structure of carbon fibers // *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, 1969, vol. 269, no. 25.
5. *Jonson, J.* International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications. – London, 1971, p. 39.
6. *Wicks, B.* Direct observations of the internal structure of carbon fibers // *J. Mater.Sci.*, 1971, vol. 6, № 2.
7. *Левит Р.М.* Химическая структура углеродных волокон // *Химические волокна*, 1979, № 3.
8. *Филалков А.С.* Углеграфитовые материалы. – М.: Энергия, 1979.

9. *Barnet, F.R., and Norr, M.K.* The etching of carbon fibres to show structure. – Carbon fibres, their place in modern technology. – London, 1971, p. 6.
10. *Мелешко А.И., Горбачева В.О., Федюков Е.М.* Зависимость хемостойкости углеродных волокон от их структуры: В кн.: Структура, свойства и применение углеродных волокнистых материалов // Труды ВНИИВ. – Мытищи, 1975.
11. *Клейменов Б.В.* и др. Влияние агрессивных сред на углеродные волокна: В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. – М., 1979, № 14.
12. *Вышиванюк В.И.* и др. Тепловое расширение волокон в интервале температур 20 – 470 К. Механика композиционных материалов. – Рига, 1982.
13. *Колли А.* Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976.
14. *Конкин А.А.* Жаростойкие (углеродные) волокна: В кн.: Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. – М.: Химия, 1978.
15. Патент 3351484 (США).
16. Патент 3356525 (США).
17. *Ермоленко И.Н., Морозова А.А., Люблинер И.П.* Сорбционноактивные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве. – Мн.: Наука и техника, 1976.
18. *Танака Э.* Об активированных углеродных волокнах // Нэнре оеби нэнсе, 1987, № 4, т.54.
19. *Островский В.С.* К вопросу о классификации искусственных углеродных материалов // Химия тверд. топлива, 1980, № 5.
20. *Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В.* Элементсодержащие угольные волокнистые материалы. – Мн.: Наука и техника, 1982.

## 3. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

### 3.1. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Исследователями всего мира достаточно большое количество работ посвящено отысканию сырья для получения углеродных волокон. Предполагается, что любое волокно, дающее высокий выход коксового остатка, можно рассматривать как потенциальный материал для получения углеродного волокна [1]. Однако существуют и другие факторы, играющие важную роль при получении углеродных волокон. Так, для волокон из полимеров, плавящихся при повышенной температуре, обязательным является предварительное окисление волокна для преобразования его в неплавкое состояние. Только после этого волокно можно подвергать карбонизации.

Окисление – наиболее ответственная и сложная операция, определяющая свойства конечного продукта, – должно проводиться при температуре ниже температуры плавления волокна. Известно, что при окислении из-за деструкции полимера снижаются ориентация, степень кристалличности и механические свойства волокна. Окисленное волокно должно обладать достаточно высокими физико-механическими показателями, обеспечивающими возможность его переработки и получения качественного волокна, создать такие условия достаточно трудно. В качестве исходного сырья использовались волокна на основе алифатических и ароматических полиамидов, ароматических полиэфигов, гетероциклических термостойких полимеров, полиэтилена и др. Исследовалась также возможность получения углеродного волокна из нейлона 66, однако удовлетворительный результат достигнут не был. Возможно, что еще не найдены оптимальные условия переработки таких волокон в углеродное волокно. Поэтому набор волокон, служащих сырьем для получения углеродных волокон, на сегодняшний день невелик. Это целлюлозное волокно – неплавкое и не требующее окисления, из которого были получены первые углеродные волокна, полиакрилонитрильное, из которого вырабатывается основная масса углеродного волокна с большим ассортиментом свойств, и пековые волокна, из которых вырабатываются самые дешевые и самые дорогие волокна (сверхвысокомодульные из мезофазного пека). К другим волокнам, имеющим практическое значение, относятся: поливинилспиртовые волокна, волокно «Саран» и фенольные волокна, последние иногда причисляют к пековым. Все эти волокна относятся к среднечечным углеродным волокнам [2].

## 3.2. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Гидратцеллюлозные волокна.** Целлюлоза является одним из самых распространенных природных полимеров. Гидратцеллюлоза – одна из структурных модификаций целлюлозы, получаемая химической переработкой природной целлюлозы. Из гидратцеллюлозы состоят вискозные и медноаммиачные волокна, которые поэтому и называют гидратцеллюлозными. Отличаются они способом получения прядильного раствора. Целлюлоза имеет прочные водородные межмолекулярные связи, разорвать которые достаточно сложно. Поэтому, чтобы преобразовать целлюлозу в раствор, необходимо использование высокоактивных химических реагентов.

Наибольшее применение нашли вискозные волокна, получаемые из природной целлюлозы по вискозному методу. Вискоза – это раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном водном растворе NaOH. По производству вискозных волокон СССР занимал первое место в мире.

Целлюлоза наряду с ПАН-волокном является основным видом сырья, используемым для получения углеродных волокнистых материалов. Из целлюлозы вырабатываются ткани, нити, жгуты, нетканые волокнистые материалы.

Интересен тот факт, что именно целлюлоза послужила первым материалом для разработки способа получения волокон из углерода – неплавкого и нерастворимого вещества. Этот способ подсказан впервые Эдисоном и Сваном еще в 1880 г. Им удалось, нагревая органические волокна в определенных условиях, не разрушать их, а превращать в углеродные.

В то же время первое искусственное волокно тоже было получено из целлюлозы английскими химиками. Впервые его производство было осуществлено в Швейцарии, затем, после взрыва завода, в России – в 1908 г. в подмосковном поселке Мытищи при активном содействии Д. Менделеева. На этом же предприятии, ставшем крупным научным центром – «Всесоюзным научно-исследовательским институтом искусственного волокна», было получено из целлюлозы первое в СССР углеродное волокно специального назначения.

В результате многочисленных исследований различных целлюлозных нитей установлено, что наиболее приемлемой является вискозная кордная нить. Кордные нити производятся непрерывным способом, где одновременно осуществляется формование, вытягивание, промывка, сушка и кручение волокна. Кордные нити имеют повышенные прочность, относительное удлинение и динамические свойства. Между вискозными текстильными и кордными нитями существует структурно-морфологическое различие. Поперечный срез вискозной текстильной

нити неоднороден и состоит из оболочки (внешний слой) и ядра (внутренний слой), отличающихся по структуре и свойствам. Вискозная кордная нить более однородна, на ее поперечном срезе не просматривается существенная разница между внутренним и внешним слоями [2]. Объемная неоднородность волокна нежелательна из-за различной усадки при карбонизации, отрицательно влияющей на свойства УВ. Кроме того, высокопрочный вискозный корд по сравнению с другими гидратцеллюлозными волокнами имеет структуру, для которой характерны мелкокристаллические надмолекулярные образования и относительно высокая степень ориентации элементов структуры вдоль оси волокна [3].

В литературе приводятся противоречивые сведения о влиянии прочности исходного волокна на свойства УВ. Бекон и Танг считают, что степень ориентации вискозного корда, несмотря на жесткие условия карбонизации, определяют ориентацию элементов структуры и, следовательно, механические свойства УВ [5]. Учитывая некоторые возражения, все же приходится признать существование такой взаимосвязи, так как исходное волокно является некой матрицей, в которой происходят все процессы перехода от целлюлозного волокна к УВ. Кроме того, должен существовать эффект памяти формы.

Что касается других волокон на основе целлюлозы, они могут использоваться для получения УВ со специфическими свойствами, необходимыми в производстве фильтрующего материала, ожоговых повязок и т.д.

На основе вискозных волокон Американская фирма «Юнион Карбайд» разработала УВ «Торнел» с прочностью 2,5 – 3,5 ГПа и модулем Юнга от 170 до 420 ГПа. В лабораторных условиях получены волокна с модулем Юнга до 700 ГПа.

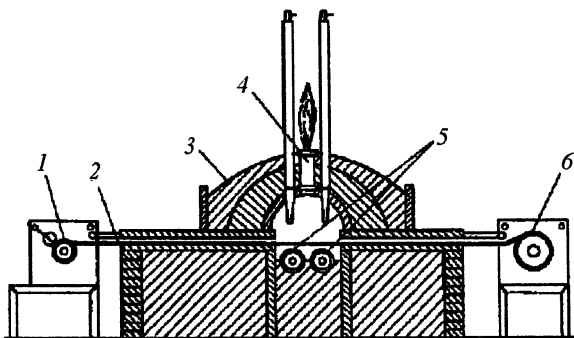
Недостатком высокопрочных и высокомодульных УВ из вискозы является их высокая цена (в среднем 600 долларов за кг). Это объясняется двумя причинами. Первая – низкий выход конечного продукта, который составляет 10 – 15% от массы исходного вискозного волокна. Вторая, более существенная причина, – сложный и дорогой процесс вытяжки при графитации. То, что УВ из вискозы невозможно получить с высокими физико-механическими свойствами, минуя эту стадию, делает применение такого волокна ограниченным.

Более широкое использование нашли волокна из вискозы средней прочности в качестве теплозащитных, фрикционных и антифрикционных материалов.

Углеволокнистые материалы из целлюлозы выпускались в основном американскими фирмами и в СССР. В настоящее время по российским разработкам их производят Белоруссия и Украина.

**Карбонизация гидратцеллюлозного волокна.** Первая стадия термической обработки целлюлозы называется пиролизом и происходит

при температурах, не превышающих 350 – 400 °С. На этой стадии протекают основные химические реакции, наблюдается небольшая потеря массы материала, образуются предструктуры, участвующие при более высоких температурах в образовании углеродного «скелета». Остаток, полученный при пиролизе, содержит 60 – 70% углерода. При дальнейшей термообработке – карбонизации, происходящей при более высоких температурах, достигающих 900 – 1500 °С, продолжают химические процессы, обогащающие остаток углеродом.



**Рис. 3.1.** Схема установки для карбонизации гидратцеллюлозных волокон:  
1 – подающий барабан; 2 – волокнистый материал; 3 – печь; 4 – камера для сжигания летучих примесей; 5 – нагреватели; 6 – приемный барабан

Помимо этого при карбонизации изменяется комплекс физико-механических свойств волокна, что особенно важно на практике. Пиролитические реакции, протекающие в процессе карбонизации целлюлозы при температурах выше 400 °С, связаны с образованием сформировавшихся к этому моменту структурных элементов, отличающихся большим разнообразием. Наряду с гидроксильными группами, сохраняющимися вплоть до температур термообработки (600 °С), могут присутствовать также карбонильные группы с ненасыщенными углерод-углеродными связями как в составе ароматических циклов, так и в виде линейных цепочек. Поскольку энергии связей в этих структурных элементах и их реакционная способность, зависящая также от ближайшего окружения, существенно различаются, то и протекающие при рассматриваемых температурах реакции весьма многообразны [4].

На процесс карбонизации целлюлозы, как на совокупность параллельно и последовательно протекающих химических реакций, большое влияние оказывают структура исходного материала, температурно-временной режим, характер среды, различные добавки.

Формирование упорядоченной структуры волокна сопровождается увеличением его плотности и прочности. Образование системы конден-

сированных гексогональных колец обуславливается резким возрастанием температуры термообработки, электро- и теплопроводности. К моменту достижения 900 – 1000 °С карбонизируемый материал приобретает тот ценный комплекс свойств, который обеспечивает широкие перспективы его использования.

В настоящее время УВ, полученные карбонизацией целлюлозы, в основном используются как теплозащитный материал (см. табл. 2.3).

В последнее время исключительное значение приобрели углеродные волокна на основе вискозного жгута, прошедшие специальную обработку по активации поверхности. Например, термообработка в среде острого пара. Это приводит к резкому увеличению суммарной поверхности волокна – до 800 м<sup>2</sup>/г. Такой активизированный углеродный волокнистый материал широко применяется в медицине как аппликации и энтеросорбенты.

### **3.3. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА**

**Полиакрилонитрильные волокна.** В настоящее время ПАН-волокна являются основным видом сырья, применяемого для получения углеродных волокнистых материалов. Из них изготавливают главным образом высокопрочные высокомодульные углеродные волокна.

Среди различных видов карбоцепных волокон наиболее широкое применение получили волокна, вырабатываемые из сополимеров акрилонитрила. Сополимеры, содержащие до 15% второго компонента, по своим основным показателям (растворимости, термостойкости) практически не отличаются от чистого полиакрилонитрила. Молекулярная масса полимеров и сополимеров, используемых для получения волокон, составляет 40 000 – 60 000.

Таким образом, полиакрилонитрил, используемый для получения волокна, служащего сырьем в производстве углеродных волокон, не является в строгом смысле полиакрилонитрильным полимером. Это обычно тройной сополимер, содержащий в своем составе метилакрилат и около 1% итаконовой кислоты.

Первый завод полиакрилонитрильного волокна был пущен в 1950 г. в США, несколько позже подобные предприятия были построены в ФРГ и в Великобритании. ПАН выпускают по различным технологиям, с различными свойствами и фирменными названиями. Как указывалось выше, наиболее известными фирменными названиями этих волокон являются: «Орлон» и «Акрилон» (США), специальное акриловое волокно (САВ) «Куртель», изготавливаемое фирмой «Куртолдз» (Великобритания), «Дралон» (ФРГ), «Кашмилон» (Япония). Отечественная промышленность выпускает это волокно под фирменным названием «Нитрон».



Полиакрилонитрил не плавится без разложения, поэтому волокно из него может быть получено только методом формования из растворов. Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- получение прядильного раствора и подготовка его к формованию;
- формование волокон;
- последующая обработка волокна (вытягивание, термофиксация и др.).

Существуют два основных метода получения прядильного раствора. По первому методу – акрилонитрил полимеризуют в растворителях, где полученный полимер образует прядильный раствор. По второму методу – прядильный раствор готовят растворением полимера. Для приготовления прядильных растворов непосредственно в процессе синтеза сополимеров и растворением полиакрилонитрила в качестве растворителей применяют водные растворы роданида натрия и диметилформамид [2, 4].

Текстильная промышленность СССР разработала ПАН-волокна для ленточных наполнителей (уточная нить 13,5 текс и основная с подкруткой 33 текса) прядением в ванну с водным раствором диметилформамида (предприятия Твери, Кустаная, Рудного). Для жгутовых наполнителей прядение с использованием солевой ванны – водный раствор роданида натрия (предприятия Саратова и Лисоковска).

Немногим более 10 лет понадобилось для признания ПАН-волокна наиболее качественным сырьем для производства углеродных волокон – в 1961 г. в Японии, в 1963 г. в Великобритании и США. Почти в то же время начались разработки углеродных волокон из ПАН-волокна в СССР.

На технологические параметры процесса получения углеродного волокна и на его свойства определяющее влияние оказывают структура и свойства исходного ПАН-волокна. В патентной литературе отмечают такие важные факторы, как условия получения полимера, его химический состав (наличие и вид сомомера), условия формования, вытяжки и термообработки волокна, содержание в готовом волокне растворителя, крутка волокна, добавки, вводимые в волокно, и пр. Особое внимание уделяется прочности волокна и величине экзотермического эффекта при нагреве волокна на воздухе.

Необходимость повышения степени ориентации и, соответственно, прочности исходного волокна определяется тем, что его структура как бы играет роль матрицы, в которой протекает процесс структурообразования при получении углеродного волокна, т.е. физико-механические показатели углеродного волокна непосредственно зависят от свойств исходного волокна [5].

Однако вытяжка исходного волокна не должна быть максимальной, так как в этом случае в волокне возникают дефекты (перенапряженные участки структуры).

Особая важность качества исходного ПАН-волокна подтверждается тем вниманием, которое до сих пор уделяется его исследованию в научно-технической литературе. Появилось большое количество работ, посвященных различным модификациям ПАН-волокна или условиям его получения (например, прядение из особо чистого раствора).

Как показали исследования, на свойства углеродного волокна большое влияние оказывают загрязнения ПАН-волокна, причем большинство инородных частиц находится на его поверхности. В результате выгорания инородных включений во время карбонизации на поверхности углеродного волокна возникают трещины, резко снижающие его прочность [6].

**Технология получения углеродных волокон из ПАН-волокна.** Одним из преимуществ ПАН-волокон является большой выход углерода (около 40% от массы полимера). Благодаря особенностям строения полимера и его промежуточным переходным структурам высокопрочные углеродные волокна удается получить сравнительно простым способом.

Недостатком этого способа является выделение синильной кислоты в процессе переработки ПАН-волокна и более высокая, по сравнению с гидратцеллюлозными волокнами, стоимость.

Некоторое время рост производства углеродных волокон сдерживался конкуренцией борного волокна, имеющего более высокую жесткость, что позволяло достаточно широко использовать его в авиации. Однако с получением углеродных волокон с более высокими прочностными показателями УВ вышли на первое место, полностью вытеснив борные волокна из полимерных композитов [7].

За рубежом вырабатываются в основном два типа углеродного волокна из ПАН-волокна: высокопрочное и высокомодульное. Высокопрочное, процесс получения которого заканчивается на стадии карбонизации, имеет прочность 3,0 – 6,0 ГПа и модуль упругости 200 – 300 ГПа. При графитации высокопрочного волокна возрастает модуль и уменьшается прочность. Полученное волокно, названное высокомодульным, имеет прочность 2,5 – 3,0 ГПа и модуль упругости 350 – 600 ГПа.

Процесс получения углеродных волокнистых материалов состоит из трех стадий: окисления, карбонизации и графитации. Свойства материалов, полученных на промежуточных стадиях, оказывают большое влияние на физико-механические показатели конечного продукта и поэтому тесно связаны между собой. Материалы, полученные на каждой из стадий технологического процесса, обладают ценными техническими свойствами и могут являться самостоятельными продуктами производства. Это относится к окисленному, карбонизованному и графитированному материалам.

Вопросам химизма превращения линейных макромолекул ПАН в графитоподобные структуры посвящено множество работ. Однако предложенные до настоящего времени схемы отражают лишь более или менее вероятные пути реализации этого процесса, сложность которого определяется одновременным протеканием ряда химических превращений (деструкция полимера, образование систем полисопряжений, межмолекулярная сшивка и др.), отличающихся по температурным коэффициентам, сопровождающихся выделением летучих продуктов и приводящих в конечном счете к образованию графитоподобных базисных плоскостей, уложенных в турбостратную структуру.

Несмотря на наличие противоречивых мнений по вопросу химизма реакций пиролиза ПАН, можно с достаточной уверенностью предположить, что этот процесс проходит через две следующие стадии.

Первая стадия – образование последовательности конденсированных гетероциклов, соединенных незацикленными звеньями, – реализуется на начальной стадии пиролиза ПАН, которую, как правило, проводят в присутствии кислорода и поэтому называют окислением. Окисление – необходимая и важная стадия технологического процесса получения углеродного волокна. Предварительное окисление облегчает последующее дегидрирование ПАН и возникновение предструктуры, обеспечивающей образование оптимальной структуры углерода и механических свойств углеродного волокна.

Поскольку стадия окисления ПАН-волокна связана с его нагреванием до 150 – 300 °С, релаксационные процессы, приводящие в этих условиях к удлинению или усадке волокна, могут сыграть важную роль в формировании свойств УВ. В частности, для предотвращения разориентации ПАН-волокна его окисление проводят, наматывая волокно на жесткую паковку или под натяжением. Полученное при окислении волокно вследствие возникающих в полимере систем полисопряжений обладает повышенной термостойкостью и может быть подвергнуто высокотемпературной обработке для превращения в углеродное волокно.

На второй стадии – глубокого пиролиза и карбонизации ПАН-волокна (300 – 1000 °С) – происходит удаление гетероатомов и образование базисных плоскостей. На начальной стадии высокотемпературной обработки выделяются кислородсодержащие вещества. Позднее, в основном при температуре 600 – 900 °С, выделяются азотсодержащие соединения, преимущественно в виде HCN и NH<sub>3</sub>. При температуре выше 700 °С начинается интенсивное выделение HCN, которое продолжается до температуры 1000 – 1100 °С, хотя небольшие количества азота могут содержаться в полимере даже при температуре свыше 1600 °С.

Уже при температуре 1000 °С происходит образование графитоподобных структур. Однако их количество в этом случае чрезвычайно мало. Пакеты состоят из 4 – 5 плоскостей, толщина их не превышает 12 – 15 Å. При увеличении температуры, начиная с 1400 °С, размеры пакетов растут с большой скоростью, и при температуре 2800 °С толщина пакета достигает 60 Å. На этом уровне для углеродных волокон характерны все особенности турбостратной структуры.

С ростом температуры термообработки происходят изменения характеристик волокна. Увеличение плотности и модуля упругости волокна при повышении температуры происходит не монотонно, что связано с изменением характера структурообразования в области температур 1900 °С.

Модуль упругости волокна, предварительно карбонизованного до температуры 1200 – 1800 °С, может быть существенно повышен дополнительной термообработкой при температуре 3000 °С в течение 70 с. При этом величина модуля упругости возрастает с 200 до 370 ГПа, а прочность волокна остается постоянной.

Прочность углеродных волокон характеризуется более сложной зависимостью от температуры термообработки. Так, по данным ранних работ, прочность волокон не растет с повышением температуры обработки до 1400 – 1500 °С, а при дальнейшем повышении температуры падает.

В связи с этим большинство зарубежных фирм выпускает два типа углеродного волокна – высокопрочное (температура обработки 1100 – 1500 °С) и высокомодульное (температура обработки 2500 – 2800 °С). Однако в более поздних работах обнаруживаются совершенно другие зависимости прочности от температуры. Соответственно, изменились характеристики выпускаемых волокон, и их ассортимент стал отличаться главным образом значением модуля.

Примерами углеродных волокон на основе ПАН-волокна, сочетающих высокий модуль с прочностью, могут служить японское волокно MN№5 ( $\sigma=5,1$  ГПа,  $E=350$  ГПа) и отечественное «Кулон» ( $\sigma=3,5$  ГПа,  $E=500$  ГПа).

Существуют различные технологические схемы получения УВ из ПАН-волокна, однако все они включают обязательное прикладывание к волокну нагрузок, препятствующих его усадке. Нагрузки не только препятствуют усадке, но и осуществляют дополнительное удлинение волокна, что может существенно отражаться на его физико-механических характеристиках.

Так, фирмой «Файбер Матириэлз» разработан процесс изготовления высокопрочных высокомодульных волокон диаметром 4 мкм. Особенность процесса заключается в том, что ПАН-волокно, полученное по стандартной

технологии, дополнительно вытягивают в 3 – 4 раза. В результате получают углеродные волокна со следующим набором свойств [8]:

1.  $\sigma = 5,0$  ГПа;  $E = 280$  ГПа;
2.  $\sigma = 3,9$  ГПа;  $E = 415$  ГПа;
3.  $\sigma = 2,8$  ГПа;  $E = 550$  ГПа.

На сегодняшний день самым прочным из выпускаемых углеродных волокон на основе ПАН-волокна является волокно марки T-1000, разработанное японской фирмой «Торей» (7060 МПа).

#### 3.4. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПЕКОВ И ДРУГИХ ВЫСОКОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Пеки.** Первые разработки по получению углеродных волокон из пека были осуществлены японскими исследователями, которые и сейчас удерживают первенство на мировом рынке по производству углеродных волокон из пеков [9].

В качестве исходного сырья для получения углеродных волокон могут применяться как собственно пеки, так и продукты термической обработки лигнина, поливинилхлорида, кубовые остатки при перегонке бензилхлорида, хлорбензола, природные и искусственные асфальты, битумы, продукты химической очистки сырой нефти и нефтепродуктов, продукты экстракции каменного угля ароматическими углеводородами.

Первое волокно из пека, названное МР-волокном, было получено с использованием поливинилхлорида, который в виде порошка подвергался термодеструкции, в результате которой происходит дегидрохлорирование с глубокими превращениями, приводящее к образованию смолы (пека). Из пека формовалось волокно, которое подвергалось термообработке для получения углеродного волокна. Причем при термообработке при 400 °С образуется плавкий пек; при термической обработке при 300 °С, в присутствии кислорода воздуха, неплавкий – пригодный для карбонизации.

Плавкий пек обладает хорошими волокнообразующими свойствами. Он имеет черный цвет и представляет собой смесь различных соединений. Элементный состав пека  $C_{62}H_{52}$ . При обычной температуре хрупкий, при температуре выше 150 °С – размягчается, а при температуре выше 200 °С – переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому волокна формуют при температуре 250 – 290 °С продавливанием через фильеры в шахту, где охлаждается воздухом, и принимается на бобину. Плав пека позволяет использовать большие фильерные вытяжки, и следовательно, получать волокно приемлемого диаметра (8...50 мкм).

Для перевода в неплавкое состояние волокно окисляется в две стадии – сначала озоном, а затем кислородом воздуха. Предварительное

окисление озоном способствует повышению прочности волокна и сокращению продолжительности окисления воздухом.

Карбонизация окисленного волокна проводится в среде азота. В процессе карбонизации изменяются химический состав, структура и физико-механические характеристики волокна. Графитация карбонизованного волокна проводится под натяжением как при электрообогреве, так и при пропускании электрического тока через волокно. Конечная температура графитации 2800 °С.

Таким образом, был разработан процесс получения МР-волокон, включающий следующие стадии: приготовление пека, формование волокна, окисление волокна, карбонизацию и графитацию.

МР-волокно обладает своеобразной структурой, отличной от структуры углеродных волокон, полученных из целлюлозы и ПАН-волокон. Оно не имеет характерной фибриллярной структуры и по морфологии подобно стеклянному волокну.

Несмотря на относительно низкие физико-механические характеристики МР-волокна (максимальная прочность – 2,75 ГПа, модуль Юнга – 48,6 ГПа), исследования, связанные с получением МР-волокна, стимулировали проведение работ по изысканию других источников сырья на основе пека. Внимание исследователей, преимущественно японских, было обращено на нефтяной пек (битум) и каменноугольные смолы.

Пеки относятся к доступным и дешевым источникам сырья и характеризуются высоким содержанием углерода. Состав и свойства пеков зависят от их происхождения и могут изменяться в широких пределах. Поэтому в каждом конкретном случае условия подготовки и переработки пека в углеродное волокно может иметь свои особенности [10].

**Технология получения углеродных волокон из пеков.** Разработка процессов получения углеродного волокна из пеков проводится в основном в Японии и США. Как правило, эти процессы схожи с получением МР-волокна и включают следующие основные стадии: получение исходного пека, его подготовка к формованию, формование волокна, придание волокну неплавкости, карбонизация и высокотемпературная обработка волокна.

Наиболее сложным является процесс получения исходного волокна. Пеки представляют собой сложную смесь ароматических и алифатических соединений. Молекулярный вес соединений относительно небольшой, и только часть из них может быть отнесена к олигомерам. Из подобных систем можно сформовать только грубое хрупкое волокно, из которого нельзя получить углеродное волокно хорошего качества.

Поэтому для придания пеку волокнообразующих свойств из него должны быть предварительно удалены низкомолекулярные летучие со-

единения, и он должен быть подвергнут термической обработке для повышения молекулярной массы.

Волокна из пеков формуют обычно через расплав. Вследствие хорошей прядимости и незначительной вязкости скорости формования волокна достигают 800 – 900 м/мин. Температура формования зависит от содержания углерода в пеке и может достигать 300 – 330 °С. Для снижения температуры формования, улучшения прядимости и других технологических целей в пек перед формованием могут быть добавлены пластификаторы, волокнообразующие полимеры и отверждающие агенты.

Сформованное волокно, как правило, отличается низкой прочностью и повышенной хрупкостью. Такие свойства естественны для волокон из олигомеров, которыми по существу и являются пеки. Для повышения прочности и придания неплавкости сформованные волокна окисляются в газовой или жидких средах. Окислителями служат кислород (воздух), воздух с добавками озона, кислорода или хлора, пары нитроароматических соединений (нитробензола, нитрофенола, а-нитронафталина), двуокиси и триокиси серы, оксиды озона [13].

Поскольку окисление проводится при повышенных температурах, для получения распрядистого волокна его нагревают с небольшой скоростью.

Карбонизация волокон также проводится длительное время (скорость нагрева 0,5 – 1,3 °С/мин). Однако при содержании в волокне 95% углерода скорость нагрева может быть повышена до 10 °С/мин. В этом случае выход волокна достигает 85 – 90%. Упруго-прочностные показатели волокон из пеков могут быть существенно повышены при вытягивании в ходе термообработки при температурах выше 2500 °С.

При карбонизации из твердой фазы формирование углеродных сеток и объединение их в пачки-зародыши будущих кристаллитов затруднено из-за малой подвижности отдельных элементов структуры. Поэтому углеродные материалы характеризуются малым размером кристаллитов, изотропностью, развитой микро- и переходной пористостью, а их кристаллическая структура остается турбостратной до 2800 – 3000 °С. Процесс карбонизации характеризуется относительно низкими значениями энергии активации (до 125 кДж/моль), что указывает на превалирующую роль поликонденсационных реакций углеводородами.

Таким способом получают волокна с прочностью 2,6 ГПа при модуле упругости более 600 ГПа. Имеются сведения о возможности получения волокон из пеков с прочностью до 3,0 ГПа.

Такая же технология применяется и к получению углеродных волокон из фенольного волокна, которые принято относить к пековым волокнам.

Отметим, что в настоящее время количество патентной и технической литературы, посвященной получению углеродных волокон из пеков, резко возросло и, пожалуй, не будет преувеличением сказать, что эта тема занимает первое место по сравнению с другими способами получения углеродных волокон. В первую очередь это касается получения высококомодульных углеродных волокон из мезофазного пека.

При термообработке гомогенного расплава изотропного пека он может стать гетерогенным без потери текучести. При этом в расплаве возникают сферические частицы, которые обладают оптической анизотропией и не исчезают после отверждения пека. Несмотря на сохранение текучести, микросферы обладают, по данным электронной дифракции, специфической текстурой. Сочетание текучести и структурной упорядоченности позволило авторам охарактеризовать возникающие структуры как жидкокристаллические и, по аналогии с классическими жидкими кристаллами, назвать их мезофазой, то есть промежуточной между изотропной жидкой и упорядоченной твердой фазами [11].

Волокна из мезофазных пеков обладают такой морфологией, которая способствует росту и укладке паркетных плоскостей. Вследствие «плоскостного» строения и больших размеров фибриллы в волокне из мезофазного пека снимаются ограничения в развитии процесса графитации, которые являются определяющими при графитации углеродного волокна на основе ПАН [12].

На основе мезофазных пеков фирмой «Амоко» было получено сверхвысокомодульное волокно P-120-5 с модулем упругости 840 ГПа [14].

Значительно расширилось производство углеродных волокон из пеков, особенно в США. Так, фирма «Юнион Карбайд» уже в 1982 г. начала промышленное производство углеродных волокон из нефтяных пеков на интегральном комплексе с мощностью 500 т в год [13]. Этому способствовало, с одной стороны, доступность сырья и значительное снижение себестоимости углеродных волокон из пеков. Так, фирма «Юнион Карбайд» продает сейчас высококомодульное пековое углеродное волокно по 18 долл./фунт. С другой стороны, углеродные волокна из мезофазных пеков – сверхвысокомодульные с необычными свойствами и могут достигать стоимости до 1000 долл./фунт.

В настоящее время фирма «Юнион Карбайд» выпускает углеродные волокна марки «Торнел Р» со следующими характеристиками (см. табл. 9).

Особую важность в последнее время приобрели сорбционно активные волокна на основе пеков. Дефицит активированного угля и отсутствие сорбентов для поглощения вредных компонентов из низкоконцентрированных вентвыбросов сильно усложняют, а в ряде случаев делают невозможной эффективную очистку вентвыбросов химических, нефтехимических, металлургических и других производств. Эту задачу



могут решить активированные углеволокнистые материалы на основе дешевого и доступного сырья – нефтяного пека [15].

На основе пека получены высокотеплопроводные углеродные волокна PDF [16]. Теплопроводность композитов на основе волокон PDF с матрицей из полистирола при объемной доле волокна 15 – 45% находится в диапазоне от 30 до 245 Вт/м·К. Полученные высокотеплопроводные композиционные материалы обладают высокой стойкостью против коррозии и малой плотностью.

Углеродные волокна на основе ПАН и пека составляют до 95% всех потребляемых УВ. При использовании УВ в качестве армирующих наполнителей полимерной матрицы необходимы дополнительные операции, повышающие их адгезию к матрице (рис. 3.2) [17].

Таблица 9

Характеристики	Марки волокон	
	P-75	P-100
Модуль Юнга, ГПа	520	690
Прочность, ГПа	2,1	2,4
Удельное объемное электрическое сопротивление $\times 10^4$ , Ом·см	5	3
Коэффициент линейного термического расширения $\times 10^6$ , $K^{-1}$	1,3	1,4
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	185	375

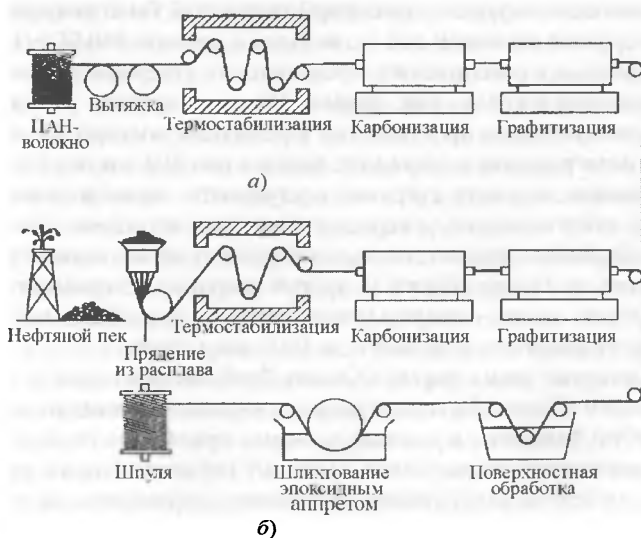


Рис. 3.2. Схема процесса производства углеродных волокон: а – из ПАН; б – из пека

Повышение поверхностной активности УВ достигается травлением или другими методами химической или электрохимической обработки [18, 19]. После травления волокна покрывают защитным слоем аппрета, совместимого с матрицей (шлихтование). Такая обработка защищает волокно от травмирования в процессе переработки, улучшает пропитку связующим и увеличивает адгезию волокна с полимерной матрицей. Массовая доля аппрета обычно не превышает 0,5 – 2%.

При производстве отечественных УВ в виде нити (УКН, «Гранит» и т.д.) производится аппретирование по требованию заказчика. При производстве однонаправленных ленточных наполнителей (ЛУ-П, «Элур» и т.д.) аппретирование не производится.

### Литература

1. *Изекил Н., Спеин Р.* Новое производство химических волокон. – М.: Мир, 1968.
2. *Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А.* Основы технологии химических волокон. – М.: Химия, 1985.
3. *Серков А.Т.* Вискозные волокна. – М.: Химия, 1981.
4. Волокна с особыми свойствами/ Под ред. *Л.А. Вольфа*. – М.: Химия, 1980.
5. *Vason, R. and Tang, M.M.* // Carbon. 1962, vol. 2.
6. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.
7. *Moreton, R.* International Conference on Carbon Fibers, their Composites and Applications. – London, 1971, p. 12.
8. Chem. Actual., 1969, no. 1394, p.41.
9. 28<sup>th</sup> National SAMPE Symposium v.28 USA, 1983.
10. *Otani, S.* Carbon. 1965, vol. 3.
11. *Otani, S.* Carbon. 1966, vol. 4.
12. *Brooks, J.D. and Taylor, G.H.* Carbon, 1965, vol. 3, no. 2.
13. *Кочетков В.В.* и др. Структурные особенности и прочность углеродных волокон // Химические волокна, 1991, № 1.
14. *Мелешко А.И., Семенов В.И., Шайдуров В.С.* Производство углеродных волокон и пластиков на их основе / Под ред. *С.П. Половникова*. – ГОНТИ-25, 1992, сер. VIII, № 60.
15. Hidden strength Engineering, 1990, 230, no. 10.
16. *Танака Э.* Об активированных углеродных волокнах // Нэнре оеби нэнсе, 1987, № 4 т.54.
17. Composites based on thermally hyperconductive carbon fibers. Composites (Gr. Brit.) 21, 1990, № 4.
18. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Под ред. *Э. Фишер*. – М.: Мир, 1988.
19. *Мелешко А.И.* и др. Углепластики и углеволокнистые наполнители: Ч. V. Препреги / Под ред. *С.П. Половникова*: Сер. VIII. – ГОНТИ-25, 1990, № 36.

## 4. НИТЕВИДНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ (УСЫ) И ДРУГИЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

---

### 4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Кристаллические вещества в зависимости от условий кристаллизации приобретают различную форму: монокристаллов относительно больших размеров с четко ограниченными гранями, взаимное расположение которых определяется типом кристаллической решетки; мелкодисперсных порошков; пластинок; нитевидных кристаллов (усов) и др. Усы – кристаллы нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению. К усам условно относят кристаллы, у которых отношение длины к диаметру более 20 [1]. Практически длина усов не превышает 50 мм.

Идея усов подсказана природой, где они довольно широко распространены: асбест, волокнистые формы некоторых минералов – хризолита, термолита, рутила и др.

При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество можно получить в виде усов. Известно более 100 типов усов, выращенных искусственным путем. Основным сырьем являются карбиды, металлы и их оксиды, графит.

Усы благодаря высокой организации своей структуры приближаются по физико-механическим показателям к теоретической прочности, которая приближенно рассчитывается как  $\sigma_t = 0,1E$  (где  $E$  модуль Юнга). Модуль Юнга усов находится в пределах 40 – 1000 ГПа. В среднем прочность усов составляет 10 – 25 ГПа, хотя некоторые типы усов из карбида кремния достигают прочности выше 40 ГПа (производитель американская фирма «Карборундум») [2].

Приведенные значения прочности усов все же меньше теоретических, рассчитанных по энергии межатомного взаимодействия для идеальных кристаллов. Несоответствие между теоретически вычисленной и практически полученной прочностью обусловлено микро- и макродефектами кристаллитов. Различают две группы микродефектов – точечные и линейные. К точечным дефектам относят вакансии (узлы решеток, в которых отсутствуют атомы); смещение атомов от положения равновесия; чужеродные атомы, внедренные в кристаллическую решетку. К линейным дефектам относятся прежде всего дислокации, резко снижающие прочность кристаллических тел, и поверхностные макродефекты (трещины и т.д.).

Из всех известных способов выращивания нитевидных кристаллов [1] наиболее используемым является метод, предусматривающий проведение реакции в газовой фазе с последующим осаждением продуктов в виде нитевидных кристаллов. Этот длительный и сложный процесс должен проводиться при строгом соблюдении таких параметров, как температура, парциальное давление реагентов, скорость подачи газа и др. На процесс выращивания усов значительное влияние оказывают примеси, поэтому необходима тщательная очистка реагентов. Нарушение условий проведения реакции приводит к прекращению роста усов. Усы также можно выращивать из расплава, пересыщенного раствора, методом сублимации.

Усы графита были получены Беконем [3]; они выращивались в дуге электрического разряда между графитовыми электродами в инертной среде при высоком давлении. Графитовые усы имели оригинальную свиткообразную форму типа скрученной фольги (рис. 4.1), что энергетически выгодно – имеет место малое отношение поверхности к объему.

Предполагается, что лентовидные зародыши кристаллов графита закручиваются вокруг своей оси. Близки по своим свойствам к усам дискретные углеродные волокна, полученные осаждением из газовой фазы [4].

В зависимости от вида катализатора и условий процесса возможны различные механизмы образования УВ. В частности, при сильном взаимодействии катализатора с подложкой формируются усы, а при слабом взаимодействии, допускающим отрыв частиц катализатора от подложки, появляются волокна. Последний механизм реализуется и в том случае, когда частицы катализатора «плавают» в рабочем пространстве реактора [5].

Описан непрерывный процесс получения нитевидных кристаллов графита на опытной установке [6]. Он заключается в использовании углеводородов типа бензола, их пиролизе в псевдооживленной среде на взвешенных в газоносителе частицах активного катализатора. Выращенные на катализаторе углеродные волокна графитируют при температуре 2900 °С. Полученные волокна (диаметром 1 мкм и длиной 2 мм) имеют идеальную структуру. После обработки в 60% азотной кислоте волокна хорошо смачиваются эпоксидной смолой.

В лабораторном масштабе получены более длинные волокна из углеводородов в паровой фазе [7]. В эксперименте были использованы частицы катализатора на основе железа размером несколько нанометров, от которых в парах углеводорода (метана)

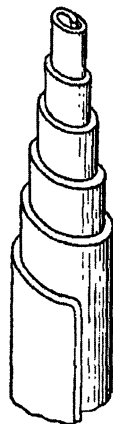


Рис. 4.1. Схема образования свиткообразного графитового уса

при температуре около 1000 °С начинают расти углеродные нити. Таким образом, получены нити длиной более 10 см. Нити имели плотность 1,8 г/см<sup>3</sup> с пределом прочности на растяжение 2,9 ГПа.

Гипертеплопроводные графитовые усы получены разложением бензола в восстановительной водородной среде при температуре 1100 °С и последующей термообработкой при 3400 °С. Теплопроводность полученного волокна при 300 К составляла 1300 Вт/м·К, что более чем в 5 раз выше теплопроводности меди [8].

Среди волокнистых материалов усы обладают наиболее высокими механическими показателями. Однако способы их производства достаточно сложны и малопроизводительны, поэтому стоимость их велика. Вместе с тем идея применения усов для создания сверхпрочных композиционных материалов достаточно перспективна, и на эти материалы возлагаются большие надежды. Можно с уверенностью сказать, что графитовые усы являются к материалами будущего.

В тоже время дискретные углеродные волокна, полученные осаждением из газовой фазы имеют особую нишу применения – они могут быть использованы, в частности, для изготовления высокотемпературной теплоизоляции, электропроводящих материалов, хаотично армированных композитов. Эффективность их применения обусловлена как доступностью и дешевизной исходного сырья, так и относительно простой одностадийной технологией их получения.

Многообещающим сырьем для производства ценных углеродных материалов, которые по сравнению с рядовыми углеродными материалами имеют высокую добавленную стоимость и спрос на которые устойчиво растет, являются побочные углеводородные продукты нефтепереработки [9].

## 4.2. ДРУГИЕ ВИДЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Углерод существует в нескольких модификациях, свойства которых резко различны: графит, алмаз, карбин (получен искусственно), лонсдеймит (получен искусственно, потом обнаружен в метеоритах) и фуллерит. Это открытие – предопределение нового класса материалов, предсказанного еще в 1959 г. Р. Фейнманом [11].

Фуллерены – аллотропические молекулярные формы углерода, в которых атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Эти молекулы были открыты в 1985 г. и могут содержать 28, 32, 50, 60, 70, 76 атомов (рис. 4.2).

В 1990 г. была создана относительно простая и эффективная технология получения фуллеренов в макроскопических количествах. В процессе дугового разряда с графитовыми электродами происходит

термическое распыление графита, который затем конденсируется. Конденсат, содержащий кроме сажи 10 – 20% фуллеренов, помещают в органический растворитель (бензол, толуол), где фуллерен, в отличие от сажи, довольно хорошо растворяется. Затем фуллерены выделяют из раствора методом перегонки.

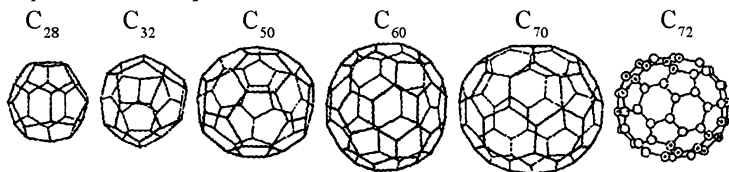


Рис. 4.2. Основные виды молекул фуллеренов

Одно из перспективных направлений физикохимии фуллеренов связано с возможностью внедрения внутрь полой или сфероидальной молекулы одного или нескольких атомов и созданием таким образом нового класса композиционных материалов – *нанокмпозитов* [12].

В науке появилось новое направление – *углеродные наноматериалы*. Первоначально к ним относили только шарообразные молекулы фуллеренов, затем появились и новые разработки, в ходе которых получены интересные результаты при использовании синергетики процессов создания КМ – процесс спонтанного образования и развития сложных упорядоченных структур [13 – 15].

Результатом перечисленных исследований явились *углеродные нанотрубки* каркасной формы – однослойные, многослойные и спиральные (рис. 4. 3).

Несмотря на ажурность структуры, они обладают высокими прочностными характеристиками (например, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1 – 5 ГПа) и под действием механических напряжений, превышающих критические, не рвутся и не ломаются, а перестраиваются. Эффект, приближающий нас к КМ.

Параллельно с нанотрубками получены и *углеродные нановолокна*, которые представляют собой пряжу из

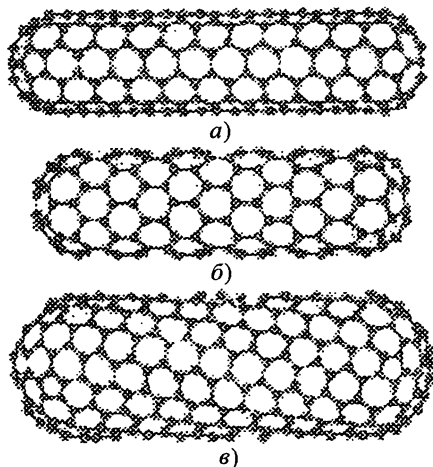


Рис. 4.3. Примеры углеродных нанотрубок: а, б – прямые; в – спиральные

сверхтонких мономолекулярных углеродных волокон диаметром менее 0,1 мкм. Такие волокна отличаются очень высокими модулем упругости и пределом прочности на разрыв. Другие практически важные свойства углеродных нановолокон – это высокая электропроводность, коррозионная стойкость, неизменность механических свойств в широком интервале температур, прекрасная совместимость с живыми тканями. По сути, нановолокна являются ближайшими родственниками обычных микрометрических углеродных волокон, однако нановолокна сегодняшнего поколения превосходят обычные волокна по многим параметрам и имеют значительный резерв улучшения своих свойств. Сравнительные характеристики различных типов УВ приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристика	Изотропное пековое волокно	Мезофазное пековое волокно	ПАН- волокно	Газовое волокно	Углеродное нано- волокно
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,57	1,81	1,9	2,0	2,1
Предел прочности на разрыв, МПа	600	2400	3000	4000	12 000
Модуль упругости, ГПа	30	690	560	300	600 – 700

В последние годы наблюдается переход от стадии разработок сверхвысокопрочных углеродных нановолокон в научных лабораториях к промышленной практике.

Диаметр углеродных нанотрубок и нановолокон варьируется в пределах 0,4 – 500 нм, длина может быть от одного до нескольких десятков мкм. Существует способ синтеза длинных углеродных нановолокон, длина которых может достигать нескольких десятков сантиметров [16].

Необычные электрические свойства нанотрубок и нановолокон делают их одним из основных материалов наноэлектроники. Уже сейчас созданы опытные образцы полевых транзисторов на основе одной нанотрубки. Прикладывая запирающее напряжение в несколько вольт, ученые научились изменять проводимость однослойных нанотрубок на 5 порядков.

Еще одно направление в наноэлектронике – создание композиционных полупроводниковых гетероструктур, т.е. структур типа металл/полупроводник или стык двух разных полупроводников. Теперь для изготовления такой гетероструктуры не надо будет выращивать от-

дельно два материала и затем «сваривать» их друг с другом. Все, что требуется, – это в процессе роста нанотрубки создать в ней структурный дефект (т.е. заменить один из углеродных шестиугольников пятиугольником). Тогда одна часть нанотрубки будет металлической, а другая – полупроводником.

Разработано уже и несколько вариантов применения нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и опробованы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из композитных углеродных нанотрубок с внедренными металлическими атомами. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца начинают испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение. Получающееся при этом зерно изображения фантастически мало, порядка микрона.

Одно из перспективных направлений физикохимии фуллеренов связано с возможностью внедрения внутрь полый или сфероидальной молекулы одного или нескольких атомов (*in situ*) и конфайнмента (удержания в структуре) в пределах материального объекта и создания, таким образом, нового класса композиционных материалов – *нанокмпозитов*. Такие явления, встречающиеся в природе, известны как *клатраты*, соединения включения, например, внедрения молекул газа в структуру воды (пустоты кристаллических структур, составленных из молекул воды). Такие газовые гидраты напоминают спрессованный снег. Их удобно хранить и транспортировать. Наиболее перспективным и экологически чистым является соединение водород – кислород (табл. 4.2).

**Таблица 4.2. Основные характеристики жидких ракетных топлив**

Окислитель	Горючие	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Удельный импульс, м/с	Удельная теплота сгорания, кДж/кг
азотная кислота	керосин	1400	2900	6100
жидкий кислород	керосин	1036	3283	9200
жидкий кислород	жидкий водород	345	4164	13 400
жидкий кислород	диметилгидразин	1000	3381	9200
жидкий фтор	гидразин	1312	4275	9350

Однако существует большая проблема использования водорода из-за низких температурах (–253 °С) в жидком состоянии. Это требует сложной теплозащиты и процесса заправки топливом.

Наноструктуры на углеродной основе могут служить супергубками для водорода в топливных элементах средств передвижения.



На основе нанотрубок возможно создание аккумуляторов водорода как топлива для двигателей [17, 18].

Число нанометрических объектов, в том числе на основе углерода, постоянно растет. В настоящее время исследователей привлекла новая наноразмерная частица – *нанографит*. Нанографиты имеют размеры 2 – 8 нм в плоскости слоев графита (базовой плоскости) и содержат 3 – 8 таких слоев. Существует период индентичности кристаллической ячейки нанографита в направлении, перпендикулярном к этим слоям, однако сами слои упакованы турбостратно. Так как электронные свойства зависят от природы и характера распределения структурных дефектов, включая краевые атомы углерода наноуглеродной системы, нанографиты, имеющие развитые края, тоже становятся перспективными наноуглеродными материалами [19].

Освоен синтез наноалмазов, объем годового производства которых исчисляется тонами в год. Показано, что алмаз является наиболее устойчивым соединением углерода при размерах частиц не более 4 – 5 нм [20]. Синтез наноалмазов осуществляется взрывом при достижении давления от 16 до 23 ГПа и температуре свыше 3000 К с последующим быстрым охлаждением кристаллов алмаза [21].

### Литература

1. Современные композиционные материалы / Под. ред. Л. Браутмана и Р. Крока. – М.: Мир, 1970.
2. Chem. Eng. News, 1967, vol. 45, no. 42.
3. Bacon, R. // J. Appl. Phys., 1960, vol. 31.
4. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. – М.: Варшавский, 2005.
5. Figueiredo, J.L., Silva, P.C.P., and Silva, L.C.S. 20-th Bienn. Conf. Carbon.-Santa Barbara, Calif., June, 23-28, 1991: Extend. Abstr. A. Program. – [St. Marys (Pa)], 1991, p. 520.
6. Masahiko, H., Takashi, O., and Kohei, A. Graphite whickers by new process and their composites // 30<sup>th</sup> Nat. SAMPE, Symp. And Exhib., Anaheim, Calif., 1985, vol. 30.
7. Tilbets Gary G. Carbon fibers from Vapory Phase Hydrocarbons // SAE Thech. Pap. Ser. № 901036. 1990.
8. Composites based on thermally hyperconductive carbon fibers. Composites (Gr. Brit.) 21, 1990, no. 4.
9. Наполнители пластмасс. Энциклопедия полимеров., Т. 2. – М., 1974.
10. Мордукович В.З., Караева А.Р., Бородина И.В. Новые углеродные материалы как продукты утилизации нефтяных попутных газов и углеводородных остатков // Российский химический журнал, 2005, т. XLVIII, № 5.
11. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. – М.: Мир, 1977.
12. Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R., and Smalley, R. // Nature, 1985.
13. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.

14. *Ежевский Ю.К.* Поверхностные наноструктуры. Перспективы синтеза и использования. – Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 1.
15. *Андреева А.В.* Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖ, 2001.
16. *Kenneth, B.K.* Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. In. vol. X, 2003.
17. *Половников С.П., Степанов В.Г.* Перспективные композиционные наноматериалы для ракетно-космической техники. Нанокompозиты: исследования, производство и применение / Под ред. *А.А. Берлина, И.Г. Ассовского.* – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2004.
18. Заправьтесь водородом. Новости и комментарии. В МИРЕ НАУКИ. Files.
19. *Зиятдинов А.М.* Строение и свойства нанографитов и их соединений. – Российский химический журнал, 2005, т. XLVIII, № 5.
20. *Badziag, P., Verwoerd, W.S., and Ellis, W.P.* // Nature, 1990, vol.343, no. 6255, p. 244.
21. *Даниленко В.В.* Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003.

## 5. ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

---

### 5.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В последние годы в промышленно развитых странах все большее внимание уделяется как вопросам совершенствования технологии производства углеродных волокон, так и, особенно, разработке и производству новых видов волокон углеродного типа, обладающих не только низкой плотностью, радиационной устойчивостью, жаро- и хемостойкостью, высокой удельной прочностью, но и заданной электропроводностью, а также не присущей обычным углеродным волокнам развитой системой пор, специфической сорбционной, фильтрующей и каталитической активностью, биосовместимостью и др. Выраженная тенденция к интенсификации исследований в области разработки материалов подобного типа диктуется необходимостью технологической реализации ряда важнейших технологических процессов, с наибольшей эффективностью протекающих при высоких параметрах, в частности при повышенных температурах, при которых применяемые ныне материалы, особенно в условиях агрессивных сред, неустойчивы. Такие материалы могут быть использованы в конструкциях современных машин и аппаратов, работающих в крайне жестких режимах, в условиях, когда использование других известных конструкционных материалов оказывается неприемлемым, в частности при сочетании высоких механических нагрузок, нагрева, радиации.

Как уже говорилось выше, возникла новая группа волокон углеродного типа, разрабатываемая особенно интенсивно в последние годы – элементсодержащие углеродные волокна. Структура и свойства волокон этой большой группы не в меньшей степени зависят и от содержания в них введенных соединений различных элементов, чем, например, от конечной температуры термообработки или соотношения в них углерода и водорода. Кроме того, при одних и тех же температурах пиролиза получены многочисленные материалы, существенно различающиеся по комплексу физических и химических свойств. В то же время они не являются гибридными углеродными волокнами. Свойства их не всегда определяются исходя из аддитивности свойств углеродных волокон и соответствующих добавок, а некоторые из них не присущи ни тем, ни другим.

Уже на раннем этапе исследования показали, что элементоугольные волокна не только превосходят угольные по выходу и перечисленным выше свойствам, но и обладают рядом других ценных свойств. Для них могут быть характерны специфические сорбционные и каталитические свойства, избирательная реакционная способность при взаимодействии с химическими реагентами, магнитные свойства и электропроводность.

К материалам этой группы — элементоуглеродным или в случае их низкотемпературной разновидности элементоугольным — можно отнести такие углеродные волокна, которые кроме элементов, характерных для состава пиролитических угольных материалов (углерод, водород, кислород, иногда азот), включают другие легирующие элементы — металлы или неметаллы, введенные в их состав в количествах, существенно влияющих на комплекс свойств материала (обычно свыше 1 массового %) [1].

При этом присутствие во многих известных технических угольных материалах случайных примесей, поступающих в следовых количествах с сырьем или в процессе производства, не рассматриваются в качестве определяющего признака для отнесения материала к элементоугольным волокнам. Это касается углеродных волокон, получаемых с использованием введения так называемых «катализаторов» карбонизации — добавок, подвергающихся термическим превращениям. Эти добавки обычно вводятся в небольших количествах в полимерное волокно перед пиролизом лишь с целью повлиять на протекание отдельных элементарных процессов термических превращений полимера. Роль добавок состоит в том, чтобы ускорить дегидратацию, повысить выход углерода в твердом остатке, подавить окисление материала выделяющимися при его пиролизе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К лучшим добавкам такого рода относятся те, которые в процессе своих термических превращений дают продукты, в максимальной степени удаляющиеся в составе летучих, а остаточные примеси в составе твердого остатка, обязанные введенным добавкам, часто рассматриваются как нежелательные. Однако иногда такие примеси при их значительном содержании могут оказывать благоприятное влияние и на комплекс свойств целевого продукта. Например, влияние добавки бора на повышение модуля Юнга в графитированных волокнах. С другой стороны, известно, что ингредиенты, вводимые в целях достижения необходимого содержания нужных элементов для получения элементоуглеродного волокна, если они вводятся перед или в процессе пиролиза, как правило, существенно влияют и на протекание отдельных термических превращений и поэтому позволяют исключить дополнительное введение целевых «катализаторов» карбонизации.

Таким образом, полученные с использованием введенных ингредиентов элементоуглеродные волокна можно достаточно четко классифицировать по особенностям состава, структуры и свойств [1 – 6].

Среди известных углеродных волокнистых материалов, включающих различные элементы, можно выделить несколько видов, различающихся по типу, количеству, химической форме, структуре и распределению введенных в них элементов.

Вариации по элементному составу таких волокон можно представить в виде непрерывного ряда – от соответствующих волокну, не содержащему легирующих элементов, вплоть до состава, в котором содержание углерода стехиометрически соответствует его соединению с элементом, например карбиду металла. Полученное соединение по мере дальнейшего уменьшения содержания углерода (например, в процессе окисления) переходит через другой ряд промежуточных составов к волокну, не содержащему углерода, например, представляющему собой оксид металла: углеродное (или металлсодержащее полимерное) волокно (I) → металлоуглеродное волокно (II) → карбидное волокно (III) → оксикарбидное волокно (IV) → окисное волокно (V). Подобный же ряд может включать восстановление элементов, например формирование свободного металла [1].

Приведенный ряд может иногда представлять собой не только классификационную схему, но и реальный ряд последовательных превращений, в частности, для некоторых элементов он был действительно реализован. В этом ряду в качестве собственно элементоуглеродных волокон можно было бы рассматривать либо любые материалы, в элементный состав которых входит углерод и другие элементы, либо к ним можно отнести лишь материалы на II ступени схемы, а другие рассматривать как карбидные или окисные волокна. Этот последний вариант мы приняли в нашем изложении.

Так же, как и для обычных углеродных волокон, не содержащих введенных легирующих элементов, химический состав элементоуглеродных волокон существенно зависит от условий синтеза, в частности от конечной температуры термообработки. Однако закономерности изменения состава (в том числе содержания углерода, водорода, кислорода) при этом значительно сложнее, чем для обычных УВ. Это понятно, если учесть, что в системе протекает ряд взаимосвязанных параллельных и последовательных превращений, в которых обычно участвуют в этом случае намного более сложные и многообразные компоненты.

В отличие от обычных углеродных волокон, для которых с повышением температуры термообработки наблюдается сближение химического состава продуктов, получаемых из различных видов сырья (в пределе «формирование волокна из чистого углерода»), для элементоугле-

родных волокон в случаях, когда можно пренебречь удалением введенного элемента с летучими продуктами, полученное при повышенной температуре волокно существенно обогащается этим элементом, например металлом. В этом варианте условия образования графитовой фазы изменяются и могут формироваться иные кристаллические фазы, в частности карбидная и т. п.

Комплекс свойств таких материалов определяется не только (а в отдельных случаях даже и не столько) общим содержанием в нем того или иного введенного элемента, а в значительной мере видом его химического соединения и характером пространственного распределения его по объему волокна. Последнее особенно характерно для элементоуглеродных волокон. Для обычных УВ известна лишь структурная неоднородность, содержание микрообластей, характеризующихся различной степенью упорядоченности, химический же состав таких микрообластей, как правило, имеет мало вариантов. Присутствующие в углеродных волокнах введенные элементы могут содержаться в виде молекулярно (гомогенно) распределенных компонентов (твердые растворы в углеродной матрице и др.), отдельной фазы простого вещества либо того или иного соединения (например, свободных металлов или карбидов).

Эти фазы могут представлять собой слои покрытий (например, «кern» из углеродного волокна покрыт сплошной или несплошной «рубашкой» из металла) или дисперсные включения в объеме волокна (например, включения частиц оксидов или свободных металлов).

Таким образом, элементоуглеродные волокна могут быть как гомогенными по составу, так и представлять собой композиции, включающие различающиеся по химическому составу отдельные фазы. Отметим, что если эти фазы являются высокодисперсными включениями или тонкими поверхностными слоями, то отнесение таких материалов к элементоуглеродным волокнам не вызывает сомнения. В случае же толстых покрытий материал следовало бы классифицировать как УВ с покрытием (например, нанесенным гальваническим или химическим способом) или как композиции типа углерод – металл.

По нашему мнению, достаточно обоснованным и четким критерием при отнесении к элементоуглеродным волокнам, в частности к негомогенному металлоуглеродному материалу, может быть высокая дисперсность «включений», квалифицируемых как частицы коллоидных размеров, а в случае покрытий – слой, являющийся тонкопленочным в том понимании этого термина, как он принят в физике твердого тела. В этом случае для тонких пленок характерна такая толщина слоя, при которой еще имеется выраженная зависимость свойств от толщины, и эти свойства иные, чем для соответствующего массивного материала (тонкие пленки обычно имеют толщину менее микрометра).

Особую группу элементоуглеродных волокон, не включающих отдельных фаз, отличающихся по химическому составу от окружающей их угольной матрицы, но состав поверхностных слоев которых иной, чем в объеме, составляют углеродные волокна, содержащие введенные функциональные группы, локализованные преимущественно на поверхности волокна и содержащихся в нем пор. Такие материалы обычно получают химической модификацией углеродных волокон. Характерными примерами волокнистых материалов такого рода являются ионообменные углеродные волокна, содержащие в своем элементном составе неметаллы, входящие в соответствующие ионогенные функциональные группы – остатки кислот или оснований.

С учетом изложенного известные важнейшие группы элементоуглеродных волокон можно представить схемой (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Виды элементсодержащих углеродных волокон

## 5.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

С самого начала возник вопрос об исходном сырье для получения элементсодержащих углеродных волокон. Таким сырьем в основном были выбраны наиболее дешевые и распространенные на практике пековые и целлюлозные волокна и низкомолекулярные углеродные волокна на их основе. В

отечественной промышленности целлюлоза является основным сырьем для получения элементсодержащих углеродных волокон в настоящее время, и в будущем целлюлоза будет иметь преимущества перед другими видами химического сырья в связи с тем, что источники ее, растительным сырьем возобновляемы.

Способы получения, состав и структура целевого продукта весьма разнообразны, но их можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы, где введение необходимых элементов в состав органического сырья осуществляется до или в период карбонизации. Так, требуемые элементы в состав карбонизованных волокон, полученных путем термических воздействий на полимерные волокна, могут быть введены до пиролиза волокна, т.е. в состав исходного полимера, либо его химической модификацией, либо пропиткой соединениями, обычно подвергающимися сопряженными с превращениями полимера термическим превращениям, обеспечивая содержание выбранного элемента в составе твердого остатка. Иногда нужные элементы вводят в ходе термической обработки, т.е. в одном процессе совмещают пиролиз волокна и взаимодействие с модифицирующим реагентом, вводимым в среду, окружающую волокно при его термообработке (например, действие галлоидов, кислот, аммиака, летучих соединений металлов).

Частным случаем введения компонентов в исходное волокно до пиролиза является введение различных частиц в прядильный раствор, используемый для формования исходного, подвергаемого пиролизу химического, в частности гидратцеллюлозного волокна. Так могут быть введены в целевой продукт дисперсии жаростойких металлов, оксидов и др., несмотря на очевидные трудности при формовании подобных наполненных полимерных волокон и сравнительно невысокие физико-механические показатели получаемых волокон, что частично связано с большими размерами и нерегулярным характером распределения вводимых частиц.

Большие возможности для регулирования в широких пределах структуры и свойств, содержащих включенные фазы свободных металлов, раскрывает способ, основанный на формировании дисперсной металлической фазы в результате окислительно-восстановительных превращений в ходе пиролиза целлюлозных волокон с введенными соединениями металлов. Этот способ позволяет достигать более однородного распределения и управлять степенью дисперсности металлов.

По второму способу элементуглеродные волокна получают химической или электрохимической обработкой предварительно сформированных угольных волокон. Именно так чаще всего получают ионообменные угольные волокна или волокна с тонким поверхностным слоем, состоящим из металла или различных соединений.



### 5.3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОУГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Благодаря большей гибкости, значительно более низкой стоимости и для ряда их разновидностей также большей реакционной способности поверхности низкомолекулярные угольные волокна нашли эффективное применение при создании широкого круга изделий технического назначения – теплозащитных, фильтрующих, сорбционно активных, прокладочных слоев и композиций, электропроводящих изделий типа незамерзающих электронагреваемых панелей, труб, противогололедная покрытий взлетно-посадочных площадок и тротуаров, электронагреваемой одежды и т.п., а также при создании новых высококачественных товаров народного потребления, к которым предъявляются наиболее жесткие требования, недостижимые при использовании для других известных материалов, в частности сочетающих высокую прочность и электропроводность с легкостью.

По мере развития исследований и расширения областей применения углеродных волокон все более четко выделяются не только их несомненные достоинства, но и присущие обычным их разновидностям ограничения, которые связаны, прежде всего, с таким свойством углеродного волокна, как нестабильность в окислительных средах при повышенной температуре. С другой стороны, недостаточная химическая активность при взаимодействии с вязкими средами, например смолами, ограничивает возможность обеспечить оптимальное их использование при создании композиционных материалов.

Проведенные в Институте общей и неорганической химии АН СССР исследования привели к разработке новой группы угольных волокон, отличающихся значительным содержанием в их химической структуре металлов. При этом в первых разработках металлы вводили путем ионообменной сорбции целлюлозным катионообменным волокном или химической модификацией целлюлозы с получением элементсодержащих эфиров целлюлозы, а затем подвергали модифицированное волокно пиролизу в инертной среде по выбранной температурно-временной программе. Эти элементсодержащие волокна характеризуются и новым комплексом свойств, существенно отличающимся от свойств обычных низкомолекулярных угольных волокон. Позже элементсодержащие волокна были получены на базе термоллиза целлюлозных волокон с введенными соединениями, содержащими нужные элементы.

Примерно в тот же период исследование влияния добавок, включающих соли некоторых металлов, вводимых в полимерное волокно перед термоллизом было начато и за рубежом. При этом элементы вводили пропиткой немодифицированного волокна растворами солей либо нанесением на него оксидов металлов, например диспергированных в смеси

глицерина с водой и поверхностно-активным веществом, с целью повышения прочности и эластичности карбонизованных волокон, их устойчивости к окислению и воспламенению.

Одни процессы, протекающие при их получении, идут при ином соотношении скоростей и выходов, чем для угольных волокон, а другие процессы и специфические свойства характерны лишь для элементоугольных волокон. Оказалось, что по структуре и по всему комплексу свойств различные элементоугольные волокна намного разнообразнее, чем углеродные волокна, и по этим показателям обычно не сложнее, угольные волокна. Все процессы осуществляются на базе того же волокнистого сырья и на том же технологическом оборудовании. Этим определяется перспективность их эффективного использования как в некоторых традиционных областях применения угольных волокон, так и, особенно, в тех новых областях, где обычные углеродные волокна не могут быть применены или где применение их малоэффективно и неоправданно. К таким специфическим областям применения элементоугольных волокон относится, в частности, их использование в качестве высокоэффективных сорбционно активных, каталитических, пиррофорных или магнитных материалов, материалов для дозированного введения элементов в среды, а также полупродуктов для получения карбидных и окисных волокон.

Созданы пористые сорбционно-активные элементсодержащие низкомодульные волокнистые материалы и разработаны методы, позволяющие управлять пористостью продукта, в частности, получены волокнистые материалы с заданной пористой структурой, молекулярно-ситовыми свойствами, являющиеся высокоэффективными избирательными сорбентами с объемом пор, достигающим порядка  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

### Литература

1. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы. – Мн.: Наука и техника, 1982.
2. Vohler, O. and Sperk, E. Kohlenstoff – Fasermaterial // Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft, 1966, vol. 43, no.3.
3. Патент 3243000 США.
4. Патент 3281261 США.
5. Авт. свид. 565695 СССР.
6. Авт. свид. 286218 СССР.

## 6. МНОГОФАЗНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

---

### 6.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МНОГОФАЗНЫХ ВОЛОКНАХ

Особое место среди волокнистых армирующих наполнителей занимают многофазные волокна, которые в поперечном сечении состоят из разных несмешивающихся материалов.

Многофазные волокна возникли в результате невозможности переработки некоторых материалов в волокна традиционными методами. Это, как правило, тугоплавкие материалы, поэтому такие волокна используют как для армирования ПКМ, так и термостойких матриц – металлических, керамических и т. д.

Обычно тугоплавкие материалы тем или иным способом переводят в газовую фазу и осаждают на поверхность волокнистой подложки. В качестве такой подложки наиболее целесообразно использовать углеродные одиночные нити. Многофазные волокна состоят из двух или трех фаз, включая углеродную подложку. Наибольшее распространение среди таких волокон получили борные волокна.

**Борные волокна.** Использование борных волокон в композитах позволяет обеспечивать высокий уровень прочностных, усталостных характеристик и высокое значение модуля упругости.

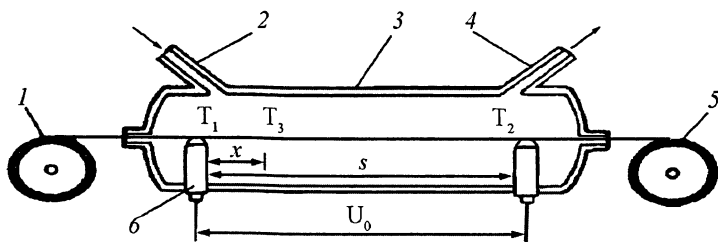
Наиболее широко распространена технология получения борных волокон на основе количественного осаждения бора из газовой фазы. Обычно используют газовую смесь водорода  $H_2$  и трихлорида бора  $BCl_3$ .

Химическая реакция, приводящая к выделению элементарного бора, протекает в соответствии со схемой:  $2 BCl_3 + 3 H_2 \rightarrow 2B + 6 HCl$ , при этом только 2%  $BCl_3$  разлагается с осаждением бора на основу (углеродную или вольфрамовую нить).

Впервые борные волокна были получены осаждением на вольфрамовую нить (боровольфрамовые волокна) в реакторе, принцип которого иллюстрирует рис. 6.1. Этот принцип, с небольшими изменениями, практически сохранен и для бороуглеродных волокон.

Бор осаждается на раскаленную пропускаемым током вольфрамовую или углеродную нить диаметром 12,5 мкм при температуре вольфрамовой основы 1350 °С. Этот процесс осуществляется за одну или несколько стадий. Обычно внутренний диаметр реактора составляет около

10 мм, а его длина — около 2 м. Скорость получения борных волокон не превышает 900 граммов за неделю.



**Рис. 6.1.** Схема реактора для получения борных волокон одностадийным методом осаждения при нагревании:

1 — подающий барабан; 2 — штуцер для подачи газовой смеси; 3 — камера осаждения; 4 — штуцер для удаления газов; 5 — приемный барабан; 6 — электрод;  $U_0$  — потенциал, необходимый для нагревания нити

В промышленности выпускают волокна диаметром 100, 140, 200 мкм. Чтобы получить продукцию с максимально высокими характеристиками и большим содержанием бора, необходимо строго выдерживать скорость осаждения и другие технологические режимы в реакторе. Заметим, что температурный профиль в процессе осаждения бора из газовой фазы неравномерен по длине волокна в реакторе ( $T_1 > T_3 > T_2$ ), так как по мере осаждения бора меняется электрическое сопротивление волокна. Электросопротивление, температура волокна и скорость осаждения бора уменьшаются от начала к концу реактора. Температурный профиль можно поддерживать практически постоянным, если применить двухстадийную (или более) схему подведения электрического тока к подложке.

Борные волокна обладают большей по сравнению с другими типами армирующих волокон сдвиговой жесткостью. Модуль сдвига превышает 180 ГПа. Прочность борных волокон имеет заметный статистический разброс (коэффициент вариации прочности колеблется в пределах 17 – 36%). Механические характеристики некоторых типов борных волокон приведены в табл. 6.1.

Использование в композите борных волокон благодаря их полупроводниковым свойствам приводит к понижению тепло- и электропроводности.

Волокна бора используют в производстве композитов с алюминиевыми и полимерными матрицами. Композиты с алюминиевыми матрицами имеют ряд преимуществ: их возможно эксплуатировать при температурах до 640 К и перерабатывать на обычном технологическом оборудовании, используемом в металлургической промышленности.

Таблица 6.1. Механические характеристики борных волокон

Страна, марка волокна	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	Диаметр $d$ , мкм	Модуль упругости $E^+$ , ГПа	Средняя прочность на базе 10 мм, $\sigma^+$ , ГПа	Предельная деформация $\varepsilon$ , %
США Avco (B/W)	2,5	98	390 – 400	3,39	0,85
Япония Toshiba (B/W)	2,5	97,2	363 – 386	3,74	1,0
	2,5	96,8	378 – 388	3,58	0,93
	2,5	99	374 – 393	3,23	0,84
Франция SMPE (B/W)	2,5	100±5	408	3,57	0,88
ФРГ Wacker-Chemie (B/W)	2,54	100±5	420	3,10	0,74
Россия (B/W)	2,5	95±3	394	2,95, 3,5	0,75 – 0,9

К недостаткам борных волокон следует отнести сложность их переработки методом намотки изделий с малыми радиусами кривизны, а также резкое падение механических характеристик при температурах, превышающих 400°C в результате окисления бора. Кроме того, борвольфрамовые волокна имеют довольно высокую стоимость, что обусловило необходимость использования более дешевых углеродных волокон в качестве основы при получении борных волокон.

Обычно используют углеродные волокна, полученные карбонизацией (графитацией) исходных фенольных или пековых одиночных нитей (см. раздел 3.3) диаметром 10 – 20 мкм.

В настоящее время борокомпозиты применяют в производстве изделий авиационной, ракетной и космической техники, где определяющим критерием качества материала являются удельные значения прочности и жесткости. В основном их используют для изготовления стержневых элементов и панелей, а также для усиления профилей и элементов конструкций летательных аппаратов.

**Волокна карбида кремния.** С целью повышения термостойкости в последнее время все больше разработчиков композиционных материалов стали привлекать волокна из карбида кремния. Карбидокремниевые волокна SiC выполняют как на вольфрамовой, так и на углеродной подложках. Благодаря своим физико-механическим свойствам волокна этого типа обычно применяют в металлокомпозитах для эксплуатации при длительном воздействии высоких температур.

Получение SiC-волокон во многом сходно с процессом получения борного волокна (см. рис. 6.1). Вместо BC13 в реактор аналогичного устройства подают смесь алкилсиланов с водородом. В настоящее время SiC-волокна предпочтительнее изготавливать с использованием в качестве основы углеродного волокна.

Кроме того, процесс получения SiC-волокон более экономичен, так как для получения 1 кг SiC-волокон необходимо всего 8 кг силана, в то время как для получения 1 кг борного волокна необходимо 15 кг. Скорость получения SiC-волокон в реакторе вдвое выше скорости получения борного волокна.

Рассмотрим основные физико-механические характеристики волокон карбида кремния на вольфрамовой подложке (табл. 6.2)

**Таблица 6.2**

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3,3
Модуль упругости, ГПа	400 – 500
Прочность при растяжении, ГПа	2 – 4

Карбидокремниевые волокна на углеродной подложке более дешевые, но имеют пониженные прочностные характеристики и повышенную чувствительность к поверхностным дефектам. Это обусловлено тем, что данный тип волокон имеет мелкозернистое строение, углеродный сердечник слабо связан со слоем карбида кремния, и остаточные напряжения сжатия в поверхностном слое меньше, чем в карбидокремниевых волокнах на вольфрамовой подложке.

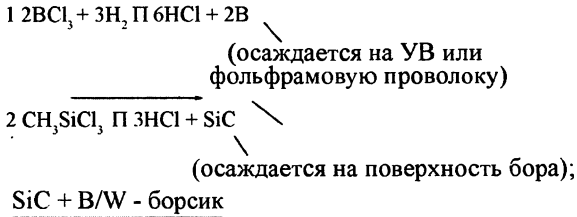
Композиты на основе карбидокремниевых волокон используют в конструкциях ядерных силовых установок, высокотемпературных подшипниках, направляющих и рабочих лопатках газотурбинных двигателей, носовых обтекателях ракет.

Технология получения: волокна В (бора) и SiC получают осаждением из газовой фазы В и SiC на нагретую до 1373 – 1473 К поверхность вольфрамовой проволоки диаметром 12,5 мкм; диаметр выпускаемого волокна 90 – 150 мкм. Используется одно- или двухмерный реактор, через который со скоростью 4,7 – 18 м/с протягивается вольфрамовая нить, нагретая током, подводимым через заторы-контакты.

**Волокна борсик.** Логичным продолжением многофазных волокон стала разработка трехфазного волокна, сочетающего положительные свойства обеих волокон.

С целью повышения жаростойкости борных волокон их покрывают карбидом кремния, осажденным из парогазовой фазы в среде аргона и водорода. Такие волокна называют борсиком.

Осаждения их компонентов происходит по следующей схеме:



Толщина наносимого слоя SiC – 3 – 5 мкм, такое покрытие повышает жаростойкость, поэтому борсик используется в теплонагруженных конструкциях и с жаростойкими матрицами.

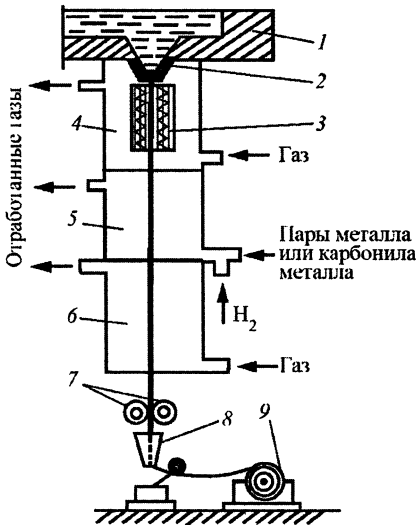
## 6.2. ВОЛОКНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Углеродные волокна конструкционных композитов в ряде случаев имеют покрытия, выполняющие различные функции: защиту поверхности волокон от окисления или активного химического объемного взаимодействия с поверхностью матрицы, от воздействия теплового потока при эксплуатации; повышение растяжимости поверхности волокон при формовании композита; залечивание поверхностных микродефектов волокон; повышение стойкости волокон к истиранию и изгибу.

К основным технологическим способам нанесения на волокно различных металлических покрытий относятся: осаждение из газовой фазы, металлизация в паровой фазе, металлизация из расплава.

Для покрытия волокон используют такие металлы, как никель, железо, молибден, цирконий, алюминий, медь и др.

Установку для металлизации волокон в паровой фазе (на рис. 6.2) можно использовать также для металлизации волокна и в газовой



**Рис. 6.2.** Схема установки для металлизации волокон в паровой фазе:

1 – печь; 2 – прядильная головка; 3 – нагревательный элемент; 4 – газовая камера; 5 – камера с парами металла; 6 – камера восстановления газа; 7 – натяжные ролики; 8 – направляющее устройство; 9 – приемное устройство

фазе. В этом случае в камере с парами металла устанавливают дополнительное нагревательное устройство.

Металлизация осуществляется на свежесформованное волокно. Нить из прядильной головки через нагревательный элемент и газовую камеру попадает в камеру, заполненную парами металла (при высокой температуре), в которой происходит осаждение паров металла на волокно. Обработанная нить протягивается через камеру восстановления газа и натяжными роликами через направляющее устройство подается на приемное устройство.

Оптимальная толщина металлических покрытий должна находиться в пределах от нескольких десятых долей микрона до нескольких микрон

При выборе покрытия волокон необходимо учитывать способ нанесения покрытия и его технологические режимы, для того чтобы материал волокна ограниченно растворялся в материале покрытия, а не наоборот.

Металлизированные волокна успешно применяют в некоторых конструкциях реактивных самолетов, космических летательных аппаратов, в производстве фильтров, гибких пластин, электродов аккумуляторов и т.п.

## Литература

1. Жигач А.Ф., Цирлин А.Ф. Физико-химические свойства и прочностные характеристики борных нитей, перспектива их применения для армирования композиционных материалов // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 264 – 272.
2. Металлические композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. М.Х. Шоршорова. – М.: Машиностроение, 1981.
3. Композиционные материалы / Под ред. М.Х. Шоршорова. – М.: Наука, 1981.
4. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева и Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990.
5. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998.



## 7. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

### 7.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Комбинирование различных веществ остается сегодня одним из основных способов создания новых материалов. Большинство современных конструкционных материалов – это композиции, которые придают изделиям определенные эксплуатационные свойства и в которых каждый компонент вносит свой вклад в формирование этих свойств.

Современные технологии позволяют наряду с созданием конструируемых материалов ставить задачи по оптимизации или даже по управлению их структурой. Управление структурой композита включает в себя не только варьирование составом, объемным содержанием и схемой расположения компонентов, но и варьирование технологических режимов получения материалов, например, с целью достижения оптимального физико-химического взаимодействия компонентов.

Существует много определений понятия композиционные материалы. В качестве примера приведем определение, как нам кажется, наиболее полно выражающее суть его физикохимии и механики.

*Композиционные материалы – материалы, представляющие собой гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. КМ является однородным в макромасштабе и неоднородным в микромасштабе, компоненты различаются по свойствам и между ними существует граница раздела. Свойства КМ определяются свойствами компонентов и уровнем их взаимодействия, механизмом деформации.*

В большинстве случаев компоненты композиции различны по геометрическому признаку. Один из компонентов, обладающий непрерывностью по всему объему, является *матрицей*, компонент, разделенный в объеме композиции, считается *усиливающим*, или *армирующим*.

Композиционные материалы могут классифицироваться по виду их компонентов, как армирующего, так и матричного материала, назначению и структуре.

По армирующим наполнителям различают два вида композитов: *волокнистые* и *дисперсно-наполненные*.

В свою очередь, волокнистые композиты подразделяются на два класса, существенно различающихся как по свойствам, так и по техно-

логии получения: армированные *непрерывными волокнами*; армированные *дискретными волокнами*.

Композиты, наполненные непрерывными волокнами, могут различаться по виду текстильной формы наполнителя (жгуты, нити, ленты, ткани, маты).

Исходя из химической природы волокнистого наполнителя, различают: *стеклопластики*, *боропластики*, *органопластики* и т.д. Пластики, армированные углеродным волокном, имеют в отечественной литературе, по крайней мере, три определения – *углеродопласты*, *карбопласты* и *углепластики*. Если до 80-х годов прошлого столетия шли споры, какое название – углеродопласты или карбопласты – более точно определяет суть композита, а углепластики рассматривались как сленг (ведь уголь не имеет отношения к таким пластикам), в настоящее время это самое распространенное определение [1 – 3].

Дисперсно-наполненные КМ (иногда их просто называют *наполненными*) подразделяют на *насытные*, где армирующие компоненты могут быть в виде порошков, микросфер, кристаллов и «усов» из органических, неорганических материалов, керамики, графита, и *газонаполненные* (поро- и пенопласты), где воздушные включения образуются в результате химических реакций, проводимых в определенных условиях.

Если наполнитель упрочняет композицию, то такие КМ называются *дисперсно-упрочненными*.

По типу матричного материала наиболее известными являются *полимерные композиционные материалы* (ПКМ). Это самая большая группа КМ, которую делят на две подгруппы: *реактопласты* и *термопласты*. К другим наиболее известным типам КМ относят металлокомпозиты, керамические и углерод-углеродные материалы.

В большинстве случаев КМ, армированные непрерывными волокнами, имеют анизотропию свойств, когда армирующий наполнитель находится в объеме матрицы в строго определенном направлении. Простейший случай – однонаправленные композиты (все волокна располагаются параллельно оси армирования). Для КМ конструкционного назначения чаще встречаются более сложные схемы армирования. Такие схемы имеют свои названия, например: *однонаправленная (трансверсальная)* или *перекрестно армированная (ортотропная)*. В технологической и конструкторской документации схемы армирования имеют цифровое обозначение, где обозначен угол укладки волокна по отношению к главной оси. Например, сбалансированную схему армирования типа «британский флаг» можно записать в виде:  $0^{\circ}/90^{\circ}/45^{\circ}/135^{\circ}$ .

Особый случай – структурные схемы пространственного армирования композитов, характерные для *углерод-углеродных КМ* (УУКМ). В них армирующие компоненты располагаются в трех, четырех и более направ-

лениях. Такие образования называют *пространственно армированными структурами* (ПАС). Обычно их обозначают цифрой, означающей количество направлений ориентации, и буквой Д. Например, ориентированные в трех направлениях, обозначают 3Д. Помимо этого существует линейная и криволинейная ориентация (обычно это тела вращения).

К композитам относят *интегральные пенопласты*, имеющие жесткий внешний слой с газонаполненной сердцевиной, и *трехслойные конструкционные материалы*, например с сотовым или пенопластовым наполнителем внутри двух внешних силовых слоев.

В последнее время получили применение *термопластичные самармирующиеся* композиты на основе *термотропных жидкокристаллических* полимеров. Однако рост их применения сдерживает высокая температура переработки.

В авиационно-космическом и специальном машиностроении КМ (в первую очередь углепластики) делятся на две группы исходя из особенностей их применения – *конструкционные* и *теплозащитные*.

Рассмотрим требования к конструкционным материалам в изделиях машиностроения. В конструкциях материалы могут испытывать различные воздействия, связанные, например, с видом нагрузки (сжатие, растяжение, изгиб), характером нагружения (статический, динамический), действием рабочей среды и среды эксплуатации (температура, влажность, агрессивность среды, срок эксплуатации).

Перечисленные факторы определяют комплекс конструктивно-эксплуатационных требований, предъявляемых к материалам. Способность материалов удовлетворять этим требованиям выявляется при анализе их механических свойств, т.е. характеристик, определяющих поведение материала при различных нагружениях и воздействиях.

При оценке свойств материалов различают несколько видов показателей.

1. Показатели свойств, определяемые вне зависимости от конструктивных особенностей и характера службы изделий. Их определяют путем стандартных испытаний образцов. Полученные характеристики используются для расчета деталей и конструкций, работающих при нормальных условиях (комнатная температура, стандартная влажность и т.д.) и статических нагрузках. Обычно это является первой редакцией паспорта КМ.

2. Показатели конструктивной прочности, характеризующие их работу в условиях эксплуатации конкретного изделия. К ним относятся характеристики долговечности (усталостная прочность, износостойкость, коррозионная стойкость) и надежности материала (вязкость разрушения, энергия, поглощаемая при распространении трещины, живучесть при циклическом нагружении).

Количественные характеристики перечисленных свойств определяют при статических и динамических испытаниях образцов, в том числе с острыми трещинами и дефектами в виде надрезов, отверстий и т.п.

3. Структурные показатели. Различие в упругих, прочностных и других свойствах, присущих различным КМ, тесно связано с их составом и структурой. Изменение в составе и структуре определенным образом отражается на свойствах материала.

Поэтому для конструкционных КМ характерны следующие особенности:

- состав и форма компонентов материала определены заранее;
- компоненты присутствуют в количествах, обеспечивающих заданные свойства материала;
- компоненты располагаются в объеме материала в определенной последовательности (*структура армирования*).

4. Показатели технологичности, характеризующие уровень сложности переработки материалов при изготовлении конкретного изделия. Они включают в себя: температуру переработки, длительность процесса формования, подготовку компонентов и полуфабрикатов, вид технологического контроля, что, в свою очередь, определяет количество операций, требуемое оборудование, категорию безопасности участков производства (пожаро- и взрывоопасность), возможный уровень токсичности и способы его снижения.

5. Экономические показатели. Они характеризуют стоимость материала, трудоемкость изготовления, сборки и испытаний конструкций, а также технологическую себестоимость изделия. На практике часто используют удельные экономические показатели, отражающие экономические и трудовые затраты на единицу массы изделия или единицу объема. Эти показатели тесно связаны с выше перечисленными и определяют наличие положительного баланса при замене в конструкции старого материала на новый.

Таким образом, основным при разработке конструкционных КМ является объединение компонентов с известными свойствами в определенном соотношении и последовательности для создания материала с новыми заданными свойствами и характеристиками. При этом иногда наблюдается *эффект синергизма*. Термин «синергизм», принятый в фармакологии, в физикохимии полимеров означает такой механизм взаимодействия нескольких компонентов, при котором произведенный эффект оказывается большим, чем эффект от суммы воздействий каждого компонента в отдельности. С появлением такого рода материалов возникла возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд каждой конкретной области применения. В силу этого КМ оказались удобными при проектировании и планировании повышения *тактико-технических характеристик* разрабатываемых изделий.

## 7.2. ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ

Дисперсно-упрочненные композиты представляют собой материал, в матрице которого равномерно распределены *мелкодисперсные (тонкодисперсные)* частицы второго вещества. В таких материалах при нагружении всю нагрузку воспринимает матрица, в которой с помощью множества практически нерастворимых в ней частиц второй фазы создается структура, эффективно сопротивляющаяся пластической деформации.

Известно, что вязкий, лишенный хрупкости материал перед разрушением претерпевает значительную деформацию. Причем пластические деформации в реальных кристаллических материалах начинаются при напряжениях, которые меньше, чем теоретически рассчитанные для идеальных материалов, примерно в 1000 раз.

Такая низкая прочность по сравнению с теоретической объясняется тем, что в пластической деформации активно участвуют *дислокации* – локальные искажения кристаллической решетки. При деформировании в результате дислокации сдвиг атомов в соединении происходит не одновременно по всей поверхности скольжения, а растягивается по времени. Такое постепенное скольжение за счет небольших смещений атомов в области дислокации не требует значительных напряжений, что и проявляется при испытании пластичных материалов. Упрочнение таких материалов заключается в создании в них структуры, затрудняющей движение дислокаций. Наиболее сильное торможение передвижению дислокаций создают дисперсные частицы второй фазы, например карбида, оксида, борида, характеризующейся высокой прочностью и температурой плавления.

Проблема повышения конструкционной прочности состоит не только в повышении прочностных свойств, но и в том, как при высокой прочности обеспечить высокое сопротивление вязкому разрушению, т.е. повысить надежность материала.

В дисперсно-упрочненных материалах заданные прочность и надежность достигаются путем формирования определенного структурного состояния, при котором эффективное торможение дислокаций сочетается с их равномерным распределением в объеме либо с определенной подвижностью скапливающихся у барьеров дислокаций для предотвращения хрупкого разрушения.

Содержание дисперсной фазы обычно составляет 2 – 4%. В то же время в работе [4] теоретически и экспериментально обоснована оптимальная степень наполнения дисперсными частицами для достижения необходимого уровня вязкоупругих свойств углепластика, составляющая 0,05 – 0,1 об. %.

Упрочнение объясняется тем, что при деформировании в случае встречи с частицей второй фазы дислокации вынуждены либо огибать

эти частицы, либо их перерезать, на что требуется приложение дополнительной работы.

Дисперсные частицы создают только «косвенное» упрочнение, т.е. благодаря их присутствию стабилизируется структура, формирующаяся при термической обработке.

Дисперсно-упрочненные материалы имеют одинаковые свойства во всех направлениях, так как упрочняющие дисперсные частицы имеют равновесную форму.

Пластические материалы с частицами наполнителя малых размеров, равномерно распределенными по материалу, характеризуются изометрией свойств, оптимум которых достигается при степени наполнения, обеспечивающей адсорбцию всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя, благодаря чему материал можно формовать в изделия сложной формы. Мелкие частицы наполнителя, в зависимости от их природы, могут повышать модуль упругости материала, его твердость, прочность при нагружении, придавать ему *фрикционные* (коэффициент трения более 0,2) или *антифрикционные* (коэффициент трения менее 0,2) качества.

Самое широкое применение в дисперсно-наполненных полимерах получил графит (*графитопласты*) [5]. Графитопласты – это полимерные композиты, содержащие в качестве наполнителя природный и искусственный графит или карбонизованные продукты. Из природных графитов в качестве наполнителей применяют крупнокристаллический чешуйчатый графит, а также скрытокристаллический графит Ногинского месторождения. Графит является хорошей сухой смазкой и обладает высокой тепло- и электропроводностью. Недостатки природного графита – высокая зольность и низкая механическая прочность. Для конструкционных теплопроводных графитопластов в качестве наполнителей используют измельченные в порошок отходы графитированных электродов, которые представляют собой прочный искусственный графит, обладающий высокими тепло- и электропроводностью, химической стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами (табл. 7.1).

Таблица 7.1. Свойства электродного графита

Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,75 – 1,80
Прочность, МПа	
при сжатии	60 – 100
при изгибе	35 – 50
Модуль упругости, ГПа	10 – 13
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	146 – 186
Температурный коэффициент линейного расширения, К <sup>-1</sup>	2,7·10 <sup>-6</sup>

Термореактивные графитопласты в промышленных масштабах в России производят под названием *антегмит* на основе искусственного графита и феноло-формальдегидной новолачной смолы [6]. Антегмит всех марок стоек к тепловым ударам при температуре вплоть до температуры теплостойкости. Легко обрабатывается режущими и абразивными инструментами. Основной недостаток – хрупкость (табл. 7.2).

**Таблица 7.2. Свойства различных марок антегмита**

Показатели	Марка антегмита		
	АТМ-1	АТМ-2	АТМ-3
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,8	1,74	1,74
Прочность, кгс/см <sup>2</sup> при растяжении при сжатии при изгибе	180 – 220 1000 – 1200 400 – 500	90 – 120 550 260	60 – 80 450 200
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	2,7...3,5	1,7	1,6
Теплостойкость, °С на воздухе в инертном газе	170 170	400 2000	600 2000
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	49 – 57	130 – 139	146 – 195
Теплоемкость, ккал/(кг·°С)	0,18	–	–
ТКЛР, °К <sup>-1</sup>	8,5·10 <sup>-6</sup>	2,5·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>
Электрическое сопротивление, Ом·м	0,5 – 0,6	0,16	0,12

Антегмит применяют как антикоррозионный, тепло- и токопроводящий материал при изготовлении теплообменников, химической аппаратуры, трубопроводов, уплотняющих устройств, электродов и др.

В качестве примера термореактивных графитопластов с эпоксидной матрицей можно привести *эпоксилит*, который представляет собой композицию на основе эпоксидной смолы электродного графита, пластификатора и отвердителя. Эпоксилит обладает высокой механической прочностью и износостойкостью. Применяется как антифрикционный материал для подшипников скольжения [7].

Из термопластичных графитопластов наибольшее применение получил *графитонаполненный фторопласт-4*. В качестве наполнителя применяют чешуйчатый и скрытокристаллический графит, графитированный уголь, коксовую муку. Графитопласты отличаются от чистого фторопласта-4 высокой износостойкостью, жесткостью, высокой теплопроводностью (табл. 7.3).

Таблица 7.3. Свойства графитопластов на основе фторопласта-4

Показатели	Марка графитопласта	
	ФКН-7	ФКН-14
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,108	2,117
Прочность, МПа		
при растяжении	11,6	4,9
при сжатии	56,1	32,5
при изгибе	не разрушается	28,9
Модуль упругости, кгс/мм <sup>2</sup>	386	1,7
Интенсивность линейного износа при давлении 2,5 МН/м <sup>2</sup> и скорости 2,5 м/с	4·10 <sup>-10</sup>	2·10 <sup>-10</sup>
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	1,06	1,27
Усадка, %	4,5	0
ТКЛР, °К <sup>-1</sup>		
50 – 150 °С	9·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-5</sup>
170 – 200 °С	11·10 <sup>-5</sup>	2,5·10 <sup>-5</sup>

Детали из них выдерживают большие удельные нагрузки и скорости. При изготовлении изделий из таких материалов фторопласты в виде порошка или суспензии смешивают с порошкообразным наполнителем, а затем перерабатывают по обычной для фторопластов технологии.

При выборе геометрической формы частиц наполнителей учитывается их влияние на распределение нагрузки в композиции и, следовательно, на механизм разрушения пластика. Кроме того, принимаются во внимание размеры и форма изделий, технология переработки пластика и многое другое. Так, в случае изделий малой толщины и сложной конфигурации предпочтение отдается тонкодисперсным наполнителям (порошкам), поскольку они легко распределяются в связующем, сохраняя исходное распределение в процессе формования изделий. Применение высокодисперсных наполнителей снижает вероятность разрушения и расслаивания изделий при последующей механической обработке.

Влияние формы частиц тонкодисперсных наполнителей на механические характеристики композиций изучено главным образом при растяжении. Упрочняющее влияние высокодисперсные наполнители оказывают лишь в тех случаях, когда они сдерживают свободное деформирование связующего, адсорбированного на их поверхности. Многообразие форм мелких частиц наполнителей затрудняет вывод единой



расчетной формулы для определения механических характеристик пластиков. Поскольку одновременно изменяются многие параметры – плотность упаковки наполнителя, равномерность распределения его частиц, площадь контакта со связующим и т.д., в частицах разной формы при одинаковых условиях нагружения возникают различные напряжения. На рис. 7.1 показано распределение напряжений растяжения в частицах наполнителя сферической формы и в прилегающем объеме связующего.

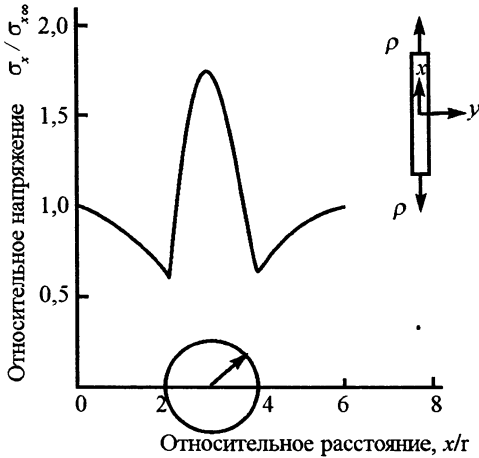


Рис. 7.1. Распределение растягивающих напряжений в зоне расположения сферического элемента

Наличие твердого включения в растянутом образце уменьшает напряжение в зоне контакта связующего с наполнителем, но в самой сферической частице напряжение  $\sigma_x$  в 1,5 раза превышает напряжение  $\sigma_{x\infty}$  в отдаленных от нее зонах связующего, т.е. наполнитель воспринимает основную часть нагрузки.

Влияние наполнителя возрастает, если частицы имеют эллипсоидную форму и ориентированы в направлении оси  $x$ , причем напряжение, воспринимаемое ими, увеличивается с ростом большой полуоси. В пределе рост оси ведет к превращению дисперсной частицы в волокно, на которое эта закономерность не распространяется.

### 7.3. ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ

Идея создания *волокнисто-армированных структур* состоит не в том, чтобы исключить пластическое деформирование матричного материала, а в том, чтобы при его деформации обеспечивалось нагружение волокон и использовалась бы их высокая прочность [8 – 11].

Механические свойства высокопрочных материалов определяются наличием поверхностных дефектов (надрезы, трещины и т.п.). Около вершин этих дефектов при нагружении концентрируются напряжения, которые зависят от приложенной силы, глубины трещины и радиуса кривизны в вершине трещины.

Гомогенные однородные материалы можно разделить на вязкие и хрупкие тела. Они имеют различное отношение, как к прилагаемым нагрузкам, так и к механизмам разрушения и деформации. У вязких тел (медь, полиэтилен и т.д.) при разрушении наблюдается значительная деформация (рис. 7.2, а).

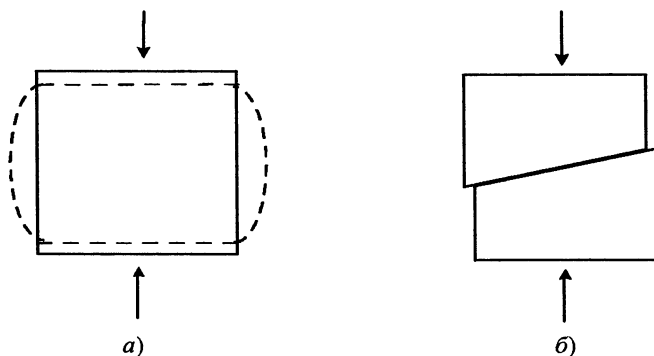


Рис. 7.2. Характер разрушения вязких (а) и хрупких (б) тел

У хрупких тел (чугун и т.д.) разрушение происходит в результате разрастания дефекта в магистральную трещину (рис. 7.2, б).

Чем выше хрупкость материала, тем выше коэффициент концентрации напряжений ( $10^2 \div 10^3$ ). Поэтому у таких материалов даже при относительно небольших напряжениях у конца трещины деформации могут достигать предельного значения, что приводит к разрушению материала.

Развитие трещины может протекать при различных типах деформации при вершине трещины [8]. В соответствии с этим можно выделить трещины I, II и III типов (рис. 7.3). В случае трещины I типа, деформация происходит под прямым углом к поверхности трещины. Для трещины типа II характерны деформации сдвига, имеющие место на верхней и нижней поверхности. Тре-

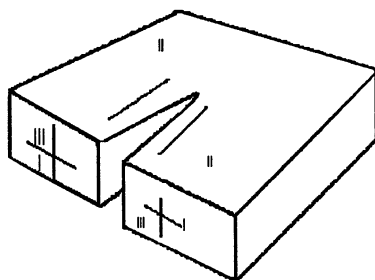


Рис. 7.3. Типы деформации трещины при разрушении

щина III типа характеризуется деформациями сдвига по торцевой поверхности. Из трех указанных типов трещин наиболее важной представляется трещина I-типа. Поэтому она является основным объектом рассмотрения.

Существует критическая длина трещины, при которой проявляется тенденция к ее неограниченному росту, приводящему к разрушению материала. Важен тот факт, что соответствующее критическое напряжение зависит от абсолютного размера трещины, и оно тем выше, чем меньше длина трещины.

Из хрупких материалов с высокой воспроизводимой прочностью можно получать в основном волокна. Из-за геометрии волокна трещины в них должны быть либо очень короткими, либо параллельны продольной оси волокна и, следовательно, безопасны. Этому способствует и уменьшение диаметра волокна в процессе формования. При вытяжке волокна происходит как уменьшение его поперечного сечения, так и частичное залечивание дефектов. Дефекты на поверхности волокна (трещины, воронки), растягиваясь вдоль волокна, затупляются или исчезают. Внутренние дефекты частично исчезают (смыкаются) или ориентируются вдоль волокна.

Большое значение имеет диаметр волокна – с его уменьшением прочность резко возрастает. Поэтому для армирующих наполнителей используют волокна с диаметром от 1 до 200 мкм.

Особенность волокнистой композиционной структуры заключается в равномерном распределении высокопрочных, высокомодульных волокон в пластической матрице.

Реализация прочности армирующего волокна зависит от его объемной доли и геометрии волокна. Это объясняется тем, что напряжение зависит от расстояния между волокнами  $\Delta$  и их радиусом  $R$ . Чем меньше расстояние  $\Delta$ , тем выше концентрация напряжений. Предельным считается

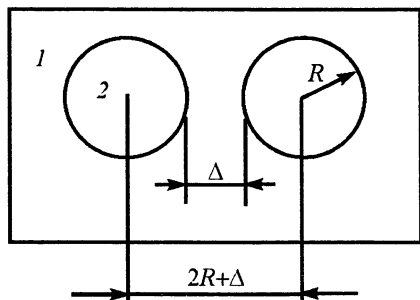


Рис. 7.4. Схема предельного содержания волокна в ПКМ:

1 – матрица; 2 – волокно

соотношение  $\Delta/R=0,2$ . Это может обеспечить теоретически предельное содержание объемной доли волокна в матрице ~78% (рис. 7.4).

На практике объемная доля волокна несколько меньше расчетной, и с увеличением жесткости волокон снижается. Так, КМ на основе органических волокон имеют наполнение 70 – 75%, стеклянных – 65 – 70%, углеродных – 60 – 65%.

Прочностные характеристики зависят как от объемного наполнения, так и формы наполнителя и схемы армирования. Максимальное упрочнение наблюдается при трансверсальном армировании непрерывным волокном, когда имеет место практически линейное возрастание прочности до предельной объемной доли, характерной для данного волокна [8 – 10].

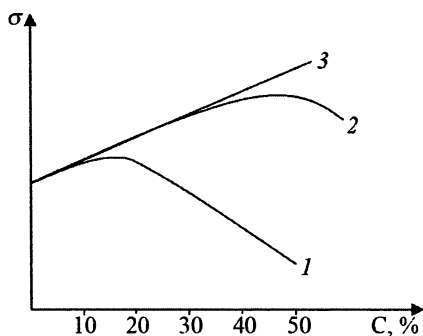
При армировании рубленым волокном максимальное значение прочности достигается при наполнении 40 – 50%. Затем происходит снижение прочности. Для дисперсного наполнения возрастание прочности наблюдается при незначительном наполнении. Обычно не более 15%. Зависимость прочности от наполнения иллюстрирует рис. 7.5.

Наполнение зависит от характера материала матрицы. Так, в термопласты вводят до 40%, а в термореактивные связующие – до 70% стекловолкна.

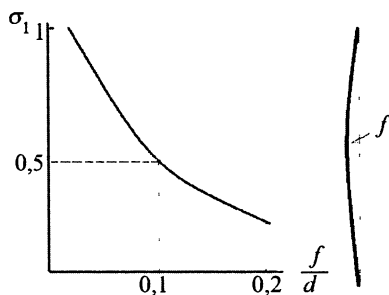
Другой отличительной особенностью волокнистой композиционной структуры является анизотропия свойств, обусловленная преимущественным распределением волокон в том или ином направлении.

Волокнистая композиционная структура может быть одномерно-армированной, двумерно-армированной (слоистой) и пространственно-армированной в 3-х и более направлениях.

Большое значение имеет соблюдение прямолинейности по всей длине волокна. Даже при искривлении волокна на 0,1 от диаметра прочность при сжатии теряется на 50% (рис. 7.6).



**Рис. 7.5.** Принципиальная зависимость прочности ( $\sigma$ ) полимерного материала от содержания ( $C, \%$ ) наполнителя: 1 – дисперсного; 2 – волокнистого рубленного; 3 – непрерывное волокно



**Рис. 7.6.** Зависимость предела прочности волокнистого композита при сжатии от искривления волокна относительно оси армирования:  $\sigma_1$  – предел прочности на сжатие;  $f/d$  – отношение искривления волокна к его диаметру

Этим фактом объясняется иногда наблюдаемое снижение прочности ПКМ при сжатии вдоль оси волокна при уменьшении его диаметра.

### Литература

1. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3.
2. Пластики конструкционного назначения / Под ред. *Е.Б. Тростянской*. – М., 1974.
3. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.
4. *Тананушко В.С.* Повышение технологической монолитности углепластика путем комбинированного наполнения эпоксидного связующего: дис. кан. техн. наук. – Бийск, 2004.
5. Графитопласты / Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1.
6. *Сагалаев В.Г.* Антегмит и его применение. – М., 1959.
7. *Фельдман Г.И.* Антифрикционный материал «эпоксилит».
8. *Фудзии Т., Дзако М.* Механика разрушения композиционных материалов. – М.: МИР, 1982.
9. *Sutton, W.H.* ARS Journal, 1962, 32.
10. *Kelly, A. and Tyson, R.* Fiber Stungthened Materials // Secoud International Materials Symp. – Univ. Calif., 1964.
11. *Келли А.* Разрушение композиционных материалов. – Рига: Зинатне, 1979.

# 8. ПРОСТЫЕ МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТОВ

## 8.1. РАСТЯЖЕНИЕ

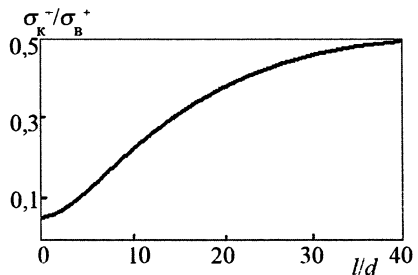
Первые попытки систематизировать объемную структуру *волокну-стого композиционного материала* (ВКМ) и произвести расчет прочности композита предпринял В. Саттон [1].

В основу расчета прочности при растяжении композитов, армированных нитями, Саттоном положены следующие предположения:

- нити располагаются в матрице параллельно направлению растяжения и не соприкасаются;
- нагрузка нитям передается через матрицу посредством касательных напряжений по поверхностям раздела;
- нить, матрица и композиция удлиняются одинаково, подчиняясь закону Гука;
- все нити обладают одинаковой прочностью, имеют одинаковые размеры и форму и прочно сцепляются с матрицей;
- напряжения в составляющих композицию компонентах определяются величинами их модулей упругости и деформациями.

При этих условиях прочность композиции при заданной деформации определяется объемной долей компонентов и их модулями упругости. Наибольшее упрочнение достигается в том случае, когда матрица обладает по сравнению с нитью более низким модулем и дает большее удлинение при разрушении.

При исследовании прочности композиций с короткими волокнами Саттоном получены результаты, определяющие относительную длину волокон. За основу было взято влияние зависимости длины волокнистого наполнителя от его диаметра ( $l/d$ ) на прочность композиции, содержащей 50% волокон по объему. Как видно из графика (рис. 8.1), при соотношении  $l/d$ , равном 40, в полной мере проявляются свойства волокнистых наполни-



**Рис. 8.1.** Зависимость реализации прочности волокна в ПКМ от относительной длины –  $l/d$ :

$\sigma_k^+$  – предел прочности на растяжение композита;  $\sigma_b^+$  – предел прочности на растяжение волокна

телей. Таким образом, эффективным волокном можно называть такое, в котором длина в 40 раз больше максимального поперечного сечения.

Простейшую формулу расчета прочности ВКМ, учитывающую объемное соотношение компонентов, предложили в 1964 г. в Кембридже А. Келли и В. Тайсон [2, 3]:

$$\sigma_k = \sigma_v V_v + \sigma_m (1 - V_v),$$

где:  $\sigma_k$  – прочность композита;  $\sigma_v$  – прочность волокнистого наполнителя;  $\sigma_m$  – напряжение в матрице при деформации разрушения волокон;  $V_v$  – объемная доля волокна.

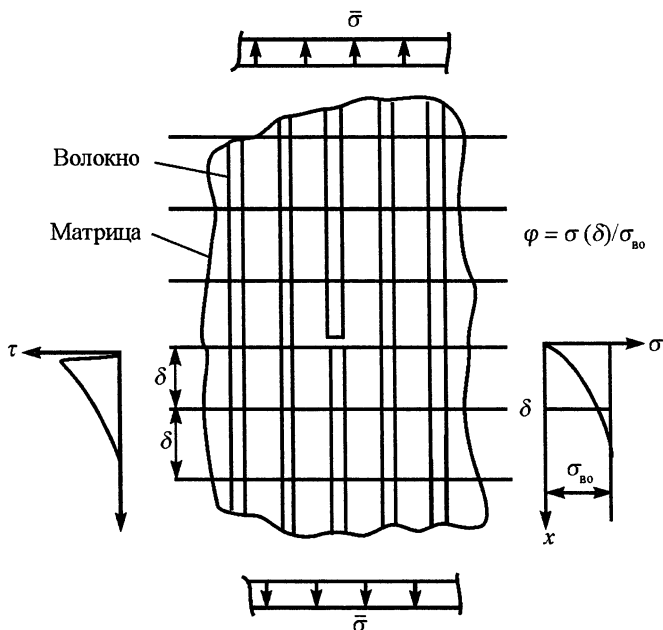
Разрушение КМ определяется статистическими закономерностями поведения ансамбля дефектов, развивающихся под воздействием напряжений. Следовательно, прочность ВКМ должна определяться на основе оценки вероятности разрушения.

Основной фактор, обуславливающий вероятностный характер развития процесса разрушения в композите, – разброс прочности, распределяемый наиболее часто в соответствии с законом Вейбулла. Полагают, что в простейшей модели разрушения композиция равномерно деформирована во всем объеме и что она разрушается при достижении деформации разрушения волокон. Предполагается, что разрушение происходит только в том случае, когда накопление разрывов в волокне, обусловленное возрастающей нагрузкой, уменьшает их длину до такой степени, что нагрузка при дальнейшем ее повышении уже не передается волокнам, поскольку превышает максимальное касательное напряжение в матрице. Таким образом, разрушение композиции вызывается сдвиговой деформацией матрицы внутри такой композиции.

Наиболее полное представление о разрушении ВКМ изложено в работах Розена [4]. Предложенное Розеном структурное представление композита до настоящего времени составляет основу моделей статистического разрушения ВКМ (рис. 8.2).

Рассматриваемая модель состоит из ряда параллельных волокон, считающихся прочными и жесткими по сравнению с матрицей, в которой они расположены. Они рассматриваются как хрупкие и обладающие высокой прочностью, зависящей от степени совершенства их поверхности. При растяжении такой композиции разрушение волокон происходит в одном из самых опасных дефектов.

Напряжение у разорвавшегося волокна перераспределяется таким образом, что у места разрыва осевое напряжение сходит на нет и постепенно возрастает при удалении от места разрыва до исходного уровня благодаря касательным напряжениям  $\tau$ , которые передаются через поверхность раздела волокно – матрица. Возможны несколько вариантов дальнейшего поведения композиции после подобного разрушения волокна (рис. 8.3).



**Рис. 8.2.** Модель разрушения Розена при растяжении композита:  
 $\tau$  – касательное напряжение;  $\sigma$  – осевое напряжение

В первом случае большие касательные напряжения на поверхности раздела могут привести к разрушению по этой поверхности, распространяющемуся по длине волокна и снижающие его эффективность на участке значительной протяженности (см. рис. 8.3, а). Чтобы максимально использовать прочность волокна, необходимо обеспечить такую прочность поверхности раздела, которая способна противостоять ее сдвиговому разрушению. Это достигается либо путем создания высокопрочной связи, либо путем использования пластичной матрицы, допускающей перераспределение касательных напряжений. В последнем случае длина разрушаемого волокна возрастает, так как в пластичной матрице требуется большее расстояние для обратной передачи напряжений волокну. В случае прочной связи поверхность раздела больше не является потенциальным источником разрушения.

Во втором случае исходная трещина распространяется по композиции, приводя в конечном итоге к ее разрушению (рис. 8.3, б). Подобное распространение зависит от вязкого сопротивления матрицы разрушению. Важно, чтобы вязкость матрицы была способна предотвратить распространение трещины по композиции.



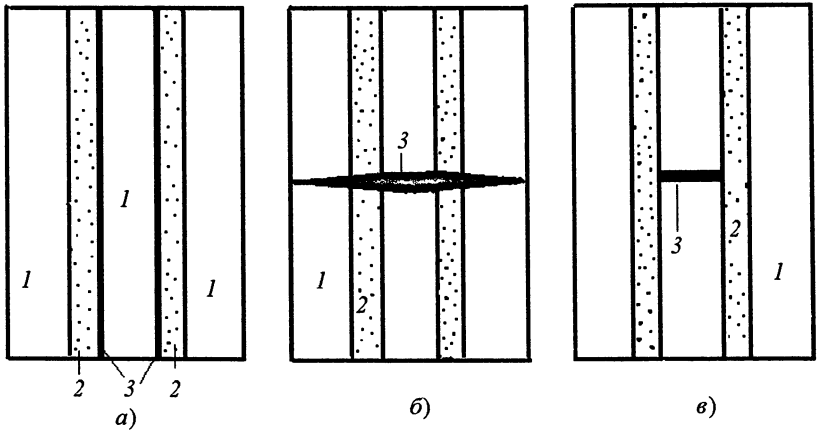


Рис. 8.3. Варианты поведения ВКМ после разрыва наиболее слабого звена:  
1 – волокно; 2 – матрица; 3 – дефекты

Если исключить эти два возможных вида разрушения, то в третьем случае (рис. 8.3, в) можно растягивающую нагрузку увеличивать и дальше, добиваясь разрыва волокна по длине в других его точках, где существуют дефекты.

Согласно гипотезе слабейшего звена волокно состоит из цепочки звеньев, каждое из которых разрушается при определенном напряжении. Разрыв волокна происходит при разрушении слабейшего звена.

При разрыве волокон в композите напряжение в волокне восстанавливается за счет сдвиговых усилий в матрице на границе раздела на длине  $l_{кр}$  от края обрыва. Длина  $l_{кр}$  называется *критической* или *неэффективной* длиной волокна и представляет собой одну из важнейших характеристик, определяющих прочность композита. Наличие статистического разброса прочности волокон и существование неэффективной длины волокна в композите легли в основу одной из первых моделей разрушения ВКМ.

Поскольку напряжение в волокне восстанавливается на расстоянии  $l_{кр}$  от края отрыва, образец ВКМ, находящейся под действием растягивающего напряжения, приложенного параллельно волокнам, согласно Розену можно условно разделить на ряд слоев высотой  $l_{кр}$ . Любое разорванное волокно считается полностью разгруженным в пределах одного слоя, но полностью нагруженным в слоях, в которых разрывы отсутствуют. Несущей способностью матрицы в виде условия  $E_v \gg E_m$ , где  $E_v$  и  $E_m$  – модуль Юнга волокна и матрицы соответственно. Модулем матрицы в модели пренебрегают, матрица считается некоторой средой, лишь передающей нагрузку на волокна. Предполагается, что нагрузка с разо-

рванного волокна равномерно перераспределяется между неразорванными волокнами слоя. Разрушение композита в таком случае эквивалентно разрушению пучка волокон длиной  $l_{кр}$ .

В этом случае теоретическая прочность армированного пластика  $\sigma$  равна прочности пучка несвязанных волокон критической длины  $l_{кр}$ .

Физический смысл  $l_{кр}$  можно представить так – минимальная длина волокна, прочность поверхностного сцепления которого равна прочности самого волокна рис. 8.4 [7].

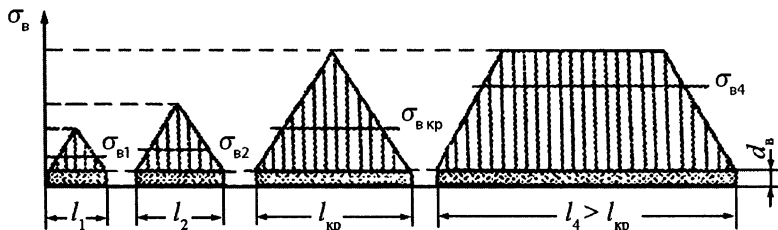


Рис. 8.4. Эпюры растягивающих напряжений в волокнах разной длины:  $\sigma_v$  – растягивающее напряжение в волокне;  $d_b$  – диаметр волокна

Как показывают современные исследования, на практике процесс дробления никогда не удается реализовать в чистом виде. Он прерывается возникновением и развитием магистральной трещины или расслаиванием по границе раздела волокно – связующее задолго до разрушения волокон на фрагменты критической длины. Это может объясняться тем, что в момент начала разрушения все описанные выше виды разрушений могут взаимодействовать между собой, приводя к окончательному разрушению.

Модель Розена дает, как правило, завышенные оценки прочности композита, поскольку не учитывает один из важнейших факторов при разрушении ВКМ – концентрацию напряжений вблизи разрывов волокон.

Строго задача определения упругих перенапряжений в волокнах, соседних с разорванным, в настоящее время не решена. Наиболее часто для расчета коэффициентов перенапряжений в волокнах, соседних с разорванным, используется метод сдвигового анализа, когда предполагается, что всю растягивающую нагрузку воспринимают волокна, а матрица путем сдвига передает напряжение на соседнее волокно.

В настоящее время нет достаточно надежных методик определения свойств волокнистых наполнителей в полимерных композитах. Особенно это касается наполнителей с высокой жесткостью: углеродных, графитовых, борных и др. Сомнительным является определение реализации прочности наполнителя в композите, рассчитанной по прочности

элементарного волокна (единичной нити). При испытании волокон в сухом виде их разрушение происходит по месту наиболее серьезного дефекта. Поэтому бездефектная и малодефектная зона волокна в момент разрушения недогружены. Кроме того, прочность элементарного волокна зависит от длины и нельзя его испытание, которое проводится на

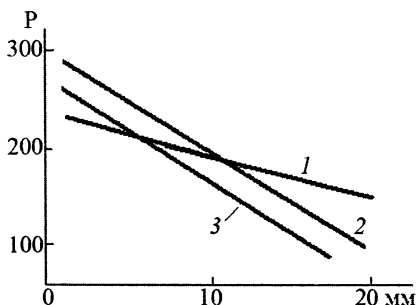


Рис. 8.5. Зависимость прочности элементарных углеродных волокон от длины

длине 10 или 24,5 мм, сравнивать по прочности с разрушением при длине 0,1 – 0,4 мм. Это хорошо видно на рис. 8.5, где показана зависимость прочности от длины углеродного волокна. Волокна с одинаковой прочностью 1 и 2, измеренной на базе 10 мм, могут иметь различную прочность на базе 0,3 мм, а менее прочное волокно 3 (при измерении на базе 10 мм) на базе 0,3 мм имеет прочность выше, чем волокно 2.

Не выдерживает критики и определение диаметра элементарного волокна под микроскопом, у которого никогда не бывает абсолютно круглого сечения, что не позволяет точно определить площадь поперечного сечения волокна.

Таким образом, сложность оценки реализации свойств волокнистого наполнителя заключается, во-первых, в отсутствии надежных методов определения прочности волокна.

Совершенно другой характер носит нагружение пучка волокон (нитей, жгутов и других наполнителей), связанных матрицей. В этом случае разрушение каждого элементарного волокна будет происходить также в месте наиболее опасного дефекта, но так как по теории вероятности опасные дефекты у пучка волокон никогда не будут находиться в одном сечении, то разрушение отдельных волокон еще не приведет к разрушению связанного матрицей пучка волокон. В месте разрушения волокна нагрузка через матрицу будет перераспределена между неразрушенными волокнами и снова включит разрушенное волокно в работу, пока волокно не достигнет в результате разрывов критической длины  $l_{кр}$  и в ВКМ не образуется магистральная трещина. При этом на первом этапе не наблюдается снижения несущей способности изделия, а напротив, вследствие «удаления» дефектов, приведших к разрыву волокна, наблюдается дополнительное упрочнение. При дальнейшем росте нагрузки по мере прогрессирующего дробления волокон растет вероятность попадания их разрывов в одно сечение и формирования, таким

образом, слабой поверхности, по которой развивается разрушающая ВКМ магистральная трещина.

Как видим, для оценки реализации прочности нужно знать максимальную прочность волокна на базе  $l_{кр}$ , где  $l_{кр}$  – длина волокна, на которой осевое напряжение возрастает до максимума от конца разрушенного волокна. Практически это означает минимальную длину волокна, при которой происходит его разрушение без выдергивания из матрицы. Наиболее достоверные результаты, отражающие прочность волокон на базе, близкой к  $l_{кр}$ , могут быть получены при испытаниях микропластиков и кольцевых образцов.

Существует много методик получения микропластика. Самым удачным является метод получения микропластика на установке, показанной на рис. 8.6.

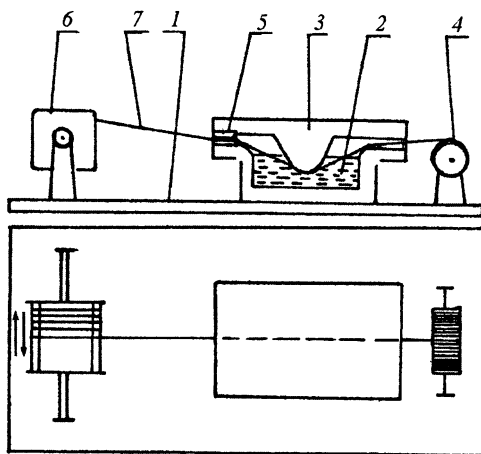


Рис. 8.6. Схема установки для получения микропластика:

1 – шпулярик с нитью; 2 – пропиточная ванна; 3 – крышка пропиточной ванны; 4 – фильера; 5 – комплексная нить; 6 – рамка; 7 – волокно

Изготовление образцов микропластика происходит по следующей схеме: комплексная нить со шпулярика 1 поступает в пропиточную ванну 2. Требуемое погружение нити в связующее осуществляется с помощью крышки пропиточной ванны 3. После пропиточной ванны нить протягивается через калибровочную фильеру 4 для достижения равномерности распределения связующего между отдельными волокнами нити и отжима избытка связующего. Пропитанная нить наматывается на съемную рамку 6, покрытую антиадгезионным слоем. Намотка проводится с технологическим натяжением, которое рекомендовано для данного типа волокон.

Исследование образцов микропластика с различной степенью наполнения показало, что количество связующего должно составлять 40 – 50% по весу. Такое наполнение осуществляется за счет подбора отверстия фильеры. Отверждение проводится на рамке в термощкафу по режиму отверждения связующего.

Для определения прочности на разрыв образцы микропластика нарезаются длиной 190 мм. На концы с двух сторон наклеиваются защитные картонные пластины длиной 50 мм (рис. 8.7). Испытания проводятся на разрывной машине с самоцентрирующимися захватами на рабочей длине 10 мм и скоростью перемещения захвата 10 мм/мин.

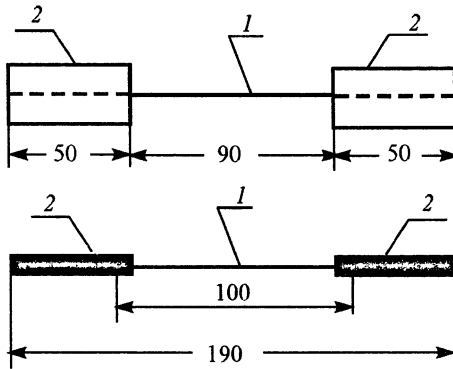


Рис. 8.7. Образец микропластика, подготовленный к испытанию:  
1 – микропластик, 2 – защитные картонные пластины

Расчет проводится по формуле:  $\sigma^+_1 = P/S$ , где  $P$  – приложенная нагрузка, (кгс);  $S$  – площадь поперечного сечения комплексной нити.

Площадь поперечного сечения  $S$  определяют по отношению *линейной плотности* нити (*текс* –  $T$ , г/см) к объемной плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>).

Для этого на аналитических весах взвешивают 1000 мм нити ( $T$ ) с точностью до 0,001 г; из паспортных данных на волокно берется плотность ( $\rho$ ) (или определяется градиентным методом). Из выражения  $S = T/\rho$  рассчитывается площадь поперечного сечения пучка волокон в нити.

При использовании волокнистых наполнителей в изделиях, изготавливаемых методом намотки, имеющих свои технологические особенности, целесообразно прочность волокна и ее реализацию в материале изделия определять по результатам испытаний кольцевых образцов. Кольцевой образец – это однонаправленный полимерный композит, армированный в окружном направлении непрерывным волокном. Как правило, кольцевые образцы изготавливают с внутренним диаметром 150 мм, толщиной 2 мм и шириной 10 мм. Образцы можно изготавли-

вать как на обычных намоточных станках, так и на специальных лабораторных установках. Кольцевые образцы изготавливаются каждый в отдельности, хотя допускается и вырезание образцов из цилиндра; в этом случае необходимо учитывать травмируемость материала в процессе механической обработки и вводить определенный поправочный коэффициент. Испытание кольцевых образцов на растяжение проводят согласно ГОСТ 25.603–82.

Сравнительные усредненные результаты испытаний сухого углеродного волокна (элементарная нить длиной 10 мм), пропитанной нити (микропластик) и пластика (кольцевые образцы) приведены в табл. 8.1.

**Таблица 8.1. Характеристики углеродных волокон и образцов на их основе**

Марка волокна	Элементарная нить $\sigma_1^+$ , МПа	Микропластик $\sigma_1^+$ , МПа	Кольцевые образцы		
			Объемное содержание волокон, %	Прочность при растяжении $\sigma_1^+$ , МПа	Прочность волокна в кольце $\sigma_1^+$ , МПа
УКН-01 п.13 (Россия)	42,1	33,4	68,2	21,4	31,4
УКН-01 п.11 (Россия)	47,3	25,5	62,7	18,2	29,1
УКН-01 п.27 (Россия)	45,9	25,8	67,8	17,8	26,2
Hercules AS (США)	35,9	45,9	67,9	30,8	45,4
Torayca T-800 НВ (Япония)	45,0	53,4	68,8	31,0	45,0

Из табл. 8.1 ясно, что прочность при растяжении, измеренная на сухой единичной нити, не коррелируется с прочностью пластика. Что касается прочности волокна, измеренной в микропластике, наблюдается достаточно высокая корреляция с прочностью волокна в пластике. Таким образом, определение прочности волокна в микропластике может служить основанием как для расчета реализации прочности волокна в материале изделия, так и для расчета реализации теоретической прочности волокна  $\sigma_v^+$ , равной прочности пучка несвязанных волокон критической длины  $l_{кр}$ . Коэффициент реализации прочности волокон в микропластике запишется в виде отношения:

$$K = \frac{\sigma_{\text{МП}}}{\sigma_{\text{В}}^+},$$

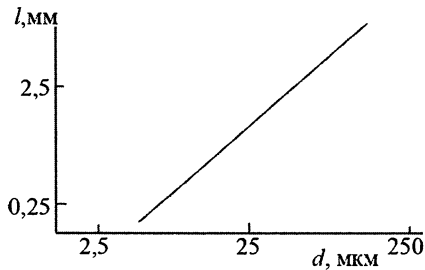
где  $\sigma_{\text{МП}}$ ,  $\sigma_{\text{В}}^+$  – прочности микропластика и волокна соответственно.

Как показали расчеты, коэффициент в значительной степени зависит от типа волокна – так, реализация прочности высокопрочного органического волокна СВМ может достигать практически максимальной величины (0,98), высокопрочных стекловолокон 0,7 – 0,8. Реализация прочности в КМ углеродных волокон имеет относительно низкое значение – 0,6 – 0,7. Во многом это связано с взаимодействием волокна с матрицей, собственно адгезией, и может меняться в достаточно широком интервале с изменением связующего и поверхностной активности волокон.

## 8.2. СЖАТИЕ

Рассмотрим механизм разрушения при сжатии волокнистой композиции, которая состоит из ряда параллельных волокон, размещающихся в однородной матрице. Считается, что композиция подвергается действию сжимающей нагрузки параллельно волокнам. Модель разрушения такой композиции можно представить себе в виде продольного коротковолнового изгиба аналогично деформации стержня на упругом основании.

Изгиб зависит от диаметра волокна и характеризуется разными амплитудами изгиба и длиной волны деформации. На рис. 8.8 представлен график, на котором показана зависимость длины волны деформации от диаметра волокна.



**Рис. 8.8.** Зависимость длины волны деформации от диаметра волокна:  $l$  – длина волны;  $d$  – диаметр волокна

Потерю упругой устойчивости ВКМ можно рассматривать как причину разрушения композиции, армированной волокнами. Количественная оценка подобного разрушения обусловлена утратой упругой устойчивости многими волокнами, находящимися в однородной матрице. Розен предполагает два механизма разрушения ВКМ при сжатии.

Во-первых, соседние волокна могут деформироваться в противоположных направлениях. В этом случае разрушение приходится по так называемой моде «растяжения». Свое название мода «растяжения» этот вид разрушения получил потому, что основной формой деформации матрицы является растяжение перпендикулярно направлению укладки волокон. Эта модель предпола-

гает, что волокна жестче матрицы и что деформациями сдвига в волокнах можно пренебречь по сравнению с деформациями подобного рода в матрице (рис. 8.9). Такой вид разрушения связан с относительной объемной долей волокна.

При достаточно малой объемной доли волокон разрушение происходит по моде «растяжения» при минимальных напряжениях и описывается следующей формулой:

$$\sigma_{сж} = 2V_v [(V_v E_m E_v) / 3(1 - V_v)]^{1/2},$$

где  $V_v$ ,  $E_v$  и  $E_m$  – объем и модули волокна и матрицы соответственно.

Второй механизм разрушения сводится к тому, что смежные волокна деформируются с одинаковой длиной волны в одной и той же фазе, так что матричный материал между смежными волокнами претерпевает преимущественно сдвиговую деформацию (рис. 8.10). Обусловленное подобной деформацией разрушение называют «сдвиговой» модой.

В случае большей объемной доли армирующих волокон преобладает разрушение вследствие сдвига, и максимально реализуется прочность материала матрицы. В этом случае прочность на сжатие ВКМ находят по формуле:

$$\sigma_{сж} = G_m (1 - V_v)^{1/2},$$

где  $G_m$  – модуль сдвига.

Модель сжатия свидетельствует о том, что сопротивление матрицы сдвигу является самой важной характеристикой, от которой больше всего зависит предел прочности композиции при сжатии. Использование матриц с высоким значением модуля сдвига, сравнимым с модулем Юнга волокна, может привести к созданию композиций, обладающих высоким модулем и высоким пределом прочности при сжатии.

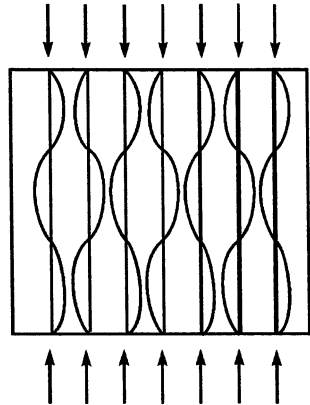


Рис. 8.9. Характер деформации волокна при сжатии (1-й механизм разрушения)

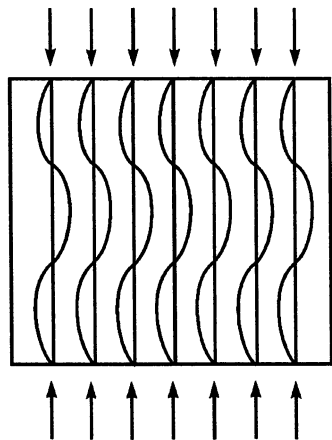


Рис. 8.10. Характер деформации волокон при сжатии (2-й механизм разрушения)



### Литература

1. *Sutton, W.H.* ARS Journal, 1962, 32.
2. *Kelly, A. and Tyson, R.* Fiber Stungthened Materials, Secoud International Materials Symp. – Univ. Calif., 1964:
3. *Келли А.* Разрушение композиционных материалов. – Рига: Зинатне, 1979.
4. *Rosen, B.W.* // J. AM. INST. FERO. ASTRON., 1962, 2.
5. *Rosen, B.W. and Ketter, A.E. //Jr.* GE - TIS R63SD41, 1963.
6. *Фудзи Т., Дзако М.* Механика разрушения композиционных материалов. – М.: Мир, 1982.
7. *Андреева А.В.* Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖР, 2001.

## 9. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

### 9.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для определения физико-химической сущности прочности композиционных материалов вводятся два понятия, объясняющие ее природу.

*Когезия* – характеристика материала, определяемая прочностью самих компонентов композиционного материала.

*Адгезия* – характеристика материала, определяемая прочностью взаимодействия компонентов. Применительно к композитам эти понятия взаимосвязываются как определяющие друг друга.

Рассмотрим их более подробно.

*Когезия* – сцепление молекул (атомов, ионов) физического тела под действием сил притяжения. Когезия определяет существование веществ в конденсированном состоянии и обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы. Эти взаимодействия по величине энергии возникающих связей можно условно разделить на сильные и слабые.

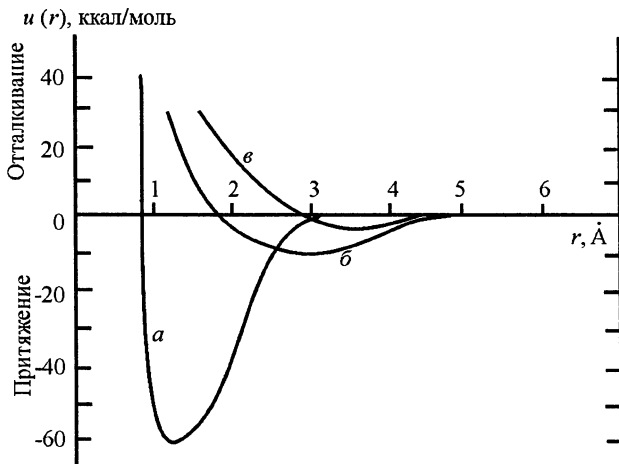
Сильные взаимодействия проявляются в различного вида химических связях. Слабые – в межмолекулярных. Силы химической связи несут главную ответственность за когезионные свойства трехмерных полимеров, например отвержденных реактопластов. Потенциальную энергию межатомных и межмолекулярных взаимодействий иллюстрирует рис. 9.1.

*Химические связи* (ионные, ковалентные) являются остронаправленными и близкодествующими.

*Межмолекулярные силы* притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) наиболее универсальны. Они проявляются во всех агрегатных состояниях вещества. Когезия линейных полимеров, не склонных к образованию водородных связей, обусловлена, главным образом, силами этого типа.

Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия ( $U_m$ ) складывается из энергий ориентационного ( $U_o$ ), индукционного ( $U_i$ ) и дисперсионного ( $U_d$ ) взаимодействий.

*Ориентационным* (электростатическим) называют взаимодействие постоянных («жестких») молекулярных диполей.



**Рис. 9.1.** Кривые потенциальной энергии межатомных и межмолекулярных взаимодействий:

$u$  – потенциальная энергия;  $r$  – границы взаимодействия;  $a$  – ковалентная связь;  $b$  – водородная связь;  $v$  – ван-дер-ваальсово взаимодействие

*Индукционным* (поляризованным, деформационным) – взаимодействии постоянного диполя с наведенным.

*Дисперсионное* (волномеханическое, лондоновское) взаимодействие объясняется законами квантовой механики и связано с возникновением мгновенных диполей в атомах и молекулах при вращении электронов вокруг ядер. Дисперсионные силы действуют как между полярными, так и между неполярными молекулами. В отличие от ориентационных и индукционных они обладают свойствами аддитивности, т.е. суммируются. Поэтому дисперсионные силы могут приобретать большие значения и быть главной причиной молекулярного сцепления.

Межмолекулярные силы определяют свойства термопластов (термопластичность, растворимость).

*Водородная связь* возникает между двумя электроотрицательными атомами (обычно F, O, N, реже Cl, S) через посредство атома водорода, который валентно связан с одним из электроотрицательных атомов и одновременно взаимодействует с неподеленной парой электронов другого.

Межмолекулярные водородные связи – причина сильной когезии в таких полимерах, как полиамиды и целлюлоза.

*Адгезия*, или *адгезионное взаимодействие* проявляется при контакте компонентов в области так называемой *границы раздела* и имеет более сложную природу, чем когезия. Представление о ней до сих пор еще в достаточной мере не изучено, хотя этому вопросу посвящено большое количество работ.

*Адгезия* – это связь или взаимодействие между поверхностями двух разнородных контактирующих тел. Адгезия – синоним русского слова «прилипание». *Аутогезия* – частный случай адгезии – взаимодействие двух однородных тел на границе контакта.

При получении ВКМ на границе контакта между волокном и связующим возникает адгезионное взаимодействие – склеивание, которое приводит к образованию КМ.

Склеивающее вещество (связующее) называют *адгезивом*. Склеиваемое вещество (волокно, нить) называют *субстратом*. Адгезив, как правило, наиболее подвижный полимер в склейке. Субстрат может быть различной природы (полимерные, стеклянные, базальтовые, борные и др. волокна).

В первую очередь, адгезионное взаимодействие армирующего наполнителя (волокна) и матрицы определяет уровень свойств композитов и их сохранение при эксплуатации. Локальные напряжения в композите достигают максимальных значений вблизи или непосредственно на границе раздела, где обычно и начинается разрушение материала.

Граница раздела должна обеспечивать эффективную передачу механической нагрузки от матрицы на волокно. Адгезионная связь по разделу не должна разрушаться под действием механических и усадочных напряжений, возникающих от *коэффициента линейного термического расширения* (КЛТР) или химической усадки. Защита волокон от внешнего воздействия в значительной степени определяется адгезионным взаимодействием.

Различают два типа адгезионного взаимодействия: механическое и специфическое. *Механическое взаимодействие* обусловлено затеканием адгезива в поры, трещины и другие неровности, имеющиеся на поверхности субстрата – «якорный эффект». *Специфическое взаимодействие* в чистом виде проявляется в случае гладких поверхностей субстрата и обуславливается действием тех или иных сил на границе адгезив – субстрат. Согласно современным представлениям об адгезии специфическое взаимодействие составляет основу адгезионных явлений. Адгезионное взаимодействие определяется *адгезионной прочностью*.

**Адгезионная прочность.** *Адгезионная прочность* характеризуется способностью адгезионного соединения сохранять свою целостность.

Количественную характеристику этого свойства выражают сопротивлением разрушению адгезионного соединения по межфазной границе под действием внешних усилий.

Адгезионная прочность, как и прочность гомогенных тел, имеет кинетическую природу. Элементарный акт разрушения адгезионного соединения имеет локальный характер и развивается по термофлуктуационному механизму. Разрушение межмолекулярных связей совершает-

ся за счет флуктуаций тепловой энергии, а механические напряжения, действующие в соединении и приложенные извне, снижают потенциальный барьер, активируют процесс разрыва.

Накопление нарушений сплошности приводит в конечном итоге к макроскопическому разрушению.

Количественно адгезионную прочность КМ можно определить методом отрыва или расслаивания адгезионных соединений. В первом случае разрушающая нагрузка может прилагаться в направлении как перпендикулярном плоскости соединения (испытания на отрыв), так и параллельном (испытания на сдвиг). Силу, преодолеваемую при одновременном отрыве по всей площади контакта адгезионного соединения и отнесенную к единице этой площади, называют *адгезионным давлением*, или *давлением прилипания*. Одновременный отрыв дает наиболее прямую и точную характеристику прочности адгезионного соединения. Метод расслаивания заключается в определении сил, преодолеваемых при постепенном разрушении контакта.

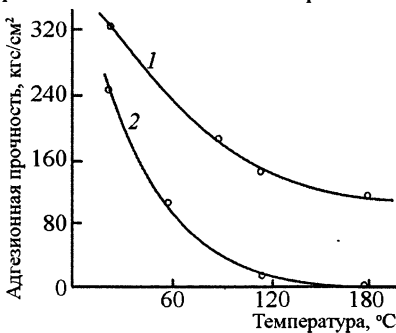
Часть усилия, необходимого для отрыва (отслаивания) адгезива от субстрата, тратится на преодоление деформации адгезива, механических зацеплений и др. Это означает, что истинную адгезию измерить прямыми механическими испытаниями не всегда представляется возможным.

Наиболее простым механическим способом определения адгезионной прочности полимеров к волокнам, является метод сдвига. Сущность метода состоит в выдергивании одиночной нити из полимерной матрицы определенной толщины.

Для определения силы сдвига волокон относительно связующего используются различные адгезиометры, конструкция которых позволяет проводить испытания как при комнатной температуре, так и в широком интервале температур и скорости нагружения.

Проводимые на адгезиометрах испытания показывают, что величина разрушающего напряжения адгезионных соединений зависит от диаметра волокна и температуры. Уменьшение диаметра волокна увеличивает адгезию, а повышение температуры ее снижает (рис. 9.2).

Наиболее чувствительным параметром к качеству адгезии в ВКМ является прочность на сдвиг ( $\tau$ ), обычно определяемая



**Рис. 9.2.** Зависимость адгезионной прочности полимера с волокном от температуры:

- 1 – тонкие волокна (10 мкм);
- 2 – толстые волокна (200 мкм)

методом трехточечного изгиба короткой балки (рис. 9.3).

Для определения  $\tau$  расстояние между опорами ( $L_0$ ) определяется исходя из толщины образца  $S$ :

$$L_0 = 6S, \text{ а длина образца}$$

$$L = L_0 + 3S;$$

$$\tau = (3/4P)/F; F = bS,$$

где  $b$  – ширина образца.

При таком соотношении толщины образца к расстоянию между опорами в процессе нагружения происходит разрушение ВКМ по границе раздела (см. рис. 8.3,а).

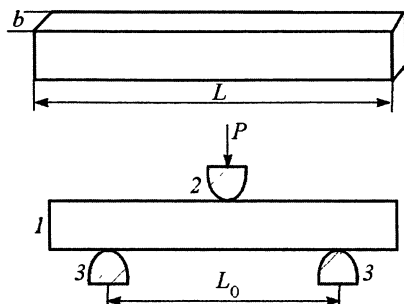


Рис. 9.3. Схема определения  $\tau$  методом короткой балки:

1 – образец; 2 – подвижная опора;  
3 – неподвижные опоры

## 9.2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ

В настоящее время наиболее известны молекулярная (адсорбционная), химическая, электрическая и диффузионная теории адгезии. Существуют и другие теории, по-разному объясняющие механизм образования адгезионной связи.

*Молекулярная теория адгезии* в приложении к полимерам свое развитие получила в работах А. Мак-Лорена и его сотрудников. В соответствии с этой теорией, адгезию полимеров можно разделить на две стадии. Первой стадией является миграция больших молекул адгезива из раствора и расплава к поверхности субстрата (микроброуновское движение). В результате этого движения полярные группы или группы, способные образовывать водородную связь, приближаются к таким же группам субстрата. На второй стадии происходит установление адсорбционного равновесия. На расстоянии менее 5 Å между молекулами адгезива и субстрата начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса.

Согласно молекулярной теории адгезия полимеров – поверхностный процесс, во многом аналогичный адсорбции низкомолекулярных веществ как результат проявления межмолекулярного взаимодействия на первоначальной границе контакта адгезива и субстрата. Эти силы зависят от расстояния, разделяющего тела, и взаимной ориентации молекул. Межмолекулярные силы, ответственные за адгезию, обусловлены водородными связями, постоянными и индуцированными диполями и дисперсионными силами. Важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными функциональными группами, способными к взаимодействию. В некоторых случаях была установлена четкая взаимосвязь между

количеством функциональных групп в адгезиве и адгезионной прочностью. Исследование большого числа объектов показало экстремальную зависимость адгезионной прочности от содержания в адгезиве функциональных групп. Дальнейшее увеличение числа функциональных групп в адгезиве приводит к понижению адгезии, что обычно связывают с ростом жесткости макромолекул, в результате чего снижается вероятность контакта функциональных групп адгезива и субстрата.

Один из факторов, подтверждающих правильность молекулярной теории адгезии, – уменьшение адгезии с увеличением температуры испытания. Увеличение адгезии с ростом температуры и времени контакта, по мнению некоторых авторов, также говорит о молекулярном взаимодействии системы адгезив – субстрат.

Существенный недостаток молекулярной теории адгезии, основывающейся на взаимодействии между полярными группами адгезива и субстрата, заключается в невозможности объяснения высокой адгезии между неполярными полимерами.

*Химическая теория* состоит в том, что в определенных условиях адгезив и субстрат, содержащие функциональные группы, способны вступать в химическую реакцию с образованием и химических связей. Говорить о какой-то единой химической теории адгезии нельзя, так как каждый случай химической адгезии имеет свой особый специфический механизм.

В *электрической теории адгезии* рассматривается система адгезив – субстрат – конденсатор, образующая двойной электрический слой, который возникает при контакте разнородных поверхностей, таких, как обкладки конденсатора. Образование двойного электрического слоя, по мнению авторов теории, происходит либо за счет перехода электронов через фазовую поверхность раздела (для случая, когда функциональные группы полимеров могут быть донорами или акцепторами электронов), либо вследствие ориентации диполей в граничном слое. При отслаивании адгезива от субстрата происходит раздвигание обкладок конденсатора, и работу адгезии можно приравнять к энергии конденсатора.

Образование двойного электрического слоя наблюдается при адгезии полимеров к металлам, когда происходит переход через фазовую поверхность электронов металла в диэлектрик. Что касается применения электронной теории к адгезии полимеров, в последнее время некоторые исследователи склоняются к мнению, что электрические эффекты являются скорее результатом, чем причиной высокой силы связи.

Представления о роли диффузионных процессов для образования высокопрочной связи между полимерами получили широкое распространение в виде *диффузионной теории адгезии*. Эта теория основывается на наиболее существенных особенностях полимеров: цепном

строении, гибкости молекул, способности последних совершать микроброуновское движение. Согласно молекулярной природе сил взаимодействия между приведенными в контакт полимерами в диффузионной теории большое внимание уделяется увеличению поверхности межмолекулярного контакта между полимерами в результате диффузии. Чем глубже макромолекулы адгезива внедряются в субстрат, тем более благоприятны условия для возникновения максимально возможного числа связей между молекулами адгезива и субстрата. При этом относительно слабые силы Ван-дер-Ваальса при большом количестве участков соприкосновения между цепями приведенных в контакт полимеров могут обусловить суммарную прочность на разрыв, не только равную прочности химических связей, но и значительно превосходящую ее. Проникновение в субстрат молекулярных цепей адгезива только на 5.. – 10 Å обеспечивает увеличение молекулярного контакта, а следовательно, и прочности адгезионного соединения в 3 – 5 раз.

Согласно диффузионной теории адгезии, для образования прочной связи между полимерами необходимо выполнение двух условий:

– термодинамического: приводимые в контакт полимеры должны полностью или хотя бы частично взаиморастворяться или совмещаться. Связь между взаиморастворимостью полимеров и их адгезией является одним из важнейших доказательств существенной роли диффузии при адгезии полимеров;

– кинетического: молекулы соприкасающихся полимеров должны обладать достаточной подвижностью, позволяющей им диффундировать через поверхности раздела.

Прочность связи между двумя совместимыми или частично совместимыми полимерами должна зависеть от того физического состояния, в котором находились приведенные в соприкосновение полимеры при образовании адгезионного соединения. Положения диффузионной теории могут быть полностью применены к адгезии совместимых полимеров, находящихся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии. Если при контакте полимеры находятся в стеклообразном состоянии или содержат значительную долю кристаллической фазы, то адгезия практически невозможна, что скорее всего объясняется отсутствием диффузии в таких условиях. При контакте полимеров, один из которых (адгезив) находится в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а другой (субстрат) в стеклообразном или кристаллическом, адгезия может иметь место, так как молекулы адгезива могут диффундировать в субстрат, образуя прочную связь. Если молекулы стеклообразного полимера очень плотно упакованы или субстрат содержит значительное количество кристаллической фазы, то диффузия будет сильно затруднена. Подвижность главных цепей в стеклообразном полимере сущест-



венно снижена, однако локальная подвижность конечных и боковых элементов цепи возможна.

Как уже указывалось ранее, диффузия между полимерами возможна, если полимеры способны полностью или частично взаиморастворяться. В случае совместимых полимеров диффузия возможна на значительную глубину, вплоть до полного растворения. Действительно, опыты показывают, что у совместимых полимеров размытость границы контакта непрерывно возрастает с увеличением температуры и продолжительности контакта. В случае же несовместимых или плохо совместимых полимеров размывание зоны контакта достигает определенного предела, после чего размывание и, следовательно, диффузия прекращаются.

На основании рассмотренных теорий адгезии можно сделать вывод, что ни одна из них не объясняет всех фактов, относящихся к адгезионным явлениям, и поэтому не может претендовать на универсальность. Применение каждой теории ограничено определенными условиями. Однако в случае полимеров диффузионная теория имеет существенное преимущество перед другими – располагает точными критериями возможности образования прочной связи: это взаиморастворимость компонентов и создание условий, обеспечивающих возможность их взаимодиффузии. Это позволяет сделать выводы относительно основных факторов, влияющих на адгезию в разных условиях образования адгезионного соединения, а также о сходстве и различии развиваемых теоретических представлений об адгезии. Выявление области применения теорий адгезии чрезвычайно трудно, что можно объяснить сложностью явлений и влиянием на адгезию многочисленных факторов.

На прочность адгезионной связи оказывают влияние следующие факторы: совместимость полимеров, смачивание адгезивом субстрата, продолжительность контакта и давление при контакте адгезива с субстратом, температура изготовления и термообработки адгезионных соединений, структурированность полимеров, степень кристалличности и молекулярная масса, рельеф поверхности субстрата.

**Смачивание адгезивом субстрата.** В настоящее время доказано, что смачивание является важнейшим фактором, определяющим совершенство адгезионных соединений. Хорошее смачивание, безусловно, необходимо для достижения более полного контакта между адгезивом и субстратом. Как известно, самопроизвольное растекание жидкости на твердой поверхности возможно при условии

$$\sigma_{\tau} - \sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\tau-\text{ж}} \geq 0,$$

где  $\sigma_{\tau}$  – равновесное поверхностное натяжение твердого тела;  $\sigma_{\text{ж}}$  – равновесное поверхностное натяжение жидкости;  $\sigma_{\tau-\text{ж}}$  – равновесное межфазное поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость.

Чтобы ответить на вопрос о том, будет ли данная жидкость смачивать данное твердое тело, необходимо знать  $\sigma_t$ ,  $\sigma_{ж}$  и  $\sigma_{т-ж}$ . Однако до сих пор не существует надежных методов определения  $\sigma_t$ . Для оценки поверхностного натяжения твердого тела была предложена эмпирическая величина  $\sigma_{кр}$  – критическое поверхностное натяжение смачивания твердого тела. Было найдено, что для одного гомологического (подобного) ряда жидкостей и твердого тела обычно существует критическое поверхностное натяжение  $\sigma_{кр}$ , которое определяется путем экстраполяции зависимости  $\cos \theta$  для  $\sigma_{ж}$  к значению  $\cos \theta = 1$ , т.е. к случаю полного смачивания ( $\theta$  – краевой угол, образуемый жидкостью на твердом теле). Найденное таким образом значение рассматривается многими авторами (без достаточного основания) как поверхностное натяжение твердого тела.

Заметим, что определение истинного значения краевого угла при смачивании жидкостями твердого тела, которое необходимо при вычислении критического поверхностного натяжения, связано со многими методическими трудностями. На рис. 9.4 показана схема определения краевого угла смачивания по капле адгезива, наносимого на подложку.

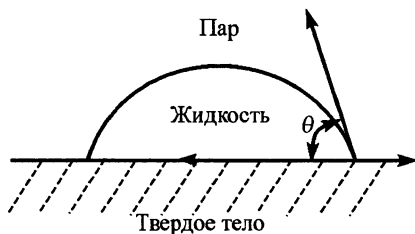


Рис. 9.4. Зависимость поверхностного натяжения от угла смачиваемости

Известно, что адгезив смачивает субстрат, если его поверхностное натяжение меньше критического поверхностного натяжения субстрата, конечно, при условии, что смачивающее вещество способно к течению.

Другими словами, должно соблюдаться условие  $\sigma_{кр} > \sigma_{ж}$ . Однако к значениям краевого угла, образующегося при нанесении адгезива на субстрат, следует относиться критически, так как равновесный угол смачивания вследствие явлений гистерезиса часто устанавливается только через некоторое время.

Использование краевого угла в качестве основного критерия для характеристики смачивания адгезивов и субстратов ограничивается еще и тем, что только в случае неполного смачивания удастся измерить краевые углы. При несоблюдении этого условия измерение краевых углов невозможно из-за растекания жидкости.

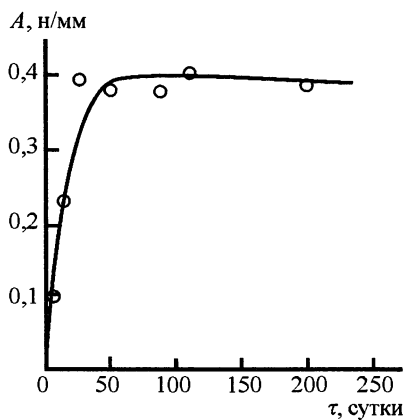
Есть основания считать, что смачивание субстрата адгезивом не всегда может характеризовать прочность адгезионного соединения. Отсутствие прямой связи между адгезией и смачиванием вытекает из следующих соображений.

Суждение о том, что адгезив растекается по поверхности твердого тела при  $\sigma_{кр} > \sigma_{ж}$ , правильно лишь в случае, когда адгезив является жидкостью, т.е. обладает достаточной текучестью. Однако применять этот же критерий для оценки адгезии к твердому телу полимерного адгезива, обладающего высокой вязкостью, нет никаких оснований. Необходимый для проявления адгезии контакт между полимерным адгезивом и субстратом обуславливается в этом случае не только смачиванием, но и гладкостью поверхностей, способностью адгезива и субстрата деформироваться, применением растворителей и т.д.

Смачивание поверхности твердого тела жидкостью или даже полимером (если обеспечены соответствующие условия) протекает быстро. Адгезия же полимера к полимеру в результате происходящей при этом диффузии сегментов макромолекул или самих макромолекул возрастает сравнительно медленно, и работа разрушения адгезионного соединения в этом случае может превысить во много раз свое начальное значение, соответствующее полному контакту.

Сказанного достаточно для того, чтобы показать невозможность применения термодинамического подхода к системе полимерный адгезив – полимерный субстрат. Соответственно, смачивание не определяет прочность адгезионной связи, образующейся между двумя полимерами.

**Другие факторы.** По мере увеличения продолжительности контакта адгезия между полимерами возрастает. Наблюдаемое увеличение



**Рис. 9.5.** Зависимость адгезии бутадиен-акрилонитрильного сополимера СКН-40 к полиамидной пленке от длительности контакта при температуре 20 °С

адгезии в зависимости от времени часто происходит сначала быстро, а затем все более медленно, стремясь к определенному пределу (рис. 9.5). Кроме диффузионных процессов, на рост адгезии может влиять и увеличение площади контакта между полимерами, и разделить эти два эффекта бывает чрезвычайно трудно. Однако на примере адгезионных соединений эластомер – твердый субстрат и эластомер – эластомер было показано, что рост адгезионной прочности продолжается и после установления равновесного значения полноты контакта между полимерами.

Повышение давления при контакте приводит к увеличению адгезионной прочности соединения, причем адгезия при одном и том же времени контакта стремится к пределу по мере повышения давления. Такая зависимость объясняется тем, что повышение давления обеспечивает более полный контакт между полимерами вследствие упругих или пластических деформаций неровностей поверхности. Таким образом, повышение давления необходимо только для достижения максимальной площади контакта поверхностей соприкосновения.

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на адгезию, является температура изготовления и термообработки адгезионных соединений. При повышении температуры прогрева адгезионных соединений обычно наблюдается возрастание прочности адгезионных соединений, которое в некоторых случаях можно объяснить либо увеличением площади контакта, либо образованием «заклепок» при затекании адгезива в поры субстрата. Однако специально поставленные опыты показали, что возрастание адгезионной прочности с повышением температуры прогрева наблюдается и у адгезионных соединений, изготовленных с применением одного из полимеров в виде раствора, что обеспечивает максимальную площадь контакта между полимерами. Поэтому повышение адгезии при прогреве следует объяснить исходя из положений диффузионной теории возрастанием интенсивности теплового движения молекул или сегментов при термообработке, что приводит к ускорению диффузии и лучшему взаиморастворению.

### **9.3. ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ ЗА СЧЕТ МОДИФИКАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ**

Как известно, поверхность твердого тела всегда имеет рельеф: даже гладкая с виду поверхность при большом увеличении обнаруживает неровности, состоящие из совокупности гребней и впадин неправильной формы. Рельеф поверхности влияет на площадь контакта между адгезивом и субстратом, и следовательно, на адгезию. Существует огромное разнообразие форм и размеров неровностей поверхности. Важную роль при взаимодействии на границе раздела адгезив – субстрат могут играть микроскопические и ультрамикроскопические неровности, размер которых колеблется в пределах  $10 - 100 \text{ \AA}$ .

Увеличение неровности поверхности субстрата должно приводить к росту площади контакта, и следовательно, к росту прочности адгезии между полимерами при условии, конечно, если адгезив способен заполнить эти неровности.

С целью повышения адгезии в последнее время много внимания уделяется механической и химической модификации поверхности ар-

мирующего тела. Основные способы модификации поверхности армирующих наполнителей представлены в табл. 9.1.

**Таблица 9.1. Химические и физико-механические способы модификации поверхности наполнителя**

Процесс обработки поверхности		Основные средства обработки
Методы окисления	Окисление в растворе	HNO <sub>3</sub> , перманганат калия, соли хлорноватистой кислоты, соль хромовой кислоты
	Электролитическое окисление	Различные электролиты
	Окисление в газовой среде	На воздухе, в кислороде, озоне, галогеноподобных смесях, соединениях азота
Полимеризация прививкой		Органические и неорганические соединения, полимеры, усы
Воздействие физических полей		Ультразвук. Магнитное поле. Электростатический заряд. Электронный разряд. Ультрафиолетовое и радиационное облучение
Очистка поверхности		Отмывка растворителями. Сушка. Высокотемпературная обработка
Защита поверхности с одновременной активацией		Аппретирование

Практически все виды химической обработки связаны с окислением и преследуют цель увеличения поверхностной активности (поверхностного натяжения волокон). Достигается это путем увеличения удельной поверхности за счет удаления поверхностных «загрязнений» и открытия имеющихся в структуре волокон пор, а также возможного образования новых пор. Кроме того, модификация поверхности осуществляется за счет образования на ней кислородсодержащих функциональных групп. Каждый из перечисленных методов имеет не только свои преимущества, но и недостатки, в том числе и технологические.

Метод полимеризации прививкой стоит особняком и имеет более сложный и многофункциональный характер. Прочность композита с такими волокнами зависит не только от адгезионной прочности, но и от когезионной прочности прививки, например отрыва усов от поверхности волокна.

Наиболее полно исследована ультразвуковая (УЗ) обработка, которая оказывает существенное положительное влияние на скорость пропитки пористых материалов. Влияние ультразвука на подъем жидкости

в капиллярах было обнаружено еще в 20-х годах XX в. американским химиком Т. Ричардсом и исследуется до настоящего времени.

Ультразвуковое воздействие на структурные составляющие композита в процессе пропитки позволяет повысить ее интенсификацию при одновременном повышении прочностных характеристик изделия.

По мере прохождения армирующего наполнителя через связующее происходят его смачивание и пропитка, а после выхода наполнителя из связующего – допропитка локальным виброакустическим полем. Наблюдается также виброакустический эффект, проявляющийся в том, что армирующий материал оказывается натянутым между отжимными валиками и с включением магнотристора как бы превращается в волновод, по которому распространяется звуковая волна. При этом происходит взаимное смещение волокон, что способствует удалению включений воздуха между волокнами.

Одновременно в приграничном с волокном слое связующего наблюдается движение связующего в направлении распространения звуковой волны, т.е. в направлении, противоположном движению материала. Происходит также движение связующего и в направлении движения наполнителя, по-видимому, за счет адгезии связующего к волокну, однако противоположное направление движения связующего является доминирующим; на границе волокно – связующее возникает добавочное движение, которое в сочетании с циклической деформацией приводит к снижению вязкости и в узкой граничной зоне.

Проявление виброакустического эффекта при УЗ-обработке зависит от параметров колебательной системы и технологических параметров пропитки, вследствие чего необходимо экспериментально устанавливать оптимальные режимы виброобработки. Так, с увеличением амплитуды УЗ-колебаний скорость течения связующего в приграничном слое вдоль наполнителя возрастает и наблюдается интенсивное выделение газовых пузырьков в связующее. Время УЗ-воздействия лимитируется скоростью протягивания наполнителя. Частота УЗ-колебаний задается магнотристором и в процессе пропитки не изменяется. С ростом температуры связующего увеличивается и скорость движения приграничного слоя, а также интенсифицируется процесс дегазации.

Эффект модификации при УЗ-пропитке волокнистых армирующих наполнителей обеспечивается за счет повышения структурной однородности, изменения свойств полимерной матрицы и снижения дефектности композита вследствие удаления воздушных включений из прядей волокон и улучшения распределения связующего по сечению наполнителя, что приводит к повышению сплошности и прочностных характеристик материала. Связующее дополнительно проникает в межволоконное пространство, что способствует практически идеальному заполне-

нию этого пространства, т.е. происходит улучшение качества и интенсификации пропитки.

Наблюдаемый виброакустический эффект присущ, по-видимому, различным вариантам УЗ-пропитки волокнистых наполнителей, а проявление его зависит от вязкости связующего, адгезионных свойств и скорости протягивания наполнителя, а также от параметров УЗ-воздействия.

В качестве примера рассмотрим УЗ-пропитку УКН-5000П эпоксидными связующими – ЭДУ и ЭНФБ.

Результаты испытаний однонаправленных кольцевых образцов из исследуемых углепластиков, не прошедших и прошедших обработку, представлены в табл.9.2. Из таблицы видно, что прочность виброобработанных образцов (знаменатель) увеличивается, а разброс свойств уменьшается.

**Таблица 9.2. Прочность кольцевых образцов из УКН**

Материал	Амплитуда колебаний, мкм	Прочность $\sigma_1^+$ , МПа	Коэффициент вариации $K_v$ , %
ЭДУ	80	1370 / 1420	5,5 / 2,8
ЭНФБ	80	1250 / 1360	6,3 / 3,2

Адгезионная прочность повышается также при формировании адгезионного соединения в магнитном поле. В частности, адгезионная прочность эпоксидных, фураноэпоксидных, полиамидных и других смол возрастает при обработке на стадии формирования в постоянном магнитном поле, причем на повышение адгезионной прочности оказывают влияние напряженность поля и продолжительность обработки. В зависимости от типа полимера и режима обработки повышение адгезионной прочности составляет от 1,4 до 2,8 раз. Изменение адгезионной прочности зависит не только от полимерной матрицы и режима обработки, но и от магнитных свойств армирующего наполнителя.

Можно предположить, что одной из причин этого эффекта является воздействие магнитного поля на характер адгезионного контакта. Магнитное поле способствует возникновению более упорядоченной структуры полимера, находящегося в контакте с подложкой.

Несомненный интерес представляет влияние электростатического заряда на взаимодействие тела с жидкой средой. Электризация поверхности полимеров влияет на их угол смачивания. В частности, поверхностное натяжение заряженной капли под действием электрокапиллярного эффекта резко снижается, что улучшает смачивание. Кроме того, под действием электрического поля ускоряется удаление следов влаги и

воздуха с поверхности подложки. Все эти факторы улучшают формирование адгезионного соединения и приводят к увеличению адгезионной прочности.

Ультрафиолетовое и радиационное облучения ускоряют процесс формирования адгезионного соединения и увеличивают число химических связей на границе раздела.

Электронный разряд обычно применяют для модификации углеродных и графитовых волокон, в результате его воздействия и образуются химически активные центры на поверхности волокна.

Одной из проблем увеличения адгезии полимера с наполнителем является очистка поверхности наполнителя. Присутствие на поверхности как случайных, так и технологических (замазливатель) образований существенно мешает контакту матричного материала с наполнителем. Серьезную опасность вносит и адсорбированная наполнителем влага.

С целью удаления нежелательных образований на поверхности проводится ее очистка перечисленными методами. Как правило, для удаления влаги достаточно провести сушку волокна при температуре 80 – 160 °С. Удаление более существенных загрязнений требует отмывки различными растворителями или выжигания.

Повышение адгезии волокнистого наполнителя к полимеру с помощью аппретирования или подшлихтовки известно довольно давно, хотя до сих пор не существует общепризнанного механизма улучшения адгезии с помощью аппретирования.

Обычно аппрет выполняет две функции: 1 – защищает волокна от внешнего воздействия и механического травмирования; 2 – улучшает адгезию наполнителя к полимерной матрице.

Аппреты имеют комплексный состав и должны отвечать следующим требованиям:

- 1 – прочно фиксироваться на наполнителе;
- 2 – образовывать на поверхности наполнителя адсорбционную оболочку, близкую по молекулярным свойствам к полимерной матрице;
- 3 – оптимально насыщать поверхность наполнителя модификатором.

Как правило, для аппретирования применяют водно-эмульсионные системы, наносимые смачиванием, путем электролиза или электрофореза. Наибольший эффект дает сочетание поверхностей обработки (активации) с последующим нанесением аппрета. Обычно операции по активации к аппретированию поверхности проводят на заводах-изготовителях волокон. Количество аппретирующего вещества составляет от 0,5 до 4 %. Количество и качество аппрета или зашифровывается в названии (для зарубежных волокон), или включается в содержание паспорта.



#### 9.4. НАРУШЕНИЕ ПРАВИЛА АДДИТИВНОСТИ В АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Наличие межфазной поверхности раздела и действующих на ней адгезионных сил может оказать влияние на свойства компонентов адгезионного соединения. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это положение и свидетельствуют о его универсальности: для адгезионных соединений на основе не только полимеров, но и самых различных материалов компоненты могут проявлять необычные свойства.

Как известно, для расчета напряжений в однонаправленном композите ( $\sigma_k$ ) используют правило смесей:

$$\sigma_k = \sigma_b V_b + \sigma_m (1 - V_b),$$

где  $\sigma_b$  и  $\sigma_m$  – напряжения в волокнах и в матрице соответственно;  $V_b$  – объемная доля волокна.

Однако экспериментальные измерения показывают, что в композитах существуют значительные отклонения по сравнению со свойствами, предсказанными правилом смесей. Причем эти отклонения могут быть как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения свойств композита.

При недостаточно качественной адгезии наблюдается высокая концентрация дефектов на границе раздела и снижение сопротивления к разрушению соединения. В случае волокнистых наполнителей увеличивается неэффективная длина волокон, при разрушении наблюдается вырывание волокон из матрицы – так называемая «метелка». Это приводит к низкой реализации прочности волокнистого наполнителя, иногда в два раза.

Вместе с тем при достаточной адгезии с армирующим наполнителем могут проявляться неожиданно высокие свойства композита. Это известно еще по эксперименту Пихлера с композицией сталь – серебро. Оказалось, что образцы из серебра, армированные продольно ориентированными стальными проволочками, при растяжении проявляют в два раза более высокую способность к деформации, чем следовало ожидать исходя из свойств компонентов. Свободные стальные проволочки при растяжении обычно деформировались с образованием шейки. Вся дальнейшая деформация затем происходила в основном в шейке, что и приводило к быстрому разрушению. В композиции образованию шейки препятствует матрица, связанная с проволочками адгезионными силами, и проволочки вплоть до разрыва деформируются без шейки. Вследствие этого проволочки нагружаются более равномерно, их несущая способность увеличивается.

Прочность стеклянных волокон в стеклопластиках в два раза больше, чем в свободном состоянии. Причину упрочнения волокон авторы объяснили тем, что, во-первых, как и в эксперименте Пихлера, исключается свободное изменение поперечных размеров. Во-вторых, связующее влияет на поверхность волокон и на их дефектность, что оказывает решающее влияние на механические свойства волокон в целом. Разрывное удлинение волокон в стеклопластике по сравнению с разрывным удлинением свободных волокон возрастает на 45%.

Эффект упрочнения арматуры, который наблюдается в КМ, объясняется не только более равномерным распределением напряжений и защитой поверхности, но и тем, что благодаря матрице перенапряженных связей оказывается меньше.

Таким образом, даже тонкий слой матрицы на поверхности арматуры изменяет физико-химическое состояние молекул в поверхностном слое, приближая его к состоянию, которое они занимают в объеме материала, т.е. матрица устраняет принципиальные «физические недостатки» поверхностного слоя арматуры, причем этот эффект сохраняется, пока не нарушена адгезионная связь.

Приведенные данные свидетельствуют о решающем влиянии интенсивности межмолекулярного взаимодействия полимера с подложкой (собственно адгезии) на адгезионную прочность. Многие способы повышения адгезионной прочности основаны на непосредственном воздействии на собственно адгезию. Согласно многочисленным экспериментальным данным именно этот путь наиболее эффективен для создания высокопрочных КМ. Создание химической связи между волокнами и матрицей меняет кинетику разрушения композиции. Кроме того, образование химических связей между компонентами приводит к дополнительному упрочнению волокна и заметно повышает долговечность композита.

При рассмотрении долговечности адгезионного соединения необходимо учитывать особенности напряженного состояния. Вопрос о напряжениях в адгезионных соединениях имеет, по крайней мере, два самостоятельных аспекта. Во-первых, межфазная граница в адгезионных соединениях оказывает влияние на скорость релаксационных процессов. Во-вторых, в адгезионных соединениях особенно велика роль остаточных напряжений, обусловленных особенностями химической природы полимера и различием термических коэффициентов расширения компонентов КМ. Остаточные напряжения – дополнительный фактор, снижающий долговечность адгезионного соединения. С известным приближением можно принять, что остаточные напряжения суммируются с внешней нагрузкой.

## Литература

1. *Снигерев Н.А.* Исследование реализации прочности углеродных волокон в однонаправленных пластиках на основе эпоксидных связующих: дис. докт. техн. наук. – М., 1991.
2. *Баженов С.Л.* и др. О реализации прочности волокон в армированных пластиках: В кн.: Прочность и разрушение гетерогенных материалов. – Л., 1990.
3. *Hedgepeth, J. and Van Dyke P.* // J.Composite Materials, 1967, vol.1.
4. *Гутанс Ю.А.* Анализ концентрации напряжений при разрыве волокон в гибридном композите // Механика композиционных материалов, 1985, №2.
5. *Гуняев Г.М.* Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. – М.: Химия, 1981.
6. *Мелешко А.И., Семенов В.И., Шайдулов В.С.* Производство углеродных волокон и пластиков на их основе. – ГОНТИ-25, 1992, сер. VIII, № 60.
7. *Doow, N.F. and Grunfest, I.J.* GE-TIS60 SD389, June 1960.
8. *Тимошенко С.П.* Теория упругости. – М.-Л.: ОНТИ, 1937.
9. *Басин В.Е.* Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981.
10. *Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Казанцева В.В.* // Мех. полимеров, 1977, №5.
11. *McLaren, A.D. and Seilor C.J.* // J. Polymer Sci, 1949, vol. 4.
12. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А.* Адгезия. – АН СССР, 1949.
13. *Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П.* Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973.
14. *Москвитин Н.И.* Физико-химическая основа процессов склеивания. – М.: Лесная пром., 1974.
15. *Берлин А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974.
16. *Вакула В.Л., Притыкин Л.М.* Физическая химия адгезии полимеров. – М.: Химия, 1984.
17. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия полимеров. – М.: Ростехиздат, 1960.

## 10. МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

---

### 10.1. ТИПЫ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Матрица является важнейшим компонентом композита. Матрица обеспечивает монолитность композита, фиксирует форму изделия и взаимное расположение армирующих нитей, распределяет действующие напряжения по объему материала, обеспечивая равномерную нагрузку на волокна и ее перераспределение при разрушении части волокна.

Требования, предъявляемые к матрице, можно разделить на эксплуатационные и технологические [1].

К эксплуатационным относятся: физико-механические и физико-химические свойства, температура эксплуатации, стойкость к окружающей среде или среде эксплуатации.

Прочностные характеристики материала матрицы являются определяющими при сдвиговых нагрузках, нагружении композита в направлениях, отличных от ориентации волокон, и циклических нагружениях.

Технологические требования определяют метод изготовления изделий из композитов, возможность выполнения конструкций заданных габаритов и формы, параметры технологических процессов, способы входного и технологического контроля, получение предматериала (препреги, премиксы, пресс-материалы, слоупреги) и сроки сохранения их технологичности; конструкционные элементы (профили, трубы, листы, объемные заготовки) и способы их переработки в изделия (склеиванием, сплавлением, спеканием, сваркой, механической обработкой и т.д.).

В качестве матричного материала используется широкий спектр различных веществ, часто материал матрицы имеет ту же природу, что и армирующий материал, например, углеродная, керамическая, металлическая матрицы. Это позволяет создавать материалы с использованием предельно допустимых возможностей, присущих армирующему наполнителю, в первую очередь это касается термостойкости, сочетать конструкционные достоинства материалов с общими достоинствами композитов.

В то же время на сегодняшний день главенствующая роль среди матричного материала принадлежит полимерам. Объем выпуска полимерных композитов намного превосходит выпуск материалов с другими матрицами [2 – 6].

## 10.2. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Возможности полимерных композиционных материалов чрезвычайно широки благодаря неисчерпаемой вариабельности их составов, многообразию полимеров, способов их модификации и взаимораспределения.

В качестве полимерных матриц используют реактопласты, термопласты, эластомеры. При анализе свойств матриц (связующих) проводят оценку технологических и эксплуатационных свойств образцов (литых, прессованных и др.). Учитываются и изменения свойств матриц при введении наполнителей, армирующих элементов. Рассмотрение свойств матриц изолированно (без учета специфики гетерофазных систем, в которых матрице отводится важнейшая роль) не позволяет сделать целенаправленный выбор матрицы, наиболее полно отвечающей требованиям, предъявляемым к армированным полимерам.

Специфика гетерофазных систем основывается на непрерывности матрицы и характере взаимодействия ее с наполнителем. Непрерывная матрица способна наиболее полно воспринимать напряжения от внешних нагрузок и перераспределять их на наполнитель. При этом наряду с деформационно-прочностными показателями свойств матриц в функциональных армированных пластиках различного назначения необходимо учитывать тепло-, термо-, огне-, свето-, хемо-стойкость, радиационную стойкость, степень сохранения свойств матриц при нагреве, выдержке в средах с различной влажностью, после поглощения доз излучения, вызывающих фотолиз, радиолиз матриц и др.

При использовании полимерных матриц в крупногабаритных силовых конструкциях необходима оценка водопоглощения матриц, которое на уровне 5 – 8% массы снижает прочность и модуль упругости на 12 – 20% и температуру стеклования, в частности эпоксидных и малеинимидных, на 50 – 100 °С.

Одним из направлений комплексного совершенствования свойств армированных полимеров является разработка полимерных матриц с высокими деформационными и прочностными (до 250 МПа) показателями, высокой теплостойкостью (200 – 300 °С) и низким водопоглощением (не более 1% массы).

Практически из-за дефектов строения прочность полимерных матриц редко превышает 100 МПа (при теоретической прочности полимеров 2650 – 4000 МПа), в отличие от волокон, механические свойства которых ближе к теоретическим.

**Химическое строение и структура полимеров.** Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулы которых

состоят из одинаковых многократно повторяющихся структурных группировок (звеньев). В состав молекул полимеров может входить от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч звеньев, соединенных между собой химическими связями. Количество звеньев макромолекул, сходных по своему составу и строению с низкомолекулярными соединениями, из которых они получены (мономерами), существенно влияет на структуру и свойства полимеров. Так, высокомолекулярные соединения, которые по молекулярной массе и свойствам занимают промежуточное положение между полимерами и мономерами (молекулярная масса  $\leq 2000$ ), образуют отдельный класс химических соединений и называются олигомерами.

В структуре полимера обычно выделяют основную цепь, и в зависимости от ее состава различают карбоцепные (только атомы углерода), гетероцепные (могут входить кислород, азот, сера) и элементоорганические (содержащие атомы кремния, алюминия и др.) полимеры. По форме макромолекул полимеры делятся на линейные, разветвленные и сетчатые (пространственные).

Сетчатые полимеры построены из макромолекул, связанных между собой поперечными химическими связями (мостиками), образующими единую пространственную сетку. Сетчатые полимеры могут образовываться при непосредственном взаимодействии макромолекул друг с другом или при введении другого вещества (сшивающего агента). От частоты поперечных связей зависят свойства сетчатых полимеров: с увеличением их числа возрастает жесткость, повышается упругость и уменьшается способность к деформированию. В конечном итоге полимер теряет способность растворяться и плавиться при нагревании. Основным исходным продуктом для образования сетчатых полимеров служат олигомеры, которые и держат первенство в производстве полимерных композиционных материалов.

Свойства полимера зависят не только от химического состава и строения, но и от взаимного расположения макромолекул, т.е. от надмолекулярной (физической) структуры вещества.

Макромолекулы способны свертываться в клубки – глобулы, образовывать пластинчатые структуры – фибриллы, состоящие из выпрямленных цепей, имеющих форму лент или нитей.

В зависимости от степени упорядоченности расположения макромолекул различают аморфные и кристаллические полимеры, значительно различающиеся по своим свойствам.

**Методы получения синтетических полимеров.** Наиболее распространенными методами получения синтетических полимеров являются полимеризация и поликонденсация.

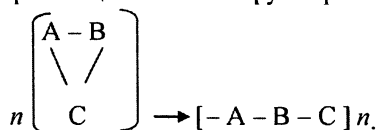
Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных веществ, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких мономеров к растущему активному центру.

Причины полимеризации мономеров:

1. раскрытие кратных связей:



2. раскрытие циклических группировок:



Первичными активными частицами (активными центрами) могут быть свободные радикалы или ионы. Поэтому в зависимости от характера активных центров, начинающих цепной процесс, различают радикальную и ионную полимеризацию.

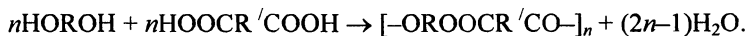
Поликонденсация – процесс образования полимеров из би- или полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (вода, спирт, галогенводороды, аммиак).

Поликонденсация, в которой участвуют одинаковые молекулы мономера с двумя различными функциональными группами, называется гомополиконденсацией.

Примером такого процесса является реакция получения полиамидов:



Поликонденсация, в которой участвуют различные молекулы мономеров, называется гетерополиконденсацией. Примером может служить получение сложного эфира в результате реакции гликоля с дикарбоновой кислотой:



Реакция поликонденсации является обратимой. Ее направление, строение образующегося полимера, молекулярная масса зависят от природы мономеров, числа функциональных групп, соотношения исходных компонентов, типа катализатора, скорости удаления образующегося низкомолекулярного продукта.

Полимерные матрицы находятся в период формования изделий в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации в стеклообразном или кристаллическом состоянии.

В зависимости от характера процессов, сопутствующих формованию изделий, полимерные матрицы делятся на термореактивные связующие (реактопласты) и термопластичные (термопласты).

### 10.3. ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Термореактивные смолы – синтетические полимеры невысокой молекулярной массы (олигомеры), способные при переработке в результате отверждения превращаться в неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерной структуры.

Отвержденные реактопласты имеют более высокие твердость, теплостойкость, модуль упругости, усталостную прочность, более низкий коэффициент линейного расширения, чем термопласты. Эти критерии в числе других (технологичность, совместимость и т.д.) объясняют их более широкое применения в ПКМ в качестве матричного материала.

Обязательным условием получения качественного КМ является хорошая пропитка термореактивным связующим наполнителя, которая достигается при использовании низковязких расплавов связующего. Приготовление композиций основывается на том, что низковязкие олигомеры легко совмещаются с наполнителем, причем даже при 80% наполнении композиции неотвержденного реактопласта обладают высокой текучестью, позволяющей их перерабатывать традиционными методами (литьем под давлением, экструзией, контактным формованием, прессованием и т.д.). Однако повышение температуры, требуемое для таких пропитывающих композиций, может привести к преждевременному гелеобразованию и неконтролируемому отверждению.

В таком случае применяются растворители. Использование растворителей позволяет снизить вязкость олигомера в широком диапазоне, регулировать долю связующего в композите и увеличивать время сохранения технологичности. Однако возникают затруднения при удалении растворителя. Традиционный метод сушки связан с подводом тепла от периферии материала к наполнителю, закрытому слоем нанесенного связующего. При этом происходит обеднение периферийного слоя связующего растворителем и образование плотной корки смолы, препятствующей массопереносу растворителя из внутренних слоев. Это заставляет проводить процесс сушки в мягких условиях и осуществлять постоянный контроль летучих компонентов, что снижает производительность.

Олигомерные композиции, получаемые путем механического перемешивания, в которых в качестве наполнителя используют какое-либо дисперсное вещество, называют премиксами.

Олигомерные компаунды, наполненные непрерывными волокнами, бумагой, тканью и т.д., называют препрегами.

Препреги, собранные в слоистые пакеты с определенной схемой армирования, служащие предматериалом для выкладки и формования изделий, называются слоупрегами.

Премиксы, препреги и слоупреги имеют определенный срок жизнеспособности (время, в течение которого сохраняется технологичность



предматериала), это определяется степенью частичного образования сетчатой структуры по нерастворимому остатку, обычно не более 5%, и сохранению в составе композиции летучих веществ, обеспечивающих «липкость» материала, необходимую при выкладки изделия.

Предматериалы, имеющие высокую жизнеспособность (не менее полугода), могут нарабатываться предприятиями, специализирующимися на производстве КМ, и поставляться на другие предприятия, что позволяет их перерабатывать, не имея химических участков и связанных с этим факторов пожаро- и взрывоопасности и нарушения экологии.

Из-за необратимого изменения свойств термореактивных полимеров их синтез проводят в несколько стадий. На первой стадии получают олигомеры (смолы) с невысокой молекулярной массой. Благодаря низкой вязкости олигомеры легко смешиваются с наполнителями.

На второй стадии (при сушке или вальцевании) проводят отверждение олигомеров. Это сокращает продолжительность изготовления изделий и улучшает их качество.

На третьей стадии происходит формование изделий, где олигомеры отверждаются с образованием пространственной структуры, самопроизвольно (с тем большей скоростью, чем выше температура) или при введении полифункционального низкомолекулярного вещества – отвердителя.

Отверждение может осуществляться по механизму поликонденсации или полимеризации.

В производстве конструкций из композиционных материалов наиболее широко применяются эпоксидные, феноло-формальдегидные, полиэфирные, кремнийорганические связующие, а также связующие на основе циклических олигомеров (полиимидные).

В табл. 10.1 приведены их сравнительные характеристики.

**Таблица 10.1. Физико-механические характеристики отвержденных связующих**

Характеристика	Связующее				
	Эпоксидные	Фенолформальдегидные	Кремнийорганические	Полиэфирные	Полиимидные
Прочность, МПа:					
$\sigma^+$	100	70	50	70	90
$\sigma^-$	160	120	100	140	250
Модуль упругости, ГПа	4	9	9	3,5	4,5
Теплостойкость, °С	150	160	270	70	300
Удлинение, %	8,0	0,5	0,5	4,0	2,0
Объемная усадка, %	2	20	18	8	18
ТКЛР·10 <sup>5</sup> , К <sup>-1</sup>	6,0	7,0	3,0	8,0	5,0





Отверждение ангидридами дикарбоновых кислот проводят при 120 – 200 °С. Для ускорения процесса отверждения и уменьшения экзотермического эффекта рекомендуется пользоваться ускорителями (третичные амины, меркаптаны, тиоспирты).

Отверждение также может происходить в результате полимеризации по эпоксидным группам в присутствии катализаторов – комплексных соединений трехфтористого бора и третичного амина. Эти реакции протекают при температурах от 0 до 200 °С (в зависимости от типа катализатора).

Свойства отвержденных эпоксидных смол зависят от их молекулярного веса. С увеличением молекулярного веса повышается эластичность отвержденных смол, снижается теплостойкость. При отверждении ароматическими аминами теплостойкость отвержденной смолы выше, чем при отверждении алифатическими аминами.

При отверждении ангидридами двухосновных кислот получают продукты с лучшей теплостойкостью, чем при отверждении аминами.

Таким образом, при отверждении эпоксидных смол при умеренных температурах и получении продукта с относительно низкой теплостойкостью применяют продукты основного характера.

Наиболее применяемые из них:  
полиэтиленполиамин – ПЭПА;  
гексаметилендиамин – ГМДА;  
диэтилентриамин – ДЭТА;  
м-фенилендиамин – МФДА.

Необходимое количество отвердителя в весовых частях на 100 весовых частей смолы 8 –16. Расчет проводится по формуле:

$$x = \frac{\varepsilon(M/n)}{43} K,$$

где  $\varepsilon$  – содержание эпоксидных групп в смоле, %;  $M$  – молекулярный вес амина;  $n$  – количество атомов водорода в первичных и вторичных аминных группах; 43 – молекулярный вес эпоксидной группы;  $K = 1,2-1,4$  – коэффициент, определенный экспериментально и зависящий от природы взятого амина.

Если в качестве отвердителя применяют продукты кислого характера, отверждение проводят в термокамерах при 120 – 200 °С.

Наиболее применяемые:  
малеиновый ангидрид – МА;  
фталевый ангидрид – ФА;  
триэтаноламинотитанат – ТЭАТ;  
аминофенолформальдегидная новолачная смола – СФ-341А.

Отвердители, компаунды и другие продукты переработки эпоксидных связующих, разработанных УкрНИИПМ, носят общее обозначение – УП с последующим номером, например отвердители. Продукт конденсации гексаметилендиамина с циклогексаноном – УП – 575. Продукт конденсации диэтилентриамины с фенолом и формальдегидом УП – 583.

Катализатор, представляющий собой комплекс трехфтористого бора с бензиламином ( $\text{BF}_3 \text{NH}_2 \text{R}$ ) – УП – 605/3.

Такие комплексы называют латентными отвердителями, способными регулировать скорость и глубину отверждения.

Расчет нужного количества отвердителя находят по формуле:

$$x = \frac{\varepsilon(M/n)}{43} K; \quad K = 0,85 - 1,20.$$

Эпоксидные связующие в полимерных композитах обычно используют в виде компаундов. Компаунды представляют собой продукты модификации эпоксидных смол с другими химическими соединениями. Например, для понижения вязкости эпоксидной композиции используют фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ) – жидкий, химически активный разбавитель, содержащий одну эпоксидную группу.

Снижая вязкость композиции на стадии смешения компонентов связующего, этот растворитель реагирует затем на стадии отверждения с полифункциональным отвердителем по той же схеме, что и сама смола (за счет эпоксидной группы), т.е. химически включается в состав сетки, и следовательно, не требует последующего удаления.

При введении различных модифицирующих веществ изменяются технологические свойства смол: снижается их вязкость, изменяются жизнеспособность и экзотермический эффект реакции отверждения. Кроме того, в ряде случаев изменяются физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидных композиций.

В табл. 10.2 приводятся примеры некоторых эпоксидных компаундов.

Важной характеристикой компаундов, готовых к использованию, является вязкость. Существует много способов определения вязкости смеси, но наиболее широкое распространение получили методы, определяющие вязкость по времени истечения. Для этого используют вискозиметрическую воронку Форда или капиллярный вискозиметр Уббелода.

Вязкость также можно определить из графической зависимости вязкости от плотности смолы. Плотность определяют с помощью пикнометра или денсиметра.

Если необходимо увеличить жизнеспособность композиций (например, при заливке композицией холодного отверждения изделий сложной формы), в состав композиции вводят соединения, содержащие

протоноакцепторные группы, например сложные олигоэфир, диалкилфталаты.

Таблица 10.2

Образец	Компоненты	Весовая часть	Примечание
ЭПК-1	ЭД-20 /ДЭГ/ЛЕПА	50/10/10	
ЭДТ-10	КДА/ГЭАТ/Спирт/Ацетон	50/5/30/15	
5-211-БН	ЭД-20/УП-631/ СФ-341А/Спирт/Ацетон	50/50/70/75/75	Труднообрабатываемая модификация
5-211-БН	ЭД-20 /СФ-341А/Спирт/Ацетон	100/70/75/75	
ЭНФБ	ЭН-6/ЭФГ/УП-605/3/ СФ-341А/Спирт/Ацетон	100/20/3,6/6/43,2/86,4	
ЭТФ Т	ЭТФ/ТФ/Спирт/Ацетон	500/50/300/150	
ЭТФ М	ЭТФ/ УП-605/3/ФГЭ/ СФ-341А/Спирт/Ацетон	416/16,48/91,6/27,48/150/300	У=0,985-0,983 Срок хр. 3 месяца
УП-345	УП-365/Диамет Х/Спирт-Ацетон (1:2)	1000/250/166	
УП-2217	УП-2222(УП-610/ЭФ-22/ ДЭГ-1)/Диамет Х/ Спирт-Ацетон (1:2)	(60/30/10)50/120	Срок хр. 3 дня
УП-2220	УП-612/УП-650 Т/ СФ-341А/Спирт/Ацетон	80/20/90/15/65	У=0,98-1,03 Срок хр. 15 дней
ЭДУ	ЭД-20 (ЭД-22)/ДЕГ-1/УП-606/ 2 (алкофен МА)	70/5/30/3,5	Расплав 40 °С

Отвержденные эпоксидные смолы имеют микрогетерогенную структуру глобулярного типа, причем формирование структуры наблюдается уже в жидкой фазе или на начальных стадиях отверждения. Размер глобулярных частиц (порядка  $10^3 \text{ \AA}$ ) зависит от состава композиции и условий отверждения (с повышением температуры размер частиц уменьшается). С уменьшением расстояния между узлами сетки возрастает температура стеклования, прочность при сжатии, хемо- и термостойкость, но при этом обычно увеличивается и хрупкость полимера. Аналогично изменяются свойства и при увеличении содержания ароматических циклов в эпоксидном связующем. Возрастание плотности упаковки сегментов способствует повышению прочности и хемостойкости. Эпоксидные связующие обладают высокой адгезией, что позволяет их использовать в качестве высокопрочных клеев. Они устойчивы к влаге и действию радиоактивного излучения.

### 10.5. ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

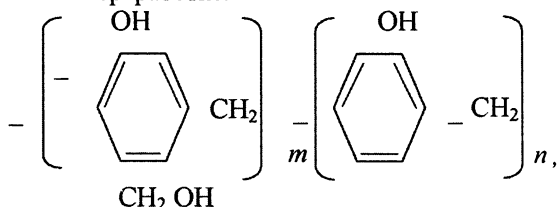
Фенолформальдегидные смолы – олигомерные продукты поликонденсации фенолов ( $C_6H_5OH$ ) с формальдегидом ( $CH_2O$ ). В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные (термореактивные) или новолачные (термопластичные) феноло-формальдегидные смолы.

Фенолформальдегидные смолы впервые синтезированы в 1872 г. А. Баером. Их производство было организовано в США в 1909 г. на основе работ Бакеланда, поэтому первые промышленные продукты (литые резиты) были известны под торговым наименованием «бакелит». В России в промышленном производстве с 1912 г. Они получили название «карболит».

Для получения технических продуктов применяют низшие фенолы – кристаллический фенол, крезолы, ксиленолы или их смеси. Из альдегидов применяют в основном формальдегид в виде формалина (40%-ного водного раствора) и фурфурол.

В зависимости от соотношения фенола и альдегида, а также рода катализатора образуются либо термореактивные, либо термопластичные смолы.

Так, при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора (едкого натра, гидроокиси бария, аммиачной воды) образуется смесь фенолоспиртов, которые затем реагируют между собой, выделяя воду и образуя термореактивную вязкую, жидкую или твердую смолу – резол, выпускаемую химической промышленностью и подлежащую дальнейшей переработке.



где  $n = 2-5$ ;  $m = 4-10$ .

Полученные смолы способны растворяться в органических растворителях (спирте, ацетоне и др.); кроме того, твердые смолы способны плавиться.

При дальнейшем нагревании или при длительном хранении смола переходит в студенистую массу (гель). Твердая смола перестает плавиться, но еще может размягчаться; она не растворяется в органических растворителях, но набухает в них.

При последующем нагревании образуется смола с жесткой пространственной трехмерной структурой, которая полностью теряет способность набухать в органических растворителях и размягчаться [4, 6, 17, 18].

Таким образом, для фенолформальдегидных смол различают три характерных состояния:

- а) жидкая или твердая, плавкая и растворимая в органических растворителях смола – резол, или смола на стадии «А»;
- б) гель или твердая смола, неплавкая и нерастворимая в органических растворителях, но способная набухать в них и размягчаться под действием тепла – резитол, или смола на стадии «В»;
- в) твердая, неплавкая и ненабухающая смола – резит, или смола на стадии «С».

Только резит обладает необходимыми эксплуатационными свойствами (механической прочностью, электроизоляционными свойствами, химической стойкостью, стойкостью к температурным воздействиям и др.). Ниже приведены некоторые свойства резитов на основе фенола и крезола:

плотность, г/см<sup>3</sup> 1,14 – 1,30;

удельная ударная вязкость, кг·см/см<sup>2</sup> 2,5 – 10;

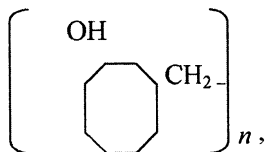
твердость по Бринеллю, кг/мм<sup>2</sup> 30;

удельное поверхностное

электрическое сопротивление, Ом 1,10<sup>8</sup> – 1,10<sup>11</sup>.

Резиты стойки к водным и слабокислым средам, бензину, маслам, органическим растворителям. В щелочных средах резит деструктурируется. При температурах около 300 °С происходит термическая деструкция резита, сопровождающаяся выделением воды и фенола. При более высоких температурах образуется механически прочный кокс. Коксовое число фенольных резитов около 50, что резко отличает фенолформальдегидные смолы от других синтетических смол и делает их незаменимыми, например в теплозащите, получении углерод-углеродных композитов.

При избытке фенола в присутствии кислых катализаторов (соляная, шавелевая и др. кислоты) образуются диоксифенилметаны, которые, соединяясь с фенолом и альдегидом, образуют твердую, хрупкую, прозрачную смолу – новолак.



где  $n = 4-8$ .

Новолаки термопластичны. Они плавятся при температурах около 100 – 120 °С, растворяются в спирте, ацетоне и других органических растворителях. Для получения технических продуктов новолак с помощью гексаметилентетрамина (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> N<sub>4</sub> (уротропина) в количестве 10 –



15% переводят в резит. Отверждение сопровождается выделением аммиака, метиленаминов и др. соединений. Отверждение происходит в основном за счет образования мителеновых мостиков между молекулами олигомера. Появляются также термостабильные азометиновые связи ( $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-$ ), вследствие чего отвержденный новолак (резит) окрашен в желтый цвет и всегда содержит остаточный азот.

Новолачные смолы отверждаются значительно быстрее резольных. Однако резольные смолы, в отличие от новолачных, способны в условиях переработки длительное время пребывать в вязкотекучем состоянии.

В резольных смолах даже при комнатной температуре могут протекать реакции поликонденсации, обуславливающие постепенное повышение средней молекулярной массы олигомеров. Поэтому при хранении жидких и твердых резольных смол их свойства постоянно изменяются во времени, что может в конце концов привести к образованию продуктов, не пригодных к переработке. Поэтому важное значение для получения качественной продукции имеет контроль содержания в фенолформальдегидной смоле функциональных групп. Для этого можно использовать различные методы, например метод Коппешаара. Сущность метода заключается в отгонке фенола с водяным паром и действием на него брома. Затем избыток брома определяют титрованием.

Фенолформальдегидные смолы способны совмещаться со многими полимерами, в том числе с каучуками, а также с рядом мономеров, например с фуриловым спиртом и др. При совмещении сохраняется основное свойство фенопластов – их термореактивность и приобретаются все положительные свойства второго компонента. На основании совмещенных смол создан ряд новых прессматериалов, клеев, герметиков, термостойких покрытий.

Выпускаемые резольные смолы можно разделить на три группы – лаковые, вододисперсионные, водорастворимые и твердые резолы.

*Лаковые смолы.* Бакелитовые лаки – спиртовой раствор резольной смолы, полученной на основе фенольной фракции.

*Водорастворимые и вододисперсионные смолы.* Фенолоспирты – растворимые в воде первичные продукты поликонденсации фенола с формальдегидом в щелочном катализаторе. Применяются как связующие для получения различных фенолопластов.

Смола Б – вододисперсионная резольная смола. Применяется как связующее для получения различных композиций и других неметаллических материалов при температуре выше 100 °С.

*Твердые резолы.* Твердые резольные смолы, полученные поликонденсацией фенола и анилина с формальдегидом в присутствии аммиачной воды в качестве катализатора. Применяются для получения электроизоляционных пресс-порошков.

Твердые новолачные смолы получают при поликонденсации соответственно фенольной фракции, смеси фенола и ксилола и фенола с формальдегидом в присутствии соляной или щавелевой кислот в качестве катализатора. Цвет смол – от светло-желтого до темно-коричневого.

Смолы растворимы в спирте, ацетоне, диоксане, спиртобензольной смеси (1:1), не растворимы в бензоле, бензине. Широко используются в качестве связующего при производстве пресс-порошков.

Композиция на основе новолачной фенолформальдегидной смолы, модифицированная каучуком и другими компонентами, имеет более высокую ударную вязкость и теплостойкость.

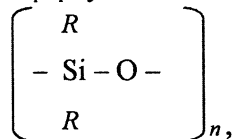
## 10.6. ДРУГИЕ ТИПЫ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

**Кремнийорганические связующие.** Кремнийорганические полимеры (силиконы) – высокомолекулярные соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы [6, 18, 19].

В зависимости от химического строения главной цепи они делятся на три основных класса:

- полимеры с неорганическими цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и органических элементов – кислорода, азота, серы, при этом углерод входит лишь в состав групп, обрамляющих главную цепь;
- полимеры с органомнеорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и углерода, а иногда и кислорода;
- полимеры с органическими главными цепями макромолекул.

Наибольшее практическое значение имеют полиорганосилаксаны общей формулы:



где  $R$  – органический радикал.

Полиорганосилаксаны в зависимости от функциональности исходных мономеров могут быть термопластичны и термореактивны. Они получают по реакции поликонденсации из силанов, которые образуются при гидролизе алкилхлорсиланов. Из бифункциональных соединений образуются линейные полимеры, а также циклические соединения. Из трифункциональных силанов образуются сетчатые полимеры.

Разветвленные термореактивные олигомеры получают при гидролизе смеси би- и трифункциональных соединений.

При получении термореактивных полиэтилсилаксанов соблюдается отношение  $R: Si < 2$ ; при этом образуются твердые, но очень хрупкие продукты. При увеличении отношения  $R: Si$  снижается их хрупкость, но повышается температура и продолжительность отверждения. Следовательно, меняя соотношение би- и трифункциональных силанов, можно регулировать частоту сшивки. Увеличение количества углеродных атомов в радикале увеличивает гибкость, но затрудняет отверждение.

Отверждение кремнийорганических олигомеров может ускориться в присутствии катализаторов: органических солей щелочных металлов, свинца, железа, кобальта, а также аминов и их комплексов.

Введение арильных групп повышает теплостойкость, но в то же время увеличивает хрупкость сшитых полимеров. Например, полифенилсилаксан устойчив до 400 °С.

В промышленности используют 60 – 70%-ные растворы полиорганосилаксанов, которые при нагревании в процессе изготовления изделий переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Силиконы выпускаются в виде смол и лаков, применяемых в производстве пресс-порошков, волокнистых и слоистых пластиков.

Недостатком их является низкая адгезия, поэтому для улучшения адгезионных свойств полиорганосилоксаны модифицируют.

Нанесение кремнийорганических смол на волокна осуществляется из спиртовых растворов и реже – из расплава.

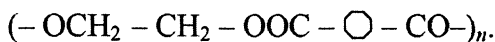
Отверждение кремнийорганических смол, которые обычно содержат до 10% непрореагировавших силанольных групп, происходит в соответствии с поликонденсационным механизмом в результате взаимодействия оставшихся силанольных групп между собой и с отвердителями при наличии катализаторов. Побочными продуктами реакции являются обычно вода или спирт.

Отвержденные кремнийорганические смолы выгодно отличаются от других связующих работоспособностью в широком интервале температур (–200 – 350 °С), стойкостью к действию органических растворителей и минеральных кислот, высокими диэлектрическими свойствами.

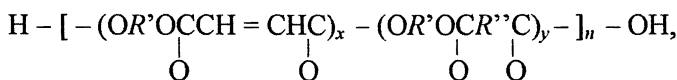
К недостаткам кремнийорганических связующих относятся: низкие по сравнению с другими связующими механические характеристики при невысоких температурах (до 100 °С), формирование изделий под действием значительных давлений, длительный цикл отверждения.

**Полиэфирные связующие.** Полиэфирные получают по реакции полиэтерификации при взаимодействии двухосновных кислот или их производных с многоатомными спиртами. В зависимости от функциональности исходных мономеров и условий синтеза могут образовываться

полиэфиры различного строения [3, 5, 18, 20]. При взаимодействии двух бифункциональных мономеров образуется термопластичный полимер линейного строения. Из линейных полиэфиров наибольшее значение имеет полиэтилентерефталат:



При взаимодействии трех и более функциональных мономеров образуются полиэфиры, отверждающиеся при определенных условиях. К термореактивным полиэфирам относятся алкидные смолы и ненасыщенные полимеры (полиmaleينات, олигоакрилаты, полифумараты и др.). Их общая формула имеет следующий вид:



где  $R'$  и  $R''$  – радикалы, входящие в состав молекул гликолей и модифицирующих двухосновных кислот;  $x = 1-5$ ;  $y = 0-5$ ;  $n = 1-20$ .

Ненасыщенные полиэфиры являются продуктами поликонденсации ненасыщенных двухосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами (гликолями). Это твердые вещества, хорошо растворимые в различных растворителях. В частности, в качестве растворителей применяют мономеры (стирол, метилметаакрилат и др.), способные в процессе отверждения сополимеризоваться с полиэфирами. Это могут быть и способные к сополимеризации олигомеры, например олигоэфиракрилаты.

Товарный продукт – раствор полиэфира в мономере называется полиэфирной смолой.

Синтез термореактивных полиэфиров обычно осуществляется в две стадии: на первой получается термопластичный продукт, который на второй стадии отверждается с образованием пространственной структуры, т.е. переходит в термореактивное состояние.

Связующие на основе полиэфирных смол могут отверждаться как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Для отверждения при комнатной температуре используют наряду с инициаторами, необходимыми и при высокотемпературном отверждении, и ускорители распада инициатора. Инициаторами полимеризации чаще всего являются пероксиды и гидропероксиды, а ускорителями их распада – третичные амины, кобальтовые соли нафтенных кислот (например, нафтенат кобальта).

Основными свойствами, определяющими способность полиэфирных смол к переработке тем или иным методом, являются вязкость и жизнеспособность смол с отверждающими добавками, характеризующиеся продолжительностью гелеобразования. Важным показателем реакцион-

ной способности, или активности, полиэфирных смол является время достижения максимума экзотермы (саморазогрева) в процессе отверждения. Это время колеблется от 15 до 250 мин.

Полиэфиры в отвержденном состоянии характеризуются высокой стойкостью к действию воды, минеральных масел, неорганических кислот, многих органических растворителей, хорошими диэлектрическими свойствами. К преимуществам полиэфирных связующих относятся: малая вязкость полимеров, обеспечивающая простоту совмещения их с волокнами; способность отверждаться в широком температурном интервале без применения высоких давлений вследствие того, что процесс протекает без выделения низкомолекулярных веществ; простота модифицирования другими смолами.

Недостатки полиэфирных смол – невысокий уровень механических характеристик в отвержденном состоянии; небольшая адгезия ко многим наполнителям; малая жизнеспособность связующих; достаточно большая усадка и наличие в составе токсичных мономеров (типа стирола).

Выпускаемые полиэфирные смолы по свойствам и назначению могут быть классифицированы следующим образом.

*Смолы общего назначения.* Используются главным образом при изготовлении крупногабаритных изделий из стеклопластиков контактным методом формования, однако возможны и другие методы переработки (намотка, вакуум-формование, прессование и др.).

*Смолы с повышенной теплостойкостью.* Характеризуются теплостойкостью, превышающей 170 °С.

*Смолы пониженной горючести.* Получаются введением специальных неорганических и органических добавок.

*Смолы для полуфабрикатов* (премиксы и препреги). Смолы этого типа отличаются повышенной вязкостью, что связано со спецификой их переработки. Они содержат в качестве мономеров стирол или диметакрилаты. Для уменьшения липкости и повышения стабильности полуфабрикатов при хранении в связующие вводят загустители (тиксотропные добавки).

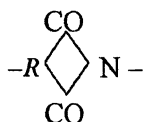
*Смолы, не содержащие летучих мономеров.* Замена стирола и метилметакрилата менее летучими мономерами и олигомерами дает возможность улучшить условия труда при переработке и полиэфирных смол. В ряде случаев, особенно при переработке смол при повышенных температурах, применение малолетучих мономеров дает возможность улучшить качество изделий в результате уменьшения их пористости и сохранения постоянства состава связующего.

**Полиимидные связующие.** Как нами указывалось, одним из направлений комплексного совершенствования свойств полимерных композитов, является разработка полимерных матриц с высокими деформа-

ционными и прочностными (до 250 МПа) показателями и высокой терлостойкостью (200 – 300 °С).

Больше всего удовлетворяют этим требованиям олигоциклические связующие. К таким связующим относятся полимеры, цепи которых состоят из сопряженных ароматических и гетероциклических звеньев. Наибольшее практическое применение в настоящее время имеют полиимиды. Это новый класс термостойких высокомолекулярных соединений [7, 21 – 23].

Полиимиды содержат в основной цепи циклическую имидную группу

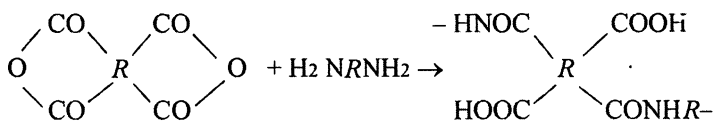


и ароматические циклы. Полиимиды различаются числом имидных и ароматических циклов в звене, природой атомов, разделяющих ароматические циклы.

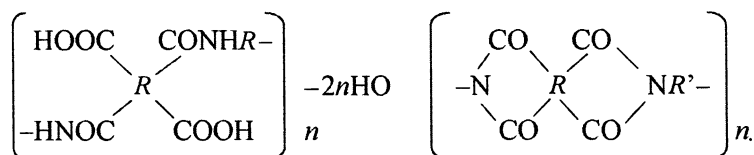
Исходным сырьем для полиимидов служат диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот и ароматические диамины, а также производные тетракарбоновых кислот.

Одним из наиболее эффективных способов получения является двухстадийный синтез:

1. Получение полиамидокислот путем ацилирования диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот в среде полярных растворителей, таких, как диметилформаид, диметилацетоамид и др. При этом получают растворимые полиамидокислоты с высоким молекулярным весом:



2. Превращение полиамидокислот в полиимиды путем внутримолекулярной дегидратационной циклизации (имилизации) по следующей схеме:



Реакция имидизации полиамидокислот осуществляется путем химической или термической дегидратации. В качестве дегидратирующих агентов при химической имидизации обычно используют ангидриды кислот. В промышленности используют термический способ имидизации. Процесс, как правило, проводится при постепенном нагревании раствора полиамидокислот от комнатной температуры до 250 – 350 °С в инертной среде или вакууме.

В качестве связующих эти полимеры можно использовать только на промежуточных стадиях их получения, так как на конечной стадии образования они теряют пластичность и растворимость.

Первоначально использовали поликонденсационные полиимидные связующие, при отверждении которых выделялось большое количество низкомолекулярных веществ и воды, что приводило к большой пористости пластика (до 20%).

В настоящее время отдают предпочтение полиимидным связующим полимеризационного типа, состоящих из олигомеров и смесей имидообразных мономеров. На волокно связующее наносится из растворов (40%-ной концентрации). Эти связующие пригодны для совмещения с волокнами различными методами, и на их основе можно изготавливать препреги с длительной жизнеспособностью.

Отверждение полиимидных связующих протекает в интервале температур 250 – 350 °С. Пористость получаемых на их основе материалов составляет 1 – 3%.

Отвержденные полиимиды – твердые окрашенные материалы с высокой теплостойкостью (300 – 450 °С), хорошими механическими характеристиками и стойкостью к действию различных агрессивных сред и стабильностью размеров в широком температурном интервале. Они отличаются высокой радиационной устойчивостью, стойкостью к действию озона, УФ-свету. Пленки из полиимида сохраняют гибкость при криогенных температурах.

Недостатками полиимидных связующих являются значительные технологические трудности изготовления изделий из материалов на их основе. Они требуют разработки специальной технологии изготовления композита с учетом специфики свойств конкретного полиимида.

Так, НИИПМ совместно с ИВС АН СССР разработали несколько марок полиимидных связующих с общей маркировкой СП. На их основе совместно с ВИАМ получено несколько видов пластика. Изменения наиболее чувствительной к температуре физико-механической характеристике – прочности при изгибе приведены в табл. 10.3.

МАТИ разработано полиимидное связующее АПИ для углепластиков с высокой реализацией физико-механических характеристик и сохраняющих их при 300 °С более 70%.

Таблица 10.3

Марка	Предел прочности при изгибе, кг/мм <sup>2</sup>	
	при 20 °С	при 300 °С
СТП-1 70 36	70	36
СТП-2 22 23	22	23
СТП-3 44 32	44	32
СТП-5 67 46	67	46
СТП-6 37 31	37	31

В НПО «Композит» разработаны полиимидные связующие ТП, в том числе с упрощенной технологией (переработка при более низких температурах) для стекло- и углепластиков.

### 10.7. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

В последние годы в качестве матриц все более широко применяют термопластичные материалы.

К конструкторским преимуществам композитов на основе термопластичных связующих относят надежность изделий из них, достигаемую прежде всего вследствие низкого уровня остаточных напряжений, релаксирующих в термопластичной матрице в первые часы формования изделий [24 – 26].

Не менее значительными являются технологические преимущества термопластов: неограниченная жизнеспособность сырья и полуфабрикатов, резкое сокращение цикла формования изделий за счет исключения необходимости отверждения связующего, расширение технологических возможностей вследствие применения характерных для термопластов методов производства – штамповки, сварки, пультрузии, послойного комбинирования листовых заготовок и т.п. Дополнительные перспективы открываются благодаря снижению трудоемкости исправления технологических дефектов сваркой, действием растворителей, местным деформированием элементов конструкции путем нагрева, а также за счет возможности утилизации отходов и вторичной переработки изделий, что создает предпосылки и для эффективного решения экологических проблем.

В связи с этим использование термопластичных связующих может привести к значительному снижению стоимости изделий из композитов. По уровню механических характеристик некоторые термопласты не уступают отвержденным терморезактивным связующим, а по таким свойствам, как химическая стойкость и герметичность, как правило, превосходят их. К недостаткам рассматриваемых связующих относятся ярко



выраженная зависимость свойств композитов на их основе от температуры, низкая теплостойкость термопластов (исключение составляют специальные теплостойкие материалы) и технологические трудности, связанные с высокой вязкостью их растворов и расплавов.

Большинство технологических процессов формования изделий с термопластичной матрицей включают на том или ином этапе расплав полимера, и процесс формования имеет несколько стадий: нагревание и перевод полимера в вязкотекучее состояние, подачу расплава в формирующий инструмент, формование изделия, фиксацию конфигурации изделия путем охлаждения полимера.

Полимеры могут либо кристаллизовываться, либо оставаться при всех температурах аморфными. Аморфные полимеры (поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и др.) характеризуются определенной степенью упорядоченности, которая соблюдается на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размерами молекулы. Кристаллические полимеры (полиэтилен, полипропилен, полиамиды и др.) характеризуются высокой степенью упорядоченности структуры, в которой порядок распространяется на расстояния, превышающие размеры молекул в сотни и тысячи раз. Количество кристаллической фазы в них может достигать 80 – 90% всего объема полимера.

Физические состояния термопластов и границы их существования изучают с помощью различных структурных методов, но чаще всего их определяют по изменению механических свойств, например деформационных. Зависимость деформации полимера от температуры определяют термомеханическим методом. При постоянном напряжении эту зависимость называют термомеханической кривой. На рис. 10.1 приведены типичные термомеханические кривые аморфного и кристаллического полимеров.

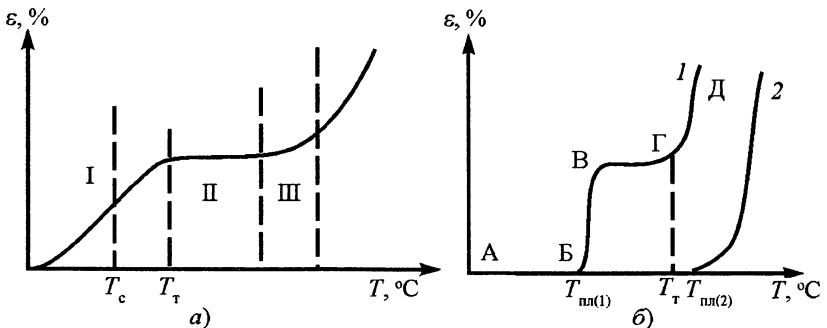


Рис. 10.1. Термомеханические кривые аморфного (а) и кристаллического (б) полимеров

На термомеханической кривой аморфного полимера довольно четко выделяются три области: область стеклообразного состояния (I), область высокоэластического (II) и область вязкотекучего (III) состояния.

В стеклообразном состоянии энергия межмолекулярного взаимодействия больше энергии их теплового движения, и оно не в состоянии изменять их расположение. Фиксированное положение участков макромолекул приводит к повышению жесткости молекулярных цепей. В стеклообразном состоянии развиваются только упругие деформации, связанные с изменением межатомных и межмолекулярных расстояний в полимере. Деформации малы и практически не зависят от температуры. В стеклообразном состоянии полимерный материал имеет наибольшую механическую прочность, поэтому в этом состоянии термопласты не перерабатываются. Область стеклообразного состояния представляет интерес при конструировании и эксплуатации изделий с термопластичной матрицей.

При нагревании полимера интенсивность теплового движения групп атомов и звеньев молекул увеличивается, и цепь приобретает способность изгибаться. Полимер переходит в высокоэластическое состояние. Так как энергия межмолекулярного взаимодействия неодинакова для различных групп цепи, то и переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале (на рисунке отмечен пунктиром). Средняя температура интервала является температурой стеклования. Температура стеклования  $T_c$  зависит от строения и полярности полимеров, влияющих на гибкость молекулярной цепи и энергию межмолекулярного взаимодействия. Увеличение числа полярных групп в молекулярной цепи, а также наличие больших боковых групп вызывает значительное повышение температуры стеклования.

Высокоэластическое состояние обусловлено гибкостью больших молекул и присуще только полимерам. В ненагруженном, недеформированном образце макромолекулы имеют скрученные формы. Под влиянием внешней силы изогнутые макромолекулы стремятся распрямиться. После прекращения действия силы молекулы вновь возвращаются к прежней форме. Таким образом, высокоэластические деформации носят обратимый характер.

Другой особенностью высокоэластической деформации является то, что ее развитие происходит не мгновенно, а во времени. Таким образом, высокоэластическая деформация имеет релаксационный характер.

Высокоэластическое состояние в кристаллических и аморфных полимерах возникает неодинаково. На рис. 10.1, б показаны термомеханические кривые кристаллических полимеров. До температуры плавления

ния деформации полимера малы (участок АБ). После достижения температуры плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние (участок ВГ). Плавление кристаллических полимеров происходит в определенном температурном интервале, что объясняется наличием в полимере кристаллов различных размеров: маленькие кристаллы плавятся при более низких температурах, чем большие.

При дальнейшем нагревании полимер переходит в вязкотекучее состояние. Однако кристаллический полимер может сразу перейти в вязкотекучее состояние (кривая 2 на рис. 10.1, б).

При вязкотекучем состоянии межмолекулярное взаимодействие в полимере ослабевает настолько, что молекулы приобретают возможность перемещаться относительно друг друга как единое целое. Развивающаяся под действием внешних сил деформация носит необратимый характер.

Переход аморфных полимеров в вязкотекучее состояние происходит также в определенном температурном интервале, средняя температура которого называется температурой текучести  $T_T$ . Для большинства термопластов температура текучести лежит в интервале 150 – 250 °С.

Среди термопластичных связующих особое место занимают связующие нового типа, называемые роливсанами, которые позволяют сочетать высокую теплостойкость композита и легкую перерабатываемость связующего. Роливсаны предназначены для получения композитов и изделий из них с широким диапазоном температур эксплуатации (270 – 620 К). К основным преимуществам роливсанов перед другими связующими является сочетание жидкого состояния малотоксичной исходной композиции, незначительного выделения побочных летучих продуктов при ее отверждении с высокой теплостойкостью и прочностью как самой матрицы, так и композитов на ее основе.

Физико-механические характеристики некоторых термопластичных связующих приведены в табл. 10.4

Армирование термопластов, в отличие от обычного наполнения, предполагает принципиально иной характер изменения их механических, теплофизических, электрических и других свойств. Регулируемое армирование (при намотке, выкладке, канальном литье, экструзии, пультрузии или другими способами) обеспечивает заданную анизотропию этих свойств как по направлениям, так и по величине. При армировании термопластов волокнистыми элементами с длинами, превышающими критическое значение для данного состава композиционного материала, меняется характер деформирования и разрушения, причем прирост сопротивления термопластичных композитов внешней нагрузке может исчисляться сотнями процентов [27, 28].

**Таблица 10.4. Физико-механические характеристики термопластичных связующих**

Характеристики	Нейлон 6.5	Полифениленсульфид	Роливсан НВ-1	Полисультфон	Полиэфир термопластичный
Предел прочности при растяжении, МПа	83	77	60	72	56
Модуль упругости E, ГПа	2,8	4,2	2,0	2,7	2,5
Плотность $10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	1,14	1,34	1,16	1,24	1,32
Теплостойкость T, °C	65	135	320	174	68
Удлинение, %	10	3-4	3-4	75	10

Последнее обстоятельство отражается не только на соответствующем повышении механических характеристик но и, например, на теплостойкости по Мартенсону, обусловленной уровнем деформационной устойчивости нагреваемых образцов термопластичных композиционных материалов при изгибе.

Прирост теплостойкости наиболее интенсивен при армировании низкотермостойких термопластов и достигает максимальных значений при совершенствовании надмолекулярной структуры термопластов (ориентация, кристаллизация) в межфазной зоне, при увеличении длины и диаметра армирующих волокон, повышении объема армирования, использовании наиболее теплостойких и жестких волокнообразующих материалов. В итоге обычные термопласты становятся конкурентоспособными широко используемым отвержденным композитам, что стимулирует создание термопластичных композитов для ранее недоступных областей применения.

К конструкторским преимуществам термопластичных композиционных материалов относятся: низкий уровень остаточных напряжений, лучшие демпфирующие свойства и ударная вязкость ( $600 - 700 \text{ кДж/м}^2$ ), высокие электро- и радиотехнические характеристики.

Комплекс технических ценных свойств включает в себя также высокие показатели механических характеристик (особенно усталостных) и температурный диапазон эксплуатации: от  $-60$  до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Все перечисленное объясняет тенденцию, наметившуюся с конца 70-х г. XX века и выраженную в неуклонном расширении научно-технических разработок и увеличении объема применения термопластичных композиционных материалов в новых образцах техники.

## 10.8. САМОАРМИРУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРЫ

В 1888 г. австрийским исследователем Ф. Рейнитцером было описано первое жидкокристаллическое вещество. Такое состояние вещества он назвал мезофазой. И только спустя столетие – в 80-е г. XX века в науке о полимерах зародилась и стала бурно развиваться новая область – химия и физика жидкокристаллических полимеров. Новое направление очень быстро принесло практические успехи при создании высокопрочных химических волокон, а на сегодня – и конструкционных полимеров, и матричных материалов. Главной причиной бурного развития этого класса материалов было то, что жидкокристаллическое состояние в полимерах и полимерных системах представляет собой устойчивое равновесное фазовое состояние полимерных тел [29, 31]. Такие полимеры получили название самоармирующихся. Их отличает высокая прочность, теплостойкость и КЛТР, сравнимый с КЛТР армирующих волокон [3].

Свойства вещества в жидкокристаллическом состоянии являются промежуточными между свойствами жидкости и кристаллического твердого тела. Как и в жидкостях, в жидких кристаллах отсутствует дальний трансляционный порядок. В то же время в жидкокристаллической фазе молекулы все еще сохраняют ориентационный порядок, т.е. они анизотропны.

Жидкокристаллические (самоармирующиеся) полимеры могут быть двух типов: лиотропные – имеющие упорядоченную структуру в растворах; термотропные – обладающие ориентированной структурой в расплаве.

Известно, что тенденция к образованию жидкокристаллической фазы наиболее выражена для тех веществ, молекулы которых имеют вытянутую форму. В этом случае анизотропия может возникать даже по чисто стерическим причинам – в силу невозможности разместить изотропным образом достаточно плотную систему анизодиаметрических частиц. С этой точки зрения ясно, что жесткоцепные макромолекулы, у которых длина сегмента цепи  $l$  намного больше характерной толщины цепи  $d$ , должны легко образовывать жидкокристаллическую фазу. Параметр асимметрии формы таких макромолекул ( $l/d$ ) может быть очень большим и достигать нескольких сотен.

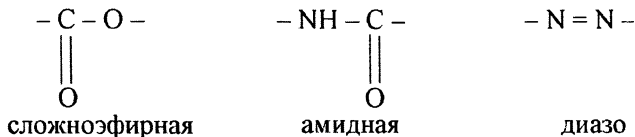
Свойства образующейся жидкокристаллической фазы в системе анизодиаметричных полимерных молекул должны отличаться от свойств низкомолекулярных жидких кристаллов, для которых параметр асимметрии  $l/d$  обычно не столь велик.

Жесткоцепные макромолекулы – не единственный класс полимеров, обладающих способностью к образованию жидкокристаллической фазы. Такая фаза может возникать и в расплавах (реже – в концентриро-

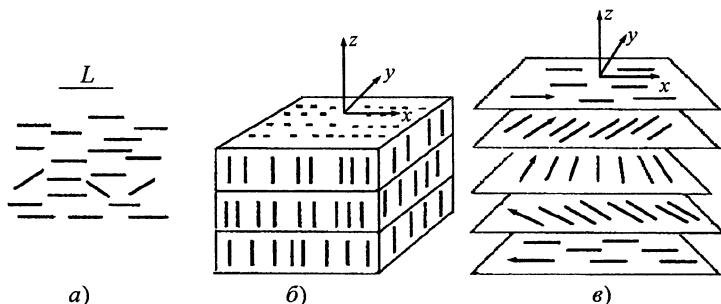
ванных растворах) сополимеров, содержащих как гибкие, так и жесткие (или мезогенные) участки цепи.

Для образования жидкокристаллической структуры требуется:

1. Наличие ароматических фрагментов: бензол, нафталин;
2. Ароматические фрагменты должны быть соединены группировками, способными образовывать кристаллическую решетку (мезогенны)



В полимерных системах может происходить жидкокристаллическое упорядочение всех трех известных типов: нематическое, холестерическое и смектическое (рис. 10.2) [29].



**Рис. 10.2.** Схемы структуры основных видов жидких кристаллов: *а* – нематические; *б* – смектические; *в* – холестерические

Простейшим из них является нематическое упорядочение, которое характеризуется тем, что направление цепей жесткоцепных макромолекул (или длинных осей мезогенных групп) имеет преимущественную ориентацию вдоль некоторой оси, а дальний трансляционный порядок в расположении молекул и звеньев отсутствует. Так как нематическое упорядочение встречается более часто в жидкокристаллических полимерах, оно имеет более разработанную теорию. Основные представления теории полимерных холестериков (спирально закрученных нематиков), формирование которых определяется наличием хиральных молекул, т.е. несовместимых со своим отображением в идеальном плоском зеркале, обычно в виде пары изомеров – левого и правого и смектиков (структур со слоевой упорядоченностью) пока разработаны недостаточно.

Представителем лиотропных жидкокристаллических полимеров является полифенилентерефталамид (терлон). Волокна из него имеют торговую марку «Кевлар».

Примером термотропных полимеров могут служить ароматические полиэфиры (ТАПЭФ), получаемые на основе ароматических оксикислот и двухатомных фенолов. Они обладают высокой прочностью, термостойкостью, малой горючестью, низким КЛТР, хемостойкостью, стабильностью размеров и диэлектрическими свойствами.

Экспериментальные и теоретические исследования в области термотропных ароматических полиэфиров направлены прежде всего на разработку общих принципов конструирования структуры полимеров, позволяющих получать жидкокристаллические расплавы в интервале температур ниже температуры термодеструкции.

В настоящее время основным производителем самоармирующихся полимеров является США, где получают термотропные жидкокристаллические полимеры под следующими торговыми марками: «Ксидар» – *n*-гидроксibenзойная кислота, терефталовая кислота, *n,n*-бифенол; «Вектра» – *n*-гидрооксибензойная кислота, производные нафталина.

Российские специалисты внесли основополагающий вклад в создание и развитие этой области, в частности в изучение лиотропных систем как основы для высокопрочных волокон и первых термотропных жидкокристаллических полимеров, которые были созданы на основе гребнеобразных молекул.

В настоящее время исследование жидкокристаллических полимеров проводится в России, США, Германии, Японии, Англии, Франции и Италии. Международный Союз по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) признал область жидкокристаллических полимеров одной из наиболее перспективных и заслуживающих внимания и поддержки областей науки о полимерах и организовал в 1987 г. специальную группу для работы по согласованной международной программе.

## Литература

1. Михайлин Ю.А. Требования к матрицам. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. – М.:Изд-во МАИ, 1997.
2. Композиционные материалы: В 8 т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Машиностроение, 1978.
3. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖ, 2001.
4. Справочник по композиционным материалам, в 2-х кн. / Под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988.
5. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990.
6. Композиционные материалы / Под ред. А.И. Монохина. – М.: Наука, 1981.
7. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. – М.: МГТУ, 1998.

8. *Advances in Polymer Science / Epoxy Resins a. Composition*, 1985, vol.72; 1986, vol.78, vol.80.
9. Эпоксидные смолы / Энциклопедия полимеров. Т. 3. – М., 1977.
10. *Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М., 1973.
11. *Благонаравова Г.А., Непомнящий А.И.* Лаковые эпоксидные смолы. – М., 1970.
12. *Кардашов Д.А.* Эпоксидные клеи. – Л., 1973.
13. *Деев И.С., Кобец Л.П.* Микроструктура эпоксидных матриц // *Механика композиционных материалов*, 1986, №1.
14. *Белошенко В.А.* и др. Свойства эпоксидных полимеров модифицированных гидростатической обработкой // *Механика композиционных материалов*, 1990, №2.
15. *Комиссар О.Н., Климкова Л.А.* Реализация прочности эпоксидных углепластиков. Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов: Тезисы докладов XV научно-технической конференции. – Обнинск: ОНПП «Технология», 1998.
16. *Ильченко С.И.* и др. Изостатическое формование полимерных композиционных материалов. Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – XXI век / Труды международной конференции. – М.: МГУ, 2001.
17. Фенолформальдегидные смолы / Энциклопедия полимеров. Т. 3. – М., 1977, с. 710.
18. *Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А.* Пластические массы, свойства и применение. Справочник. – Л.: Химия, 1978.
19. Кремнийорганические полимеры / Энциклопедия полимеров. Т. 1. – М., 1972, с.1166.
20. Полиэфирные смолы / Энциклопедия полимеров. Т. 3. – М., 1977, с.126.
21. *Мелешко А.И.* Материалы и покрытия в экстремальных условиях: В 3 т. Т. 2. Передовые технологии производства. Полимерные композитные конструкции / Под ред. *С.В. Резника*. – М.: МГТУ, 2002.
22. Полиимиды / Энциклопедия полимеров. Т. 2. – М., 1974, с. 831.
23. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л., 1968.
24. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. – М., 1969.
25. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978.
26. *Ратнер С.Б., Ярцев В.П.* Физическая механика пластмасс. – М.: Химия, 1992.
27. *Головкин Г.С.* Непрерывно-армированные термопласты. Армированные пластики / Под ред. *Г.С. Головкина, В.И. Семенова*. – М.: Изд-во МАИ, 1997.
28. *Рязанцев А.Н.* Высокоармированные термопласты. Армированные пластики / Под ред. *Г.С. Головкина, В.И. Семенова*. – М.: Изд-во МАИ, 1997.
29. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. *Н.А. Плате*. – М.: Химия, 1988.
30. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. – М.: Химия, 1981.
31. *Жен де П.* Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977.



# 11. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДМАТЕРИАЛОВ

---

## 11.1. ПРИНЦИПЫ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Процесс формирования композитов, являющихся многокомпонентной системой, должен включать процедуру совмещения компонентов. В конструкционных КМ – совмещения армирующего наполнителя (углеволокнистые или дискретные) с матричным материалом. Физико-химические процессы совмещения зависят от типа как армирующего, так и матричного материала. Тип армирующего материала в основном определяет машинно-технологическое оформление. Так, рулонные наполнители (ленты, ткани, нити, рубленые нити и порошки) необходимо перерабатывать на соответствующем для данного наполнителя оборудовании. Для различного типа матричного материала процессы совмещения, как правило, происходят при довольно сложных и значительно различающихся физико-химических процессах и требуют использования как специального оборудования (иногда довольно сложного), так и индивидуальных технологий и режимов переработки.

Кроме этого, на этапе совмещения компонентов закладывается возможность для получения материала с повышенным качеством, так как некачественный предматериал резко снижает возможность получения качественного продукта. Вот почему технологии и контролю процесса совмещения компонентов придается особое значение.

Совмещение может быть отдельной законченной операцией с выходом определенного продукта (препреги, премиксы, заготовки) или включаться в общий непрерывный процесс получения КМ или изделия.

Наиболее отработанной, как в аппаратурном, так и в технологическом отношении, является процесс совмещения с полимерной матрицей. Кроме того, ПКМ являются самыми многотоннажными и представительными материалами. Совмещение армирующего наполнителя с полимерной матрицей имеет достаточно длительную историю (ткани «макинтош», шины, приводные ремни и т.д.).

В то же время физико-химические процессы совмещения с полимерной матрицей необходимо разделить на два резко различающиеся вида – по типу полимерной матрицы и способу использования в конструкционных ПКМ.

Наиболее широкое распространение в конструкционных ПКМ получила терморезистивная матрица, имеющая высокие технологичность и физико-механические характеристики. Основным ее недостатком – наличие токсичности у некоторых компонентов компаундов.

Вторым типом полимерной матрицы являются термопласты. Термопласты, как правило, не токсичны в процессе переработки, но имеют более сложную технологию совмещения и относительно низкую адгезию к наполнителю. По этой причине их использование в конструкционных ПКМ ограничено.

## **11.2. СОВМЕЩЕНИЕ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

В процессе переработки и получения композитов с полимерной матрицей одной из основных задач является соединение армирующего материала с матричным материалом. Как правило, смешение является наиболее трудоемким и длительным этапом технологического процесса получения изделий. Смешение происходит в той или иной мере почти во всех процессах переработки полимеров и является необходимым этапом технологии производства изделий, от которого в значительной степени зависят их эксплуатационные характеристики. Это обеспечение простого физического смешения или диспергирования твердых тел в жидкостях и изменение физического состояния одного из компонентов – растворение, плавление, кристаллизация, отверждение и т.д.

Смешение может происходить без всякого принудительного воздействия благодаря диффузии (пропитке) одного компонента в среде другого или осуществляться под действием внешних сил, создаваемых рабочими органами смесительных машин.

По характеру процесса различают периодическое и непрерывное смешение. При периодическом смешении все перемешиваемые компоненты одновременно или в определенной последовательности вводятся в полимер, который многократно пропускается через рабочие узлы смесительных машин. Смешение при этом продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто требуемое качество смеси. При непрерывном смешении заданное количество смеси достигается за один проход через рабочую полость смесителя.

Смешение широко используется для создания материалов с заранее заданными свойствами. Не затрагивая химическую природу полимера, а ограничиваясь лишь структурными изменениями путем направленного осуществления процесса, можно в несколько раз увеличить разрывную и ударную прочность изделий, улучшить их эксплуатационные характеристики.

Смешение полимеров, осуществленное с помощью механических сил различной природы – сложный физико-химический процесс. Меха-

нические процессы могут возникать вследствие сдвиговых механических воздействий при обработке в червячных и роторных смесителях, ультразвуковых колебаний в жидких и твердых средах при смешении в ультразвуковом поле, используются также виброакустическая обработка, магнитное поле и т.д.

Смешение представляет собой совокупность различных процессов, общим для которых является то, что они превращают набор компонентов в материал с определенными свойствами.

Расширенное определение процессам смешения компонентов композита таково: это совокупность процессов направленного формирования гетерогенной системы, целью которых является обеспечение максимально возможного проявления обусловленных составом ценных свойств материала при наименьших экономических затратах [1].

Разработка состава композиции представляет два взаимосвязанных этапа – разработку качественного состава, т.е. выбор наилучших исходных компонентов, и разработку количественного состава – нахождение оптимальных соотношений компонентов. Именно на данном этапе в будущий материал закладываются определенные полезные свойства, степень проявления которых зависит от эффективности процесса смешения. Создание принципов разработки составов композиций представляет собой особую область исследований. В дальнейшем будем считать тот или иной состав композиций, выбранный в качестве объекта исследования, оптимальным. Способы и средства подготовки компонентов определяются типом полимерной матрицы и наполнителя.

Тип компонентов, варьирование соотношением компонентов, их агрегатное состояние и геометрическая форма наполнителя требуют достаточно различных технологических приемов совмещения компонентов как при получении конечного, так и промежуточного продуктов [2].

Исходя из этого, следует разделить технологии получения дисперсно-наполненных смесей и волокнистых композитов, которые имеют принципиальное различие.

Производство композиционных материалов может происходить двумя способами:

– за один технологический цикл, например, «мокрая» намотка, где совмещение армирующего наполнителя и формирования изделия происходит одновременно;

– поэтапно, например «сухая» намотка или намотка препрегом, где совмещение компонента и формирование изделия происходит на различных этапах и оборудовании. Следует более подробно рассмотреть понятия о промежуточных (совмещенных, но не сформированных) продуктах.

Пресс-порошки – полимерные материалы с порошкообразным наполнителем требуемой дозировки и распределения по объему матричного материала, содержащие все необходимые компоненты, обеспечивающие возможность переработки в композит методом как компрессионного, так и трансферного прессования в соответствующих пресс-формах.

Гранулят – сыпучий материал, состоящий из однородных по размеру частиц с наполнителем в виде порошка (дисперсные) или волокна. Применяется во всех видах прессования, стабилизирует режим функционирования перерабатывающего оборудования, облегчает дозировку сырья, повышает производительность и качество готового изделия.

Премиксы – термореактивная формовочная композиция, армированная дисперсным или волокнистым наполнителем. В отличие от пресс-порошков изготовление заканчивается после смешения всех компонентов, и они не нуждаются в дальнейшем отверждении, сушке или других технологических операциях и готовы для переработки на литьевом прессе.

Препреги – материалы рулонного типа в виде пропитанных полимерным связующим нитей, жгутов, лент, тканей, матов. Препреги имеют более высокие прочностные показатели, чем премиксы. Применяются для изготовления крупногабаритных изделий средней сложности и изделий, имеющих контур тел вращения.

Слопреги – слоистые препреги, выложенные по определенной схеме армирования.

### **11.3. ПРОЦЕССЫ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Процесс совмещения матричного материала с дисперсным наполнителем включает в себя следующие операции:

- подготовка компонентов;
- дозирование;
- смешение.

Подготовка матричного материала может осуществляться как отдельный процесс, а может быть совмещена со смешением. Например, подготовка жидкофазного термореактивного компаунда может осуществляться в реакторе, где происходит смешение необходимых компонентов матричного материала и доведение его до требуемой вязкости. Смешение с наполнителем в требуемой дозировке производится в другом смесителе, обычно более мощном, особенно если при этом наблюдается резкое увеличение вязкости получаемой смеси.

В то же время эти две операции могут быть совмещены, и в этом случае компоненты в требуемом количестве последовательно поступа-

ют в зону смесителя. Такая технология обычно имеет место, когда доза наполнителя невелика, и соответственно, не происходит значительного возрастания вязкости.

Если для смешивания выбран твердофазный матричный материал, то он подвергается просеиванию на ситах с ячейками известного размера. Обычно это набор сит, где после просеивания отбирается требуемая фракция. Просеивание осуществляется на вибростоле.

Для улучшения адгезионных свойств смешиваемых твердых компонентов их подвергают интенсивной сушке для удаления адсорбированной влаги. Наиболее универсальными являются барабанные вакуумно-гребковые сушилки. В производстве применяются также специальные устройства для подсушки, устанавливаемые в бункеры термопластавтоматов и червячных прессов.

Для автоматического дозирования материала в зависимости от размера, свойств и условий дозирования разработано большое количество дозаторов (секторные, тарельчатые, лотковые и т.д.). Для передачи материалов в автоматические весы емкости оборудуются винтовыми (обычно вибрационными) питателями.

Для смешения сыпучих материалов наиболее часто используют барабанные смесители, где смешение происходит благодаря пространственному перемещению материала во вращающихся корпусах.

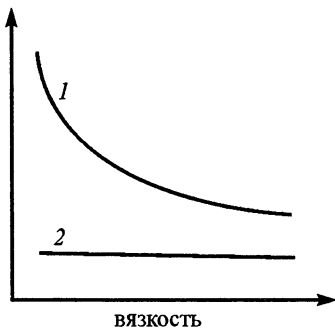
Для смешения жидких и сыпучих материалов наиболее распространенными являются валково-лопастные смесители с использованием валов и лопастей различной формы. Их форма зависит от вязкости массы, геометрии наполнителя и требований, предъявляемых к материалу.

В качестве смесителей непрерывного действия следует отметить червячные смесители, где смешение происходит в канале червяка.

При использовании червячного смесителя при совмещении наполнителя с термопластичной матрицей следует учитывать особенности реологии этого процесса.

Реология изучает законы течения расплавов полимеров. Главной реологической особенностью расплавов термопластов является зависимость их вязкости от скорости течения.

Из практики хорошо известно, что при перемешивании загустевших материалов их вязкость уменьшается. Чем больше скорость перемешивания,



**Рис. 11.1.** Зависимость вязкости расплава полимера (1) и низкомолекулярной жидкости (2) от скорости сдвига при постоянной температуре

то есть чем выше интенсивность механического воздействия, тем в большей степени они разжижаются, тем меньше их вязкость. На рис. 11.1 сравниваются зависимости вязкости от скорости сдвига расплавов полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

В то время как вязкость низкомолекулярной жидкости остается постоянной, вязкость расплава уменьшается с увеличением скорости сдвига.

Исходя из особенностей реологии расплавов термопластов их называют *неньютоновскими* жидкостями. Неньютоновское поведение расплавов полимеров при их течении объясняется особенностями молекулярной структуры: при увеличении напряжения сдвига разрушаются структурные агрегаты молекул, а длинные молекулы полимера ориентируются при течении вдоль потока, уменьшая тем самым сопротивление течению, или вязкость системы.

Отношение данного напряжения сдвига  $\tau$  к создаваемой им скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  называется эффективной вязкостью  $\eta_{\text{эф}}$ , выражаемой в Па·с и определяемой по формуле:

$$\eta_{\text{эф}} = \tau / \dot{\gamma}.$$

Кроме того, следует учесть повышение температуры за счет выделяющейся энергии при разрушении связей между макромолекулами, обычно обусловленной энергией ориентационного, индукционного и дисперсионного ван-дер-ваальсового взаимодействия и трением расплава о поверхность цилиндра червячного смесителя. Так как влияние температуры на вязкость всегда приводит к ее уменьшению, эффект червячной пластификации усиливается.

В большинстве случаев червячные смесители непрерывного действия (реже дисковые) используют в различного рода экструдерах и пресс-автоматах.

Поступающие в червячный экструдер компоненты независимо от типа полимера (термопласты или реактопласты) проходят три зоны, отличающиеся различным профилем червяка и протекающими в них физико-химическими процессами (рис. 11.2).

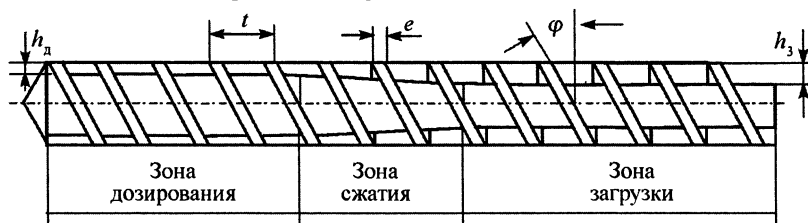


Рис. 11.2. Червяк общего назначения:

$h_2$  и  $h_3$  - глубина нарезки в зоне загрузки и дозирования соответственно;  $t$  - шаг;  $\varphi$  - угол подъема винтовой линии нарезки;  $e$  - ширина гребня нарезки

*Зона сжатия* – следующий за зоной загрузки участок червяка. Размягченный и частично расплавленный полимер из зоны загрузки поступает в зону сжатия или зону плавления. За счет теплоты нагревателей цилиндра и тепла внутреннего трения материал окончательно переходит в вязкотекучее состояние.

Так как плотность расплава примерно в два раза больше, чем насыпная плотность твердого полимера, то образующийся расплав занимает вдвое меньший объем, чем гранулы. Поэтому, чтобы расплав заполнил объем винтового канала целиком, что важно для качественного перемешивания, его необходимо сжать. Для обеспечения сжатия расплава объем винтового канала червяка в зоне плавления уменьшается по ходу движения расплава, что достигается за счет снижения глубины нарезки. Уменьшение объема винтового канала червяка оценивается степенью сжатия.

Степень сжатия – это отношение объема винтового канала в зоне загрузки к объему винтового канала в зоне дозирования на длине в один шаг:

$$K_c = V_3 / V_d.$$

Для червяка с постоянным шагом степень сжатия равна отношению глубины нарезки в зоне загрузки  $h_3$  к глубине нарезки в зоне дозирования  $h_d$ .

$$K_c = h_3 / h_d.$$

Длина зоны сжатия зависит от природы перерабатываемого полимера. Для кристаллических полимеров применяются червяки с короткой зоной сжатия, так как данные полимеры имеют узкий температурный диапазон плавления. Аморфные полимеры переходят в вязкотекучее состояние постепенно, поэтому червяки для переработки аморфных полимеров имеют длинную зону сжатия.

*Зона дозирования* – последний участок червяка. Эта зона имеет постоянную, но меньшую, чем в зоне загрузки, глубину канала. За счет раздвигаемых в зоне дозирования больших сдвиговых деформаций происходит окончательная пластификация и гомогенизация расплава и образуется однородный по структуре, температуре и вязкости расплав. Зона дозирования работает с постоянным объемным расходом и определяет фактическую производительность машины. Длина зоны дозирования зависит от типа перерабатываемого полимера и может изменяться в широких пределах. Для термочувствительных полимеров пребывание в этой зоне сопряжено с опасностью перегрева и деструкции, поэтому червяки для них должны иметь короткую зону дозирования или совсем не иметь этой зоны.

Для термостойких полимеров зона дозирования обеспечивает дополнительную гомогенизацию, и длина ее составляет 20–25% длины червяка.

Наиболее распространенным способом получения гранулята также является экструзия. Этим способом получают как ненаполненные, так и наполненные, в том числе и волокном, гранулы. Таким образом можно гранулировать и отходы после предварительного механического измельчения. Гранулирование происходит на экструдерах-грануляторах. Полученные гранулы могут иметь форму цилиндра, шара, прямоугольной пластинки или зерна чечевицы. Конструкции грануляторов различаются по способу резки и охлаждения гранул; при этом применяются: резка гранул на решетке с воздушным или водяным охлаждением; резка охлажденных прутиков.

Схема гранулятора с резкой полимерных жгутов, предварительно охлажденных в водяной ванне и подсушенных в сушилке, представлена на рис. 11.3.

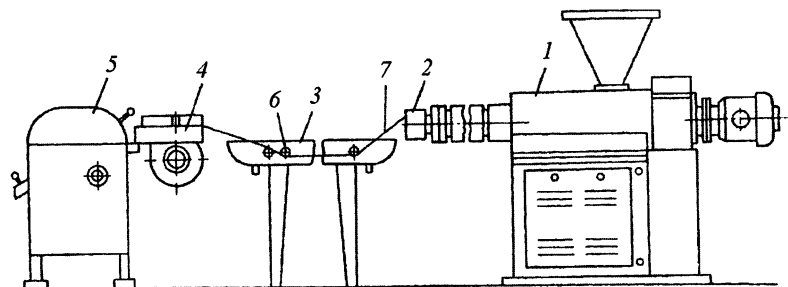


Рис. 11.3. Схема гранулятора с резкой охлажденных прутиков:

1 – экструдер; 2 – прутковая головка; 3 – жгуты полимера;

4 – охлаждающая ванна;

5 – воздушная сушилка; 6 – роторная дробилка

Резка гранул на решетке с воздушным охлаждением происходит по следующей схеме. Расплав из цилиндра экструдера продавливается через отверстия решетки в виде жгутов, которые разрезаются вращающимся ножом. Срезанные гранулы подхватываются струей сжатого воздуха и транспортируются с помощью пневмотранспорта в бункер. Охлаждение гранул осуществляется воздухом за время движения их от гранулятора до бункера.

В гранулирующей головке с водяным охлаждением срезанные на решетке ножом гранулы увлекаются водой. Обезвоживание гранул производится в центрифугах, циклонах и на виброситах.



#### 11.4. ПРОЦЕССЫ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КМ, НАПОЛНЕННЫХ ВОЛОКНАМИ

**Совмещение с термореактивной матрицей.** В процессе переработки волокнистых материалов в ПКМ одной из основных задач, стоящих перед технологами, является процесс совмещения волокнистого материала с термореактивной и термопластичной полимерной матрицами. В зависимости от типа матрицы будут меняться как особенности переработки волокон в композит, так и технологическое оборудование.

Совмещение с термореактивным связующим может проходить одновременно с формованием изделия – «мокрый» способ формования, или проводиться в виде получения препрегов – «сухой» способ формования; такая технология переработки известна как «*препреговая технология*».

При «мокром» способе формования наполнитель пропитывается жидким связующим непосредственно перед формованием, т.е. пропитка технологически совмещена с формообразованием изделия. При сухом способе пропитка выделена в самостоятельную операцию, в результате которой из волокон и связующего получают препреги. Чтобы добиться высокого качества пропитки, в связующее обычно добавляют растворители, которые обеспечивают низкую технологическую вязкость. После пропитки препреги подсушивают и частично отверждают. В частично отвержденном состоянии препреги могут находиться от нескольких дней до нескольких месяцев, в зависимости от связующего и способа хранения.

«Сухой» способ формирования более технологичен, чем «мокрый». Так, при формировании методом намотки использование препреговой технологии позволяет увеличить натяжение до 25% от разрывной нагрузки по сравнению с «мокрой» намоткой, где натяжение составляет 10 – 15%. Преимущества «сухого» способа выражаются в использовании широкой номенклатуры связующих, в возможности получения препрегов с заданной степенью армирования, к сведению до минимума отходов материалов и возможности полной автоматизации процесса (например, использование *выкладочных центров*). В конечном счете применение препрегов повышает качество изделий и культуру их производства. Основные недостатки «сухого» способа – ограниченный срок хранения, повышенная стоимость материала по сравнению с «мокрым» способом, в некоторых случаях необходимость применения специальной технологической оснастки для подогрева препрега.

Поперечная прочность однонаправленного препрега должна быть достаточной для того, чтобы с ним можно было работать на машине или вручную. Готовый препрег или сразу, или по прошествии срока, гарантирующего жизнеспособность препрега, подвергается раскрою требуемой конфигурации и размера и последующей выкладке (изготовлению

пакета). Иногда обе операции совмещаются и автоматизируются (*выкладочный центр*).

**Изготовление препрегов.** Так как технология изготовления препрегов в первую очередь предусматривает совмещение двух компонентов – терморезактивной матрицы и волокнистого наполнителя, следует остановиться подробнее на каждом из компонентов и их подготовке к процессу совмещения. Хорошая пропитка волокон достигается при использовании низковязких расплавов связующих, однако повышение температуры, требуемое для таких пропитывающих композиций, может привести к преждевременному гелеобразованию и неконтролируемому их отверждению. В таком случае предпочитают применять растворители, хотя из-за пористости волокон возникают затруднения при удалении растворителя из препрега при его сушке [3, 5].

Традиционные методы сушки связаны с подводом теплоты от периферии материала к наполнителю, закрытому слоем нанесенного связующего. При этом происходит обеднение периферийного слоя связующего растворителем и образование плотной корки смолы, препятствующей массопереносу растворителя из внутренних слоев материала, и особенно из пор. Это заставляет проводить процесс сушки в мягких условиях (например, увеличение времени пребывания в зоне сушки при более низких температурах), что существенно уменьшает производительность технологического оборудования.

Использование активных растворителей, способных химически взаимодействовать с полимером в процессе отверждения, затруднено из-за избирательной сорбции (поглощения) подобных растворителей волокнами. В таких пластиках возможно протекание процессов внутренней пластификации полимерной матрицы.

При подготовке армирующего наполнителя к пропитке большое значение приобретают вопросы сорбции-десорбции влаги, так как важно, чтобы перед пропиткой поры волокон были свободны от паров влаги, которая может явиться причиной парообразования при формовании пластика. Кроме того, адсорбированная влага, блокируя активные центры поверхности волокна, снижает его адгезию к связующему.

Исследование кинетики процесса удаления влаги при сушке волокон показало, что повторное насыщение влагой высушенных волокон проходит довольно интенсивно. Таким образом, сушку нужно проводить непосредственно перед операцией совмещения волокна со связующим. Процесс сушки должен быть быстрым и эффективным, чтобы при включении в общую технологическую линию он не снижал производительности оборудования.

Операция совмещения осуществляется методом пропитки. Под *пропиткой* понимается введение в структуру волокнистого наполнителя

полимерного связующего и образование в ней плотной монолитной матрицы. В зависимости от физико-химической природы компонентов связующего, их исходного состояния, получения жидкой фазы связующей композиции, необходимой для качественной пропитки, технологические варианты пропитки подразделяют на пропитку в растворе и пропитку в расплаве. Эти варианты различаются как технологической схемой пропитки, так и физической сущностью процесса.

Наиболее широкое распространение в производстве препрегов нашел метод пропитки армирующих наполнителей растворами связующих в органических растворителях.

На практике обычно применяют три метода пропитки: погружением в раствор; орошением раствором; перенесением раствора на наполнитель контактным способом. Особое внимание уделяется этапу подготовки, связанному с расчетом количества различных компонентов, входящих в состав связующего.

Количество компонентов в зависимости от рецептуры компаунда рассчитывают по формуле

$$G_i = \frac{G_{св} g_i}{\sum g_i},$$

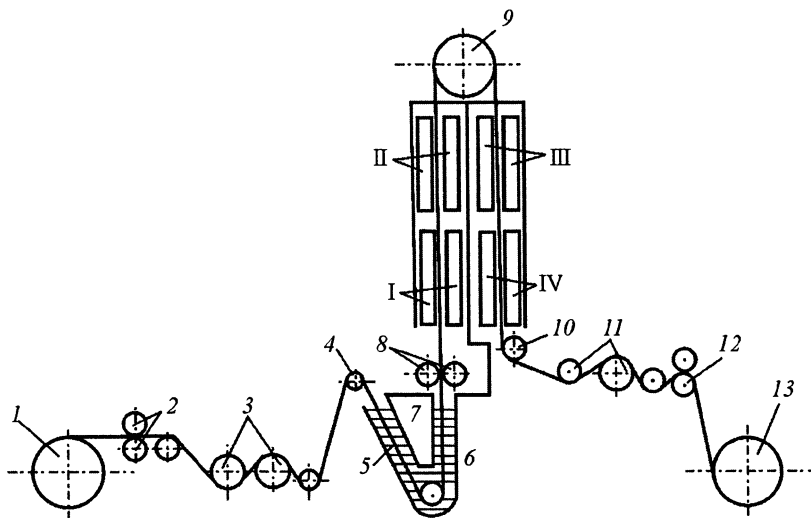
где  $G_i$  – масса искомого компонента связующего;  $g_i$  – удельное содержание искомого компонента в рецептуре связующего в весовых частях;  $\sum g_i$  – суммарное количество компонентов в весовых частях;  $G_{св}$  – масса порции связующего.

Пропитку можно проводить как ручным, так и машинным способом. Ручной способ имеет ограниченное применение, используется обычно при разработке новых рецептов связующих, когда технологию получения пластика отрабатывают на небольших количествах растворов, или когда изделие не требует достаточной точности дозировки связующего и наполнителя, имеет несерийный выпуск, и все операции производятся вручную, например, изготовление корпуса спортивной яхты из пропитанной ткани.

Изготовление препрегов машинным способом на пропиточных машинах позволяет получать полуфабрикат с требуемыми характеристиками. Для получения качественного препрега важно в процессе переработки сохранить исходную прочность наполнителя и провести его полную равномерную и бездефектную пропитку. Наиболее трудно обеспечить это требование для жестких волокон, например, для углеродных. Особенностью углеродных волокон, влияющей на технологию их переработки, является низкая деформируемость (0,5 – 1,5%) и повышенная хрупкость волокна [5, 6]. Это влечет за собой трудности при пропитке углеродных волокон машинным методом, так как в этом про-

цессе необходимо исключить их многократные перегибы и невозможно использование традиционных узлов отжима связующего. Узлы пропиточной машины должны обеспечивать повышенную точность и чистоту обработки, равномерное натяжение углеродных волокон без их механического повреждения.

Препреги обычно изготавливают на горизонтальных или вертикальных пропиточно-сушильных машинах. Вертикальные машины более широко распространены, так как занимают меньшую площадь (более компактны), в них легче регулируется тепловой поток сушильной камеры и удаление из рабочей зоны летучих (как правило, токсичных) выделений (рис. 11.4).



**Рис. 11.4.** Схема непрерывно действующей вертикальной пропиточно-сушильной машины с автоматическим управлением:

- 1 – шпулярник; 2 – сухая арматура; 3 – обогреваемые валки;  
4, 6, 9, 12 – направляющие валки; 5 – пропиточная ванна; 7 – нагреватель;  
8 – отжимные валки; 11 – охлаждающие валки; 13 – рулон с препрегом

Арматура 2 сматывается со шпулярника 1 и, проходя через систему направляющих и обогреваемых валков 3 – 4, поступает в пропиточную ванну 5 с раствором связующего, нагретым до необходимой температуры нагревателем 7. Выходящий из ванны 5 пропитанный материал направляется в зазор между двумя отжимными валками 8 и затем для удаления растворителя поступает в сушильную камеру, имеющую четыре зоны (I – IV) с различной температурой. Общая длина сушильной камеры может достигать 20 м. Высушенный препрег, огибая охлаждающие и направляющие валки 9 – 12, сматывается в рулон 13.

Недостатком вертикальной пропиточной машины является ограниченный доступ в зону сушки, что усложняет заправку пропитываемого материала и, особенно, устранение частичного или полного обрыва нитей, ленты и т.д. Эти недостатки отсутствуют у горизонтальной пропиточной машины, где доступ в сушильную камеру прост. Поэтому там, где имеются достаточно большие производственные площади, иногда предпочитают горизонтальные пропиточные машины.

Таким образом, сущность процесса приготовления препрега состоит в нанесении связующего на армирующий материал, его равномерном распределении и фиксации путем удаления растворителя.

Так как все связующие являются в основном высоковязкими жидкостями, равномерная пропитка армирующего материала вызывает технологические трудности. Это делает необходимым введение в них на стадии приготовления связующего химически нейтральных растворителей, удаляемых после пропитки в процессе сушки в виде летучих веществ. Таким образом, растворитель является вынужденной технологической мерой обеспечения качественной пропитки. Его количество определяется компромиссным решением задачи: с одной стороны, нанести и удержать без стекания до сушки заданное количество связующего  $G$  (г/м<sup>2</sup>) при возможно более высокой скорости пропитки, определяющей производительность процесса; с другой стороны, удалить растворитель в процессе сушки препрега при минимальных энергетических затратах и высокой скорости.

Задача рационального планирования технологического процесса пропитки сводится к выбору параметров скорости пропитки  $V_{\text{пр}}$ , вязкости связующего  $\mu$  и температуры сушки препрега  $T$  при обеспечении требуемого нанесения связующего  $G$ . Чем выше концентрация связующего (меньше растворителя), тем выше температура сушки.

Обычно диапазон скорости пропитки изменяется от 0,3 до 2,5 м/мин. Если скорость пропитки выбрана, то за время технологического цикла  $\tau$ , т.е. за время между приготовлением двух порций связующего, будет пропитываться материал площадью:

$$S = B V_{\text{пр}} \tau,$$

где  $B$  – ширина пропитываемой арматуры.

Если установлена величина требуемого нанесения связующего  $G$ , то технологическая порция связующего с учетом технологических потерь составит:

$$G_{\text{св}} = k S G.$$

Здесь  $k = 1,05 - 1,10$  – коэффициент технологических потерь.

Рассчитанная таким образом порция связующего за время технологического цикла должна сохранять необходимую технологическую вязкость.

Для получения препрега из отдельных нитей используются пропиточные машины, содержащие в конструкции приспособления для сведения отдельных нитей в ленты перед их поступлением в пропиточную ванну.

Проводя ручную пропитку, используют все три метода пропитки: погружением, орошением, контактным переносом. При машинной пропитке преимущественно применяют погружение, реже контактный перенос. В процессе погружения волокнистого материала в растворе связующего происходят сложные физико-химические процессы, от полноты протекания которых в основном и зависит качество как препрегов, так и изделий из них.

Структура волокнистого наполнителя представляет собой систему нитей, состоящих из большого количества филаментов, пространство между которыми можно рассматривать как капиллярные каналы. При контакте такой системы с раствором жидкости под действием капиллярных сил раствор связующего перемещается по капиллярным каналам, вытесняя мениском воздух, смачивает волокна и распределяет их в сплошном потоке связующего.

Скорость миграции раствора вдоль капиллярных каналов наполнителя можно определить из уравнения Уошбурна:

$$dh/dt = r\sigma\cos\theta / 4\eta h - r^2 g\gamma / 8\eta,$$

где  $\gamma$  – плотность жидкости;  $r$  – радиус капилляра;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $h$  – высота поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре.

Смачивание волокна является основным условием капиллярной пропитки, при этом проникновение жидкости в капилляры происходит под действием разности капиллярного  $P_\sigma$  и гидростатического  $P_r$  давлений:

$$P_\sigma = 2\sigma\cos\theta / r, P_r = \gamma gh.$$

Если пренебречь силами тяжести (они значительно меньше капиллярных), то уравнение можно представить в виде

$$dh / dt = r\sigma\cos\theta / 4\eta h.$$

Из уравнения ясно, что скорость поднятия жидкости по капиллярам волокнистого наполнителя будет возрастать (при прочих равных условиях) при использовании растворов с большим поверхностным натяжением и с меньшей вязкостью.

Поверхностное натяжение связано с рецептурой связующего и свойствами его компонентов, поэтому изменять его сложно. Вязкость может относительно легко изменяться. Поэтому общепринятые сейчас технологические варианты пропитки основаны, главным образом, на варьировании наиболее управляемого параметра – вязкости. Для снижения вязкости используют такие технологические приемы, как повышение температуры пропитки и разбавление связующих растворителями. Использование пассивных растворителей в высоковязких связующих приводит к улучшению их проникновения в структуру наполнителя. Растворитель снижает физико-механические свойства отвержденного материала, что требует его удаления. Это делается во время сушки и частичного отверждения связующего. Но практически растворитель из пропитанного наполнителя удалить полностью не удастся, и это приводит к повышенным пористости и хрупкости КМ. Увеличение температуры связующего в процессе пропитки хотя и приводит к снижению вязкости, одновременно вызывает и процессы, повышающие ее, – это интенсивное испарение растворителя из связующего и сшивка самого связующего. Все это значительно снижает возможности температурного понижения вязкости.

Для повышения эффективности пропитки возможны еще технологические приемы, связанные с изменением давления, такие, как пропитка под давлением и вакуумная пропитка. Технологические приемы интенсификации пропитки варьированием давления связаны с дополнительными конструкционными особенностями пропиточных машин и имеют целую серию различных вариантов. В последнее время для улучшения пропитки используют различные физические поля. Наибольшее распространение получило, как описывалось выше, улучшение качества пропитки с помощью ультразвуковых колебаний, сообщаемых наполнителю, реже звуковых (виброакустическая обработка), и магнитной обработки связующего для улучшения его смачивающей способности. Одним из новых способов пропитки является перенесение связующего на наполнитель с подложки и последующее его внедрение в структуру наполнителя под воздействием давления и температуры [4, 6].

Осуществляется это следующим образом: на подложку, чаще всего из бумаги, имеющей антиадгезионное покрытие (силиконовое), или из полимерной пленки, наносят тонкий слой высококонцентрированного (80 – 90%) связующего, затем совмещают с армирующим наполнителем. В некоторых случаях этим ограничиваются, и такой пакет поступает на дальнейшую обработку. Часто сверху покрывают его вторым слоем, причем второй слой может иметь на поверхности связующее, а может и нет. Возможен и многослойный вариант заготовки – пакет из чередующихся слоев волокон и подложки.

Полученные таким способом пакеты пропускают через нагретые валки (каландры), которые под действием температуры и давления осуществляют принудительное внедрение связующего в капилляры наполнителя.

Такой способ отличается высокими технологичностью и производительностью, значительным уменьшением выбросов в атмосферу.

Во всех описанных случаях происходит совмещение двухкомпонентной системы: волокнистого наполнителя и раствора связующего. Однако очень часто для придания того или иного качества КМ приходится иметь дело с трехкомпонентной системой, где третьим компонентом служит наполнитель в виде порошка, который должен быть распределен достаточно равномерно по объему матрицы. Это значительно усложняет традиционную технологию получения препрегов, и иногда, в зависимости от качества и количества третьего компонента, приходится разрабатывать индивидуальные технологические приемы.

Рассмотренная технология получения препрегов из растворов, хотя и имеет очень широкое распространение и продолжает совершенствоваться, все же сохраняет в себе следующие недостатки:

- повышенная пожаро- и взрывоопасность производства;
- вредные условия труда вследствие использования токсичных легколетучих растворителей;
- необходимость применения специальных очистительных устройств, предотвращающих выброс паров растворителей в атмосферу;
- наличие громоздких сушильных камер с низкой производительностью;
- необходимость приготовления раствора связующего;
- наличие остаточного количества растворителя в препреге после сушки, что уменьшает адгезию между полимером и армирующим наполнителем, а также обуславливает пористость ПКМ и приводит к снижению прочностных характеристик готовых изделий.

В научно-технической литературе появляется все больше сведений, касающихся возможности получения препрегов по новой «безрастворной» технологии с использованием расплавов связующих [6].

Перспективным считается применение пленочных и порошковых связующих, отличающихся отсутствием растворителей. Внедрение и расширение рынка волокнистых композитов требует экономии топлива и энергии, защиты окружающей среды и снижения расхода сырья, что диктует необходимость создания новых технологических процессов и оборудования для их получения. По сравнению с традиционным методом производства слоистых пластиков технология без применения растворителей в 16 раз снижает потребление энергии за счет исключения операции сушки.



Как указывалось выше, для получения качественного препрега нужно провести полную равномерную и бездефектную пропитку наполнителя. Если в растворах, имеющих вязкость  $10^{-2} \dots 10^{-1}$  Па·с, это осуществляется за счет смачивания под действием капиллярных сил, то для расплавов полимерных связующих, вязкость которых на несколько порядков выше, такой механизм неприемлем. При использовании безрастворной технологии в качестве связующих применяют синтетические смолы с исходной вязкостью 10...20 Па·с (25 °С). Поэтому для осуществления пропитки наполнителя расплавом полимерного связующего большое значение имеет способ его нанесения на пропитываемый материал.

Поиск методов проводится двумя путями.

1. Разработка новых технологий и оборудования. В частности, используются методы напыления полимерного связующего на армирующий материал в электрическом поле или в псевдосжиженном слое. Возможна пропитка в клиновой камере расплавом, получаемым в обогреваемой секционной ванне, или пропитка расплавом с помощью экструдера.

2. Использование традиционного оборудования. Наиболее приемлемыми оказались пропиточные установки с валковым оборудованием для получения препрегов пропиткой раствором полимера с подложки. Особенностью пропитки наполнителя связующим из расплава при использовании валкового оборудования является более высокая температура поверхности валков (100 – 140 °С) и продолжительность контакта, что обеспечивает увеличение диаметра валков или их количества. В качестве примера рассмотрим опытно-промышленную технологию изготовления препрегов на основе расплавов термореактивных связующих без применения органических растворителей. Особенность этой технологии состоит в том, что плавление связующего, дозировка расплава и пропитка им армирующего материала производится в трех- или четырехвалковом каландре. Причем расплав связующего получают непосредственно на нагретой поверхности валков, а его нанесение на наполнитель осуществляется в зазоре между валками.

Возможность переработки КМ по предложенной технологии и выбор оптимальных режимов их переработки в каждом конкретном случае определяются свойствами связующего и армирующего наполнителя. Производительность процесса в этом случае в 5 – 10 раз выше, чем при получении препрегов по традиционной технологии с использованием растворов связующих, а прочность возрастает на 20%.

Можно предположить, что в настоящее время пропитка армирующих наполнителей расплавами связующих на валковом оборудовании является наиболее перспективной технологией.

Особый интерес представляет радиационный способ изготовления препрегов, который относится в основном к пропитке полиэфирным связующим, и его технология имеет значительные отличия. Но так как КМ с полиэфирной матрицей составляют около 80% всех КМ, используемых для производства товаров широкого потребления, такая технология сегодня вызывает особый интерес. При радиационном способе приготовления препрегов решают две задачи. Первая – получение препрегов, которые в дальнейшем отверждаются по радиационному механизму с образованием под действием излучения поперечных химических связей между макромолекулами, приводящих к возникновению в полимере пространственной сетки. Вторая – использование радиации при приготовлении препрега, который на стадии получения КМ подвергается термическому отверждению. Для этого необходимо создавать такие комплексные связующие, в которые входили бы компоненты, отверждающиеся по различным механизмам.

В качестве эффективного метода, с экономической точки зрения, для получения препрегов может быть использовано ультрафиолетовое облучение. И все же для применения этого метода требуются фотосенсибилизаторы, производство которых недостаточно развито в нашей стране.

Промышленное значение может иметь способ получения препрегов с использованием ускорителей электронов.

Преимущество радиационного способа получения препрегов заключается в том, что полимеризация может быть прекращена на любой стадии, с любой, наперед заданной вязкостью, без введения специальных добавок. Высокая скорость радиационной полимеризации обеспечивает высокую производительность радиационно-технической установки. Однако это не исключает использования различных ускоряющих добавок для снижения дозы облучения при производстве препрегов.

**Совмещение компонентов композита на основе термопластичных матриц.** Совмещение компонентов композитов на основе термопластичной матрицы можно осуществить жидкофазным или твердофазным способом.

Жидкофазный способ применяют для изготовления препрегов. Он заключается в нанесении связующих на волокна (нити, жгуты, ленты, ткани) из растворов или расплавов. При этом главным параметром, определяющим качество пропитки, является вязкость пропиточной среды. Однако возможность снижения вязкости термопластичных связующих ограничена, так как вязкость их расплавов нередко остается на уровне  $10^{11}$ – $10^{12}$  Па·с вместо  $10$ – $10^2$  Па·с при допустимых температурах переработки, характеризующих термореактивные связующие. Последнее обстоятельство требует соответствующего повышения давления, что резко

ограничивает возможности метода и создает опасности для сохранения целостности армирующих волокон. Поэтому для термопластичных композитов, получаемых жидкофазным способом, типична высокая пористость, превышающая в 10–15 раз пористость композитов на основе терморезистивных связующих.

Твердофазное совмещение освоено при изготовлении полуфабрикатов, в которых армирующие волокна сочетаются с термопластами в виде порошка, пленки или волокон. Основное преимущество по сравнению с жидкофазным совмещением состоит в том, что еще до пропитки достигается проникновение матричных компонентов в объем волокнистых наполнителей и тем самым повышается эффективность последующей пропитки при плавлении твердых матричных включений: сокращается время пропитки, снижаются энергетические затраты (давление, температура), уменьшается пористость композита.

В некоторых случаях эффективность пропитки удается существенно повысить, используя специальные технологические приемы, например, диспергируя матричный порошок в полуфабрикате с помощью ультразвука или вибрационным воздействием. Однако использование порошков не позволяет получать термопластичные композиты с равномерной степенью армирования по всему объему материала.

Пленочные связующие лишены этого недостатка, поскольку имеется возможность послойно чередовать термопластичные пленки с армирующими элементами. Вместе с тем глубина пропитки при таком совмещении существенно зависит от толщины армирующих нитей, жгутов, лент, а также от сложности геометрической формы формуемого изделия (двойная кривизна, трение по дну и т.п.).

Матричные термопластичные волокна наиболее результативны при совмещении компонентов. Они получают путем совместного плетения с армирующими волокнами, обычно в виде полотна. Матричные волокна могут быть как в основе, чередуясь с армирующими волокнами, так и в качестве уточной нити. Их использование позволяет создавать композиты с заданной регулярностью структуры, надежной фиксацией схемы армирования на всех стадиях переработки. Изделия на основе таких волокон можно изготавливать различными технологическими методами – выкладкой, намоткой, пултрузией, а совмещение волокон позволяет получать сверхвысокоармированные композиты с предельной степенью армирования, близкой к единице, с низкой пористостью (до 0,25 % об.), а в некоторых случаях создавать безматричные композиты, в которых монолитность армирующих волокон достигается за счет их сварки или аутогезионного взаимодействия [7].

### Литература

1. *Тризно М.С., Леонтьев В.Н., Стеньшинская Е.А.* Современное состояние технологии получения препрегов для армирования пластиков на основе термореактивных связующих. – Л.: АН СССР, 1984.
2. *Калиничев В.А., Макаров М.С.* Намотанные стеклопластики. – М.: Химия, 1986.
3. *Колосов А.Е.* Пропитка волокнистых композиционных материалов // Химическая технология, № 5, 1986.
4. *Михасенок О.Я.* Производство изделий из ПК пневмовакуумной пропиткой связующим: Обзор в сб.: Техника, экономика, информация // Сер. Технология, 1986, вып. 1.
5. *Яковенко Е.И.* и др. Особенности получения препрегов на основе углеродных лент и высококонцентрированных растворов оксидных связующих и расплавов термостойких ненасыщенных полиэфиров // Материалы 2-й Всесоюз. конференции по ПКМ. – Ташкент, 1983, т. 2.
6. *Мелешко А.И., Половников С.П., Семенов В.И.* Углепластики и углеволокнистые наполнители: Ч. 5. Препреги. – М.: ГОНТИ-25, 1990, № 36.
7. *Котомин С.В.* Предельно-армированные термопласты на основе арамидных и композитных волокон: дис. докт. химич. наук. – М., 2004.

## 12. ФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

### 12.1. ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ПКМ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ

Как указывалось выше, переработка термореактивных полимеров проходит в три стадии, и образование пространственной (сетчатой) структуры приходится на третью, завершающую стадию. На третьей стадии происходит формование изделий, где олигомеры отверждаются с образованием пространственной структуры, самопроизвольно (с тем большей скоростью, чем выше температура) или при введении полифункционального низкомолекулярного вещества – отвердителя.

Отверждение может осуществляться по механизму поликонденсации или полимеризации. Это требует различного подхода к режиму отверждения термореактивного связующего. Так, при реакции поликонденсации необходимо создать условия для максимального удаления побочных продуктов поликонденсации. Например, определить время выдержки при расчетных температуре и давлении, обеспечивающих удаление летучих (обычно газообразные продукты и пары воды) в момент интенсивного протекания реакции. На практике при работе с компаундами могут наблюдаться оба типа полимеризации, это требует ступенчатого проведения формования (выдержка при определенных температурах), учитывающего механизм физико-химических процессов реакции отверждения. В этот же регламент входит и удаление остатков растворителя в случае совмещения наполнителя с раствором связующего [1 – 5].

При переработке композитов с термореактивной матрицей важным параметром является объемное наполнение армирующими волокнами. Поэтому в процессе формования прямым (компрессионным) прессованием или намоткой необходимо создать условия для удаления избыточного связующего, обычно присутствующего в предматериале. Это осуществляется на ранних стадиях формования выдавливанием избыточного связующего в *дренажный слой* – рыхлый слой, находящийся на поверхности (обычно из стеклоткани), удаляемый по окончанию процесса формования.

Основной характеристикой переработки реактопластов является степень сшивания, рассчитываемая на основании кинетических уравнений статической теории гелеобразования. Степень сшивания в технологическом процессе определяет время, необходимое для перехода реак-

топласта в неплавкое и нерастворимое состояние – *время отверждения* (выдержки). Время отверждения зависит как от состава и свойств материала, так и от технологических факторов: температуры формы, толщины изделия, предварительного подогрева, подпрессовок и т.д. Таким образом, основными технологическими параметрами процесса формования являются время, температура и давление формования. Время отверждения связующего ориентировочно может быть рассчитано на основании теории нестандартной теплопроводности:

$$\tau = \frac{\delta^2 \rho_m W_m}{8\beta_\phi \lambda (T_{вп} - T_{вн})}$$

где  $\delta$  – толщина детали;  $\rho_m$  – плотность матрицы;  $W_m$  – теплота реакции отверждения матрицы;  $\beta_\phi$  – коэффициент формы изделия;  $\lambda$  – теплопроводность материала;  $T_{вп}$  – температура внутренней поверхности;  $T_{вн}$  – температура внешней поверхности.

С расчетным временем отверждения связаны скорость подъема температуры, нагрев и охлаждение материала. Для угле- и стеклопластиков оптимальны скорости 12 – 15 °С/ч. Охлаждение в печи осуществляется до 40 – 60 °С, а дальнейшее охлаждение происходит при открытых дверцах или на воздухе. Это связано с резким падением скорости охлаждения при уменьшении разницы внешней температуры и температуры охлаждаемого тела.

Время отверждения можно установить по стандартной запрессовке образцов (бруски, диски) с последующим определением их физико-механических характеристик (например, прочности и жесткости). Образцы изготавливают при различном времени отверждения, испытывают и строят графическую зависимость изменения показателей во времени. Минимальное время отверждения соответствует точке перегиба кривой.

Проверить качество отпрессованных изделий на правильность установленного времени отверждения можно по степени отверждения. Степень отверждения определяют методом экстрагирования растворителями неотвержденной части полимера. Анализ проводят в приборе Сокслета. Считается, что материал отвержден, если содержание растворимой части связующего составляет 5 – 7%.

Наиболее полную технологическую характеристику реактопласта можно получить на приборе Канавца. Этот прибор позволяет определить напряжение сдвига материала в вязкотекучем состоянии, продолжительность нахождения материала в вязкотекучем состоянии, время отверждения, а также зависимость этих характеристик от температуры и скорости сдвига.

Прибор Канавца записывает диаграмму в координатах напряжение сдвига (вязкость) – время. На диаграмме можно выделить два участка:

участок кривой  $OB$ , соответствующий текучему состоянию материала, и участок кривой  $BC$ , соответствующий времени, при котором происходят физико-химические процессы отверждения (рис 12.1).

Угол наклона кривой  $BC$  –  $\varphi$  характеризует скорость перехода материала в неплавкое и нерастворимое состояние. Точка  $C$  определяет напряжение сдвига  $\sigma_{отв}$  в отвержденном материале. Средние значения  $\sigma_{отв}$  для фенолопластов – 5,80 МПа, аминопластов – 3,92 МПа, эпоксипластов – 7,10 МПа.

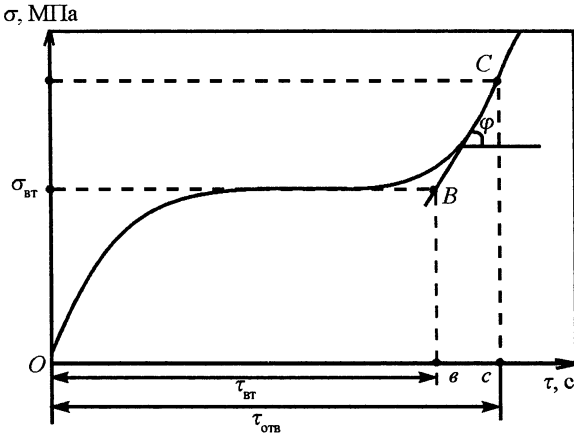


Рис. 12.1. Диаграмма Канавца:

$\sigma$  — напряжение сдвига, МПа;  $\tau$  — время, с;  $\tau_{вт}$  — время вязкотекучего состояния;  $\tau_{отв}$  — время отверждения;  $\varphi$  — скорость перехода в неплавкое состояние

С повышением температуры напряжение сдвига в области вязкотекучего состояния уменьшается, процесс отверждения начинается раньше и протекает с более высокой скоростью. Изменяя температуру испытания, можно проследить изменение скорости отверждения и продолжительности вязкотекучего состояния во времени и предсказать поведение материала при прессовании. Кроме того, на пластометре Канавца можно получать данные для расчета реологической кривой течения (угловая скорость матрицы). Таким образом, данный прибор позволяет определить полную технологическую характеристику реактопластов [6, 8].

Такие параметры, как температура и давление, могут в процессе формирования иметь очень широкий диапазон. Например, важнейший из параметров — температура отверждения может составлять от 80 до 350 °С. Это связано с природой реактопласта, наличием добавок (катализатор, ингибитор и т.д.), требуемой теплостойкостью материала, которая обычно зависит от глубины протекающих процессов, временем термобработки и возможностью создания термостойкой надмолекулярной

структуры. С некоторым допущением можно сказать, что температуры формования и теплостойкости близки между собой.

Что касается давления, то оно в первую очередь зависит от метода получения формирующихся заготовок. Так, например, при контактном формовании и намотке без дополнительной опрессовки оно несущественно. При контактном формовании плотность пакета определяет качество контакта между слоями, обычно улучшаемое в процессе выкладки прикаткой, при намотке – усилием натяжения нити, ленты или другого армирующего наполнителя.

Вакуумное прессование, уплотнение подпрессовкой, викилевка и т.д. обычно ограничивают давление возможностями метода. Так, при вакуумном прессовании можно лишь приблизиться к давлению, равному одной избыточной атмосфере.

При прямом или автоклавном прессовании, когда возможно использование высоких давлений, выбор давления осложняется и требует индивидуального подхода для каждого материала и изделия. В этом случае давление может обеспечивать требуемое наполнение композита, удаляя из формирующейся заготовки излишки связующего. Он также способствует более равномерному распределению матричного материала, как по объему КМ, так и внедрению его во внутренние слои армирующего наполнителя в случае армирования комплексными нитями; создает необходимые условия для удаления из массы связующего летучих компонентов, уменьшая пористость материала и тем самым повышая его плотность и прочность; снижает усадочные явления и способствует образованию надмолекулярных структур, улучшая этим физико-механические и теплофизические свойства КМ. Так, если охлаждение проводить при отсутствии давления, внутренние напряжения не смогут релаксироваться, и изделие «поведет». Особенно это относится к крупногабаритным и тонкостенным изделиям [12].

Из вышесказанного следует и то, что давление для формования по механизму полимеризации и поликонденсации будет различным. Во втором случае бурно выделяющиеся низкомолекулярные продукты циклического и линейного строения затрудняют проведение процесса и для поликонденсации требуется давление до нескольких десятков МПа. Для полимеризации достаточно давления 0,1 – 0,5 МПа.

Таким образом, каждый из перечисленных процессов связан температурно-временной зависимостью, которая реализуется на определенном этапе, и необходимое давление должно соответствовать этому процессу. Так, например, перераспределение и удаление излишков связующего должно проходить в момент наиболее низкой вязкости матричного материала, и давление должно быть достаточным, но не слишком высоким, во избежании обеднения матричной массы, что приведет к ухудшению



свойств композита. Поэтому режим изменения давления носит ступенчатый характер и обычно возрастает к концу процесса [9 – 11].

Особую роль играет давление в конце процесса отверждения, когда закончилось формирование изделия и требуется его охлаждение, обычно до температуры 40 °С. Дальнейшее охлаждение протекает достаточно медленно и существенного влияния на свойства КМ не оказывает. При охлаждении давление обеспечивает как сохранение геометрии изделия, так и релаксацию внутренних напряжений, что улучшает физико-механику КМ.

На НПО «Композит» разработана серия углепластиков на основе реактопластов с различным набором свойств и функций (табл. 12.1)

**Таблица 12.1. Свойства углепластиков на основе реактопластов**

Марка УП	Наполнитель	Матрица	Прочность, ГПа
УП-Л/10-П*	ЛУ-П	ЭДТ-10	$\sigma=0,65 E = 130$
УП-Л/20-П	ЛУ-П	УП-2220	$\sigma=0,67 E = 149$
УП-ЛЭ-0,08/ЭТФМ-П	Элур-0,08	ЭТФМ	$\sigma=1,08 E = 138$
УП-Л/ЭТФМ-П	ЛУ-П	ЭТФМ	$\sigma=0,80 E = 165$
УП-ЛЭ-0,08/80-П	Элур-0,08	ТП-80	$\sigma=0,82 E = 130$
УП-Л/80-П	ЛУ-П	ТП-80	$\sigma=0,70 E = 150$
УП-ЛЭ/88-П	Элур	ТП-88	$\sigma=0,80 E = 130$
УП-Л/17-П	ЛУ-П	УП-2217	$\sigma=0,64 E = 165$
УП-ЛЭ/17-П	Элур	УП-2217	$\sigma=0,75 E = 134$
УТ-300/ЭТФМ-П	УТ-300	ЭТФМ	$\sigma=0,40 E = 85$
УТ-5Т10/-20-П	ВМН-5 Т-10-80	УП-2220	$\sigma=0,50 E = 140$
УП-НУМ/ЭТФМ	НУМ	ЭТФМ	$\sigma=0,098 E = 14,5$
УП-НУМ/345**	НУМ	УП-345	$\sigma=0,11 E = 1,45$
УП-ЛЭМ/ЭТФМ-ВА	Элур-М	ЭТФМ	$\sigma=0,91 E = 136$
УП-Л/80-ВА	ЛУ-П	ТП-80	$\sigma=0,77 E = 160$
УП-УКН/10-Н	УКН-П	ЭДТ-10	$\sigma=1,10 E = 134$
УП-Л/17-Н	ЛУ-П	УП-2217	$\sigma=0,84 E = 148$
УП-УКН/17-Н	УКН-П	УП-2217	$\sigma=1,14 E = 135$
УП-УКНВ-400/80-Н	УКНВ-400	ТП-80	$\sigma=1,80 E = 140$
УП-УКНВ-400/ЭТФМ-Н	УКНВ-400	ЭТФМ	$\sigma=2,04 E = 144$
УП-УКН-01/ЭТФМ-Н	УКН/5000-0,1	ЭТФМ	$\sigma=1,70 E = 142$
УП-5/20-Н	ВМН-5	УП-2220	$\sigma=0,65 E = 155$

ВА – вакуумно-автоклавное формование; Н – формование намоткой; \*П – выкладка и прямое прессование; \*\* – контактное и прямое прессование.

На основе углеродных волокон Всесоюзным Институтом авиационных материалов разработан комплекс углепластиков с общим названием КМУ. Проведена работа по совершенствованию технологичности

углепластиков. Снижена температура и сокращена длительность режимов формования и термообработки (КМУ-5, КМУ-11). Разработаны материалы, обеспечивающие повышение срока годности препрегов до 6 – 12 месяцев (КМУ-4, КМУ-8 и др.) Создана принципиально новая безрастворная технология совмещения связующих с углеродными наполнителями пропиткой из расплава (КМУ-9), с дублированием с клеевой пленкой (КМУ-6-36), нанесением порошкообразного связующего в электростатическом поле (КМУ-8). Это позволило повысить уровень свойств, улучшить условия труда и экологические показатели за счет отказа от использования в процессе растворителей. На основе высокомодульной углеродной ленты ЛУ-24П и связующего ВС-2526к разработан высокомодульный, высокопрочный, теплостойкий углепластик КМУ-7л.

Наиболее широкое применение получил композиционный материал на основе эпоксиноволачного связующего ЭНФБ и углеродных лент ЛУ-П-0,1 (КМУ-4л) и Элур-П-0,1 (КМУ-4э) с электрохимической обработкой поверхности, предназначенный для изготовления конструкций,

работающих при температурах от  $-130^{\circ}\text{C}$  до  $160^{\circ}\text{C}$  длительное время. Свойства углепластиков приведены в табл. 12.2.

Материалы использовались в изделиях Миг-29, Миг-29м, Миг-31, Миг-«Х»

**Таблица 12.2. Свойства углепластиков КМУ-4л и КМУ-4э**

Свойства	Показатели свойств	
	КМУ-4л	КМУ-4э
Растяжение, МПа	700	900
Сжатие, МПа	800	1000
Сдвиг, МПа	55	80
Модуль упругости, ГПа	125	120
Ударная вязкость, кг см/см <sup>2</sup>	55	80

и др., а также в конструкциях, эксплуатирующихся в космических условиях. Описанные углепластики и в настоящее время используются в авиакосмической отрасли.

## 12.2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ПКМ С ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕЙ

В процессе формования композитов с термопластичной матрицей возникают технологические трудности, связанные с высокой вязкостью их растворов и расплавов. Большинство технологических процессов формования изделий с термопластичной матрицей включают [6]:

- нагревание и перевод полимера в вязкотекучее состояние;
- подачу расплава в формирующий инструмент;
- формование изделия;
- фиксацию конфигурации изделия путем охлаждения полимера.

В связи с изменением состояния полимера на каждой стадии технологического процесса особенно важное значение имеют те его свой-

ства, которые определяют поведение полимера на данной стадии и, следовательно, учитываются при выборе параметров переработки. Так, на стадии нагревания полимера определяющая роль принадлежит теплофизическим свойствам – температуре перехода полимера в вязкотекучее состояние, его теплоемкости и теплопроводности. На стадии подачи расплава в формующий инструмент большое значение имеют вязкостные, то есть реологические свойства расплава. При охлаждении отформованного изделия важную роль играют как теплофизические свойства, так и процессы кристаллизации и усадки.

Таким образом, поведение полимера при переработке определяется целым комплексом свойств, на основе которых выбираются параметры переработки. Эти свойства связаны с физическим состоянием термопласта – стеклообразным, высокоэластическим и вязкотекучим. В процессе переработки полимер последовательно находится в каждом из них и поэтому знание закономерностей перехода одного состояния в другое и структурных особенностей полимера необходимо для управления процессом переработки. Выбор метода переработки термопластов и расчет оптимальных технологических параметров проводится с учетом таких технологических характеристик, как показатель текучести расплава, термостабильность, усадка и др. Знание этих характеристик дает возможность правильно выбрать температуру и давление при переработке, рассчитать размер формы. Все это обеспечивает необходимое качество готовых изделий, а следовательно, их эксплуатационные свойства.

*Текучесть* является важнейшей технологической характеристикой полимерных материалов и определяется ее обратной величиной – вязкостью. В области вязкотекучего состояния термопласты обладают малым сопротивлением деформации, происходит скольжение макромолекул относительно друг друга, т.е. течение полимера. Главной реологической особенностью расплавов термопластов является зависимость их вязкости от скорости течения. Исходя из этого для переработки термопластов область вязкотекучего состояния играет основную роль. Поэтому знание основных закономерностей течения расплавов термопластов приобретает особое значение для правильного выбора параметров переработки материалов с термопластичной матрицей.

Из практики известно, что чем выше интенсивность механического воздействия на полимеры, тем в большей степени они разжижаются, тем меньше их вязкость (см. рис. 12.1). В то время как вязкость низкомолекулярной жидкости остается постоянной, вязкость расплава уменьшается с увеличением скорости сдвига. Такое поведение расплавов полимеров при их течении объясняется особенностями молекулярной структуры:

– длинные молекулы полимера ориентируются при течении вдоль потока, ослабляя сопротивление течению;

– при увеличении напряжения сдвигу разрушаются структурные агрегаты молекул, уменьшая тем самым сопротивление течению, или вязкость системы;

– вязкость полимеров быстро увеличивается с возрастанием молекулярной массы;

– чем больше степень полимеризации, тем более затрудненным становится перемещение макромолекулы;

– вязкость расплава полимера зависит от температуры: чем выше температура, тем выше подвижность макромолекул и, соответственно, меньше вязкость.

*Текучесть* – способность полимерных материалов к вязкому течению под действием тепла и давления, на практике оценивается показателем текучности расплава (ПТР) методом капиллярной вискозиметрии при стандартных условиях.

Следующей важной характеристикой, связанной с температурой текучности, является *термостабильность* (термостойкость) – способность полимерного материала не разлагаться и не изменять внешнего вида при повышенных температурах без нагрузки. Формование изделий проводят при заданной температуре в течение определенного времени. Следовательно, термостабильность дает возможность определить верхний температурный предел переработки термопластов.

*Термостабильность* определяют методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Количественной характеристикой термостабильности является температура  $T_0$ , при которой начинается интенсивная потеря массы образца, или температура  $T_1$ , при которой потеря массы составляет определенную долю от исходной массы образца. Термостабильность также зависит от продолжительности выдержки полимера при повышенной температуре. Поэтому более полную характеристику термостабильности можно получить с помощью изотермической термогравиметрии, при которой определяют изменение массы во времени при постоянной температуре. Такие измерения в широких интервалах температур и различной продолжительности их действия позволяют оценить термостойкость в любом температурно-временном режиме.

Дифференциальный термический анализ основан на том, что химические превращения полимера сопровождаются тепловыми эффектами, следовательно, он позволяет более точно определить температуру начала интенсивных химических реакций, протекающих в полимере. При определении термостойкости большое значение имеет среда, в которой находится полимер (например, присутствие кислорода ускоряет деструкцию). Для определения временной термостойкости применяют дериватограф, который позволяет фиксировать изменение массы образ-

**Таблица 12.3. Термостабильность некоторых термопластов**

Термопласт	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$
Поливинилхлорид	170	270
Полипропилен	300	380
Полистирол	310	365
Полиэтилен	320	405
Политетрафторэтилен	400	500

Примечание. При температуре  $T_1$  потеря составляет  $\frac{1}{2}$  массы образца

ца и тепловой эффект химических превращений во времени при заданной температуре. Термостойкость некоторых полимеров приводится ниже (табл. 12.3).

Среди приведенных полимеров наименее термостабильным является поливинилхлорид. Для повышения термостойкости

таких полимеров в них вводят стабилизаторы, которые замедляют термическую и термоокислительную деструкцию.

Процесс переработки – это не только придание конкретной формы изделию, но и создание определенной структуры материала. И то и другое напрямую связано с возможной усадкой термопласта.

Усадка полимерных материалов характеризует уменьшение размеров отформованного изделия при его охлаждении. Усадка происходит в результате изменении структуры, разупорядочивания ориентированного полимера, т.е. обуславливается, главным образом, релаксационными явлениями в материале. Усадка термопластов зависит в основном от технологии их переработки. Например, при получении изделий методом литья под давлением она связана с интенсивным охлаждением расплава в литьевой форме. Усадка в форме происходит в две стадии: на первой – объем материала уменьшается вследствие понижения его температуры и увеличения плотности; на второй – усадка кристаллизующихся полимеров определяется скоростью и полнотой кристаллизации, а у аморфных полимеров – уменьшением объема только в результате понижения температуры.

При решении практических задач пользуются *технологической усадкой* (расчетной), которая необходима при конструировании изделий и формирующего инструмента. Технологическая усадка – это уменьшение размеров изделия по сравнению с соответствующими размерами оформляющей полости. Усадку (в %) рассчитывают по формуле

$$y = \frac{L - L_1}{L} 100,$$

где  $L$  – размер оформляющей части формы, мм;  $L_1$  – размер отформованного образца, мм.

Для испытаний применяют образцы в виде диска или бруска стандартных размеров.

Технологическая усадка (в %) для некоторых термопластов составляет: полиэтилен ВД 1,5 – 3,0; полистирол 0,4 – 0,6; полиэтилен НД 2,5 – 5,0; поликарбонат 0,6 – 0,8; полипропилен 1,3 – 3,5; полиамиды 1,0 – 2,0.

Технологическую усадку определяют также с целью сравнительной оценки технологических свойств различных партий материалов при контрольных и приемочных испытаниях.

Если сравнивать циклы отверждения термопластов и реактопластов (рис. 12.2), следует отметить, что реактопласты имеют длительное время отверждения и более сложный режим нагрева. К недостаткам термопластов следует отнести высокую температуру переработки (240–400 °С) и высокую вязкость расплава.

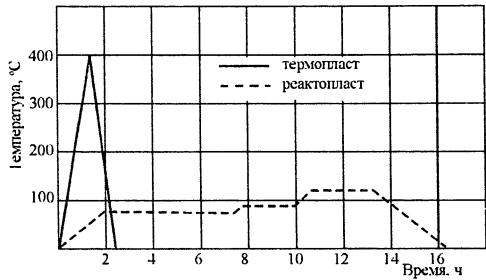


Рис. 12.2. Типичные циклы отверждения материалов

### Литература

1. Мелешко А.И., Семенов В.И., Шайдуров В.С. Производство углеродных волокон и пластиков на их основе / Под ред. С.П. Половникова. — М.: ГОНТИ-25, 1992, Серия VIII, № 60.
2. *Hidden strength Engineering*, 1990, 230, № 10.
3. Танака Э. Об активированных углеродных волокнах // *Нэнре оеби нэнсе*, 1987, № 4, т.54.
4. Composites based on thermally hyperconductive carbon fibers. *Composites (Gr. Brit.)* 1990, 21, № 4.
5. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Под ред. Э. Фишер. — М.: Мир, 1988.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. — М.: Химия, 1986.
7. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. — М.: МГТУ, 1998.
8. Калинин В.А., Макаров М.С. Намотанные стеклопластики. — М.: Химия, 1986.
9. Варшавский В.Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон / *Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений*. — М., 1977, т. 9.
10. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. — М.: ИПРЖ, 2001.
11. Мелешко А.И., Половников С.П., Семенов В.И. Углепластики и углеволокнистые наполнители. Ч. V. Препреги. — ГОНТИ-25, 1990, № 36.
12. Мелешко А.И., Половников С.П., Семенов В.И. Углепластики и углеволокнистые наполнители. Ч. IV. Методы контроля углепластиков. — М.: ГОНТИ-25, 1988, № 91.

# 13. ТЕРМОСТОЙКИЕ МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОРМОВАНИЯ

## 13.1. УГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ

Наряду с полимерными матрицами достаточно широкое распространение получили термостойкие матрицы, армированные УВ, в частности, это углеродные и керамические матричные материалы.

Керамические матричные материалы обычно армируются или волокнами той же природы, или подобными им по свойствам, включая углеродные и многофазные. Углеродные матрицы армируются только углеродными волокнами. Во всех случаях перечисленные матричные материалы не обеспечивают в той же степени, как полимерные матрицы, условие  $E_m \gg E_v$ . Исходя из этого, на их счет нельзя однозначно переносить закономерности разрушения полимерного композиционного материала, армированного волокном. Здесь, пожалуй, частично сочетается эффект подкрепления материала матрицы с эффектом реализации прочности армирующего наполнителя. Во всяком случае, прочность матрицы в таких композитах играет существенную роль, и ее необходимо учитывать [1 – 4].

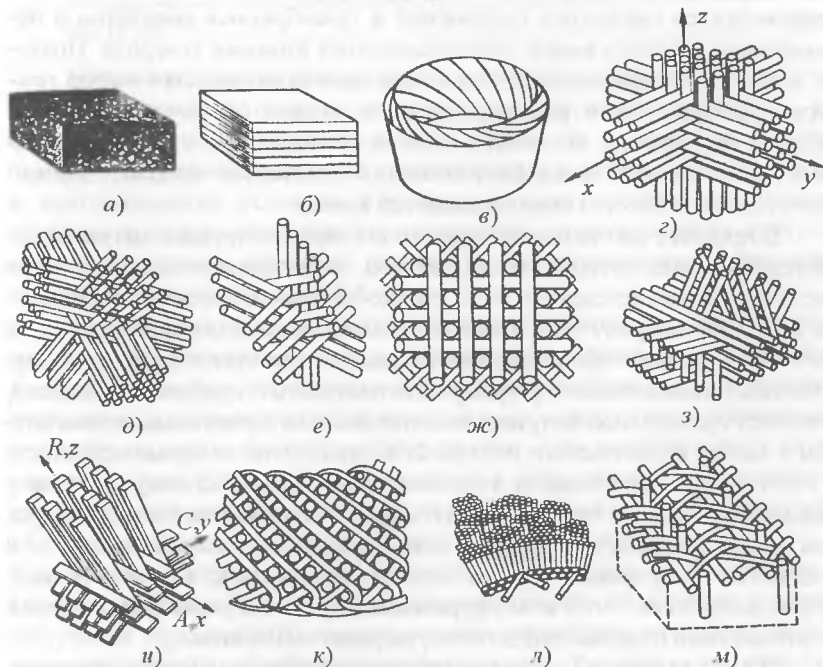
На основе углеродных волокон создан самый теплостойкий углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит почти чистый углерод. Углеродная матрица объединяет в одно целое армирующие элементы в композите, что позволяет наилучшим образом воспринимать различные внешние нагрузки.

Углеродная матрица, подобная по физико-механическим свойствам углеродному волокну, позволяет наиболее полно реализовать в УУКМ уникальные свойства углеродного волокна и обеспечить высокую термостойкость композита, присущую углеродному волокну [5].

Углеродные матрицы имеют широкий спектр физико-механических характеристик, которые в значительной степени зависят от метода получения, определяющего структуру и свойства матрицы [6].

УУКМ имеют самый широкий спектр схем армирования: хаотично армированные, ориентированные в двух направлениях и многонаправленные. Многонаправленные образования относят к пространственно армированным структурам (ПАС), а составляющие их элементы – эле-

ментами пространственно армирующих структур (ЭПАС). Количество направлений армирования обозначают 3Д, 4Д, 5Д и т.д. Кроме линейных, существуют криволинейные схемы армирования (аксиально-радиально-окружная, аксиально-спиральная, аксиально-радиально-спиральная и т.д.) рис. 13.1. Для изготовления сложных схем армирования УУКМ разработаны оригинальные технологии и аппаратурное оформление [2, 3].



**Рис. 13.1.** Принципиальные схемы расположения волокон в УУКМ:  
*а* – хаотичная; *б* – слоистая; *в* – розеточная; *г* – ортогональная 3Д; *д* – 4Д; *е* – 4 Д-Л;  
*ж* – 5Д-Л; *з* – 5Д; *и* – аксиально-радиально-окружная; *к* – аксиально-спиральная;  
*л* – радиально-спиральная; *м* – аксиально-радиально-спиральная

Наиболее широко применяют два способа получения углеродной матрицы:

- карбонизация полимерной матрицы заранее сформованной углепластиковой заготовкой путем высокотемпературной обработки в неокисляющейся среде;

- осаждение из газовой фазы пироуглерода, образующегося при термическом разложении углеводородов в порах углеволокнистого каркаса.

Процесс карбонизации полимерной матрицы схож с рассмотренным выше процессом карбонизации полимерных волокон при получении УВ. Он представляет собой высокотемпературную обработку изде-



лия из углепластика до температур 800 – 1500 °С в неокисляющей среде (инертный газ, угольная засыпка и т.д.). Цель термообработки – перевод связующего в кокс, с максимально возможным сохранением углеродного остатка. Механизм и кинетика карбонизации определяются соотношением скоростей диссоциации химических связей и рекомбинацией образовавшихся радикалов. Процесс сопровождается удалением испаряющихся смолистых соединений и газообразных продуктов и образованием твердого кокса, обогащающегося атомами углерода. Поэтому в процессе карбонизации ключевым моментом является выбор температурно-временного режима, который должен обеспечивать максимальное образование коксового остатка из связующего, поскольку механическая прочность карбонизованного композита зависит, помимо прочего, от количества образовавшегося кокса.

В процессе карбонизации происходит термодеструкция матрицы, характеризующаяся потерей массы, усадкой, образованием большого числа пор и снижением вследствие этого физико-механических свойств композита. Коксовую матрицу углеродных композитов можно модернизировать за счет многократного процесса дополнительной пропитки и повторной карбонизации, позволяющего регулировать плотность и прочность материала. Плотность углеродной матрицы является важным качественным показателем и может колебаться от 1600 до 2100 кг/м<sup>3</sup>. В то же время пористость УУКМ зависит не только от технологического процесса получения, но в большой степени от вида исходного сырья и содержания в нем углерода. Так можно сравнить три наиболее используемых связующих для УУКМ и плотности получаемых на их основе углеродных матриц. Фенолформальдегидные – 1650 кг/м<sup>3</sup>, фурановые – 1850 кг/м<sup>3</sup>, каменноугольные и нефтяные пеки (содержащие до 94% углерода) – 2100 кг/м<sup>3</sup>.

В зависимости от структуры различают два вида кокса – изотропный и стручатый. Изотропный кокс представляет собой структуру, отличающуюся большим количеством поперечных связей и высоким пределом прочности (до 80 МПа при сжатии и модуле упругости 500 МПа) и относительно большим КЛТР ( $5 \cdot 10^{-6}$ ). Стручатый кокс обладает весьма совершенной кристаллической структурой, имеет более низкие коэффициент температурного расширения и прочность при сжатии (примерно в два раза).

При растяжении зависимость свойств углеродной матрицы от ее структуры не так существенна: модуль упругости меняется от 1 до 2 ГПа, предел прочности – от 10 до 15 МПа.

При получении УУКМ согласно способу осаждения пироуглерода из газовой фазы осаждающийся пироуглерод создает соединительные мостики между волокнами. Кинетика осаждения и структура получае-

мого пироуглерода зависят от многих факторов: температуры, скорости потока газа, давления, реакционного объема и т.п.

Характеристики пироуглерода, полученные при изотермическом насыщении ( $T = 900 - 1030 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

Модуль упругости, ГПа .....	14
Коэффициент Пуассона .....	0,33
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) .....	40
КЛТР, $\text{K}^{-1}$ .....	$7 \cdot 10^{-6}$

Поскольку углеродные матрицы, получаемые различными способами, различаются по структуре и термомеханическим свойствам, то для достижения необходимых свойств УУКМ эти способы часто комбинируются. Карбонизованный углепластик насыщается пироуглеродом в изотермических условиях. Осаждение пироуглерода, термические свойства которого существенно отличаются от органических связующих свойств кокса, позволяет расширить диапазон термомеханических и других характеристик УУКМ.

Структура карбонизованных пластиков и композитов с пироуглеродной матрицей после уплотнения из газовой фазы несовершенна. Межслоевое расстояние  $d_{002}$ , характеризующее степень упорядоченности углеродной матрицы, относительно велико, а размеры кристаллов сравнительно малы. Кроме того, в ходе процесса получения в них могут возникать внутренние напряжения, способные привести к деформациям и искажениям структуры изделия при эксплуатации этих материалов при температуре выше температуры карбонизации или осаждения пироуглерода.

Поэтому структура карбонизованных пластиков и композитов с пироуглеродной матрицей после дополнительного уплотнения с целью получения термостабильного материала совершенствуется за счет высокотемпературной обработки (графитизации). Конечная температура термообработки определяется условиями эксплуатации, но лимитируется сублимацией материала, которая интенсивно протекает при температуре свыше  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Характеристики графитизированной матрицы (температура термообработки  $> 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

Предел прочности, МПа	
при растяжении .....	34
при сжатии .....	6
Модуль упругости, МПа .....	$5 \cdot 10^4$
Коэффициент Пуассона .....	0,33
КЛТР, $\text{K}^{-1}$ .....	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, Вт/(м·К) .....	110

### 13.2. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

В настоящее время достаточно широко для жаропрочных конструкций используется армированная керамика. Керамические композиционные материалы (ККМ) представляют собой материалы, в которых матрица состоит из керамики, а арматура из металлических и неметаллических наполнителей [10 – 11].

Керамические матричные материалы характеризуются высокими температурами плавления, прочностью при сжатии, сохраняющейся при достаточно высоких температурах, и стойкостью к окислению. Эти свойства керамики, и прежде всего, силикатной, в течение многих веков использовались при изготовлении футеровки печей и многих огнеупорных изделий. В настоящее время требования к керамике как конструкционному материалу значительно выросли. Новые виды керамики на основе высокоогнеупорных оксидов тория, алюминия, бериллия, циркония, магния, ванадия находят широкое применение в технике при экстремальных условиях эксплуатации. Наряду с тугоплавкостью керамика обладает высокими прочностью при растяжении и ударной вязкостью, стойкостью к вибрациям и термоудару. Такие свойства присущи некоторым металлам. Сопоставление свойств керамики и металлов привело к попыткам создания ККМ, в которых керамическая матрица сочетается с металлическими включениями в виде порошка [10]. Так появились керметы. Сегодня керметом считают материал, содержащий более 50% тугоплавкой неметаллической фазы. Созданы керметы на основе карбида титана и оксида алюминия, слюды и никеля, оксида системы алюминий – вольфрам – хром и др. Однако керметы обладают существенным недостатком – хрупкостью, поэтому их применение во многих случаях ограничено.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что улучшение физико-механических характеристик керамики можно получить, армируя ее углеродными, металлическими и керамическими волокнами. Чтобы достичь одинаковой с керметом термостойкости, в керамику нужно ввести примерно в три раза меньше волокон, чем металла в виде порошка.

В ККМ нагрузка перераспределяется с относительно малопрочной матрицы на более прочную арматуру, однако увеличение предела прочности при растяжении наблюдается у ККМ не всегда. В некоторых случаях композиция получается менее прочной, чем неармированная матрица. Объяснить это можно сочетанием малой пластичности ККМ с высоким модулем упругости при растяжении. Вследствие этого удлинение матрицы при нагружении ее до разрушения оказывается недостаточным для того, чтобы передать значительную часть нагрузки армирующим элементам.

Достигнуть упрочнения керамической матрицы можно либо за счет подбора материала арматуры с более высоким, чем у матрицы, модулем упругости, либо за счет предварительного напряжения арматуры при условии достаточно прочной связи ее с матрицей.

Схема нагружения волокон в керамической матрице определяется условиями нагружения детали при эксплуатации. Они могут располагаться в матрице как направленно, так и хаотично.

Чаще всего керамику армируют волокнами вольфрама, молибдена, стали, ниобия. Основная цель введения в керамику металлических волокон заключается в образовании пластической сетки, которая способна обеспечить целостность керамики после ее растрескивания и уменьшить вероятность преждевременного разрушения. Поскольку металлические волокна не взаимодействуют с оксидной керамикой вплоть до температур 1800 – 2500 °С, изготавливать такие ККМ можно методами горячего прессования или литья.

Удельная вязкость и термостойкость ККМ непрерывно повышаются по мере увеличения содержания армирующих волокон в композите до 25%, дальнейшее возрастание содержания волокон приводит к пористости материала и его разупрочнению. Применение металлических волокон ограничивается их низкой стойкостью к окислению при высоких температурах.

Взаимодействие углерода с оксидами и карбидами происходит при более высоких температурах, чем с металлами, поэтому перспективно в качестве матриц высокотемпературных КМ с углеродными волокнами использовать керамику.

Важным условием для обеспечения прочности углеродных волокон в ККМ является оптимальное соотношение модулей упругости волокон и матрицы. При объемной доле 50 – 60% их прочность максимально используется при соотношении модулей упругости материала и волокна, приближающемся к 0,1, поэтому для армирования керамики следует применять высокомодульные волокна, например графитовые («Гранит», «Кулон» и т.д.) [13].

НПО «Композит» разработаны углерод-карбидные и углерод-оксидные КМ [12]. Углерод – карбид кремния получали по газофазной технологии с использованием нового реагента – метилсилана. Применение метилсилана позволяет проводить осаждение карбида кремния при температурах 600 – 900 °С, что на 300 – 500 °С ниже, чем при использовании традиционных хлорсодержащих реагентов. Для создания оксидной матрицы разработана технология на базе золь-гелевого метода.

Углерод-оксидные КМ нашли применение при изготовлении микрофильтрующих мембран. Данные мембраны, имея комбинированную

матрицу (углерод – диоксид циркония) и селективный слой из диоксида циркония используются в пищевой промышленности и при производстве питьевой воды.

### Литература

1. Композиционные материалы / Под ред. *М.Х. Шоршорова*. – М.: Наука, 1981.
2. Композиционные материалы / Под ред. *В.В. Васильева* и *Ю.М. Тарнопольского*. – М.: Машиностроение, 1990.
3. *Буланов И.М., Воробей В.В.* Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998.
4. Современные композиционные материалы / Под ред. *Л. Браутмана* и *Р. Крока*. – М.: Мир, 1970.
5. *Андреева А.В.* Основы физикохимии и технологии композитов. – М.: ИПРЖР, 2001.
6. *Татарников О.В., Белов Н.В., Тацилов С.В., Аборин Е.И.* Прочность тел вращения из пространственно-армированных углерод-углеродных композитов // *Механика композиционных материалов*, 1992, №5.
7. Керметы / Под ред. *Дж. Р. Тинкля* и *У.Б. Крендалла*: Пер. с англ. – М., 1964.
8. *Рагулей А.В.* Передовые производственные технологии на базе керамики / *Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Т.2. Передовые технологии производства* / Под ред. *С.В. Резника*. – М.: МГТУ, 2002.
9. *Богачев Е.А., Буланов И.М.* Углерод-керамические композиты. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. В 2 т. *Передовые технологии производства* / Под ред. *С.В. Резника*. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.
10. *Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К.* Углерод и его взаимодействие с металлами. – М.: Металлургия, 1978.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дальнейшее развитие, создание и применение композиционных материалов может иметь несколько направлений. Первое, и наиболее объемное, разработка новых более дешевых компонентов композита и методов их переработки для возможности широкого практического использования во всех отраслях. Второе – традиционное, повышение рекордных характеристик. Третье – многофункциональные, интеллектуальные и принципиально новые КМ, к которым сегодня можно отнести нанокompозиты.

Как указывает А.В.Андреева, поражает разнообразие применений, которые уже придуманы для нанотрубок. Во-первых, это использование нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней, нитей, волокон. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1 – 5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. Правда, в настоящее время максимальная длина нанотрубок составляет не более 1 мм, что, конечно, очень велико по атомным масштабам, но слишком мало для широкого использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается. Поэтому есть все основания надеяться, что в скором будущем научатся выращивать нанотрубки длиной, измеряемой сантиметрами и даже метрами. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: ведь «трос» толщиной с человеческий волос, способный удерживать груз в сотни килограммов, найдет себе бесчисленное множество применений в КМ.

С этими разработками перекликается и четвертое направление – восстановление и разработка КМ с новыми свойствами для тех областей жизнедеятельности человека, где они в настоящее время не используются. Вероятно, это приведет к появлению совершенно нового класса наполнителей и структурных образований композита, что создаст новые (более рациональные) механизмы его разрушения и формирования свойств.

Еще до конца не исследована перспектива применения усов для создания сверхпрочных композиционных материалов. Эти образования ближе всех к нанообразованиям. У них, как и у наночастиц, недостатком является масштабный фактор, с преодолением которого мы получим новый класс композитов со сверхвысокими физико-механическими свойствами.

Поэтому с уверенностью можно говорить, что КМ – базовый материал технического прогресса наступившего века.

Все более востребованным является графит и другие формы углерода. На сегодняшний день достигнуты значительные результаты в изготовлении искусственных алмазов, и эти успехи продолжают возрастать.

**Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты**

**Авторы:**

кандидат химических наук Александр Иванович Мелешко  
доктор технических наук Станислав Петрович Половников

Зав. редакцией Г. Е. Форысенкова

Изд. № 35. Сдано в набор 17.08.2006. Подписано в печать 31.10.2006.  
Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Печ. л. 12. Тираж 500 экз. Зак. № 4249.

ЗАО «САЙНС-ПРЕСС».  
101999, Москва, ул. Рождественка, д.6/9/20, стр. 1.  
Тел./факс: (495)621-48-37, 625-78-72, 625-92-41.  
E-mail: info@radiotec.ru

Отпечатано в ООО ПФ «Полиграфист».  
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, д. 3.

Для заметок

---



Для заметок

---

# Углерод Углеродные волокна Углеродные композиты

---



**Половников Станислав Петрович** - доктор технических наук, профессор, академик Российской инженерной академии и Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского. Генеральный директор НПО «Композит». Депутат Государственной Думы второго созыва. Автор многочисленных трудов и изобретений. Заслуженный изобретатель РФ, заслуженный деятель науки и техники РФ. Круг научных интересов - космические технологии и материаловедение.



**Мелешко Александр Иванович** - кандидат химических наук, доцент кафедры ракетно-космической технологии Московского государственного университета им. Н. Э. Баумана, изобретатель СССР. Награжден Президиумом Международной академии авторов научных открытий и изобретений медалью «За заслуги в деле изобретательства». В числе авторов удостоен Первой премии Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана за трехтомник «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». Автор 75 научных трудов и изобретений. Круг научных интересов - космические технологии и материаловедение.

---

ISBN 5-88070-119-0



9 785880 701193