

УДК 666.189.212:677.047.62

СОВРЕМЕННЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

Обзор

Н.М. Демина

(НПО «Стеклопластик», Россия, Московская обл., Солнечногорский район, пос. Андреевка)

Рассмотрены составы и свойства высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон ведущих мировых производителей. Показано, что для промышленного производства данной стекловолоконистой продукции используются эффективные составы для обработки поверхности — замасливатели, представляющие «ноу-хау» фирмы.

Общей целью для всех производителей стеклянного волокна является замена традиционных материалов, таких как сталь, дерево и алюминий, композитами, армированными стеклянным волокном, и увеличение общего объема используемых композитов.

Наиболее часто в качестве армирующего материала для стеклокомпозитов используют стекловолокна типа E, A, C, D. Существует ряд изделий из стеклопластика, области применения которых требуют более высокой прочности и жесткости. Для таких композитов разработаны стеклянные волокна типа S, имеющие повышенные значения прочности при растяжении и модуля упругости.

Стекловолокна марки «S-glass» были созданы в 60-е годы прошлого столетия в США. S-стекла — магниевые алюмосиликатные стекла — обеспечивают высокие прочность и модуль упругости, долговечность эксплуатации в условиях экстремальных температур и коррозионных сред. Благодаря содержанию тугоплавких оксидов S-стекла имеют

очень высокую температуру размягчения 970–1056 °С. Соответственно температура их вытягивания также высокая — около 1500 °С. Стекловолокна марки S обладают рекордными значениями прочности и модуля упругости среди волокнистых материалов.

Запатентованный компанией «Owens Corning» в 1968 г. химический состав стекла под маркой S-glass был следующим: 55.0–79.9% (масс.) SiO₂, 12.6–32.0% Al₂O₃, 4–20% MgO. В 1972 г. было выдано авторское свидетельство СССР на изобретение высокопрочных высокомодульных волокон, обладающих плотностью до 2.6 г/см³, прочностью 3500–4500 МПа, модулем упругости до 117 ГПа — стекло ВМ-1 [1]. Нити и сформированные ровинги, принадлежащие к группе S-стекла, изготавливались позднее в Японии под названием Т-стекло и U-стекло (табл.1).

Основными производителями высокомодульных высокопрочных волокон на сегодняшний день являются фирмы «AGY Holding

Таблица 1. Состав стекловолокон марки S-glass разных производителей

Производитель	Содержание в стекле, % (масс.)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O+Li ₂ O	Fe ₂ O ₃
«Owens Corning Fiberglass», США, пат. США 3402055, 1968 г.	55.0-79.9	12.6-32.0	4.0-20.0	—	—	—	—
«Owens Corning Fiberglass», США, пат. США 0069220, 2010 г.	64.0-75.0	16.0-24.0	8.0-12.0	—	—	0.25-3.0	—
«PPG Industries», США, пат. США 3459568, 1969 г.	54.0-62.0	20.0-27.0	5.0-11.0	2.0-10.0	—	0-2.0	—
«Nitto-Boseki», Япония, пат. JP 11021147, 1990 г.	60.0-70.0	17.0-27.0	7.0-17.0	—	—	—	0.1-0.5
НПО «Стеклопластик» (ВНИИСПВ), А.с. СССР № 61957, 1972 г.	55.0-57.0	24.0-26.0	14.0-16.0	1.3-2.7	—	—	0.5
НПО «Стеклопластик», пат. РФ 2129102, 1999 г.	57.0-60.0	20.0-27.0	10.0-16.0	0.2-0.7	0.05-0.2	0.1-0.4	0.1-0.6

E-mail: nat-demina@mail.ru

Таблица 2. Состав и свойства высокопрочных высокомодульных стекловолокон ведущих мировых производителей [3]

Состав (оксиды)	Содержание, % (масс.)						
	S-glass			Intermediate HSG			R-glass
	S-2-glass®	HS4-glass	T-glass	Hi Per-tex™	S-1-glass™	K-glass	R-glass
SiO ₂	65	55-60	64-66	62.4	60-65	64	58-60
Al ₂ O ₃	25	24-27	24-26	18.5	18-26	20.5	23.5-25.5
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	2	–
CaO	–	–	–	8.6	7-10	–	8-10
MgO	10	11-16	9-11	9.6	9-11	13.2	5-7
Li ₂ O	–	–	–	–	–	–	–
Na ₂ O+K ₂ O	–	–	–	0.7	<1.0	–	–
TiO ₂	–	–	–	0.01	–	–	–
Fe ₂ O ₃	–	–	–	0.05	–	–	–
	Свойства						
Плотность, г/см ³	2.46	2.54	2.49	–	2.55	–	2.54
Температура размягчения							
°C	1056	915	1050	–	996	–	952
°F	1932	1679	1922	–	1825	–	1745
Прочность при растяжении при 23 °C							
МПа	4890	4600	4650	–	4454	–	4135
килофунт-сила/дюйм ²	709	667	674	–	646	–	600
Модуль Юнга при 23 °C							
ГПа	86.9	86.4	86.4	–	86.4	–	86.4
млн фунтов/дюйм ²	12.6	12.5	12.5	–	12.5	–	12.5
Относительное удлинение, %	5.7	5.3	5.5	–	–	–	4.8

Corp.», «Owens Corning Composite Materials LLC» (США), «Sinoma Science-Technology», «CPIC Fiberglass» (Китай), «Nittobo», «Nippon Sheet Glass Co., Ltd» (Япония), «3B-The Fiberglass» (Бельгия), НПО «Стеклопластик» (Россия). Композиции составов стекол для производства высококачественных высокопрочных волокон изложены в стандарте ASTM D 578 [2].

Стекловолоконистая продукция S-glass совершенна и может сравниться с продукцией из арамида, углеродного волокна, керамического волокна и прочих материалов, обладающих высокими техническими характеристиками.

С целью снижения температуры плавления шихты производители непрерывных стеклянных волокон уменьшают содержание диоксида кремния по сравнению с S-2-glass и добавляют оксид кальция. Такие стеклянные волокна принято объединять в группы R-glass fibres. RH-стекло было представлено в 1968 г. фирмой «Vetrotex».

Высокопрочные волокна получают на основе систем MgO – Al₂O₃ – SiO₂ и MgO – CaO – Al₂O₃ – SiO₂ (табл.2) [3]. Для повышения модуля упругости в состав стекла вводят оксиды BeO, CuO, ZnO, CeO₂, TiO₂ и ZrO₂. Состав промышленно используемого для авиастроения высокомодульного стекла марки M [в % (масс.)]: SiO₂ – 53.7, CaO – 12.9,

MgO – 9.0, Li₂O – 3.0, TiO₂ – 7.9-8.0, CeO₂ – 3.0, ZrO₂ – 2.0, BeO – 8.0, Fe₂O₃ – 0.5. Это стекло, включающее TiO₂, ZrO₂, BeO, имеет модуль упругости 110 ГПа [3].

Экспериментальные исследования, проведенные в НПО «Стеклопластик», показали, что синтез стекол системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂, содержащих 57-73% оксида кремния, дает возможность получать на их основе волокна с высоким уровнем прочности – 5900-7000 МПа [4]. Высокомодульные высокопрочные волокна торговой марки ВМП, производимые сегодня в НПО «Стеклопластик», обладают прочностью 4200 МПа и модулем упругости 95 ГПа.

Производство волокон из S- и R-стекла развивается. Производители совершенствуют технологии производства и промышленно осваивают новые серии продукции: фирма «AGY Holding Corp.» – торговые марки S-2, S-1, S-3, Featherlight S-2; «OCV Reinforcements» – торговые марки ShieldStrend® S reinforcements, XStrand® S reinforcements, FliteStrend® S reinforcements, Wind Strend® S reinforcements; «Sinoma Science-Technology» – торговые марки S-Glass, M-Glass, HS hollow glass; «Nittobo» – торговая марка T-glass; «Nippon» – торговая марка HTS-glass, K-glass, U-glass); «3B-The Fiberglass Company» – торговая марка HiPer-Tex™ Fibre; «CPIC Fiberglass» – торговая

марка TM®-fiberglass; НПО «Стеклопластик» — торговая марка ВМП.

При разработке средств баллистического сдерживания инженеры проводят материаловедческие исследования и используют различные способы упрочнения, например армирование непрерывными волокнами.

Антибаллистические материалы, армированные арамидными или полиэтиленовыми волокнами, обладают великолепными характеристиками относительного удлинения при разрыве, поглощения и рассеивания энергии высокоскоростного удара посредством энергопоглощающих механизмов [5]. Эти механизмы включают в себя также образование осколков, разрыв волокна первичной нити при растяжении, нарушение адгезии волокна, вытяжка волокна и расслоение. К сожалению, каждый из этих механизмов является механизмом разрушения, качественным конструкционным материалам они не должны быть присущи. Углеродное волокно/эпоксидный компаунд, один из наилучших конструкционных материалов по причине жесткости углерода, высокой прочности на растяжение и чрезвычайно малого удлинения, является плохим материалом с точки зрения баллистики. При ударе высокоскоростного снаряда по углеродной плите место удара становится локальным участком разрушения.

Наилучшим из приемлемых кандидатов для конструкционного антибаллистического материала является волокно из стекла S. Учитывая то, что стекловолокно тяжелее арамидного и термопластических волокон, компания AGY представила на рынок в 2008 г. стекловолокно типа Featherlight S-2. Это волокно было разработано в ответ на военную инициативу США создать более легкие бронемашины с лучшими конструкционными и антибаллистическими свойствами [5].

Во время баллистического удара значительная часть падающей энергии при динамическом нагружении полимерных композитов может поглощаться посредством микромеханических механизмов, таких как рассоединение волокна и матрицы и выход волокон, что напрямую связано со свойствами поверхности раздела в стеклопластике. Поверхность раздела волокно — матрица, которая может составлять лишь 1% от объема материала, существенно влияет на все механические характеристики — прочность, дол-

говечность, усталостную стойкость — стеклопластиковых материалов.

Поверхность раздела — это небольшая зона стеклопластика, окружающая волокно, ее свойства отличаются от свойств волокна и матрицы. Прочность сцепления волокон со связующим возрастает, если на поверхность свежеработанного волокна наносится правильно подобранный замасливатель. Замасливатель для стекловолокна является многокомпонентным составом, каждый компонент которого выполняет определенную функцию.

Пленкообразующий компонент предназначен для того, чтобы удерживать филаменты вместе и защищать обработанное волокно, а также обеспечивать их отдельное существование при контакте со смолой — матрицей, гарантируя тем самым смачивание всех волокон. За редким исключением пленкообразующий полимер химически подобен матрице связующего.

Помимо пленкообразующего компонента и аппретов в состав замасливателей входят смазывающие вещества и антистатические агенты, которые не допускают скопления статического электричества на непроводящих волокнах, так как они формируются и перерабатываются на высокой скорости. Замасливатель может содержать до 10 компонентов, в том числе добавки для специальных индивидуальных функций стеклопластика. Эти компоненты находятся в сложном химическом взаимодействии друг с другом, с матричной смолой и производственной средой.

Состав замасливателя имеет очень важное значение для качества стеклянного волокна, и каждая фирма считает, что она должна иметь свой собственный рецепт состава замасливателя. Специалисты фирмы PPG уверены, что эффективность влияния состава замасливателя на качество композита не меньше влияния химического состава шихты стекла. Например, состав ее замасливателя 2026, использованный с материалами Нубон для ветряных лопастей, согласно сообщениям, позволил на порядок улучшить усталостные свойства лопастей путем повышения смачиваемости волокна и его адгезии ко всем видам смол [6].

Начиная с 2007 г. компания AGY и Научно-исследовательская лаборатория армии США сотрудничают с целью изыскания пу-

тей совершенствования эксплуатационных свойств стекла S-2, используя для этого технологию аппретирования. Целью этого проекта является максимизирование конструкционных свойств броневых плит в условиях низкого напряжения (типичных дорожных вибраций) и оптимизация энергии поглощения в условиях высокого напряжения (баллистического удара). Исследователи выяснили, что многокомпонентный замасливатель влияет существенно на конструкционную целостность композита из S-2-стекла – эпоксидная смола, удваивая при этом способность системы поглощать энергию при разрушении Mode II (при сдвиге), не разрушая волокон и не увеличивая влагопоглощение. Этот метод аппретирования еще не имеет коммерческого значения. Результаты исследований многообещающие и побуждают осуществить «полномасштабный исследовательский проект с тем, чтобы запустить производство следующего поколения стекловолокна S-2» [5].

Замасливатель наносится на филаменты из стекла в процессе выработки и до того, как филаменты собираются в пряжу и наматываются в паковку. Покрытие замасливателем придает стеклу ряд свойств и функций. Одна из важных функций – предотвращение дефектов и разломов филаментов во время формования. Само по себе стекло очень хрупкое, и нанесенное на него покрытие обеспечивает способность наматываться непрерывной нитью в паковку. [В производстве часто используют взаимозаменяемые термины: связка (binder), замасливатель (size) и замасливание (sizing); правильный термин – это замасливатель, применяемый для покрытия стекловолокон, а замасливание обозначает процесс нанесения замасливателя.]

Как правило, замасливатель – это водный раствор или эмульсия, который нано-

сится в момент касания филаментов вращающегося аппликатора. Аппликатор может представлять собой как резиновую ленту, так и графитовый цилиндр. При погружении аппликатора в ванну с замасливателем его тонкий слой наносится на поверхность аппликатора и затем на каждый отдельный филамент. Типовые замасливатели, используемые при производстве стекловолокон, представлены в табл.3. В открытых публикациях данные о составах для обработки стеклянных волокон практически отсутствуют. Авторские права на эти разработки защищаются компаниями-производителями стеклянных волокон патентами.

В патенте фирмы «OCV Intellectual Capital» [8] 2009 г. защищен состав катионного замасливателя для стеклянного волокна, в том числе для волокна S-glass. Замасливатель содержит катионно-модифицированную полиуретановую дисперсию, один или более силановый аппрет и, по меньшей мере, один смазочный агент. Катионно-модифицированный полиуретан получают при полимеризации полиола с молекулярной массой 500-5000, предпочтительно 1000-3000, и полиизоцианатного компонента в присутствии оптимального катализатора и/или подходящего растворителя.

Содержание катионного полиуретана в замасливателе составляет 2-50% (масс.), предпочтительнее 5-20%. В состав замасливателя включены также силановый аппрет из группы γ -аминопропилтриэтоксисилан (A-1100), *n*-фенил- γ -аминопропилтриметоксисилан (Y-9669), *n*-триметоксисилилпропилэтилендиамин (A-1120), метилтрихлорсилан (A-154), γ -хлоропропилтриметоксисилан (A-143), винилтриацетоксисилан (A-188), метилтриметоксисилан (A-1630), γ -уреидопропилтриметоксисилан (A-1524), виниламиносиланы.

Таблица 3. Состав замасливателей для S-стекловолокна [7]

Категория ингредиента	Характерный химический состав	Роль
Плёнкообразователи	Эпоксидные смолы, полиэферы, поливинилацетаты, поливиниловый спирт, полиолефины, полиуретаны, крахмал и др.	Защита волокна, целостность пряжи, смачивание
Поверхностно-активные вещества	Имидазолины, алкиламиды, минеральное масло, полиоксипропиленгликоль сложного эфира жирной кислоты, растительные масла и др.	Улучшение формования, защита волокна, целостность пряжи, низкое поверхностное трение
Эмульгаторы	Этоксильированные жирные кислоты, этоксильированные алкилфенолы, другие производные окиси этилена и др.	Получение стабильных эмульсий
Аппреты	Силаны, титанаты, цирконаты, хромовые комплексные соединения	Образование «мостиковых» связей между поверхностью волокна и связующим
Другие компоненты	Галогенсодержащие соединения, четвертичные соединения аммония, кислоты и щелочи	Придание антистатических свойств, контроль pH, смачивание

Замасливатель содержит также, по меньшей мере, один смазочный вид сополимер этиленоксида с пропиленоксидом, стеароксэтаноламид, полиэтиленгликолиевые эфиры, этоксилированные эфиры касторового масла, алифатические моно-, ди- и полиамины (например, N-алкилтриметилендиамин, 2-алкил-2-имидазолин, 1-(2-аминоэтил)-2-алкил-2-имидазолин), оксиэтилированный амин и катионные жирные амиды. рН замасливателя 3-7, предпочтительно 4-6. Содержание замасливателя на стеклянном волокне — от 0.01 до 0.5%, предпочтительно 0.05-0.3% (масс.).

В патенте фирмы «Ветротекс Франс» [9] 2001 г. защищен способ упрочнения стекловолокна, замасливающая композиция и композит на их основе. В настоящем изобретении стекловолокна покрываются жировым составом, содержащим силан, имеющий формулу $\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$, в которой R_1 , R_2 представляют собой алкоксигруппы, R_3 — алкоксигруппу или остаток только на основе углерода, водорода и, возможно, азота, R_4 — остаток на основе только углерода, водорода и, возможно, азота, содержащий по меньшей мере один ненасыщенный цикл, замещенный одной ненасыщенной цепью, сопряженной с циклом. Техническая задача заключается в том, чтобы повысить стойкость волокна к действию коррозирующей среды: кислотной, щелочной (содержащей NaOH), дистиллированной воды, хлорида натрия.

В патенте фирмы «PPG Industries Inc.» [10] 1992 г. защищен способ приготовления крахмального замасливателя для стекловолокна. Водная химическая композиция для обработки стекловолокна содержит крахмальный замасливатель с иминосодержащим алкилалкоксисиланом. Чаще композиция содержит крахмал, неионогенный смазочный тип, воск, эмульгатор для воска, неионогенный смачивающий агент, катионный смазочный тип, глицерин, иминосодержащий силан и воду, где количество силана составляет 0.1-10.0% от массы твердых веществ.

Водный замасливатель содержит твердые безводные вещества: 50-60% (масс.) крахмала, эмульсию неионогенного маслянистого смазочного типа, воск, 30-35% эмульгирующего и смачивающего агента, 1-8% катионного смазочного типа, 0.1-2.0% имино/аминосилана,

продуктом реакции которого является органосилановый аппрет. Содержание твердых веществ в водном замасливателе составляет 0.5-3.0% (масс.).

В другом патенте фирмы [11] 1991 г. защищен состав химической композиции для обработки стекловолокон, образующей пленочное покрытие на их поверхности. Композиция содержит, по крайней мере, один растворенный в воде полимер или сополимер с вязкостью не менее 150 сП, совместимые с матричной смолой, органofункциональный алкоксисилан, причем органическая половина силана преимущественно моноаминной функциональности, и алкоксигруппы в количестве от одной до трех могут гидролизоваться или не гидролизоваться. В состав входит также необходимое количество воды, диспергаторы и/или эмульгаторы, катионная смазка и один или более катионоактивных эпихлоргидрированных аддуктов полиамида. Количество компонентов, кроме воды, может изменяться в зависимости от массы твердых веществ или неводных компонентов химического состава. Содержание ингредиентов [в % (масс.)] следующее: полимер или сополимер, эффективный пленкообразующий — формирующее количество до 100%, органofункциональный силан — 0.4-20.0, катионные смазки — 0.1-15.0, аминный аддукт — не более 0.4. Кроме того, композиция может содержать полимерный флокулятор, любой на латексной основе, полиоксиэтилен, полиоксипропилен или полифениленоксид.

В патенте этой же фирмы [12] 1995 г. защищен состав замасливателя для обработки стекловолокна, предназначенного для армирования полиолефинов. Замасливатель содержит органofункциональный неорганический аппрет, кислотомодифицированный полиолефиновый пленкообразующий полимер, один или несколько стабилизаторов, которые эффективно снижают феномен окисления. Используются стабилизаторы из групп гипофосфитов, а также их комбинации с фенолами, диариламинами и тиоэфирами. Возможно содержание в замасливателе эфиров или сополимеров карбоксильной кислоты, одного или нескольких аппретов и смазочных. Другая сторона изобретения — это полиолефин, армированный стекловолокнами, обработанными указанными армирующими покрытиями.

В патенте фирмы «Сэн-Гобэн Эмбаллаж» [13] 2010 г. защищена композиция для обработки изделия из стекла, улучшающая его механическую прочность путем устранения поверхностных дефектов, а также соответствующие способы обработки.

В патенте фирмы «General Electric Co» [14] 2007 г. защищен имидосилановый продукт. Ненасыщенные имидосиланы, по существу отделенные от силоксанов, используются для обработки поверхности неорганических твердых материалов, в том числе стекловолокон из S-стекла. Методы производства таких силанов не предусматривают использование воды или силоксана как сопродукта, различные связующие, особенно свободнорадикального типа, и композиты для армирования аппретированных стекловолокон.

В патенте фирмы «SDR Biotec Verfahrenstechnik» [15] 2010 г. защищены волокна, изготовленные из R-, E-, ECR- и S-стекла, и стекловолокнистые продукты. Замасливатель состоит исключительно из воды, двухкомпонентного пленкообразующего агента, антистатического агента и полиолефинового воска.

При производстве российских стекловолокон ВМП используются силановые замасливатели № 76, 78, 14, 4с, разработанные в НПО «Стеклопластик» [16-18].

В патенте фирмы НПО «Стеклопластик» [19] 1998 г. защищен состав для обработки минерального волокна, включающий водорастворимый сополимер оксидов этилена и пропилена, блокированный диизоцианатом, поверхностно-активное вещество катионного или неионогенного типа, органосилан или смесь органосиланов и клеящее вещество из группы эпоксидных смол или их смесей с поливинилацетатом, дициандиамидаформальдегидной смолой и/или желатином. Соотношение компонентов [в % (масс.)] следующее: сополимер оксидов этилена и пропилена, блокированный диизоцианатами — 0.6-2.5; ПАВ — 0.02-0.5; органосилан или смесь органосиланов — 0.3-1.0; клеящее вещество (эпоксидная смола или ее смесь с поливинилацетатом либо дициандиамидаформальдегидной смолой и/или желатином) — 0.7-2.0; вода — до 100. Кроме того, состав дополнительно может содержать полиэтиленгликоль молекулярной массы 400 в количестве 0.2-0.5%.

Поскольку высокопрочные высококомодульные стекловолокна используют в основном для армирования эпоксидных связующих, наиболее эффективными пленкообразующими в составах для обработки являются водные дисперсии эпоксидных смол. НПО «Стеклопластик» разработал и промышленно производит эмульсию эпоксидиановой смолы ЭД-20 торговой марки ЭДСВ-95 по ТУ 6-48-131-95. Основное применение дисперсии ЭДСВ-95 — в качестве компонента замасливателей для производства стекловолокнистых и базальтовых материалов. Наиболее часто используемая композиция замасливателя на основе ЭДСВ-95 — № 4с.

В составе замасливателей, используемых промышленно для производства непрерывных стекловолокон для армированных высокопрочных стеклопластиков, широко применяются замещенные триалкоксисиланы — соединения общей формулы $\text{RSi}(\text{OR})_3$.

В докладе Научно-исследовательской лаборатории армии США опубликованы данные о влиянии отдельных компонентов замасливающей композиции на баллистические свойства композиционного материала [20]. Авторы считают, что движущей силой формирования поверхности раздела в стеклопластиках является использование водных замасливателей на основе силана. Замасливатель облегчает работу со стекловолокнами, обеспечивая при этом защиту от повреждений и коррозии. Замасливатель наносится из водной эмульсии с содержанием сухих веществ, главным образом из полимерного пленкообразователя, 70% (масс.). Другие компоненты замасливателя включают в небольших количествах поверхностно-активное вещество, загустители, антивспенивающие вещества, антистатики, стабилизаторы и связующее на основе силана. Несмотря на относительно небольшое содержание силанового аппрета в исходном замасливателе он обеспечивает химическую ковалентную связь между матричной фазой и волокном.

Силановый аппрет сначала гидролизуются в водной эмульсии замасливателя. При высыхании на поверхности волокна гидролизованные силаны конденсируются и вступают в реакцию с силанольными группами на поверхности волокон с формированием силоксановой сетки со свободными межмолекулярными связями. Сразу после контакта между волокнами и матричной смолой

относительное соотношение компонентов замасливателя на поверхности волокон значительно изменяется в результате диффузии между матричной смолой и замасливателем волокон. При равновесии матричная смола растворяет большую часть пленкообразователя и ПАВ с сохранением высокого содержания силоксана с межмолекулярными связями на стеклянной поверхности — 80% (масс.). Матричная смола затем диффундирует и вспучивает силоксановую сетку, которая остается химически связанной с поверхностью стекла. При отверждении происходит образование химической связи между матричной смолой и функциональными группами ранее существовавшей силоксановой сетки, которые совместимы с матричной смолой; при этом формируется «высокошистая» и совместно работающая структура (a highly crosslinked and coupled interpenetrating polymer network (IPN) structure). Этой IPN-структуре присущи свойства, отличающие ее от волоконной и матричной фазы (отсюда термин «поверхность раздела»).

Для выполнения требований относительно массы, скорости и эксплуатационных характеристик, необходимых для реальных войск, понадобятся решения в области создания уникальных материалов. Кандидатами на выполнение конструкционных и баллистических требований для легкого армейского наземного транспорта являются комплексные конструкции с использованием разнообразных материалов, включая композиционные материалы, армированные высокопрочным высокомодульным волокном. Требования к свойствам композиционных материалов будут заключаться в реальном улучшении характеристик для этих областей применения. Многие коммерческие замасливатели волокон предполагают высокую долговечность композитов, однако их баллистическая ударная прочность далека от идеальной. Большое значение будет иметь одновременное улучшение как баллистической реакции композита, так и конструкционных нагрузочных свойств, поскольку эти характеристики, как правило, диаметрально противоположны.

Замасливатели, разработанные для проекта «Боевые системы будущего» (FCS) [20], потребуют расширения баллистической реакции при сохранении нынешнего конт-

рольного срока службы, обеспечиваемого коммерческими системами. Для этих исследований изготовлены одноосноориентированные композиты на основе сложного эфира винилового спирта и Е-стекла, в которых реакционная способность силана, смолы пленкообразователя и ПАВ варьировалась с целью имитирования всего спектра имеющихся коммерческих замасливателей.

Результаты, приведенные в отчете Научно-исследовательской лаборатории армии США [20], показывают, что важнейшим компонентом замасливателя является кремний-органический аппрет, обладающий степенью «сцепления» с матричной фазой связующего. По активности силана по отношению к винилэфирной матрице, как следует из этого отчета, прочность связи возрастает в ряду метакрил- > amino- > глицидоксисилан. Важна также химическая реактивность пленкообразующего компонента по отношению к матричной смоле.

Рынок кремнийорганических силанов для аппретирования стекловолокон достаточно обширен. Торговые марки различаются между собой как степенью чистоты, так и стоимостью. С целью выявления особенностей и преимуществ различных товарных форм в НПО «Стеклопластик» был проведен [21] сопоставительный анализ химически идентичных силанов различных мировых производителей. Были приобретены силаны перспективных торговых марок ведущих мировых производителей — фирм «Momentive», «Dow Corning» (США), «Degussa-Huls» (Германия), «Nanjing Shuguang Chemical General Company» (КНР) — и силаны российских поставщиков. В качестве критерия адгезионной прочности стеклопластиковых образцов выбраны испытания на межслоевой сдвиг, позволяющие получить наиболее чувствительные характеристики композита, определяющие связь полимерной матрицы с поверхностью стекловолокна. Сдвиговую прочность стеклопластиков оценивали как в исходном состоянии, так и после двухчасового кипячения в воде. Для наибольшей достоверности результатов исследований модификаций органофункциональных силанов проводили рандомизированные во времени изготовление и испытания образцов стеклопластиков и статическую обработку результатов работы.

Таблица 4. Адгезионная прочность стеклопластиков на основе стекловолокон, обработанных различными силанами

Марка силана	Эпоксидные стеклопластики		Полиэфирные стеклопластики	
	прочность при сдвиге, МПа	сохранение прочности**, %	прочность при сдвиге, МПа	сохранение прочности**, %
A-187	52.4	82.9		
Z-6040	46.1	79.0		
КН-560	48.0	80.0		
GLYMO	46.0	83.5		
A-1100	49.3	80.7		
A-1102	49.8	79.9		
КН-550	47.8	79.9		
АГМ-9	46.0 43.9*	82.6 78.0*		
АМЕО	45.4	78.4		
Z-6020	41.8	77.0		
У-11899	45.6 44.5*	77.6 81.0*	31.4* 31.6	61.2* 52.7
Z-6224	45.6	83.0	39.2	77.0
DS-1172	47.1 43.7*	83.2 83.0*	38.0 38.0*	75.2 72.0*
Пента-62	45.0	76.0	38.8	71.0
A-174			37.0* 39.4	78.5* 75.6
Z-6030			39.0*	78.4*
КН-570			36.6*	81.4*
A-172			31.2	66.2
ГВС-9			32.5	73.3

*Концентрация водного раствора силана 0.5%, в остальных случаях – 1%. **После воздействия влаги.

Как видно из табл.4, среди различных торговых марок γ -аминопропилтритоксисилана наивысшие прочностные свойства эпоксидных стеклопластиков обеспечивают торговые марки А-1100, А-1102 (фирма «Momentive») и КН-550 («Nanjing Shuguang»).

Наивысший уровень прочностных свойств стеклопластиков [связующее: эпоксидный компаунд КДА + трис(диметиламинометил)-фенол + тетрабутоксититан, содержание связующего 24-26% (масс.)] достигнут при аппретировании γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом торговой марки А-187 (фирма «Momentive»).

Наиболее высокие прочностные характеристики полиэфирных стеклопластиков, а также сохранение показателей после воздействия влаги достигнуты при тестировании γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана торговых марок Z-6030 (фирма «Dow Corning») и А-174 («Momentive»).

Изучены силаны нового поколения, отличающиеся от традиционных полифункциональностью радикала. Установлено, что полифункциональный катионный силан DS-1172 (фирма «Huls») проявил высокую эффективность как с эпоксидным, так и с полиэфирным связующими. Катионный силан Пента-62 (ООО «Пента 91») оказался высокоэффективным в полиэфирных стеклопластиках.

– Высокопрочные высокомодульные волокнистые материалы из S-стекла (в России марка ВМП) совершенны и могут сравниться с продукцией из арамида, углеродного и керамического волокон и прочих материалов, обладающих высокими техническими характеристиками.

– При промышленном производстве стекловолоконной продукции используются для обработки эффективные составы, представляющие «ноу-хау» фирмы. Современную тенденцию развития мировые производители стекловолокон формулируют с акцентом на технологии замасливания и аппретирования.

Библиографический список

1. Колесов Ю.И., Кудрявцев М.Ю., Михайленко Н.Ю. // Стекло и керамика. 2001. № 6. – С.5-10.
2. ASTM Test Method D 578 Standard specification for glass fiber strands.
3. Wallenberger F.T., Bingham P.A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. – Springer, 2010. – 474 S.
4. Khazanov V.E., Kolesov Yu. I., Trofimov N.N. Glass Fibers. In Fibre Science and Technology. – London: Chapman and Hall, 1995. – P.15-230.
5. LeGault M.R. // Composites World. High-Performance Composites. 2010. V.18. № 5. – P.38.
6. Gardiner G. // Composites World. Composites Technology. 2009. V.15. – P.30-35.

7. Kinsella M., Murray D. e.a. Mechanical Properties of Polymeric Composites Reinforced With High Strength Glass Fibers. Seattle. WA. United States. 2000. V.33. – P.1644-1657.
8. Jerry Hc Lee, Leonard J. Adzima e.a. Pat. CA 2710469. Cationic fiberglass size. OCV Intellectual Capital, LLC. US. 19.12.2008.
9. Ожье Э., Мюллер Д., Арпэн М. Пат. РФ № 2168471. Упрочняющее стекловолокно, замазливашая композиция и композит на их основе. Ветротекс Франс. Франция.10.06.2001.
10. Duran G. P. Pat. EP 0496195. Starch-oil treatment for glass fibers. PPG Industries, Inc. 24.04.1996.
11. Luciano M. P. Pat. EP 0450638. Chemical composition to produce water soluble curable films on fibrous surfaces and so treated glass fibers. PPG Industries, Inc. 5.04.1991.
12. Laura A.M., Philip L.S. Pat. EP 0750594. Glass fiber sizing and sized glass fibers and polyolefin reinforcing articles. PPG Industries, Inc. 7.03.1995.
13. Бессон С., Лоу С. и др. Пат. РФ № 2398748. Композиция для обработки изделия из стекла, улучшающей его механическую прочность путем устранения поверхностных дефектов, соответствующие способы обработки и изделия из стекла, полученные после обработки. Сэн-Гобен Эмблалж, Франция. 10.09.2010.
14. Gunther M.L., Petty H.E., Pohl E.R. Pat. DE 699 35 172 T2. Imidosilane compositions. General Electric Co. 29.03.2007.
15. Kati R., Hans-Peter R., Roman T. Pat. WO 2010060583. Fasern aus r-, e-, ecr- und s-glas oder glasfaserprodukte. SDR. Biotec Verfahrenstechnik GmbH. 23.11.2009.
16. Трофимов А.Н., Демина Н.М. / В сб.: Стеклоанное волокно и стеклопластики. История научной школы. – М., 2006. – С.68-71.
17. Демина Н.М., Артамонова С.В. и др. // Хим. волокна. 1997. № 1. – С.52-53.
18. Артамонова С.В., Демина Н.М. и др. Пат. ВУ 6843. Состав для обработки минерального волокна. НПО «Стеклопластик». 30.03.2005.
19. Демина Н.М., Прохорова М.И. и др. Пат. РФ № 2106320. Состав для обработки минерального волокна. НПО «Стеклопластик». 10.03.1998.
20. Jensen R.E., McKnight S.H., Quesenberry M.J. // Agny Research Laboratory. ARL-TR-2655. January 2002. – 26 p.
21. Демина Н.М., Артамонова С.В. и др. VIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомер – 2002». Тез. докл. Москва – Черноголовка. 2002. – С.18.
22. Karen Mason. // Composites Technology. April 2006. – P.18.