

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ CHEMICAL FIBERS FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Демина Н.М.¹, Разумеев К.Э.^{2,3}, Белгородский В.С.²
Demina N.M., Razumeev K.E., Belgorodsky V.S.

¹АО «НПО Стеклопластик», Московская область, Солнечногорский район,
п.п. Андреевка, Россия

¹JSC "NPO Stekloplastic", Moscow region, Solnechnogorsk district,
Andreevka 3a, Russia
(E-mail: nat-demina@mail.ru)

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)», Москва, Россия

²Kosygin Russian State University Moscow
(E-mail: ker2210@yandex.ru)

³Российская инженерная академия, Москва, Россия

³Russian Engineering Academy, Russia, Moscow

Аннотация: В статье обсуждены современные армирующие волокна применяемые в производстве полимерных композитов. Приведены способы промышленного производства углеродных, арамидных, борных, сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых, стеклянных и базальтовых волокон, оценены преимущества каждого вида волокон и составлена таблица сравнительных характеристик.

Annotation: The article discusses modern reinforcing fibers used in the production of polymer composites. Methods for the industrial production of carbon, aramid, boron, ultra-high molecular weight polyethylene, glass and basalt fibers are described, the advantages of each type of fiber are evaluated, and a table of comparative characteristics is compiled.

Ключевые слова: полимерные композиты, углеродные волокна, арамидные волокна, стеклянные волокна, сверхвысокомолекулярные полиэтиленовые волокна, базальтовые волокна.

Key words: polymer composites, carbon fibers, aramid fibers, glass fibers, ultra high molecular weight polyethylene fibers, basalt fibers.

Целью научно-промышленного сообщества производителей современных композиционных материалов является заменить привычные материалы, такие как дерево, сталь и алюминий, в производстве конструкций ответственного назначения.

Научоемкой задачей является обеспечение максимальной прочности изделия из композиционного материала при минимальном весе конструкции.

Полимерные композиты однородны в макромасштабе, при этом в микромасштабе они состоят из компонентов разной природы, чаще всего это армирующие волокна и связующая органическая матрица.

В качестве армирующих материалов для производства композитов используют в настоящее время ультратонкие волокна различной химической природы с диаметром элементарного волокна от 5 до 40 микрон. Современные «усилители прочности» – это стеклянные волокна, углеродные волокна, арамидные волокна, базальтовые волокна, борные волокна и волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Выбор типа волокнистого наполнителя для армирования органического связующего определяет технический уровень свойств полимерного композита.

Наивысшие удельные прочностные характеристики однонаправленных армированных полимерных композиционных материалов достигнуты в случае армирования полимерной матрицы (эпоксидная смола) высокопрочными углеродными волокнами. Удельный модуль упругости при растяжении однонаправленных армированных полимерных композитов наивысший в случае армирования полимерной матрицы (эпоксидная смола) высокомодульными углеродными волокнами [1].

Углеродные волокна представляют собой химически чистое вещество, более 99% в котором составляет один элемент – углерод. Промышленная технология производства углеродных волокон основана на термической обработке различных органических волокон: гидратцеллюлозных волокон, полиакрилонитрильных волокон (ПАН-волокон), нефтяных и каменноугольных пеков. Высококачественные армирующие углеволокнистые материалы для композитов получают на основе ПАН-волокон [2]. В 2021 году впервые в России запущен завод по производству ПАН-прекурсора на территории особой экономической зоны «Алабуга». Технология производства углеродных волокон была изобретена в Японии в 1960-ых годах и на сегодняшний день более 70% УВ выпускается в Японии. Мировой объем производства углеродных волокон порядка 150 тыс. тонн в год, аналитики прогнозируют незначительный рост мирового рынка на уровне 3-5%. В России развитием промышленных технологий углеродных волокон занимается UMATEX Group Госкорпорации «Росатом», основными производителями выступают ООО «Алабуга-Волокно», ООО «Аргон», ООО «ЗУКМ».

Углеродные волокна обладают комплексом ценных потребительских свойств (таблица): высокая удельная прочность и жесткость, низкий коэффициент линейного термического расширения, тепло- и электрофизические свойства от полупроводников до проводников, высокая химстойкость ко всем агрессивным средам за исключением сильных окислителей, радиационная стойкость. На основе УВ получают «карбоновые нагреватели», медицинские очистительные салфетки, используют углеродные волокнистые материалы в строительном ремонте для «внешнего» армирования и для получения углепластиков – полимерных композитов для атомной, космической, авиационной промышленности и сфер социального применения: медицинские протезы, спортивный инвентарь, бытовая техника.

Второй тип высокотехнологичных армирующих волокон – это арамидные волокна. Коммерческие высокопрочные и высокомодульные арамидные волокна являются органическими волокнами на основе ароматических полиамидных полимеров. Промышленная технология арамидных волокон существует двух видов и основана на экструзионном вытягивании через фильеры из раствора волокнообразующего полимера в концентрированной сильной неорганической кислоте. Первое волокно торговой марки Кевлар появилось в США в 1970-х годах. В настоящее время ассортимент арамидных волокон производимых в мире широк и обусловлен модификацией состава полимера, условиями выработки и термообработки. Наблюдается непрерывный рост мирового рынка потребления, мировой объем производства составляет немного более 100 тыс. тонн в год. В России объем производства арамидного волокна не превышает 500 тонн в год. Арамидные волокна выпускают под торговыми марками: «СВМ», «Руслан», «Армос», «Артек», «Русар-С», «Русар-НТ» – производитель АО «Каменскволокно» – 94% рынка. Сейчас единственным предприятием, производящим отечественные арамидные волокна по высокоскоростной сернокислотной технологии, является ООО «ТЕМА-М» (марка Армалон®). Все российские арамиды являются высокопрочными и высокомодульными нитями и по этим показателям превосходят зарубежные аналоги. В настоящее время часть используемого сырья не производится в РФ (парафенилендиамин, N,N-диметилацетамид), и с закрытием европейского и американского рынка производители вынуждены осваивать азиатское сырье.

Важнейшими преимуществами волокон являются низкая плотность, высокие механические прочностные свойства и модуль упругости, отличная прочность на растяжение, устойчивость к воздействию высоких температур и износу, сохраняющиеся при воздей-

ствии агрессивных сред [3]. Арамидные волокнистые материалы используют для изготовления огнезащитной одежды, средств индивидуальной бронезащиты, кабельных изделий, а также в качестве армирующих наполнителей высокопрочных органических полимеров. Органические полимеры широко применяются в конструкциях самолетов и вертолетов и являются перспективными полимерными композиционными материалами.

Самые легкие полимерные композиты получены при армировании полимерной матрицы волокнами из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Технологию получения СВМПЭ-волокон основанную на экструзионном формировании через фильеры из геля сверхвысокомолекулярного полиэтилена в высококипящем растворителе предложила голландская корпорация Dutch State Mines (DSM). Объем мирового производства сегодня составляет порядка 15 тыс. тонн в год, основные мировые производители СВМПЭ-волокна заводы «Dyneema» («DSM», Нидерланды) и «Spectra» («Honeywell», США). Мировой рынок СВМПЭ волокна растет на 10% в год. В России пока нет промышленного производства СВМПЭ. Разработки ведут «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (г. Тверь) и «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (г. Хотьково).

Это самые легкие химические волокна, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, плотность 0,96-0,97 г/см³. Канаты и тросы из СВМПЭ-волокна прочные, износостойкие, не корродируют в морской воде и не тонут. Волокна обладают высокими прочностными свойствами, модулем упругости, удлинением при разрыве [4]. По удельным характеристикам СВМПЭ-волокна существенно превосходят другие типы армирующих волокон – по стойкости к истиранию, воздействию химических и радиационных факторов, радиопрозрачности. Полимерные композиты на основе сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокнистых материалов используют для бронезащиты, шлемов, износостойких изделий в машиностроении, панелей облицовки в судостроении.

Разрешительно высокую рабочую температуру эксплуатации полимерным композиционным материалам возможно достичь при использовании для армирования борных волокон. Борные волокна представляют собой аморфный продукт элементарного бора в виде моноволокон диаметром 80-200 мкм. Борное волокно изготавливают осаждением из газовой фазы в результате разложения галогенидов бора в токе водорода на вольфрамовую проволоку. Вольфрамовая проволока нагревается пропусканием тока до 1300°C и непосредственно протягивается через реакторы до получения борного волокна необходимого диаметра [5]. Борные волокна были разработаны в 1959 году в США и в настоящее время производятся компанией Specialty Materials Inc. В России новейшие борные волокна разработаны ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Волокна обладают максимальной твердостью, второе место после алмаза. Относительно всех описываемых армирующих волокон борные волокна имеют наивысшие физико-механические характеристики растяжение-сжатие (таблица), обладают способностью выдерживать длительные нагрузки в условиях агрессивной среды. Зернистая поликристаллическая структура поверхности борных волокон имеет высокую адгезию как к полимерным, так и к металлическим матрицам. Боропластики применяют в авиационной и космической технике как конструкционные материалы с высокими удельными механическими характеристиками для изготовления высоконагруженных деталей в наиболее ответственных изделиях.

Самыми массовыми в мировом производстве композитами сегодня являются стеклопластики – полимерное связующее армируют стеклянными волокнами.

На настоящий момент материалы из непрерывных стеклянных волокон составляют более 94% от армирующих волокон, используемых в промышленности композитов.

В 1893 году Эдвард Драммонд Либби выставил платье на Всемирной Колумбийской выставке в Чикаго, в которую вошли стеклянные волокна с диаметром и текстурой шелковых волокон. Юбка восстановлена и демонстрируется – рисунок 1.



Рисунок 1 – Платье, сделанное в 1893 году из стеклянного волокна.

Промышленное производство стекловолокон началось в 1938 году, когда Owens-Illinois Glass Company присоединилась к Owens-Corning Fiberglas Corporation, две компании объединились для производства и продвижения непрерывного стеклянного волокна. Owens-Corning по-прежнему является крупнейшим производителем стекловолокна на рынке сегодня. В Советском Союзе разработки в области стеклянных волокон были начаты в 1941 году в структуре ВНИИСВ (отделился от института стекла) и в 1942 году промышленное производство было налажено на Гусевском заводе стекловолокна. При промышленном производстве стеклянных волокон используют формование из расплавов специальных стекол. Основным волокнообразующим компонентом является диоксид кремния. Оксиды бора и металлов в высших степенях окисления в составах стекол обеспечивают различные потребительские свойства стекловолнистым материалам. До 90% всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире это – алюмоборосиликатное стекловолно марки Е – низкой электрической проводимости. Остальные 10% это волокна специального назначения для композиционных материалов, области применения которых требуют высокой прочности, жесткости или химической стойкости. Объем мирового производства сегодня составляет более 6,8 миллионов тонн в год, с приростом 7-8% в год. Основные производители это предприятия в Китае, США и странах Европы. Объем производства в России в 2022 году составил порядка 120 тыс. тонн, что на несколько процентов ниже уровня 2021 года, основные производители стекловолоконной продукции представлены на рисунке 2. Решение европейской «дочки» Owens Corning США – АО «ОС Стекловолоконно» - покинуть российский рынок не привело к закрытию завода и российское предприятие АО «Русатом Стекловолоконно» эффективно работает в 2023 году.

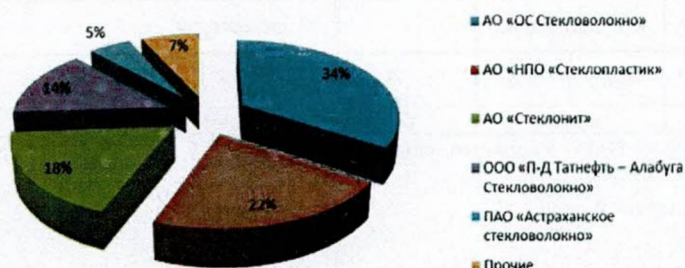


Рисунок 2 – Основные производители стекловолоконной продукции России в 2022 году [6].

Наиболее применяемыми для производства ответственных полимерных композитов являются высокопрочные высокомодульные стекловолно марки S- 2 Glass Fiber, которые

производятся в США компанией AGY Holding corp и в России – АО «НПО Стеклопластик», торговая марка ВМП.

Важнейшими преимуществами армирующих материалов из стеклянных волокон являются их доступность, высокие физико-механические и диэлектрические характеристики, негорючесть (таблица). Стеклопластики масштабно применяются в авиа-, машино-, приборостроении, при производстве труб и емкостей различного назначения, в судостроении [7].

Наиболее «молодыми» промышленно выпускаемыми армирующими волокнами являются базальтовые волокна. Непрерывные базальтовые волокна (НБВ) производят из расплава магматических базальтовых пород земной коры – источники сырья практически неограниченные – по технологии идентичной производству стеклянных волокон. Химический состав промышленных базальтовых волокон существенно отличается от химического состава всех типов непрерывных стеклянных волокон [8]. Технология производства НБВ разработана в 1970-х годах в СССР, коммерциализацию осуществили ООО «Каменный век» (Россия) и BFCMTD (Украина /Гонг Конг). Развитие с 2010-х годов рынка БНВ в Китае, который в настоящее время является крупнейшим в мире производителем непрерывного базальтового волокна, в области технологий базируется на разработках, сделанных в свое время в России и на Украине. Доступность сырья для производства БНВ, расширяющийся спектр применения этого материала вызывают все больший интерес к продукции на основе непрерывного базальтового волокна.

Непрерывные базальтовые волокна отличаются высокими термо- и звукоизоляционными характеристиками, по физико-механическим свойствам превышают уровень свойств стекловолокон типа Е, но уступают свойствам высокопрочных волокон ВМП. Свойства промышленных базальтовых волокон приведены в таблице. Полимерные композитные материалы и изделия БНВ применяются для строительной отрасли, дорожного, гидротехнического и сейсмостойкого строительства, коммунального и водного хозяйства.

Таблица. Физико-механические и технико-экономические характеристики армирующих волокон.

Тип волокон	Углеродные		Стеклянные		Базальто- вые	Арамидные		Борные	СВМПЭ- волокна	
	ВП*	ВМ*	Е	S		К*	СВМ*		С*	П*
Диаметр, мкм	5	15	5	24	11-27	11	15	100-150	27	38
Плотность, г/см³	1,7	1,9	2,54	2,46	2,7-2,9	1,42	1,47	2,4-2,7	0,96	0,97
Прочность при растяжении, ГПа	3,5-7,2	2,0-3,5	2,0-3,5	4,2-4,7	2,7-3,2	2,4-3,3	3,8-5,2	2,5-4,0	3,2	4.1
Модуль упругости при растяжении, ГПа	200-300	350-550	71-76	86-94	70-90	60-160	125-160	370-430	177	145
Удлинение, %	1,3-2,4	0,4-0,8	3,0-4,5	4,0-5,4	3,1-3,4	1,9-4,5	2,5-3,5	0,88-0,91	3,4	6.0
Температура эксплуатации**, до °С	370/2000*		360	470	460	425		400/ 2000*	80	95
Краткосрочн. температура**, °С	450/3000*		420	760	700	600		600/ 2200*	110	
Тип проводимости	полупроводник		диэлектрик					полупроводник	диэлектрик	
Коэф. теплопровод., Вт/м·К	0,8	1,6	0,8		0,6	1,2	2,0	25,0	0,3	0,4
Цвет волокна	черный		белый		корич	желтый		метал	белый	

*ВП – высокопрочные; ВМ – высокомодульные; К – Кевлар 29, 149; СВМ – Руслан-ВМ, СВМ; С – Спектра 1000; П – ПЭ-2

** – на воздухе/в инертной среде, °С

Список литературы

1. Симамура С. Углеродные волокна. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
2. Демина Н.М., Трофимов А.Н., Варшавский В.Я., Кривцов Д.И., Габерлинг А.В. Исследование процесса аппретирования углеродных волокон // Химические волокна. 2012. № 5. С. 52-54.
3. Малышев А.Н., Маяцкий В.А., Иванов В.М., Баженов И.Г. Перспективы развития

производства отечественных арамидных нитей// Композитный мир. 08.09.2023.
https://compositeworld.ru/articles/all/date/page_2

4. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности Л.: Химия, 1982. – 80 с.

5. Бабаевский П.Г., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Гуняев Г.М., Кобец Л.П., Маишинская Г.П., Тюкаев В.Н. под.ред. Тростянской Е.Б. Пластики конструкционного назначения М.: Химия, 1974. -304с.

6. Рынок производства стекловолокна просел в 2022 году на 10%, но имеет тенденции к росту// <https://маркетинговые-исследования.рф/news/rynok-proizvodstva-steklovolokna-2021-2022/?ysclid=lo4cu9ml133314409>

7. Демина Н.М. Современные составы для обработки высокопрочных высокомодульных непрерывных стеклянных волокон.// Химические волокна. 2016. №2. С. 25-33.

8. Оснос С.П., Рожков И.А., Федотов А.А. Базальтовые непрерывные волокна: характеристики и преимущества// Композитный мир. 29 июня 2022 года.
<https://compositeworld.ru/articles/market/id62bc4ce9f1a59700123c3c3c>