

SECTION OF CHEMICAL SCIENCES

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИБРИДНЫХ ОРГАНОСТЕКЛОТКАНЕЙ

Маркова Е.О.,

Инженер-технолог, АО "НПО Стеклопластик"

Демина Н.М.

зав. лаб., к.х.н., доцент, АО "НПО Стеклопластик"

CHEMICAL TREATMENT OF THE SURFACE OF GLASS FIBERS FOR THE MANUFACTURE OF HYBRID ORGANIC-GLASS FABRICS

Markova E.O.,

Technological engineer, JSC "NPO Steклоplastik"

Demina N.M.

Head lab., Ph.D., associate professor, JSC "NPO Steклоplastik"

Аннотация

В данной статье обсуждена роль замасливателя в производстве стеклянных волокон и гибридных волоконистых материалов на их основе, физико-химические и механические свойства арамидных и стеклянных волокон, используемых для создания гибридных тканей в качестве армирующих материалов для ответственных полимерных композитов.

Abstract

The article discusses the role of a sizing agent in the production of glass fibers and hybrid fibrous materials based on them, the physicochemical and mechanical properties of aramid and glass fibers used to create hybrid fabrics as reinforcing materials for critical polymer composites.

Ключевые слова: гибридная органостеклоткань, замасливатель, стеклянное волокно, арамидное волокно, композиционный материал, гибридный материал, органостеклопластик

Keywords: hybrid organic-glass fabric, sizing agent, glass fiber, aramid fiber, composite material, hybrid material, organic-glass-reinforced plastic

В настоящее время промышленное производство полимерных композитов во всем мире интенсивно развивается в направлении создания новых материалов и конструкций из них.

Свойства полимерных композитов существенным образом определяют тип и вид армирующих материалов.

Наивысшими физико-механическими характеристиками обладают эпоксидные пластики, армированные высокопрочными и/или высокомодульными углеродными волокнами. Карбоновые волокна придают композитам прочность, жесткость, стабильность размеров деталей при перепадах температур. В то же время для углеродных волокон характерна малая ударная вязкость, это приводит к чувствительности к точечным ударам углепластиков. Высокая стоимость углеродных волокон является значительным фактором в ценообразовании стоимости углепластиков [6].

Наиболее массивно в качестве полимерных композиционных материалов в мире применяются стеклопластики. Армирующими материалами в них являются непрерывные стеклянные волокна.

Стеклянное волокно - искусственное волокно, которое формируется из расплава неорганического стекла. Непрерывное стеклянное волокно получают путем фильерного формования пучка тонких филаментов из расплавленной стекломассы с последующим замасливанием, сбором мононитей и намоткой

комплексной нити на бобину при высоких (10-100 м/с) линейных скоростях.

Основным волокнообразующим компонентом является диоксид кремния. Составы стекол для выделки непрерывных стеклянных волокон содержат кроме оксида кремния, оксиды металлов - Al, Ca, Mg, Ti, Zn, и/или оксид бора. Различные соотношения неорганических оксидов в составах стекол придают волокнам определяющие потребительские свойства.

По морфологическому строению стекловолокно представляет собой неорганический аморфный термопластичный полимер сетчатой структуры. Непрерывная трехмерная пространственная сетка имеет в узлах ионы кремния, расположенные в центре тетраэдров, в углах тетраэдров находятся ионы кислорода. Тетраэдры SiO₄ соединены между собой через ионы кислорода, в промежутках между тетраэдрами располагаются ионы металлов.

Стеклянные волокна обладают высокой механической прочностью, химической устойчивостью к агрессивным средам и воде, хорошими диэлектрическими характеристиками, стойкостью к воздействию ультрафиолета, радиопрозрачностью и огнестойкостью, отличаются длительным сроком службы. Относительная дешевизна и отработанная крупнопромышленная технология производства непрерывных стеклянных волокон делают их доступными для массового использования. Стекловолокно занимает лидирующие позиции (более 90%

мирового производства) среди всех армирующих волокнистых материалов, используемых в промышленности полимерных композитов ответственного назначения. Мировое потребление стекловолокна за 2015 год составило 2570 тысяч тонн [7].

подавляющее большинство стеклянных волокон производят из алюмо-боросиликатных стекол - стекловолокна марки E - низкой электрической проводимости. Модуль упругости при растяжении этих волокон составляет 71-76 ГПа (таблица 1).

Наибольший модуль упругости стекловолокон обеспечивает применение магний-алюмосиликатных составов стекол.

Высокопрочные высокомодульные стеклянные волокна обозначают как стекловолокна типа S – glass. Промышленное производство такого типа волокон составляет менее 10% от мирового рынка стекловолокнистых материалов. Основные мировые производители: компания AGY Holdingcorp (США) - торговая марка S – 2 GlassFiber и компания АО “НПО Стеклопластик” (России) - высокопрочные высокомодульные стекловолокна торговой марки ВМП. Максимальный модуль упругости магний-алюмосиликатных стеклянных волокон зафиксирован у торговой марки ВМП и составляет 95 ГПа [2].

Таблица 1

Физико-механические, термические и электрические свойства стеклянных и арамидных волокон

Характеристика	Стекловолокно		Арамидные волокна	
	марки E	марки S	Кевлар	СВМ*
Диаметр, мкм	5-21		11-15	
Плотность, г/см ³	2,54	2,46	1,42-1,47	
Прочность при растяжении, ГПа	2,0-3,5	4,2-4,7	2,4-3,3	3,8-5,5
Модуль упругости при растяжении, ГПа	71-76	86-95	60-160	125-180
Разрывное удлинение, %	3,0-4,5	4,0-5,4	1,5-3,6	2,5-4,0
Тип проводимости	диэлектрик		диэлектрик	
Цвет волокна	белый		желтый	

*СВМ – СВМ, Русар и Армос

АО “НПО Стеклопластик” производит полный цикл выработки армирующих непрерывных высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон, включающий варку стекол, выработку непрерывных комплексных нитей и текстильную переработку в волокнистые материалы – нити, ленты, ткани и ровинги.

АО “НПО Стеклопластик” путем комбинирования высокопрочных высокомодульных стеклянных и арамидных нитей производит уникальные гибридные органостеклоткани.

Арамидные волокна – это органические волокна ароматического и гетероциклического строения на основе жидкокристаллических полиамидов. Химически волокна представляют собой высокомолекулярные длинноцепочные амидные полимеры на 85% состоящие из амидных радикалов, связанных с двумя ароматическими кольцами.

Волокнообразующие полимеры получают методом поликонденсации диаминов и галогенангидридов дикарбоновых кислот в органическом растворителе. Волокна формируются методом экструзии через фильеры по мокрому или сухо-мокрому способу, как правило, с отрицательной фильерной вытяжкой из низкоконцентрированных растворов сильных кислот.

Свойства арамидных волокон зависят от химического состава волокнообразующего полимера. Пара-aramидные волокна на основе полипарафенилентерефаламида и его сополимеров обладают высокой удельной прочностью, безусадочностью при нагреве и термоустойчивостью до 300°C. На мировом рынке пара-aramидные волокна представлены торговыми марками Кевлар (DuPont De Nemour Int.,

S.A., США), Тварон (Teijin Twaron b.w., Нидерланды), Технора (Teijin Ltd., Япония). Высокомодульные пара-aramидные волокна на основе гетероциклических параполиамидов и близких к ним сополиамидов выпускаются под торговыми марками Русар, Армос (ВНИИПВ с участием ОАО НИИ Химволокно, Россия) и Руслан (АО “Каменскволокно”, Россия). Мета-aramидные волокна Номекс (DuPont De Nemour Int., S.A., США), Арселон (ОАО НИИ Химволокно, Россия) и Тверлана (ВНИИПВ, Россия) характеризуются огнестойкостью, стойкостью на изгиб, устойчивостью к ультрафиолету и термоустойчивостью до 370°C. Сополимеры арамида и полиимида имеющие очень низкую теплопроводность, нулевую усадку в горячей воде и способность к окрашиванию, представлены на рынке торговой маркой Кермель (Rhône Poulenc, Франция).

Все арамидные волокна имеют сверхупорядоченную структуру, отличающую их от других волокон. Молекулярные цепи ориентированы вдоль оси волокна, обеспечивая ему высокую прочность и термостабильность [5].

Кристаллиты и аморфные области, в которых молекулярные цепи почти параллельны осям кристаллитов, образуют микрофибриллу – наименьшую структурную единицу волокна. В волокне имеется два уровня гетерогенности – микро- и макрофибрилярный. Микрофибриллы связаны между собой большим числом межфибрилярных прочных молекул с выпрямленными или частично выпрямленными цепями. Оси в микрофибриллах ориентированы в радиальном направлении, их ориентация сохраняется от центра волокна и к периферии усиливается [4].

Арамидные волокна имеют плотность в интервале 1,42-1,47 (таблица 1), они значительно легче стеклянных волокон. Арамидные волокна имеют высокие показатели прочности на растяжение. Модуль упругости арамидных волокон существенно выше, чем у стеклянных волокон. Волокна обладают устойчивостью к воздействию открытого пламени и высоких температур, стойкостью к истиранию и режущим воздействиям, разрушением без осколков, негорючестью, отсутствием точки плавления, отличными диэлектрическими свойствами, относительной легкостью, устойчивостью к агрессивным средам и биологическому разложению.

Арамидные волокна имеют высокую удельную прочность при растяжении, что передается

композиционному материалу (таблица 2). Стеклянные волокна в сравнении с арамидными имеют более низкую удельную прочность. При действии сжимающих нагрузок прочность при сжатии в стеклопластике существенно превосходит этот показатель в органопластике, армированном арамидными волокнами.

Композиты, армированные арамидными волокнами, обладают рядом уникальных свойств, таких как высокие демпфирующие, энергодиспергирующие и антифрикционные характеристики, устойчивость к ударным и эрозионным воздействиям, баллистическая стойкость и звукопоглощение.

Таблица 2

Упруго-прочностные характеристики органо- и стеклопластиков

Характеристика	Органопластик	Стеклопластик
Плотность, г/см ³	1,20-1,35	1,96-2,10
Прочность при растяжении, МПа	1400-3300	1200-1600
Модуль упругости, ГПа	78-100	55-62
Прочность при сжатии, МПа	200-300	800-1200

Использование в одном композиционном материале одновременно двух типов волокон позволяет достичь уникальных физико-механических показателей материала, труднодостижимых при использовании каждого отдельного вида волокна. Гибридные ткани, состоящие из стеклянных и арамидных волокон представляют собой уникальный армирующий материал.

АО «НПО Стеклопластик» промышленно производит комбинированные ткани сатинового переплетения на основе стеклянных и арамидных нитей. Основа гибридной ткани ткется из арамидных волокон СВМ (ароматический полиамид с гетероциклами в цепи на основе гетероциклического диамина и терефталилхлорида) или Руслан (гетероциклический парасополиамид). Для утка используют высокопрочные высокомодульные стеклонити ВМПС.

Содержание арамидных нитей в гибридной ткани составляет от 37% до 56%. Уточные нити обеспечивают содержание стекловолокна в комбинированной ткани от 44% до 63% по массе.

АО «НПО Стеклопластик» производит органо-стеклоткани поверхностная плотность которых составляет от 190 г/м² до 280 г/м².

Особенностью производства высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон для гибридных органо-стеклотканей является необходимость в специальной химической обработке поверхности волокон. Изначально стеклянные волокна характеризуются фрикционными и электрофизическими свойствами которые затрудняют их текстильную переработку. Для облегчения процесса получения армирующего стеклянного волокнистого материала выполняют модификацию поверхности волокон. Одним из традиционных способов такой модификации является обработка замасливающими составами, сразу после вытягивания филаментов из расплава стекла.

Замасливатель при производстве непрерывных стеклянных волокон во многом определяет производительность процесса выработки. Замасливатель изменяет свойства поверхности стекловолокна, «залечивает» микротрещины и увеличивает механическую прочность.

После высыхания на поверхности нити и волокна образуется слой органического покрытия, который придает волокнам необходимые деформационные и фрикционные свойства для дальнейшей переработки в армирующий материал.

Имея неорганическую природу поверхность необработанных стеклянных волокон содержит только гидроксильные группы, увеличивающие сродство влаги к стеклу. Покрытие, формируемое на поверхности волокна из органического замасливателя, способствует их гидрофобизации и влагостойкости [3].

Замасливатели представляют собой эмульсионные системы, для получения и стабилизации которых используются эмульгаторы. Расщепление нити на филаменты, отслоение отдельных филаментов при намотке и размотке и дальнейшей переработке нити устраняются введением в замасливатель пленкообразующих и клеящих веществ, которые покрывая равномерной пленкой отдельные филаменты и нить, не дают виткам нити слипаться при намотке в паковку. Для придания нити гибкости и определенной жесткости, для предупреждения ломкости пленки замасливателя и ее осыпания, в состав замасливателя вводят смазки, а также мягчители, антистатики и другие специальные добавки.

Улучшить адгезию природной гидрофильной поверхности волокон к гидрофобным полимерным связующим позволяют аппреты – комплексы металлов или кремнийорганические соединения. Силановые связующие агенты, используемые для производства гибридных органо-стеклотканей могут

включать такие триалкооксисиланы как, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-акрилоксипропилтриметоксисилан, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, аминопропилтриметоксисилан, N-2-(аминоэтил)-3-аминопропилметилдиметоксисилан, N-2-(аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан, N-2-(аминоэтил)-3-аминопропилметил-диэтоксисилан, 3-триэтоксисил-ил-N-(1,3-диметилбутилен)пропиламин, N-фенил-3-аминопропилтриэтоксисилан, N-(винилбензил)-2-амино-3-аминоэтил-гидрохлорид.

Аминносодержащие силаны, особенно фенилсодержащие аminosиланы поставляют на поверхность стеклянных волокон новые функциональные группы, способствующие высокой адгезии к эпоксидным, эпоксиэфольным и термопластичным связующим.

В связи с особенностями химического строения арамидные волокна имеют в своей структуре и на ее поверхности реакционноспособные функциональные группы, такие как $-CONH-$, $=N-$, $=NH$, что обуславливает их высокую адгезию к вышеупомянутым органическим связующим.

Промышленное использование специально разработанных замазливателей для нитей из стекла ВМП позволяет эффективно нарабатывать гибридные ткани с основой Армос и Русар - арамидных нитей с наивысшими прочностными характеристиками и повышенным содержанием уточных стеклянных нитей.

На основе новых гибридных тканей были изготовлены и протестированы эпоксидные органостеклопластики. Плотность композиционного материала на основе гибридной арамидостеклоткани увеличилась максимум на 8%. Прочность композиционных материалов на основе новых гибридных тканей практически не изменилась. Прочность при сжатии в направлении основы не уменьшилась, а в направлении утка увеличилась на 40%. Модуль упругости в уточном направлении увеличился на 15% [1].

Комбинированные стеклоарамидные ткани перспективны для создания органостеклопластиков и конструкций из них. Использование таких гибридных волокнистых материалов при армировании эпоксидных связующих позволяет получать

инновационные полимерные органостеклопластики с высокими прочностными свойствами, в том числе при сжатии в уточном направлении.

В АО "НПО Стеклопластик" ведутся разработки новых видов замазливателей, способных придавать волокнам комплекс свойств, реализуемых как при эффективной текстильной переработке, так и при обеспечении физико-механических характеристик органостеклопластикам, отвечающим стремительно развивающемуся рынку полимерных композиционных материалов.

Список литературы

1. Антипов Ю.В., Демина Н.М., Кульков А.А., Трофимов А.Н., Хавалкин П.М. Органопластики для силовых конструкций, Пластические массы. - №2. - 2013. - с. 44-48.
2. Демина Н. М. Армирующие волокнистые материалы для конструкционных изделий. В кн.: VII международная конференция "Композиты СНГ". 2017. Сборник тезисов. С. 66-68. URL: <http://composites-cis.com/proceedings2017/19.pdf> (дата обращения 11.02.2019)
3. Демина Н. М. Современные составы для обработки высокопрочных высокомодульных непрерывных стеклянных волокон // Химические волокна. - 2016. - №2. - С. 25-33.
4. Judith Wollbrett-Blitz Multiaxial Mechanical Behavior of Aramid Fibers and Identification of Skin / Core Structure from Single Fiber Transverse Compression Testing // Polymer Physics. – 2015. – P. 374-384.
5. Korhan Şahin Limiting role of crystalline domain orientation on the modulus and strength of aramid fibers // Polymer. – 2018. – P. 3-28.
6. Маркова Е. О., Демина Н. М., 2018. Инновационные армирующие углеродные и стеклянные волокна для полимерных композитов, Инновации в науке и технике, Барнаул, 25 декабря 2018, Издательство "Дендра". - Часть 3. - с. 50-56.
7. Мартынов А. И. Состояние рынка полимерных композиционных материалов в России и мире (углеволокно и стекловолокно). 2016. URL: <https://docplayer.ru/32617317-Sostoyanie-rynka-polimernyh-kompozicionnyh-materialov-v-rossii-i-mire-uglevolokno-i-steklovolokno.html> (дата обращения: 06.02.2019)