

Федеральное агентство по образованию РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

*И.А.Абдуллин, Н.Е.Тимофеев,
А.В.Косточко, Ю.М.Филиппов, В.Н.Савагин,
О.И.Белобородова, А.И.Абдуллин*

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Учебное пособие

Казань – 2006

УДК 629.3

Композиционные материалы с полимерной матрицей:
Учебное пособие / И.А.Абдуллин, Н.Е.Тимофеев,
А.В.Косточко, Ю.М.Филиппов, В.Н.Савагин,
О.И.Белобородова, А.И.Абдуллин; Казан. гос. технол. ун-т.
Казань, 2006. – 130 с. ISBN 978-57882-0362-1

Изложены сведения о современных и перспективных композиционных материалах с полимерной матрицей. В систематизированном виде приведены данные о наполнителях, связующих, полимерных КМ различного назначения, технологии изготовления изделий, а также рассмотрены области их применения.

Пособие подготовлено на кафедрах ХТГС и ХТВМС. Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 150502 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов», а также может быть полезно для студентов кафедр ХТВМС, ТТХВ, ППП и КМ, ТПМ.

Табл.27. Ил.7. Библиогр. 38 назв.

Печатается по решению методической комиссии Инженерного химико-технологического института.

Рецензенты: доктор технических наук, профессор
Казанского государственного технического
университета им.Туполева *Э.Р.Галимов*
кандидат технических наук, начальник
сектора Каз.НИИХП *А.С.Арутюнян*

© Казанский государственный
технологический университет, 2006

Содержание

с.

ВВЕДЕНИЕ	
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ	
1.1 Классификация, состав, основные свойства. Достоинства и недостатки КМ	
1.2 Наполнители: назначение, виды, роль в КМ	
1.2.1 Дисперсные наполнители	
1.2.2 Волокнистые наполнители	
1.2.3 Коротковолокнистые наполнители	
1.2.4 Чешуйчатые и ленточные наполнители	
1.3 Связующие: назначение, виды, роль в КМ	
1.3.1 Термореактивные связующие	
1.3.2 Термопластичные связующие	
1.4 Роль и методы модификации поверхности раздела между наполнителем и матрицей	
2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ	
2.1 Виды матричных материалов, требования, основные свойства	
2.2 Свойства композиционных материалов с полимерной матрицей	
2.2.1 Полимерные КМ общего назначения	
2.2.2 Конструкционные КМ.....	
2.2.3 Специальные или суперконструкционные КМ ...	
2.3 Технология изготовления изделий из полимерных композитов	
2.3.1 КМ с дисперсными наполнителями	
2.3.2 КМ с волокнистыми наполнителями	
2.3.3 КМ с ленточными наполнителями	
3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ	
3.1 Композиционные материалы в авиационно-	

космической промышленности	
3.2 Композиционные материалы в вертолетостроении ...	
3.3 Использование полимерных КМ в судостроении ...	
3.4 Композиционные материалы в автомобильной промышленности	
3.5 Полимерные композиты в производстве труб	
3.6 Использование КМ в промышленном и жилищном строительстве	
3.6.1 Полимербетоны	
3.6.2 Кровельные и гидроизоляционные материалы ...	
3.6.3 Материалы для напольных покрытий	
3.6.4 Оконные блоки из КМ	
3.6.5 КМ для наружной отделки зданий	
3.6.6 Облицовочные материалы и изделия	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

ВВЕДЕНИЕ

Практически любой современный материал является композиционным, т.е. представляет собой композицию, поскольку материалы редко используются в чистом виде. История возникновения искусственных композиционных материалов восходит к истокам цивилизации, когда человек начал сознательно конструировать новые материалы. Первые упоминания об армированных строительных материалах можно найти в Библии. В Египте и Месопотамии строили речные суда из тростника, пропитанного битумом (прототип современных стеклопластиковых лодок и тральщиков). Изготовление мумий в Египте можно считать первым примером использования метода ленточной намотки (мумии обматывались лентой из ткани, пропитанной смолой).

Современная авиация, ракетно-космическая техника, судостроение, машиностроение немыслимы без полимерных композитов. Чем больше развиваются эти отрасли техники, тем выше становится качество этих материалов. Многие из них легче и прочнее лучших металлических (алюминиевых и титановых) сплавов, и их применение позволяет снизить массу изделия (самолеты, ракеты, космического корабля) и, соответственно, сократить расход топлива.

В скоростной авиации используют до 25% (по массе) полимерных композитов и снижают массу топлива таким образом до 30%.

Опыт применения полимерных композитов показал, что максимального выигрыша от их применения можно добиться, лишь творчески подходя к проектированию изделия. Учитывая особенности КМ и технологии изготовления. Создание, изучение и использование КМ – чрезвычайно перспективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения. Анализ обширной информации позволяет определить следующие направления развития полимерных КМ:

1) повышение рекордных характеристик композитов для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники;

2) разработка дешевых материалов и методов их переработки в изделия широкого применения. Для этой цели в качестве матриц будут использоваться многотоннажные дешевые полимеры;

3) удешевление армирующих волокон и самих КМ, использование стеклоленты вместо стеклянных волокон;

4) стабилизация и усовершенствование технологии с целью уменьшения вариации свойств КМ и снижения трудоемкости изготовления изделий;

5) повышение свойств КМ и их эксплуатационной надежности за счет повышения прочности связи на границе раздела компонентов полимерных КМ;

6) повышение экологической безопасности КМ, используемых в гражданском и жилищном строительстве. Для этой цели в качестве матрицы целесообразно использовать, в частности, поливинилбутираль.

1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

1.1 Классификация, состав, основные свойства. Достоинства и недостатки КМ

В настоящее время наблюдается стремительный рост производства композитов на полимерной матрице (полимерных композитов), проникновение их в самые различные области техники, успешное вытеснение ими многих традиционных материалов: керамики, стекла, древесины и так называемых «чистых», т.е. ненаполненных полимеров. Аэрокосмическая техника, а за ней и другие отрасли промышленности, сельского хозяйства берут их на вооружение, добиваясь все новых эффектов в прочности, легкости, технологичности, коррозионной стойкости и т.д.

Практически всякий современный материал является композиционным, т.е. представляет собой композицию, поскольку материалы редко используются в чистом виде. Так, к пластикам добавляют наполнители, смазки, поглотители ультрафиолетового излучения и т.д. Столь же редко можно встретить чистые металлы, без присадок легирующих элементов и примесей. Если рассматривать материалы на атомном или молекулярном уровне, в большинстве случаев они окажутся композициями из разных атомов и молекул. Определение композиционного материала требует удовлетворения следующих критериев:

- 1) композиция должна быть искусственной (изготовленной человеком);
- 2) композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух химически разнородных материалов с четкой границей раздела между компонентами (фазами);

- 3) компоненты композиции образуют ее своим объемным сочетанием;
- 4) композиция должна обладать свойствами, которыми не обладает никакой из ее компонентов в отдельности.

Все многообразие композиционных материалов с твердыми наполнителями на полимерной матрице можно разделить на следующие группы:

- 1) дисперсно-упрочненные;
- 2) упрочненные частицами;
- 3) нанокompозиты;
- 4) армированные волокнами (короткими или непрерывными);
- 5) армированные лентой, пластинами.

Эти группы КМ отличаются друг от друга своей микроструктурой. Дисперсно-упрочненные композиции характеризуются микроструктурой, представляющей собой матрицу, в которой равномерно распределены мельчайшие частицы размером от 0,01 до 0,1 мкм в количестве от 1 до 15%. Композиции, упрочненные частицами, характеризуются тем, что размер частиц в них превышает 1,0 мкм, а их концентрация превышает 25%. Размеры армирующей фазы в волокнистых КМ перекрывают целый диапазон – диаметр волокон изменяется от долей микрона до сотен микрон, а их объемная доля колеблется от нескольких процентов до 70% и более.

Размер частиц дисперсной фазы в нанокompозитах составляет несколько нанометров, содержание дисперсной фазы невелико. Армированные лентой КМ характеризуются сплошностью микроструктуры.

Характеристики КМ различных групп приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики КМ различных групп

Характеристика	Значение характеристики для КМ		
	нано- и дисперсно-упрочненных	упрочненных частями	армированных волокнами, лентой
Роль матрицы	Компонент, несущий основную нагрузку	Компонент, несущий часть нагрузки	Компонент, основное назначение которого – передача нагрузки волокнам, ленте
Роль дисперсной фазы	Препятствует движению (скольжению) дислокаций	Усиливает стеснение матрицы	Компонент, несущий основную нагрузку
Коэффициент упрочнения* при комнатной температуре	2-15	2-25	2-50
Свойства композиции	Изотропные	Изотропные	Анизотропные
Сцепление на поверхности раздела матрица – дисперсная фаза	Играет важную, но не определяющую роль	Играет определяющую роль	Играет определяющую роль в случае прерывных и менее важную роль в случае непрерывных волокон
Методы изготовления	Порошковая металлургия	Порошковая металлургия, пропитка, литье	Порошковая металлургия, вакуумная пропитка, намотка, формование под высоким давлением

* отношение предела текучести композиции к пределу текучести матрицы

История возникновения искусственных композиционных материалов восходит к истокам цивилизации, когда человек начал сознательно конструировать новые материалы. Первые упоминания об армированных строительных материалах можно найти в Библии. В Египте и Месопотамии строили речные суда из тростника, пропитанного битумом (прототип современных стеклопластиковых лодок и тральщиков). Изготовление мумий в Египте можно считать первым примером использования метода ленточной намотки (мумии обматывались лентой из ткани, пропитанной смолой).

Настоящий бум в современном материаловедении возник в конце первой половины XX века, когда появились хорошие прочные и легкие стеклопластики и из них начали делать планеры, а затем и многое другое.

Современная авиация, ракетно-космическая техника, судостроение, машиностроение немыслимы без полимерных композитов. Чем больше развиваются эти отрасли техники, тем больше в них используют композиты, тем выше становится качество этих материалов. Многие из них легче и прочнее лучших металлических (алюминиевых и титановых) сплавов, и их применение позволяет снизить массу изделия (самолета, ракеты, космического корабля) и, соответственно, сократить расход топлива. Таблица 2 иллюстрирует уменьшение финансовых затрат (в долларах) при снижении массы конструкции на 1 кг. В результате сейчас в скоростной авиации используют от 7 до 25% (по массе) полимерных композитов и снижают массу изделия таким образом от 5 до 30%. В качестве рекламы этих материалов в США был изготовлен самолет «Вояджер», практически полностью изготовленный из армированных пластиков (главным образом, углепластика на основе углеродных волокон). Этот самолет облетел вокруг Земли без посадки.

Таблица 2 – Экономия затрат (в долл.) при снижении массы на 1 кг

Космический аппарат Спейс Шатл	10000-15000
Спутник на синхронной орбите	10000
Спутник на околоземной орбите	1000
Сверхзвуковой пассажирский самолет	200-500
Истребитель перехватчик	150-200
Боинг-747	150-200
Двигатели самолетов	100-200
Пассажирские самолеты	100
Транспортные самолеты	50-75

Важно и то, что в отходы при изготовлении деталей из полимерных композитов идет не более 10-30% материала, в то время как у аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы могут в 4-12 раз превышать массу изделия. Опыт применения полимерных композитов показал, что максимального выигрыша от их применения можно добиться, лишь творчески подходя к проектированию самолета или другого изделия, учитывая особенности свойств армированных пластиков и технологии их изготовления.

Металл – изотропный материал, свойства его одинаковы во всех направлениях, армированный пластик – анизотропный: например, прочность его вдоль волокон намного больше, чем поперек. Не для всякого изделия необходим изотропный материал. Так, в простой цилиндрической трубе при внутреннем давлении напряжения вдоль и поперек трубы отличаются приблизительно в два раза. Поэтому выгоднее по радиусу разместить больше волокон (там больше напряжение), чем вдоль трубы. Такая конструкция называется равнопрочной и позволяет экономить материал.

Кроме того, при изготовлении деталей из полимерных композитов требуются меньшие трудовые и энергетические

затраты, уменьшается количество производственных циклов, можно вместо большого количества мелких деталей и последующего их соединения болтами или сваркой сделать сразу одну большую. В таблице 3 приведены средние удельные затраты энергии при изготовлении материала и изделий из металлов и армированного пластика на основе углеродных волокон и эпоксидной смолы как связующего (эпоксиглепластик).

Композиционные материалы – это гетерогенные системы, характерной особенностью которых является наличие поверхности раздела между наполнителем и матрицей. С одной стороны, наличие поверхности раздела повышает трещиностойкость материала под нагрузкой, что является бесспорным достоинством КМ.

Таблица 3 – Удельные затраты энергии на производство ВПКМ и изделий из них (кВт·час)

Материал	Расчет на 1 кг материала	Расчет на 1 кг изделия
Эпоксиглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	220,4
Алюминий	48,5	392,4
Титан	189,5	1543,2

С позиции кинетической концепции прочности процесс разрушения нагруженного изделия из КМ состоит из двух стадий:

- 1) образование, накопление и стабилизация микротрещин в матрице;
- 2) слияние (объединение) микротрещин при достижении критической концентрации, образование и рост очага разрушения.

Образующаяся после второй стадии магистральная трещина приводит к быстрому разрушению матрицы. Однако, при достижении поверхности раздела рост трещины прекра-

щается. Дальнейший процесс разрушения должен произойти в материале наполнителя, при этом необходим более длительный период воздействия внешней нагрузки, т.е. увеличивается несущая способность изделия из КМ.

С другой стороны, граница раздела фаз между наполнителем и матрицей часто является слабым местом материала, поскольку именно здесь начинается разрушение как при механических нагрузках, так и при других воздействиях, например, под влиянием внешней атмосферы, воды и т.д.

Введение твердых или даже газообразных наполнителей в пластики, как правило, приводит к их охрупчиванию, если объемное содержание наполнителя приближается к 0,2. Охрупчивание приводит к снижению ударной вязкости. Это особенно характерно для высоконаполненных пластиков и часто ограничивает возможности их применения. Однако широко известен класс так называемых «ударопрочных» композиционных материалов, представляющих собой пластики, наполненные дисперсными частицами эластомеров. Среди них наибольшую известность получили ударопрочный полистирол, АБС-пластик, ударопрочный (морозостойкий) полипропилен, ударопрочный ПВХ и другие.

Композиционные материалы (композиты) состоят из двух или более взаимно нерастворимых компонентов, обладающих различными свойствами. Один из компонентов, обладающий непрерывностью по всему объему, является матрицей (связующим). Компонент прерывистый, разделенный в объеме системы, является армирующим материалом (наполнителем, усилителем).

Матричным материалом могут быть металлы или их сплавы, органические полимеры, керамика и другие вещества. Армирующими компонентами чаще всего являются тонкодисперсные порошкообразные вещества или волокнистые материалы различной природы.

Композиты относятся к перспективным искусственным конструкционным материалам. Конструкционными называют

материалы, пригодные для изготовления изделий (машин, механизмов, конструкций, труб и др.), обладающих высокими механическими (прочностными) свойствами. Научно-технический прогресс предъявляет к этим свойствам повышенные требования, которым традиционные материалы (черные и цветные металлы, дерево, камень) не отвечают. Укрепление композитов прочными волокнами (армирование) позволяет создавать принципиально новые материалы, оптимальные по механической сопротивляемости – конструкционные композиционные материалы (ККМ).

Переход к применению изделий из ККМ имеет огромное значение, поскольку вместо ограниченного ряда традиционных материалов с заданными или изменяющимися в небольших пределах прочностными свойствами мы имеем возможность создавать новые материалы с нужными в конкретном изделии характеристиками.

Широкое применение ККМ, расширение области их использования обусловлено рядом ценных свойств, присущих этим искусственным материалам.

Достоинства ККМ:

- 1) разнообразие наполнителей, связующих, их количественного соотношения, а также методов изготовления позволяет получать изделия с различными, заранее заданными прочностными свойствами;
- 2) большая удельная прочность (в 5-6 раз больше, чем у алюминия), что позволяет создавать легкие и прочные конструкции;
- 3) сокращение расходов на изготовление и эксплуатацию;
- 4) возможность непосредственного получения крупногабаритных изделий, оперируя лишь исходными компонентами, довольно простыми технологическими приемами и сравнительно дешевым оборудованием;
- 5) коррозионная стойкость, в том числе в морской воде;
- 6) трещиностойкость и долговечность;

7) низкая теплопроводность;

8) эластичность и др.

Для правильного использования композитов и изделий из них необходимо учитывать особенности ККМ, зависимость их свойств от условий эксплуатации.

Недостатки ККМ:

1) анизотропия и нестабильность механических свойств волокнистых КМ. Прочность ККМ вдоль и поперек волокон существенно различна. Кроме того, они имеют большой разброс по прочности для различных партий или выпускаемых различными предприятиями;

2) прочность ККМ и деформируемость существенно зависят от цикличности и времени действия нагрузки;

3) ухудшение свойств композитов при продолжительной эксплуатации (старение ККМ, особенно на полимерной матрице);

4) уменьшение прочности ККМ при увеличении температуры и влажности.

1.2 Наполнители: назначение, виды, роль в КМ

Основное назначение наполнителей в КМ – упрочнение, т.е. повышение прочностных свойств материала. В дисперсно-упрочненных КМ частицы наполнителя создают структуру, эффективно сопротивляющуюся пластической деформации. В волокнистых КМ наполнитель (волокна) воспринимает основную нагрузку, при этом деформация и разрушение матрицы допустимы.

По типу армирующих элементов различают четыре вида КМ:

- 1) композиты, армированные дискретными частицами;
- 2) КМ, армированные случайно ориентированными короткими дискретными волокнами;

3) композиты с ориентированной укладкой непрерывных волокон или ленты;

4) гибридные КМ, содержащие различные наполнители в одном материале.

1.2.1 Дисперсные наполнители

Дисперсные наполнители по происхождению подразделяются на природные (минеральные) и искусственные. По химическому составу, который в основном определяет возможность использования наполнителя, их делят на пять групп:

- 1) оксиды: оксид алюминия Al_2O_3 (корунд, глинозем), гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (гиббсит), диоксид кремния и др.
- 2) соли: карбонат кальция $CaCO_3$ (кальцит, известняк, мел, мрамор, орагонит), $CaMg(CO_3)_2$ (доломит), сульфат кальция $CaSO_4$ (ангидрид), дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot H_2O$ (гипс, белая земля);
- 3) силикаты (воластонит, каолин);
- 4) отдельные элементы (различные металлы, графит);
- 5) органические наполнители (каменный уголь или антрацит, древесная мука, лигнин и др.).

Следует иметь в виду, что химический состав поверхности многих наполнителей отличается от состава основного материала.

Дисперсные наполнители предназначены для придания новых свойств полимерным КМ и снижения их стоимости. Эффективность таких наполнителей зависит от удельной поверхности, особенно в тех случаях, когда на поверхности наполнителя адсорбируются или взаимодействуют с ней ПАВ, диспергирующие агенты, модификаторы поверхности, полярные полимеры и другие вещества.

При большом содержании дисперсного наполнителя часто наблюдается существенное снижение физико-механических

показателей наполненных полимеров. Когда такое снижение прочности характеристик при наполнении полимеров нежелательно, дополнительное введение небольшого количества волокон в наполненные дисперсными частицами полимеры или наполнение полимеров только волокнами позволяет получать КМ с требуемыми физико-механическими свойствами.

Введение подходящих усиливающих наполнителей в полимерные материалы сильно изменяет их прочностные свойства и часто определяет их пригодность как конструкционных материалов. В современном употреблении понятие «наполнитель» охватывает такие сверхтонкие, тонкие и даже грубые порошкообразные материалы, как глины, мел, углеродные сажи, двуокись кремния (белая сажа), слюда и т. п. Такие материалы считаются состоящими из частиц в том смысле, что в смеси полимеров их можно измельчить до простейших частичек и комков, которые во всех направлениях изомерны. Их надо отличать от тонких волокнистых материалов, макроскопических волокон или непрерывных тканей, которые называют «упрочнителями» и которые, как правило, имеют гораздо большую удельную (приходящуюся на единичный объем) пространственную протяженность, чем соответствующие порошкообразные материалы.

Пластики представляют собой в большинстве случаев хрупкие материалы. Поэтому эффективнее всего их прочность повышают введением упрочняющих наполнителей, которые сообщают композиции свои свойства. Примерами тому служат льняная пряжа в фенольных смолах или стеклоткань, волокно или ровница в полиэфирных и эпоксидных смолах. Подобные композиции способны к растяжению, что препятствует росту зарождающихся трещин и волосовин, которые в ином случае могли бы привести к разрушению материала. Пластики упрочняют также примешиванием каучукоподобных полимеров, эффективность которых предположительно тоже обусловлена значительным повышением энергетического барьера на пути

распространяющихся трещин, когда они наталкиваются на частицы вязкого каучука. Неорганические порошковые наполнители повышают модуль, но обычно вредно отражаются на прочности пластика. Их чаще всего используют для многих других целей, например для повышения поверхностной твердости, уменьшения усадки и предотвращения растрескивания после формования, ослабления воспламеняемости, окрашивания, улучшения внешнего вида, изменения теплопроводности и электропроводности, повышения вязкости при формовании и – что важнее всего – значительного удешевления без ущерба для других полезных свойств.

Наибольшую роль неорганические порошковые наполнители играют при усилении эластомеров. Многие из технически важных эластомеров практически были бы бесполезны, если бы в них не вводили углеродную сажу или двуокись кремния в количестве 15-20 об.%. Если волокнистые упрочнители повышают прочность пластиков в несколько раз, то порошковые наполнители делают каучуки прочнее почти в 10 раз; при этом сохраняется необходимая эластичность этих материалов.

В последние два десятилетия в мировой практике проведен широкий скрининг потенциальных наполнителей для пластмасс. Поэтому появление совершенно новых наполнителей — довольно-таки редкое событие. В основном это электропроводящие наполнители. Усилия исследователей в большей степени сконцентрированы на модификации, специальной обработке уже выявленных наполнителей.

Описаны характеристики новой марки мела, выпускаемой в США. В этом наполнителе распределение частиц по размерам подобрано таким образом, чтобы увеличить плотность их упаковки. Теоретически этот вопрос исследован давно, но на практике выводы из теории плотной упаковки полидисперсных частиц используют пока еще редко. Новая марка наполнителя позволяет получать желаемый

комплекс свойств композита при наполнении 50—60% (масс.) (обычно в ПКМ вводят 30—40%).

Накапливаются (хотя и медленно) экспериментальные данные о влиянии размера частиц наполнителя на физико-механические (в частности, противоударные) свойства ПКМ. При наполнении большинства пластмасс желательно, чтобы размер частиц дисперсных наполнителей был в пределах 1—20 мкм. Меньшие размеры частиц наполнителя можно получить путем усложнения технологии размола и фракционирования, что влечет за собой повышение цены. Большие размеры отрицательно сказываются на технологических свойствах, характеристике поверхности.

Для ПВХ уже более 10 лет назад показано, что уменьшение среднего размера частиц мела с 2 до 0,5 мкм позволяет при одинаковом наполнении получить ПКМ с большей ударной вязкостью.

Мел — один из наиболее экономичных минеральных наполнителей. Для ПВХ он оказался оптимальным при производстве кабельного пластика, дренажных труб, линолеума. В мировой практике он широко применяется для наполнения ненасыщенных полиэфиров (в сочетании со стекловолокном), полипропилена, полиамидов. Известны десятки сортов мела, используемые в качестве наполнителя.

Отдельные марки различаются главным образом аппретирующими добавками и специализированы для различных полимерных матриц. За рубежом регулярно публикуются свойства промышленно выпускаемых минеральных наполнителей. Наряду с промышленными марками мела фигурируют тальк, слюда и др.

Известно, что минеральные наполнители обладают высокой по сравнению с полимерами плотностью (2,4—3,5 т/м³). ПКМ на их основе становятся обычно на 30—40% тяжелее, и это часто ограничивает возможность их применения или снижает эффективность. Сообщается о разработке одной из фирм

вспененных наполнителей на основе $Al(OH)_3$, SiO_2 и $CaCO_3$. Их кажущаяся плотность доведена до 0,95—1,00 т/м³. Очевидно, что будущее этих облегченных наполнителей будет зависеть от их цены и прочностных свойств. До настоящего времени из вспененных минеральных наполнителей были известны только вулканические породы — перлит, пемза. Из-за низкой прочности перлит используется в основном как тепло-изоляционный материал.

Минеральные наполнители составляют около 80% мирового рынка наполнителей. Ведущее место удерживают карбонаты. На втором месте глиноземы. Только в США их потребление составляет ежегодно 350 тыс. т, причем из них 85% расходуется на наполнение резин каолином. Впервые в технологии резин минеральные наполнители начали использовать в 1925 г. Пластмассы стали наполнять каолином примерно в то же время, заменяя им асбест в фенопластах. Каолин улучшает качество поверхности, стойкость к воде, снижает усадку при формовании. Позднее его стали добавлять в стеклонанполненные полиэферы для контроля консистенции, лучшего распределения волокон, повышения термостабильности и снижения стоимости. Нйлон был, по-видимому, первым инженерным пластиком, наполненным минеральным наполнителем (1972г.).

Введение модификаторов позволило значительно расширить возможности использования минеральных наполнителей. Так, большинство модификаторов (например, карбоксильные кислоты, стеараты) улучшает процесс смешения, способствует диспергированию и повышает текучесть.

Среди усиливающих наполнителей все большее внимание привлекает слюда — пластинчатый наполнитель, стоимость которого значительно ниже стоимости стекловолокна. Один из номеров журнала «Polymer Composites» (№ 4, 1982 г.) был посвящен национальной программе Канады по использованию слюды. Большое внимание было уделено подбору де-

шевых аппретов вместо силанов и титанатов, рекламируемых в США.

Из других наполнителей, продолжающих вызывать интерес, можно назвать волластонит — минеральное волокно. Однако среди армирующих наполнителей стеклянные волокна пока не имеют серьезных конкурентов. Из экспериментов известно, что при $l/l_{кр} > 10$ можно достичь в композите 90—95%-го максимального усиления. Для стеклянных волокон $l_{кр}$ составляет 250—400 мкм в зависимости от прочности полимерной матрицы. Получение волокон требуемой длины в конечном изделии представляет собой сложную техническую задачу.

Для более хрупких углеродных волокон проблема сохранения исходной длины еще более актуальна, хотя $l_{кр}$ несколько ниже (100—150 мкм).

1.2.2 Волокнистые наполнители

В первую очередь следует остановиться на стеклянных волокнах, наиболее распространенных и дешевых из армирующих волокон. Стеклянные волокна вытягивают из расплавленной, специально приготовленной смеси оксида кремния с оксидами различных металлов. Основные затраты при изготовлении стекловолокон — это затраты на расплавление и гомогенизацию смеси. Кстати говоря, от качества гомогенизации в значительной степени зависит прочность волокна. Поскольку стекло и большинство полимерных матриц — это немагнитные материалы и хорошие диэлектрики, из стеклопластиков делают корпуса минных тральщиков, радиопрозрачные элементы и прочее.

Стеклопластики — наиболее дешевые композиционные материалы, поэтому они широко используются в строительстве, быту, судостроении, в том числе в подводном, наземном транспорте, в спортивном инвентаре.

Главный недостаток стеклянных волокон — сравнительно большая плотность и низкий модуль упругости.

Близкие по природе стеклянным базальтовые волокна, сырьем для которых является очень дешевый природный минерал, имеют похожие, но, к сожалению, часто нестабильные свойства. В таблице 4 приведены составы и некоторые свойства стеклянных и базальтовых волокон.

Таблица 4 – Состав и свойства стеклянных и базальтовых волокон

Состав, %	Тип и назначение волокна			
	Е Общего назначе- ния	S Высоко- прочное	УМ-3А Высоко- модульное	Базальтовое
SiO ₂	54,0	65,0	53,7	50
Al ₂ O ₃	14,0	25,0	-	15
Fe ₂ O ₃	0,2	-	0,5	2
CaO	17,5	-	12,9	9
MgO	4,5	10,0	9,0	5
B ₂ O ₃	8,0	-	-	-
K ₂ O	0,6	-	-	1
Li ₂ O	-	-	3,0	-
BeO	-	-	8,0	-
TiO ₂	-	-	8,0	3
ZrO ₂	-	-	2,0	-
CeO	-	-	3,0	-
FeO	-	-	-	11
Na ₂ O	-	-	-	3
Плотность, г/см ³	2,54 3,45	2,49 4,59	2,89 3,45	- 2-2,25
Прочность, ГПа	72,4	86,2	110	78-90
Модуль уп- ругости, ГПа				

Следующий тип армирующих волокон – углеродные – был создан для преодоления таких недостатков стеклянных волокон, как низкий модуль упругости и большая плотность. В качестве сырья для получения углеродных волокон обычно используют полимерные полиакрилонитрильные или вискозные волокна. Специальная многостадийная термическая обработка полимерных волокон при высоких температурах (2000°C и выше) приводит к карбонизации и графитизации волокна, в результате чего конечное волокно состоит только из углерода и имеет различную структуру и свойства в зависимости от режима термообработки и структуры исходного сырья.

Углеродные волокна непрерывно совершенствуются, повышается их прочность и жесткость, увеличивается ассортимент. Один из перспективных путей снижения цены углеродных волокон – использование нефтяных и других пеков (тяжелых полиароматических соединений) в качестве исходного сырья. Кроме того, волокна из пеков обладают повышенным модулем упругости. В таблице 5 приведены свойства некоторых промышленных отечественных и выпускаемых японскими и американскими фирмами марок углеродных волокон.

Углеродные волокна и композиты из них имеют глубокий черный цвет и хорошо проводят электричество, что определяет и ограничивает области их применения. Углепластики широко применяются в авиации, ракетостроении, при изготовлении спортивного инвентаря (велосипедов, автомобилей, теннисных ракеток, удочек и т.п.).

Кроме того, углеродные волокна и углепластики имеют очень низкий, практически нулевой коэффициент линейного расширения, что делает их незаменимыми в некоторых специальных областях применения: например, в космических телескопах или других аналогичных элементах космической техники.

Таблица 5 – Свойства углеродных волокон

Марка волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³
Высокопрочные волокна			
T-300*	3,6	235	1,76
T-400H*	4,5	255	1,80
T-800H*	507	300	1,81
T-1000*	7,2	300	1,82
Высокомодульные волокна			
M-30*	4,0	300	1,7
M-40*	2,8	400	1,81
M-46*	2,4	460	1,88
M-50*	2,5	500	1,91
M-55J*	3,7	550	1,93
HM-50**	2,8	500	-
HM-55**	2,9	550	-
HM-60**	3,0	600	-
HM-80**	3,2	785	-
Универсальные волокна			
M-35*	5,1	350	1,75
M-40*	4,5	385	1,77
M-46*	4,3	445	1,84
Отечественные волокна			
ЛУ-П	2,7-3,0	250-270	1,70
Элур-П	3,0-3,2	200-250	1,70
УКН-П	3,5	210-230	1,75
УКТ-ПМ	4,0-4,5	240	1,75
Кулон	2,5-3,3	450-500	1,95
Кулон-М	3,0	600	1,95
Волокна из нефтяного пека (фирмы Юнион Карбайд)			
P-55	2,1	380	2,0
P-75	2,1	520	2,0
P-100	2,4	690	2,2
P-120	2,2	827	2,2

На основе углеродных волокон делают и самый тепло-стойкий композиционный материал – углеуглепластик, в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит также практически чистый углерод. Существует два способа получения такого материала. Углеродные волокна пропитывают специальным, например, формальдегидным связующим, которое отверждают, а затем карбонизируют при высокой температуре (до 2000°C и выше). Так как при этом материал становится пористым, его еще раз пропитывают связующим и опять карбонизируют. Эту операцию повторяют несколько раз. Другой способ – химическое осаждение углерода из газовой фазы при высоких температурах и давлениях. Перспективен и комбинированный метод – сначала пропитка связующим и карбонизация, а затем осаждение углерода из газовой фазы. Полученный материал может работать до 3000°C, если его поверхность защитить от окисления. Из углепластика делают носовые обтекатели ракет, детали скоростных самолетов, подвергающиеся максимальным аэродинамическим нагрузкам, сопла ракетных носителей и прочее. Кроме того, так как графит – это твердая смазка, из углепластика делают тормозные колодки и диски для скоростных самолетов, космических кораблей многоразового действия «Шаттл» и гоночных автомобилей.

Говоря про армирующие волокна, следует остановиться на высокопрочных высокомодульных полимерных волокнах. Для них характерны самая низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении (под удельной прочностью понимают отношение прочности к плотности); высокое сопротивление к удару и динамическим нагрузкам, очень низкая прочность при сжатии и сгибе. Полимеры, из которых получают такие волокна, делятся на жестко- и гибкоцепные. Примеры первых – полипарафенилентерефталамид (торговое название волокна – кевлар) и полибензотиазол. Полиэтилен и поливиниловый спирт – примеры вторых. Структура тех и

других показана на рисунке 1. Макромолекулы в волокнах, изготовленных из этих полимеров, в основном ориентированы в направлении оси волокна и свойства волокон (прочность, модуль упругости и др.) различны вдоль и поперек него. Чем выше степень ориентации, тем выше прочность при растяжении вдоль волокон. Жесткоцепные полимеры даже при высокой температуре сами стремятся сориентироваться в одном направлении, поэтому при их изготовлении используют стадию термообработки. Основная проблема достижения высоких характеристик волокон из гибкоцепных полимеров – добиться высоких степеней ориентации в процессе вытяжки и избежать разрывов макромолекул. Характеристики некоторых полимерных волокон приведены в таблице 6.

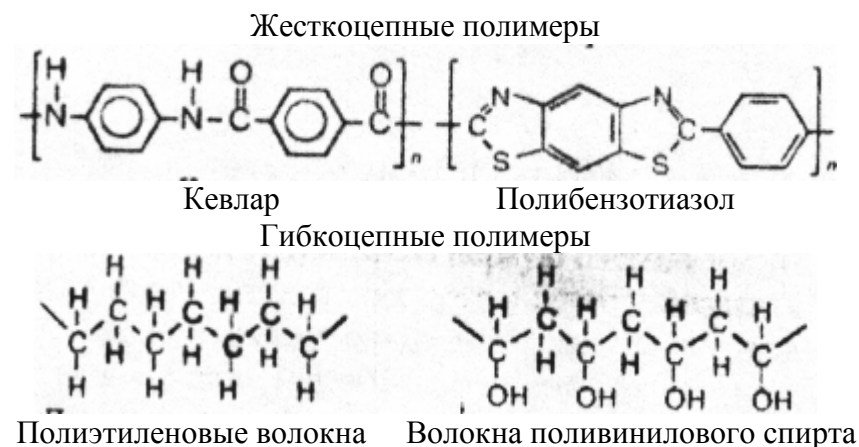


Рисунок 1 – Химическая структура некоторых полимерных волокон

Полиэтиленовые волокна могут иметь очень высокие прочность и модуль упругости при самой низкой плотности. Однако их недостатки — низкие рабочие температуры (до 100 °C) и плохая адгезия к большинству полимерных матриц. Макромолекулы поливинилового спирта имеют структуру,

близкую к полиэтилену, теоретически волокна из него должны иметь близкие характеристики, но значительно более высокую теплостойкость (выше 200 °С) и лучшую адгезию. К сожалению, до сих пор не достигнуты необходимые и возможные прочность и жесткость этих волокон, что, по-видимому, объясняется легкостью образования химических дефектов (реакцией дегидратации) как при получении полимера, так и при переработке его в волокно.

Таблица 6 - Свойства полимерных волокон

Марка волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³
Арамидные волокна			
Кевлар-29	3,0-3,2	62-70	1,44
Кевлар-49	3,8	135	1,45
Кевлар-149	2,4-3,2	160-184	1,47
Кевлар-*	4,1	121	1,45
СВМ	3,8-4,2	135	1,43
Армос	4,5-5,5	145-160	1,43
Терлон СД	3,5-3,8	150	1,45
Терлон С	3,5-3,8	184	1,45
Терлон СБЖ	3,0-3,4	140	1,34
Волокна из ароматических полиэфиров			
Эканол	3,5-4,2	132-142	1,4
Вектран	2,9	70	1,4
Полибензтиазольные волокна			
PBZ	3,0-3,3	335	1,5
Полиимидные волокна			
Лабораторные	6	200	-
Полиэтиленовые волокна			
Спектра, Дай-нима	2-3,5	50—125	0,97
Лабораторные	7-10	220-240	<1
Пливинилспиртовые волокна			
Лабораторные	1,5-2,0	50-70	-

Органопластики (так называют армированные пластики на основе органических полимерных волокон) применяют в авиационной технике и ракетостроении для изготовления деталей, работающих при растяжении, например, сосудов внутреннего давления, высокоскоростных маховиков. Еще из органопластиков делают средства индивидуальной защиты от огнестрельного оружия: бронежилеты, каски и прочее.

Разработаны и применяются и другие волокна. Свойства волокон различного типа суммированы в таблице 7, где для сравнения приведены характеристики высокопрочного стального волокна.

Таблица 7 – Свойства различных армирующих волокон

Материал волокна	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм
Сталь	2-3	200	7,8	3-25,8
Стекло	3,5-4,6	72-110	2,5-2,9	
Ароматический полиамид	3,8-5,5	120-185	1,43-1,47	10-12
Полибензтиазол	3,0-3,3	335	1,5	30-35
Полиэтилен	2-3,5 (7)	50-125	<1	
Углеродное высокопрочное	3,6-7,2	(200) 300	1,8	5-10
Углеродное высокопрочное	2,5-3,25	500-800	1,8-2,2	5-10
Оксид алюминия	2,2-2,4	385-420	3,95	10-25
Карбид кремния	3,1-4,0	410-450	2,7-3,4	100-140
Бор	3,45	400	2,6	100-200

Борные волокна получают методом химического осаждения из газовой фазы по реакции: $\text{BClO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{B} \downarrow + \text{HCl}$. Осаждение ведется на тонкую (диаметром несколько микрон)

вольфрамовую проволоку. Технология получения борного волокна очень сложная, поэтому они имеют высокую стоимость. Боропластики обладают рекордной прочностью при сжатии и применяются в военной аэрокосмической технике для изготовления деталей, работающих в сложном напряженном состоянии, из них делают небольшие глубоководные аппараты.

Широкие возможности для оптимизации свойств армированных пластиков и их цены открываются при комбинировании различных волокон в одном материале (гибридные КМ). Так, добавление к органическим полимерным волокнам борных или стеклянных позволяет повысить прочность композита при сжатии, то есть бороться с характерным недостатком органикопластиков.

1.2.3 Коротковолокнистые наполнители

Из веществ этой группы представляют интерес волластонит (силикат кальция), асбест, микротонкие волокна и нитевидные монокристаллы (усы).

Волластонит является белым минералом с совершенной игольчатой формой кристаллов. Его характеристическое отношение L/D равно 15:1. Игольчатая форма кристаллов позволяет использовать его в качестве усиливающего наполнителя полимеров. В отличие от талька и асбеста волластонит классифицируется как безопасный минеральный наполнитель. Предельно допустимая концентрация волластонита в воздухе составляет 15 мг/м^3 по сравнению с разрешенными двумя частицами на 1 см^3 за 8 ч при работе с асбестом и тальком. По прочности при изгибе и растяжении полимерные композиции, наполненные волластонитом, превосходят большинство других наполненных систем. Особенно высокой стойкостью обладают системы с волластонитом к действию ультразвуковых лучей и к воде.

Волластонит является природным соединением силиката кальция (CaSiO_3). Он используется для наполнения ненасыщенных полиэфиров, поливинилхлоридных пластизолов, полиамидов и полипропилена. Стоимость 1 кг волластонита марки Р-15 составляет 0,18 долл.

Волластонит успешно конкурирует с тальком, коротковолокнистым асбестом и слюдой в качестве минерального наполнителя полимеров.

Хризотилковый асбест – сильно гидратированный силикат магния общей формулы $\text{Mg}_6[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, составляющий более 95% мирового потребления асбеста. Он производится в виде волокнистого порошка с различной длиной волокон, а также в виде бумаги, пряжи, тканей и войлока.

Асбест используется в пластмассах в качестве усиливающего наполнителя, придавая изделиям повышенные прочность и модуль упругости при изгибе, улучшая их сопротивление ползучести и теплостойкость, снижая термический коэффициент расширения, позволяя регулировать текучесть композиции и снижая себестоимость материала. Стоимость асбеста 0,1 долл/кг.

При работе с асбестом требуется применение специальных мер безопасности, поскольку он может вызвать у людей легочные заболевания (асбестоз и др.).

Асбестовое волокно не выпускается однородным по длине или средним размерам, как некоторые другие волокнистые или дисперсные наполнители. Каждый сорт асбестового волокна содержит определенный набор волокон различной длины и диаметра. Длинноволокнистые сорта асбеста всегда содержат короткие волокна, но коротковолокнистые не содержат длинных волокон.

Длина асбестовых волокон основных сортов:

Сорт	2	3	4	5	6	7
Примерная длина, см	1,60	1,30	0,48	0,52	0,16	0,07

Одной из причин широкого использования асбеста в промышленности является его высокая атмосферостойкость. На него не действует солнечная радиация, озон или кислород. Он нерастворим в воде, является термостойким материалом.

Прочность и модуль упругости асбеста при растяжении очень высоки. Хризотилковый асбест не обладает высокой твердостью и не вызывает большого износа производственного оборудования. Одним из важных преимуществ хризотилового асбеста перед другими волокнистыми материалами неорганического происхождения является их высокая гибкость. Их можно перерабатывать любыми методами без разрушения волокон по длине.

Стоимость асбестового волокна зависит от его длины, при этом наибольшую стоимость имеют более длинноволновые сорта (3 и 4).

Достоинства асбеста как наполнителя для пластмасс:

- повышение модуля упругости;
- повышение прочности при изгибе;
- повышение прочности при растяжении;
- понижение термического коэффициента расширения;
- повышение теплостойкости;
- повышение стабильности размеров;
- улучшение теплоизоляционных свойств;
- низкая адсорбция воды;
- быстрое затухание;
- низкая стоимость;
- регулирование текучести в форме;
- минимальное разрушение волокон;
- высокое качество поверхности;
- химическая стойкость.

К недостаткам асбеста относятся:

- понижение ударной вязкости;
- увеличение вязкости;
- повышение плотности;

- придание темного цвета;
- токсическое действие в случае длительного контакта с тонкоизмельченной асбестовой пылью.

Измельченные минеральные волокна (ИМВ) получают измельчением минеральной ваты. Они состоят на 75% из силиката кальция и на 25% из оксида алюминия, магния и других легких металлов. ИМВ представляют собой легкосыпучий порошок белого или сероватого цвета. Диаметр волокон 1-10 мкм (в среднем 5 мкм) при средней длине 275 мкм. Волокна рекомендуются в качестве заменителя асбеста для термопластов и реактопластов.

Усы представляют собой нитевидные монокристаллы, выращенные в специальных условиях. Вследствие малого диаметра они практически лишены дефектов, которые имеются в более крупных кристаллах. Их прочность приближается к теоретической, рассчитываемой по величине межатомных связей. Например, прочность при растяжении усов β -карбида кремния находится в интервале от 7 до 35 ГПа, а модуль упругости – от 520 до 790 ГПа. Эти значения намного выше прочности и модуля упругости обычных армирующих наполнителей и свидетельствуют о больших потенциальных возможностях получения сверхвысокопрочных композиций.

Вместе с этим, нитевидные монокристаллы очень дорогие. Кроме того, им присуща низкая реализация свойств в полимерных композитах.

1.2.4 Чешуйчатые и ленточные наполнители

Наполнители с частицами чешуйчатой или ленточной формы представляют собой особый класс усиливающих наполнителей для реактопластов и термопластов. Одним из таких наполнителей является слюда. Чешуйки слюды, будучи определенным образом ориентированы в матрице полимера, оказывают резко выраженный усиливающий эффект, обеспе-

чивая высокую прочность и жесткость наполненных композиций. Особенно эффективны ультратонкие чешуйки слюды с высоким значением отношения диаметра чешуйки к ее толщине (не менее 100). При высоких степенях наполнения полимерные композиции со слюдой имеют модуль упругости, равный модулю упругости алюминия. Их прочность также достаточно высока – около 200-300 МПа. Слюда может быть широко использована для частичной или полной замены таких усиливающих наполнителей, как рубленое стеклянное волокно или асбест.

Слюда является наиболее дешевым и широко распространенным слоистым материалом. Стоимость 1 кг наполнителей на ее основе колеблется от 0,022 до 0,35 долл.

Значительный интерес для полимерных КМ представляет использование стеклянных чешуек как усиливающих наполнителей.

Из ленточных армирующих наполнителей уникальными свойствами обладает стеклолента. Из этих свойств следует отметить отличные механические (прочность и жесткость), теплофизические (термический коэффициент расширения), химические свойства (коррозионная стойкость и стойкость к химическим реагентам) и диффузионные характеристики (коэффициент проницаемости). Изотропность, высокие значения прочности и модуля упругости КМ в плоскости ленты обуславливает их преимущество в некоторых областях перед КМ на основе непрерывных волокон.

Методом вытяжки можно изготовить микротонкие листы толщиной от 0,025 до 0,076 мм. Стеклолента имеет высокую гибкость и может наматываться на катушку наподобие текстильной ленты. Большинство типов ленты можно наматывать на катушки диаметром 6-13 мм.

Жесткость и прочность ленточных композитов в плоскости ленты аналогичны свойствам композитов на основе матов из случайно ориентированных волокон. Материалы, обла-

дающие двумерной жесткостью и прочностью, находят применение в строительстве, в аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и других отраслях промышленности. В частности, ленточные композиты могут иметь преимущества при использовании в элементах конструкции летательных аппаратов (например, в крыльях самолетов), в производстве корпусов судов, цистерн, трубопроводов, корпусов автомобилей, шин с ленточным кордом, в качестве армирующих элементов в строительстве и в различных деталях машин.

Указанные преимущества ленты, обеспечивающие изотропность прочностных свойств, достигаются одновременно со снижением стоимости производства и уменьшением доли наполнителя в композите. Лента в отличие от волокна не требует ориентации для достижения изотропных свойств, что приводит к снижению стоимости производства.

При одинаковых механических свойствах степень наполнения ленточных композитов на 50-60% меньше, чем степень наполнения композитов на основе волокна, т.е. ленты, в два раза менее прочные, чем волокно, могут обеспечить такую же прочность композита, как композит на основе волокна при их квазиизотропном распределении. (Квазиизотропный – это волокнистый композит с волокнами, ориентированными в направлениях $0, \pm 45, 90^\circ$ для придания ему изотропных свойств в плоскости укладки).

Для изготовления квазиизотропного КМ из непрерывного волокна необходимо уложить достаточно большое число слоев однонаправленных жгутов под различными углами (например, $0, \pm 45, 90^\circ$). Однако в некоторых областях применения, особенно в аэрокосмической промышленности, требуются более тонкие изотропные элементы, чем те, которые могут быть получены описанным способом, поэтому использование ленточных наполнителей становится особенно перспективным. Толщина однонаправленного жгута составляет 0,05-0,15 мм, а для достижения квазиизотропных свойств необходима

укладка жгутов как минимум по трем или четырем направлениям. В противоположность этому изотропные ленточные структуры могут быть получены в виде очень тонких листов, поскольку толщина ленты может быть доведена до 0,01 мм.

Уникальные свойства ленточных композитов могут быть реализованы при использовании стеклоленты для армирования пластмассовых труб. Экономичным способом изготовления таких труб может быть намотка ленты с нанесенной на нее матрицей на оправку намоточного станка. Трубы со стеклоленточным наполнителем превосходят стальные по всем характеристикам, кроме жесткости, хотя по удельной жесткости они эквивалентны.

Типичная лента шириной 0,635 мм и толщиной 0,051 мм эквивалентна по площади сечения 4000 стеклянных волокон. При этом ее эффективность в некоторых случаях в два-три раза выше, чем волокна. Из этого следует, что если скорость намотки ленты будет даже значительно ниже, чем волокна, производство ленточных композитов будет экономически оправдано. При больших объемах производства стоимость стеклоленты может сравняться со стоимостью стеклянного волокна.

Фирма «Корнинг» (США) выпускает стеклоленты толщиной от 0,038 до 0,069 мм, шириной 3,07-38,10 мм; длина ленты в катушке 335-610 м.

1.3 Связующие: назначение, виды, роль в КМ

Почти все полимеры могут быть использованы в качестве связующих для создания полимерных композиционных материалов. При теоретической прочности «чистых» полимеров 2650-3920 МПа практическое значение прочности редко превышает 100 МПа.

Механизм «усиления» полимера посредством введения наполнителя носит достаточно сложный характер. Связующее

придает КМ монолитность, защищает наполнитель от химических, атмосферных и других внешних воздействий. При работе под нагрузкой дисперсно-упрочненных КМ матрица воспринимает основную часть усилий, развивающихся в материале. В волокнистых КМ матрица способствует равномерному распределению нагрузки между волокнами – это основная роль связующего, поскольку оно в стеклопластиках воспринимает не более 5% общей нагрузки.

Бурное развитие техники выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные ныне пластики. Эту проблему нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку это связано с большими вложениями средств в производство. Поэтому при решении проблем создания КМ с заранее заданными свойствами большое внимание уделяется модификации свойств традиционных полимеров. Аргументированный выбор модификаторов дает возможность максимально полно раскрыть потенциальные возможности полимеров и ускорить процесс внедрения их в народное хозяйство.

В полимерных КМ в качестве связующего используются термореактивные смолы, термопласты и эластомеры.

Разработка полимерных матриц для ПКМ – серьезная и важная проблема, поскольку многие свойства ПКМ определяются матрицей. В первую очередь именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Насколько реализуются высокие механические свойства волокон, зависит от таких свойств матрицы, как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, трансверсальные (поперек волокон) механические свойства ПКМ решающим образом определяются полимерной матрицей и свойствами границы раздела фаз. Кроме того, при разработке связующих необходимо учитывать и их технологиче-

ские свойства (время, кинетика отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка и прочие), часто именно эти свойства могут оказаться решающими. Имеет значение и экологическое совершенство процессов получения и переработки препрегов (полуфабрикатов в виде пропитанных связующим лент и тканей) и изделий из ПКМ: наличие и токсичность применяемых растворителей и других компонент.

Создание оптимальных для конкретных применений полимерных матриц ограничено не столько возможностями синтетической полимерной химии, сколько необходимостью строго количественно формулировать широкий комплекс весьма противоречивых требований к связующему. Например, достичь максимальной прочности композитов и определить соответствующие требования к механическим характеристикам матрицы сложно из-за разнообразия механизмов разрушения ПКМ и связано с необходимостью адекватно описывать процесс разрушения и испытывать образцы в условиях, отражающих реальную работу материала в изделии.

Требования к матрицам, представленные в таблице 8, можно разделить на три группы. При модификации, изменении условий, химической структуры, степени химической сшивки и прочего, стремясь улучшить и улучшая свойства одной группы, мы автоматически ухудшаем другие. К одной группе можно отнести прочность, жесткость, теплостойкость полимерной матрицы, к другой — пластичность, вязкость разрушения, трещиностойкость, ударную вязкость, к третьей — перерабатываемость, технологичность связующего.

Задача исследователя, конструирующего композиционный материал, — найти компромисс, как-то оптимизировать выбор связующего, учитывая, впрочем, еще и экологические, экономические, конъюнктурные и другие соображения.

Таблица 8 – Требования к полимерным матрицам

Свойства пластика	Свойства полимерной матрицы
Теплостойкость	Высокая температура размягчения (стеклования)
Водо-, атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при влагопоглощении
Прочность при растяжении вдоль волокон	Оптимальная прочность, высокая вязкость разрушения
Прочность при сжатии вдоль волокон	Высокая прочность и жесткость, высокая вязкость разрушения, оптимальная адгезия
Трансверсальная прочность, сдвиг	Хорошая адгезия, высокая прочность, большие удлинения
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость связующего, повышенная жизнеспособность, нетоксичность, пониженная температура отверждения (переработки)

Полимерные связующие делятся на два основных класса: термореактивные и термопластичные. Первые обычно представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала (волокон, нитей, лент, тканей) за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу. Этот химический процесс называется отверждением. Вторая группа — линейные полимеры, которые могут при повышении температуры многократно переходить в жидкое расплавленное состояние.

1.3.1 Термореактивные связующие

Некоторые примеры химических структур термореактивных связующих и реакций отверждения приведены на рисунках 2 — 5. Полиэфирные связующие отверждаются реакцией радикальной полимеризации или сополимеризации с соединениями, показанными на рисунке 2. Также путем радикальной полимеризации отверждаются олигоэфиракрилаты. Схемы отверждения эпоксидных, фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных связующих приведены на рисунках 3 — 5.

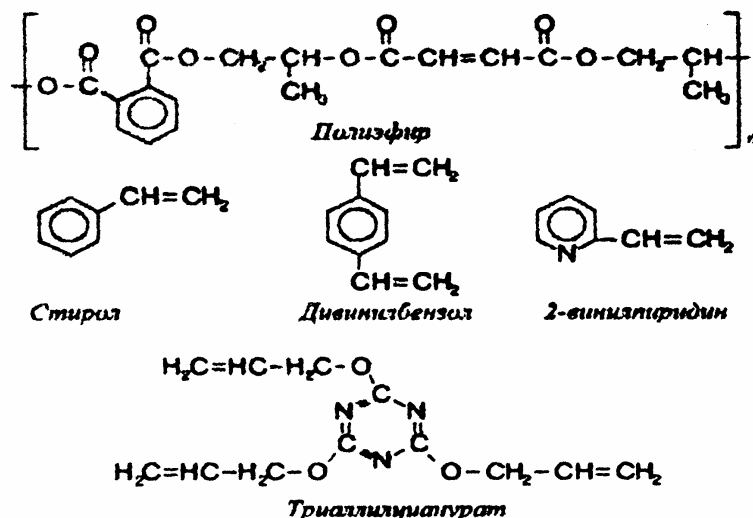


Рисунок 2 — Химическая структура полиэфирных связующих и сомономеров для их отверждения

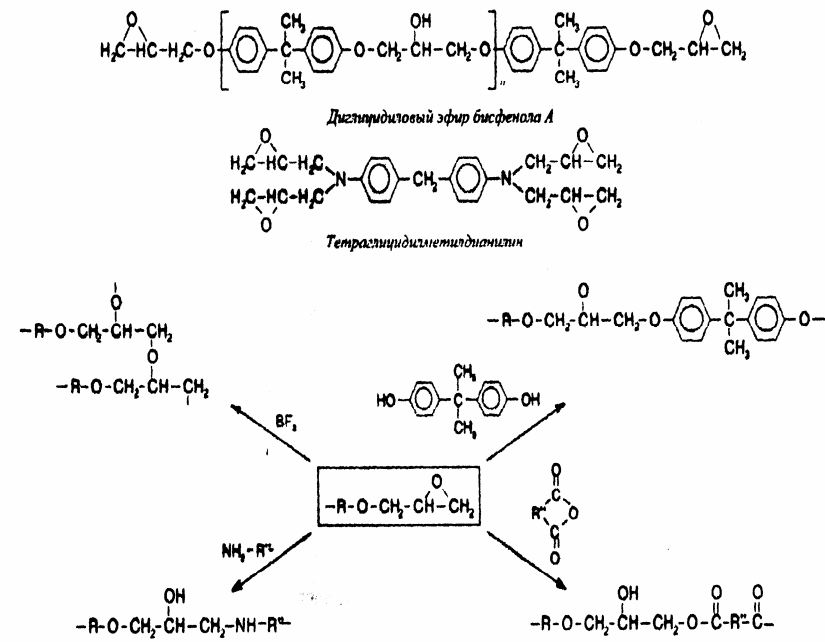


Рисунок 3 — Химическая структура эпоксидных связующих и схемы их отверждения

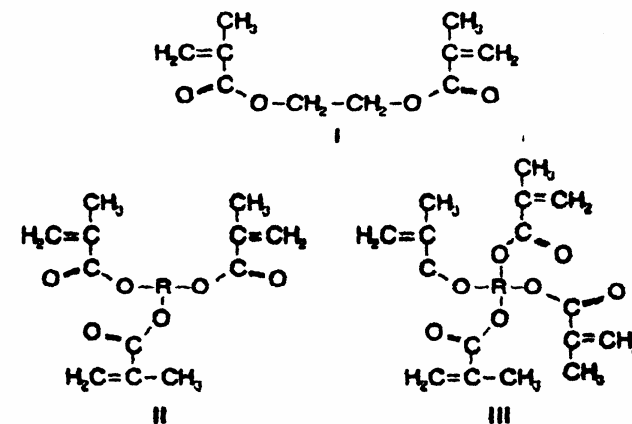


Рисунок 4 — Химические структуры олигоэфиракрилатных связующих

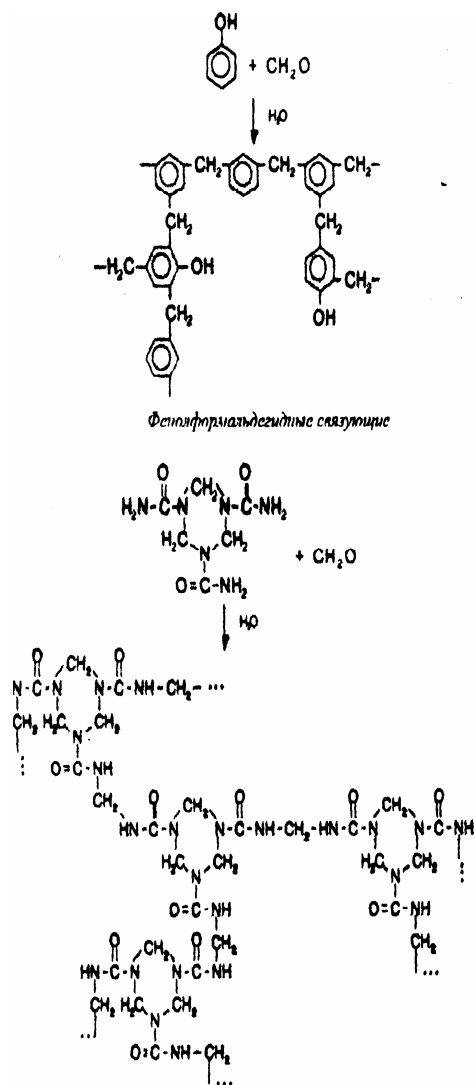


Рисунок 5 – Химическая структура фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных связующих и схемы их отверждения

Отметим главные достоинства и недостатки термореактивных связующих в целом. К достоинствам следует отнести:

1. Хорошие технологические свойства: низкая вязкость связующего, хорошая смачиваемость и пропитываемость армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения.

2. Хорошая адгезия к большинству волокон.

3. Повышенная теплостойкость.

4. Стойкость в различных средах: химическая, водо- и атмосферостойкость, низкая проницаемость для жидкостей и газов.

5. Свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

Недостатки:

1. Хрупкость, низкие вязкость разрушения и ударная прочность (усугубляются для высокотеплостойких матриц).

2. Невозможность вторичной переработки.

3. Длительное время отверждения из-за необходимости проведения экзотермической химической реакции в мягком режиме (без значительных перегревов).

4. Ограниченное время жизни препрега.

5. Значительная химическая усадка в большинстве случаев.

1.3.2 Термопластичные связующие

В последние годы началось широкое применение термопластичных высокотеплостойких полимеров в качестве матриц для волокнистых ПКМ. Прежде всего это объясняется следующими причинами. Для термопластов характерно сочетание высокой прочности и теплостойкости (речь идет о суперконструкционных пластиках: полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон и так далее (рисунок 6) с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью. Такое же сочетание свойственно металлическим матрицам, хотя природа высокой пластичности в металлах и термопластах различна. Кроме того, образование специфических трещин, крейзов, в которых края соединены волокнами полимера, позволяет термопласту растягиваться в одном направлении без сжатия в других (коэффициент Пуассона близок к нулю).

Это облегчает его работу в сложно-напряженном состоянии в качестве матрицы в композитах. Эти свойства термопластов определяют повышенную ударную прочность композитов на их основе, стойкость к распространению трещин как при статических, так и при циклических усталостных

и динамических нагрузках, повышенные постударные характеристики и прочие.

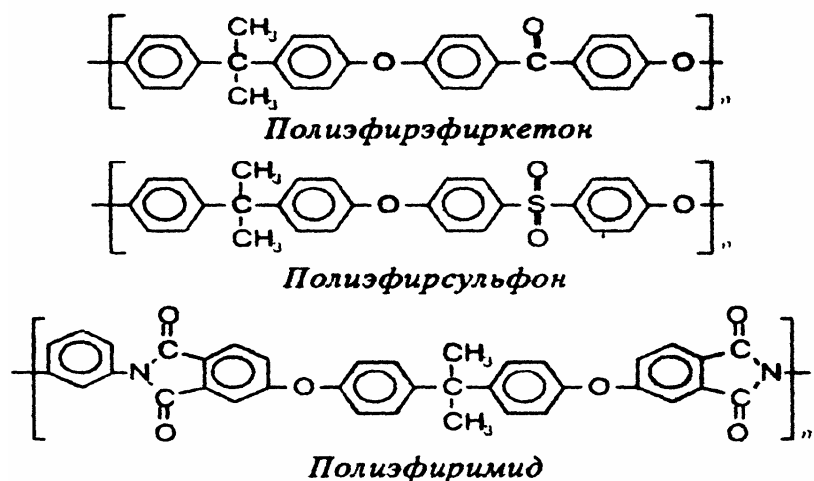


Рисунок 6 – Химические структуры некоторых термостойких термопластичных связующих для армированных пластиков

Отметим и другие достоинства термопластов:

- возможность вторичной переработки;
- облегчение ремонта изделий;
- более эффективные интенсивные методы переработки, формование деталей менее энергоемко, возможно формование более крупных, сложной конфигурации деталей, более высокая производительность;
- практически бесконечная жизнеспособность препрегов - время между его изготовлением и переработкой в изделие;
- пониженные горючесть, дымовыделение при горении, токсичность продуктов горения, высокая стойкость к излучению.

С другой стороны, замена термореактивных связующих на термопластичные требует решения ряда сложных техно-

логических задач. Для преодоления этих трудностей предложены разные способы, например, волокonnая и пленочная технологии. Из связующего сначала получают либо волокна, которые затем смешивают с волокнами армирующего материала, либо пленки, которые выкладывают или наматывают поочередно с лентой армирующего материала. После этого полученный пакет или изделие прессуют при высокой температуре — связующее расплавляется и проникает между волокнами, превращаясь в полимерную матрицу.

Сейчас, чтобы устранить недостатки каждого из классов связующих и добиться оптимальных свойств начали применять различные смеси полимеров. Например, введение каучуков в эпоксиды и др. термореактивные связующие повышает вязкость разрушения и ударную прочность композита, хотя и несколько снижает прочность и модуль упругости связующего. К тем же эффектам приводит модификация термореактивных связующих термопластами, при сохранении высокой прочности и жесткости. Олигомерные соединения снижают вязкость, улучшают технологичность термопластов. Предварительная обработка армирующего материала небольшим количеством низковязких термореактивных смол позволяет склеить волокна внутри нитей и в других местах, куда не могут проникнуть высоковязкие термопласты.

1.4 Роль и методы модификации поверхности раздела между наполнителем и матрицей

Касательные напряжения, возникающие на поверхности раздела композиционных систем, могут при определенных условиях приводить к разрушению соединения, что является одной из серьезных проблем в области композиционных материалов. Однако еще более сложной «проблемой» является само определение «поверхности раздела».

При изготовлении композиционного материала сотни квадратных метров свободной поверхности волокон необходимо превратить в хорошо смачиваемую, передающую нагрузку поверхность раздела. Процесс смачивания в немалой степени зависит от свойств поверхностей компонентов, но, чтобы ясно представить себе готовую структуру, требуется больше, чем просто учесть эти данные.

Свойства компонентов в процессе изготовления композиционного материала могут меняться под действием ряда факторов, таких как поверхностная абсорбция, каталитические эффекты на поверхности, химическое взаимодействие между компонентами и различные тепловые эффекты. По этой причине точнее было бы говорить о поверхности раздела фаз между компонентами композиционного материала. Толщина такой межфазной границы может меняться от одного-двух молекулярных слоев до макроскопических размеров. Характерно, что именно межфазная граница определяет у композиционной системы способность к передаче касательных напряжений между матрицей и волокнами. Прочность поверхности раздела фаз зависит от большого числа факторов физического и химического характера.

Среди первых нужно отметить площадь поверхности и шероховатости армирующего волокна, способность матрицы к смачиванию и различие в тепловых и механических свойствах компонентов.

Ко вторым относятся относительные плотности энергии когезии, диэлектрические свойства, полярность молекул, межфазное натяжение, устойчивость к окислению и некоторые другие факторы, влияние которых приводит к изменению химического состава компонентов. Основным условием, от выполнения которого зависит образование стабильной границы раздела фаз, является смачивание армирующих волокон матрицей даже в присутствии загрязняющих веществ, которые остаются после операции «очистки» поверхности волокон.

Смачивание может наступать вследствие физических факторов, хемосорбции или химической реакции.

Независимо от механизма нужно, чтобы смачивание происходило в присутствии влаги, при колебаниях температуры или изменении напряженного состояния, а также при иных отклонениях, которых нельзя избежать в промышленных условиях. Обычно волокна вводят в жидкую матрицу, представляющую собой расплав мономера или полимера, или раствор полимера.

Даже в том случае, если смачивание достигнуто, последующее охлаждение, полимеризация или образование поперечных связей могут вызвать прекращение смачивания, появление пустот и трещин, что ослабляет материал межфазной границы. Получение за счет идеального смачивания поверхности волокон свободной от пустот межфазной границы еще не гарантирует высокого сопротивления касательным напряжениям.

Тот факт, что межфазная граница возникает на двумерной поверхности или возле нее, при определенных условиях может сильно повлиять на механические свойства образовавшегося материала, например, может произойти его охрупчивание или возрасти восприимчивость к разрушению под действием касательных напряжений.

Правильное ведение процесса пропитки позволяет получить прочную межфазную границу. Вообще существует некоторый теоретический максимум значения прочности связи, который может быть достигнут при идеальных условиях контакта отдельных молекул. Основная причина, приводящая к снижению прочности по сравнению с теоретической, заключается в том, что молекулы не могут сблизиться на надлежащее расстояние, составляющее единицы ангстрем. Это приводит к появлению в межфазной границе микропустот, которые способны стать концентраторами напряжений и вызвать преждевременное разрушение материала.

Второй причиной, по которой прочность связи не достигает теоретической величины, является наличие в межфазной границе остаточных напряжений. Обычно волокна пропитывают жидкой матрицей, которая затем затвердевает или при охлаждении, или за счет химической реакции с отвердителем. Затвердевание неизбежно приводит к усадке по границе фаз, что приводит к нежелательным остаточным напряжениям.

По указанным причинам реальная прочность соединения может составлять очень малую долю, например, менее 1% прочности теоретической.

Одна из возможных классификаций взаимодействия полимер — наполнитель выглядит следующим образом: 1) простая механическая смесь наполнителя с неполярным полимером обеспечивает простое разбавление и снижение прочности композита; 2) смачивание поверхности наполнителя полимером улучшает взаимодействие и, соответственно, свойства композита; 3) физический контакт фаз дает еще больший эффект; 4) химические связи на границе фаз — идеал, к которому следует стремиться.

Большинство технологов уверено, что хороший контакт наполнителя с полимером всегда является фактором, способствующим улучшению свойств композита.

Свежеобразованная поверхность твердых минералов обладает высокой поверхностной энергией. В патентной литературе неоднократно предлагались технологические приемы, позволяющие сочетать размалывание минералов в шаровых, струйных мельницах или дезинтеграторах со смешением их с полимерами. Однако эффективность методов физической активации спорна, а невоспроизводимость результатов достаточно высока. Создается впечатление, что ведущая роль в наблюдаемых эффектах принадлежит влаге и определяется степенью удаления поверхностной влаги благодаря локальному повышению температуры при ударном воздействии.

Влага существенно влияет на величину угла смачивания между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. На примере волокнистых и пластинчатых наполнителей неоднократно было показано наличие корреляции между углом смачивания, методом обработки поверхности и прочностными свойствами композита. Такие измерения были проведены для слюды и полипропилена. Значения поверхностной энергии слюды (около 200 кДж/м^2) и полипропилена (29 кДж/м^2) настолько различаются, что должны обеспечить сильное взаимодействие. Однако из-за адсорбции влаги из воздуха эта величина для слюды снижается до 30 кДж/м^2 . Угол смачивания при этом возрастает с $12,5$ до 61° . Обработка силанами и другими «совмещающими агентами» (в отечественной литературе их называют аппретами) позволяет снизить угол смачивания.

Прямых измерений угла смачивания для дисперсных наполнителей провести нельзя, но введение дополнительно подсушенного наполнителя обычно дает положительный результат. Удаление адсорбированной влаги с поверхности наполнителя требует его нагрева до температур $300\text{—}400^\circ\text{C}$, что достаточно сложно.

Наибольшее распространение получила техника введения в композиты аппретов для улучшения взаимодействия наполнитель — полимер.

Детальный анализ механизма взаимодействия аппретов с наполнителем и полимерной матрицей в большинстве случаев весьма сложен.

Жирные кислоты и их соли традиционно вводят в некоторые термопласты для улучшения технологических свойств при переработке в качестве «смазки». Они оказались также эффективны в композициях мела с ПВХ, так как понижают вязкость расплава и тем самым повышают текучесть при переработке. В композициях неполярных полимеров с карбонатами, каолином и другими минералами стеараты способствуют дезагрегации наполнителя и заметно улучшают механические

свойства ПКМ при добавлении в количестве 0,5—2%. С этой же целью в композиции ПВХ с мелом и каолином вводят воск и низкомолекулярные полиолефины. Рекомендуется, чтобы температура плавления этих добавок была несколько ниже, чем у матриц. Тогда они в большой степени способствуют улучшению диспергирования наполнителя. Избыток добавок этого типа снижает эффект, так как из-за низкой вязкости они уменьшают деформацию сдвига при постоянной скорости сдвига.

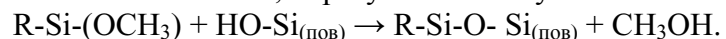
Для ряда систем, например карбонаты — ПВХ, слюда — полипропилен, эффективными оказались добавки хлорированных парафинов. Механизм их действия в конкретных системах, по-видимому, различен, так как в первом случае они способствуют повышению ударной вязкости, а во втором — прочности при изгибе.

Малеинаты восков полипропилена также оказались эффективны для увеличения жесткости и прочности композитов слюды с полипропиленом, так как улучшают смачивание полимером частиц наполнителя.

Силановые аппреты и органические титанаты являются наиболее универсальными аппретирующими добавками, им посвящена обширная литература.

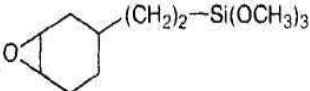
Наносимые на стеклянные волокна аппреты вступают в химические реакции как с поверхностью волокна, так и со связующим при его отверждении, образуя, таким образом, химическую связь между волокном и матрицей. В таблице 9 приведены некоторые примеры таких соединений.

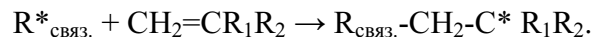
Во всех этих соединениях кремнийорганическая группа вступает в реакцию с гидроксильными группами на поверхности стеклянных волокон, образуя химическую связь:



При отверждении связующего другая группа аппрета, например, винильная, реагирует с молекулами связующего, образуя химическую связь с матрицей:

Таблица 9 – Кремнийорганические аппреты

Аппрет	Структура	Применение
Катионсодержащее производное винилбензилсилана		Для всех связующих
Винил-трис(β-метоксиэтоксилан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	Для полиэфирных смол
Винилтриацетоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_3$	Для полиэфирных смол
γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан		Для полиэфирных смол
γ-Аминопропилтриэтоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
γ-(β-Аминоэтил)аминопропилтриметоксисилан	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Для эпоксидных, фенолформальдегидных смол, полиамидов
γ-Глицидоксипропилтриметоксисилан		Практически для всех связующих
γ-Меркаптопропилтриметоксисилан	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Практически для всех связующих
β-(3,4-Эпоксидциклогексил)этилтриметоксисилан		Для эпоксидных смол
γ-Хлорпропилтри-метоксисилан		Для эпоксидных смол



Благодаря образующимся химическим, сильным полярным или водородным межмолекулярным связям между поверхностью волокна и матрицей повышается прочность адгезии и стойкость материала в агрессивных средах и воде.

Дальнейшее развитие ПКМ следует рассматривать как движение в двух направлениях:

1) разработка дешевых компонент и методов их переработки в полуфабрикаты и изделия для гражданских целей широкого применения. Для этой цели в качестве матриц, по-видимому, будут использоваться многотоннажные полимеры (например, полипропилен и другие) и дешевые полиэфирные смолы. В качестве волокон — стеклянные, углеродные на основе пеков или полимер-пекковых композиций, а также более дешевые полимерные волокна.

2) повышение рекордных характеристик композитов. В последнее время второе направление в значительной степени потеряло финансирование как у нас в стране, так и в западных странах в связи с прекращением холодной войны и гонки вооружения. Однако такие материалы, хоть и в небольших масштабах, будут всегда требоваться для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники. Можно надеяться, что в скором будущем будут достигнуты значения прочности порядка 10 ГПа для углеродных и полиэтиленовых волокон. Большие усилия направлены сейчас на создание высокопрочных высокомодульных поливинилспиртовых волокон. Непрерывно появляются новые типы волокон на основе жесткоцепных полимеров. Поэтому можно ожидать получения таких волокон с характеристиками лучшими, чем у волокон типа кевлар. Уже сейчас полибензотиазольные и полибензоксазольные имеют модуль упругости, значительно превышающий модуль кевлара и близкий к модулю углеродного волокна.

Таким образом, создание, изучение и использование полимерных композиционных материалов — чрезвычайно пер-

спективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения.

Силановые аппреты были созданы одновременно со стеклопластиковыми и широко используются, несмотря на появление конкурирующих веществ — органических титанатов и цирконатов.

Большие возможности в области химии и технологии композитов открывает другой метод модифицирования поверхности наполнителя — полимеризационное наполнение. Этот метод включает предварительную обработку наполнителя — химическую прививку катализатора или инициатора к его поверхности. После смешения такого наполнителя со связующим последующая полимеризация или сополимеризация обеспечивает существенное увеличение прочности КМ.

Проблема переходного слоя между матрицей полимера и частицами наполнителя может быть разрешена путем химической прививки макромолекул к твердой поверхности. При этом можно рассчитывать получить различные структуры в зависимости от расположения макромолекул относительно поверхности и взаимодействия между ними. Казалось бы, такой подход обладает большими преимуществами по сравнению с обработкой наполнителей низкомолекулярными совмещающими агентами, так как позволяет очень широко варьировать структуру, свойства и толщину переходного слоя. Набор методов, которыми располагает химик-синтетик при решении поставленной задачи, весьма обширен. Сдерживающим фактором во многих случаях являются дополнительные затраты на обработку наполнителя, достаточно большие по сравнению с получаемым эффектом. Примером экономической нецелесообразности указанного подхода являются «керапласты» — химически модифицированные глиноземы, предлагавшиеся для усиления полиэтилена. При неоспоримом выигрыше в свойствах композиции цена керапластов более чем в 4 раза превысила стоимость необработанного глинозема. Из-за высокой цены

керапласт не нашел широкого применения. В последние годы стали развиваться более простые и более экономичные схемы синтеза полимерного покрытия частиц наполнителя.

Вначале полимеризация мономеров на поверхности наполнителя рассматривалась многими как альтернатива обработке аппретами. Но многие представления о функциях межфазного слоя в полимерных композитах успели существенно измениться. Например, установлено, что поверхностная обработка частиц наполнителя би- и полифункциональными (силаны, органические титанаты) и монофункциональными (стеараты, хлорированные парафины, олигомеры) модификаторами должна предшествовать созданию поверхностных полимерных слоев. Только в этом случае можно рассчитывать успешно справиться с агломерацией и агрегацией наполнителя, побочными реакциями на поверхности частиц и т. д.

В качестве примера такого комбинированного подхода можно рассматривать опыт, имеющийся в работе с непрерывными и короткими армирующими волокнами, для которых всегда используют несколько типов поверхностных обработок.

К наиболее ранним работам в области химической прививки макромолекул к твердой поверхности следует отнести работы по механо-химическому иницированию. В одной из первых работ в шаровой мельнице проводили измельчение кремнезема в атмосфере азота в присутствии стирола, α -метилстирола, бутадиена, хлоропрена. Количество химически связанного с поверхностью полимера (не экстрагируемого) не превышало 2% от массы наполнителя. О полноте капсулирования поверхности наполнителя не сообщалось.

Ультразвуковое воздействие на металлы III—VIII групп в присутствии жидких мономеров приводит к полимеризации на поверхности.

Показано, что активными центрами, образующимися в процессе измельчения минералов, являются ион-радикалы.

Установлен свободнорадикальный механизм механо-химического иницирования полимеризации. Хотя степень прививки количественно зависит от природы твердой поверхности, кинетика полимеризации практически не зависит от структуры и характера поверхности. Вывод был сделан на основе анализа разнообразных дисперсных материалов, включая ионные кристаллы, оксиды металлов, карбонаты, сульфаты, аморфные стекла, металлы, графит, полимеры.

Активными центрами могут быть отрицательно заряженные центры кристаллов, а в случае наполнителей органического происхождения — заряженные дефекты на поверхности. В этих двух случаях возможна полимеризация, протекающая по ионному механизму.

Радиационное облучение минеральных наполнителей приводит к полимеризации на их поверхности таких мономеров, как стирол и метилметакрилат, причем прививка имеет место как при облучении, так и при постполимеризации.

Общее число работ такого типа за последние годы возросло. Как правило, для исследовательских целей в качестве мономеров используются стирол и метилметакрилат. Помимо привитого полимера всегда в больших количествах присутствует гомополимер, образующийся, по-видимому, в результате радиолиза и перехода в объем свободных радикалов. Фукано с сотрудниками систематически исследовали γ -инициированную полимеризацию на твердой поверхности. Наполнитель подвергали предварительному облучению, но при совместном облучении привитого полимера получалось больше. Скорость полимеризации в присутствии наполнителя повышалась, что, по мнению авторов, связано с возбуждением молекул мономера путем передачи энергии с поверхности наполнителей.

Основной вывод этих исследований касается параллельного протекания процессов радикальной и ионной полимеризации. Этот вывод сделан на основе анализа кривых молеку-

лярно-массового распределения, которые имели бимодальный характер.

Особенность техники эксперимента в этих и других работах заключалась в том, что мономер адсорбировали на поверхность аэросила и силикагеля из газовой фазы, так что слой мономера был очень тонким.

Образование гомополимера наряду с привитым к поверхности продуктом, по-видимому, практически неизбежно при радиационном иницировании. Также можно сделать вывод, что в большинстве экспериментов процесс протекал в сорбированных слоях, т. е. по сорбционному механизму.

Особым случаем полимеризационного наполнения можно считать прививку полимеров на целлюлозные материалы. Исторически этот метод был развит для модификации целлюлозы с целью придания ей улучшенных свойств. Целлюлозные материалы интересны, прежде всего, как дисперсные наполнители для пластмасс. Древесная мука и порошкообразная целлюлоза, молотая скорлупа орехов являются примерами наполнителей этого типа. Основным ограничением при их использовании служит низкая термостойкость целлюлозы. Важным шагом было создание модифицированных древесных материалов, импрегнированных фенолоформальдегидными смолами.

После второй мировой войны с развитием техники радиационного облучения возникли идеи его использования для полимеризации виниловых мономеров. Пионерские работы были выполнены в СССР в Институте физической химии им. Л.Я.Карпова. В них импрегнировали древесину метилметакрилатом и его производными, стиролом с последующим γ -облучением. Позднее подобные работы были проведены в США. Для этих целей используют установки, работающие на быстрых электронах, и традиционные способы химического иницирования. Однако сообщалось о том, что радиация обеспечивает более эффективную прививку полимеров к поверхности целлюлозы.

Модификацию целлюлозных материалов целесообразно осуществлять гетерогенным способом при небольшом набухании в массе мономера. Прививка полимеров на целлюлозные волокна нашла широкое применение в современной хлопчатобумажной промышленности. Методы, разработанные в этой отрасли, могут быть применены к модификации дисперсной целлюлозы.

Существует несколько принципиальных способов закрепления макромолекул на поверхности наполнителей с использованием химических инициаторов: а) предварительная прививка (адсорбция) инициаторов, содержащих функциональные группы на поверхности наполнителей; б) предварительная прививка полифункциональных соединений, способных к привитой сополимеризации; в) использование функциональных групп, закрепленных на поверхности, для сополимеризации с соответствующими мономерами; г) предварительная прививка полифункциональных групп с последующим превращением их в инициаторы. Импульсом для развития этих работ послужил интерес к полимеризационному наполнению как новому методу получения ПКМ. Центрами проведения этих работ стали МГУ им. М. В. Ломоносова, ОНПО «Пластполимер», НИИ полимеров им.В.А. Каргина.

Привитая полимеризация акрилонитрила, акриловой кислоты, полиметакриловой кислоты, метилметакрилата, винилацетата осуществлялась на различных минеральных наполнителях (Al_2O_3 , TiO_2 , $CaCO_3$, и Al). Инициаторы (пероксид бензоила и персульфат аммония) предварительно сорбировали на поверхности наполнителя, мономеры наносили из жидкой фазы. С использованием персульфата аммония был достигнут высокий выход (до 50%) привитого полимера практически на всех наполнителях, кроме алюминия, и для всех мономеров, кроме метилметакрилата.

Аэросил обрабатывали винилсиланами, проводили хемосорбцию на его поверхности пероксидных инициаторов и за-

тем полимеризовали винилхлорид в эмульсии и газовой фазе. На основании полученных результатов по обоим методам были разработаны технологические процессы получения капсулированного поливинилхлоридом наполнителя. Оба процесса реализованы в опытно-промышленном масштабе.

Полимеризационная модификация мела и перлита поливинилхлоридом или сополимерами винилхлорида с малеиновым ангидридом (МА) и стиролом путем хемосорбции инициаторов позволила получать наполнитель, содержащий 3—8% привитого полимера. Такой наполнитель после смешения с ПВХ (в соотношении 1:1) дает повышение прочностных характеристик ПКМ.

Технологические испытания показали, что при переработке ПКМ с модифицированным полимером наполнителем абразивный износ экструдера снижается в 3—5 раз, улучшаются технологические свойства ПКМ — сыпучесть, производительность (в 1,5 раза). Изменение физико-механических свойств композита при создании полимерной оболочки характерно для армирующих наполнителей при увеличении адгезии частиц к полимерной матрице.

Возможны другие способы модификации поверхности наполнителя. Так, углеродные волокна подвергают окислению, в результате чего на их поверхности образуются гидроксильные, оксидные и другие полярные группы, хорошо взаимодействующие с полимерной матрицей. Также поступают и с полиэтиленовыми волокнами, обрабатывая их в плазме.

2 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

2.1 Виды матричных материалов, требования к ним, основные свойства

Для того, чтобы полимерные материалы эффективно выполняли свое назначение в армированных композициях, они должны отвечать ряду требований. Основная задача, на решение которой направлены основные усилия разработчиков, состоит в том, чтобы улучшить свойства полимеров, связанные с проведением технологического процесса и с работой КМ в экстремальных условиях эксплуатации.

К полимерной матрице предъявляются следующие требования:

- 1) хорошая смачивающая способность и высокая адгезия к наполнителю;
- 2) высокая когезионная прочность и высокий модуль упругости при вязком характере разрушения;
- 3) достаточная деформативность, т.е. относительные удлинения упругой и пластической деформации связующего вплоть до разрыва должны быть не менее соответствующих значений для наполнителя (например, стеклоарматуры);
- 4) незначительная усадка при отверждении;
- 5) коэффициент термического расширения матрицы должен быть близок к значению этого показателя для наполнителя;
- 6) отсутствие при отверждении выделений побочных продуктов, нарушающих монолитность материала;
- 7) достаточная теплостойкость;
- 8) стабильность физико-химических свойств при хранении и эксплуатации;
- 9) гидрофобность и высокая водостойкость;

- 10) малая коррозионная активность по отношению к материалу оборудования (металлам);
- 11) химическая нейтральность отвержденного связующего по отношению к наполнителю;
- 12) приемлемые технологические свойства (вязкость, жизнеспособность, температура и т.п.);
- 13) доступность, дешевизна;
- 14) экологическая безопасность.

Ни одно из «чистых» связующих не может полностью удовлетворять всем указанным требованиям. Поэтому совершенствование полимерных матриц возможно по трем направлениям:

- введение добавок различного назначения;
- модификация связующих;
- создание полиматричных материалов, состоящих из трех и более существенно различающихся по физико-химическим свойствам фаз.

В таблице 10 приведены обобщенные показатели некоторых свойств полимерных связующих.

Таблица 10 – Свойства полимерных связующих

Показатель	Значение показателя
Модуль сдвига, ГПа	0,15-1,87
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,3-24,5
Коэффициент Пуассона	0,14-0,27
Твердость, МПа	2,45-1,96
Температуропроводность, м ² /ч	(0,1-4,0)·10 ³
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	0,46-2,93
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,17-2,92
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	(1-320)·10 ¹²
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,37-6,80
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,0002-0,0500

Из приведенных данных видно, что диапазон свойств полимерных связующих достаточно широк и позволяет подбирать необходимые сочетания их для получения композиционных материалов различного назначения.

Из термореактивных связующих в производстве изделий из стеклопластиков наибольшее применение получили полиэфирные, эпоксидные и кремнийорганические связующие (таблица 11).

Таблица 11 - Свойства связующих для стеклопластиков

Показатель	Значение показателя для связующего			
	полиэфирного	эпоксидного	фенольного	кремнийорганического
Плотность, кг/м ³	1100-1460	1100-1400	1200-1360	1150-1360
Разрушающее напряжение, МПа				
при растяжении	23,5-68,5	27,4-96	22,5-78,3	6,8-34,2
при сжатии	79,3-250	85-274	68,5-205	49-103
при изгибе	10,8-127	58,8-157	45-118	6,8-96
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,5-4,5	1,9-4,9	2,1-6,8	1,5-3,7
Относительное удлинение при разрыве, %	3,7-6,0	1,2-6,5	0,4-3,0	0,3-1,5
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,9-10,7	2,9-24,5	2,4-11,3	2,3-5,4
Коэффициент термического расширения ·10 ³ , К ⁻¹	7-15	3-11,7	2-12	2-18
Теплостойкость по Мартенсу, К	358-383	383-438	403-453	523-553
Рабочая температура длительной эксплуатации, К	393	473	533	723
Температура начала интенсивной деструкции, К	473	533	573	873
Водопоглощение, %	0,15-0,60	0,03-0,3	0,15-0,60	0,05-0,2
Усадка при отверждении, %	4-15	0,5-3,6	0,9-7,0	2,1-4,3

Полиэфирные связующие благодаря их высокой технологичности и небольшой стоимости используются в производстве крупногабаритных конструкций, не испытывающих значительных нагрузок. Ограничения в их применении связаны в основном с большой усадкой при отверждении, низкими теплостойкостью, атмосферостойкостью и прочностью.

В производстве ответственных конструкций из стеклопластиков используются эпоксидные и фенольные связующие, причем последние наряду с достаточно высокой прочностью придают материалу еще и повышенную теплостойкость. К достоинствам эпоксидных связующих относятся незначительная усадка при отверждении и адгезия практически ко всем материалам. Однако эти связующие токсичны и дорогостоящи. Цена фенольных смол относительно невысока, однако их переработка связана, как правило, с достаточно высокими давлениями и температурой. Кроме того, они также токсичны.

Кремнийорганические связующие находят применение в малонагруженных конструкциях, и их достоинства проявляются в полной мере, когда определяющим требованием к изделию являются высокие теплостойкость, радиопрозрачность и химическая стойкость. К недостаткам связующего этого типа можно отнести низкую адгезионную прочность, хрупкость и значительную стоимость.

Использование составных связующих, например, эпоксифенольных, эпоксикремнийорганических, позволяет в максимальной степени использовать достоинства составляющих их элементов и избежать присущих им недостатков.

Из термопластов в производстве изделий со стекловолокнами используют нейлон, полиэтилен, полипропилен, поликарбонат, полистирол, сополимеры стирола с акрилонитрилом, поливинилацетали.

Стекловолокна вводят в термопластичные смолы иначе, чем в термореактивные. При формовании термопластичных смол их химического отверждения не происходит, так что

технология производства пластика на их основе обычно сводится к нагреванию материала, пока он не размягчится и не потечет, и последующему охлаждению изделия, которому придана окончательная форма. Армированные термопластические массы обычно готовят горячим пропитыванием непрерывной стеклянной ровницы или жгута и последующей рубки. Формовщики получают материал в виде уже армированных небольших цилиндрических штабиков. Такие штабики перерабатывают обычными для термопластических масс способами инъекционного формования или формования под давлением. Рассматривался также способ смешения при криогенных температурах. Диаметр волокна обычно лежит в пределах приблизительно от 0,09 до 0,13 мм. Жгуты нарезают отрезками длиной приблизительно от 9 до 13 мм и с весовым содержанием стекла до 40%. В настоящее время выпускают стекловолокна длиной около 0,75 мм, что позволяет доводить содержание стекла в пластиках до 70% по весу.

Сводные данные о механических свойствах трех таких полимеров и стеклопластиков на их основе приведены в таблице 12. Технология производства армированных стекловолокнами термопластов пока еще не достаточно хорошо разработана, чем и объясняется расхождение данных о механических свойствах таких материалов (изменяющихся в зависимости от обработки поверхности стекловолокон, их прочности, распределения в композиции, специфики технологии). Прочность композиций при растяжении возрастает, если обработка поверхности стекла обеспечивает его хорошее сцепление с полимерным связующим. Наибольшему упрочнению поддается нейлон, введение в который до 40% стекловолокон повышает его прочность в три раза. Величина модуля при растяжении также зависит от способа обработки поверхности волокна. Армирование нейлона стекловолокном повышало модуль пластика до 800%.

Таблица 12 – Сравнительная сводка свойств некоторых термопластов и стеклопластиков на их основе

Показатель	Найлон 6/6				Поликарбонат			Полистирол	
	неармированный	20% ($l_f=6,35\text{мм}$)	40% ($l_f=6,35\text{мм}$)	70% ($l_f=0,76\text{мм}$)	неармированный	20% ($l_f=6,35\text{мм}$)	40% ($l_f=6,35\text{мм}$)	неармированный	30%
Плотность, г/см ³	1,14	1,31	1,41	-	1,20	1,31	1,44	1,05	1,28
Прочность при растяжении, МПа	70	154	203	210	66	108	133	46	98
Относительное удлинение, %	60	5	5	4	100	7	5	2	1,1
Модуль упругости при растяжении, 10 ³ МПа	2,8	8,26	11,2	21,7	2,24	6,09	10,5	2,8	8,4
Удельная работа разрушения образца Изода, кг·м/см	0,055	0,114	0,138	0,083	0,128	0,114	0,066	0,017	0,138
Температура деструкции (1,9МПа) °С	66	>240	>240	>240	138	149	152	84	105

Повышение объемной доли волокна значительно снижает величину относительного удлинения, так как волокна стесняют смолу. В вопросе об изменении ударной вязкости армированных волокнами термопластов ясности пока нет.

Ударная вязкость термопластов на основе таких хрупких полимеров, как полистирол, значительно повышается при их наполнении стекловолокнами. С другой стороны, ударная вязкость таких пластичных и вязких термопластов, как поликарбонаты, при введении стекловолокон становится меньше из-за значительного удлинения без соответствующего повышения прочности. Были исследованы усталостные характеристики армированных поликарбонатов. Предел выносливости на базе $2 \cdot 10^6$ циклов для неармированных полимеров возрос от 7 МПа до уровня выше 49 МПа при их 40%-ном наполнении стекловолокном.

За последние 50 лет в различных отраслях техники получил широкое применение поливинилхлорид. Его используют для получения пленочных материалов, изоляции проводов и кабелей, труб и шлангов, аппаратов для химической промышленности, линолеума, половой плитки. В последние 20 лет поливинилхлорид применяется в Татарстане и в других районах России для изготовления оконных рам в жилых помещениях, оконных и дверных конструкций в общественных зданиях.

Поливинилхлорид имеет ряд преимуществ по физико-химическим показателям. Вместе с этим, существенным недостатком ПВХ и изделий на его основе является токсичность продуктов разложения. Поливинилхлорид содержит 54% связанного хлора и хлористый винил. Содержание хлористого винила в «сырой» смоле 0,2-2,68 г/кг, в высушенной смоле 0,01-0,4 г/кг. При нагревании выше 120°C поливинилхлорид распадается с выделением хлоридного водорода.

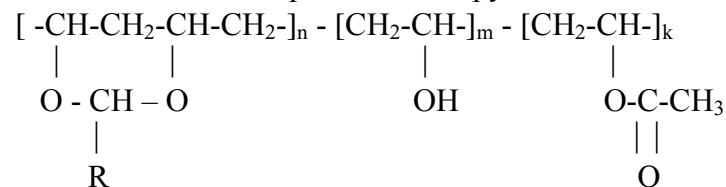
При производстве изделий из поливинилхлорида у рабочих появляется сосудистый невроз, связанный с вдыханием хлорида винила. При неблагоприятных рабочих условиях раз-

вивается вегетососудистая дистония, приводящая к патологическим изменениям в костях. При превышении концентрации в воздухе свинцового стабилизатора у рабочих наблюдается головокружение, тошнота, понижение аппетита.

Поливинилхлорид теряет свои позиции на основных рынках Европы вследствие экологических требований. Рассмотрены опасности для здоровья человека, связанные с получением и переработкой поливинилхлорида и использования изделий из него в жилых помещениях.

В связи с этим требуется замена ПВХ экологически безопасными матричными материалами, которые смогли бы устранить указанные недостатки. Альтернативными ПВХ являются поливинилацетаты, которые производятся в промышленном масштабе. Они менее токсичны, при горении не выделяют вредных веществ. Физико-механические свойства поливинилацетатов сравнимы со свойствами поливинилхлорида. Поливинилацетаты обладают высокой адгезией к различным материалам, хорошими пленкообразующими свойствами, что позволяет получать композиционные материалы с высокой степенью наполнения. Поливинилацетаты являются более дорогими, чем поливинилхлорид, но при использовании их в составе высоконаполненной композиции себестоимость последней может быть ниже, чем на основе поливинилхлорида.

Среди производных поливинилового спирта поливинилацетаты являются важнейшими техническими продуктами. Их получают обычно гидролизом поливинилацетата с последующим присоединением альдегида к образовавшемуся поливинилому спирту. Поэтому, кроме ацетальных групп, полимер содержит ацетильные и гидроксильные группы:



При $R=H$ образуется поливинлформаль;

$R=CH_3$ – поливинилэтираль;

$R=C_3H_7$ – поливинилбутираль.

Ацетали образуются почти со всеми альдегидами, но промышленное применение получили поливинлформаль, поливинилэтираль, смешанный ацеталь-поливинилформальэтираль и поливинилбутираль.

Физические свойства ацеталей зависят в основном от следующих основных факторов:

- степени полимеризации исходного поливинилацетата;
- соотношения гидроксильных, ацетильных и ацетальных групп в макромолекуле;
- химического строения ацетальной группы.

Чем выше степень полимеризации, тем выше температура размягчения, прочность при растяжении, относительное удлинение и морозостойкость композиции.

С увеличением содержания ацетальных групп прочность при растяжении, относительное удлинение, температура размягчения уменьшаются, эластичность, диэлектрические свойства, водостойкость увеличиваются.

С увеличением радикала R в ацетальной группе возрастают водостойкость, морозостойкость, эластичность и растворимость в органических растворителях. При этом снижаются температура размягчения, плотность, прочность.

Свойства ацеталей можно модифицировать, вводя в макромолекулу несколько различных ацетальных групп.

Поливинилформаль, по сравнению с другими ацеталами, имеет более высокие температуру размягчения и прочность, он является наиболее жестким и твердым из поливинилацеталей (таблица 13). Наиболее важными областями применения поливинилформали являются изготовление электроизоляционных лаков и клеев, а также приготовление пенопластов с хорошими механическими свойствами.

Таблица 13 – Сравнительные характеристики физико-химических свойств некоторых полимеров

Свойства	Поливинил-формаль	Поливинил-этираль	Поливинил-формаль-этираль	Поливинил-бутираль	Поливинил-хлорид	Полиэтилен ПНП	Полипропилен
Внешний вид	Порошок белого цвета					Гранулы	
Плотность, кг/м ³	1240	1150	1200	1100	1350-1430	518-930	920-930
Прочность при растяжении, МПа	60-70	55-60	45-50	28-53	40-60	17-40	30-35
Относительное удлинение, %	5-11	5-10	3-11	15-25	5-10	500-800	200-630
Ударная вязкость, кДж/м ²	15-30	10-30	15-30	60-130	2-10	>150	5-12
Теплостойкость по Мартенсу, °С	100	95	90	55	50-80	-	85-90
Температура стеклования, °С	85-65	-	-	57	78-105	-70	-10- -20
Температура текучести, °С	150-170	-	-	-	180-220	120	170
Водопоглощение, %	0,5-3,0	1,2	8,0	0,4-3,0	0,4-0,6	0,02	-

Основное применение поливинилэтилала – производство лаков и материалов для прессования и литья под давлением. Поливинилформальэтилаль в

виде лака в смеси с резольной смолой используется для эмалирования медной проволоки с целью ее электроизоляции.

Широкое применение в настоящее время в технике получил поливинилбутираль (ПВБ). Применяется непластифицированный и пластифицированный ПВБ (6-40% пластификатора), с наполнителями и без наполнителей. Введением некоторых пластификаторов можно значительно снизить температуру стеклования (с $T_g=57^\circ$ до $T_g=-60^\circ$) и обеспечить пленкам высокую гибкость и морозостойкость с сохранением при этом значительной прочности. Прочность при растяжении для пластифицированных ненаполненных и наполненных композиций составляет 7-25МПа, а относительные удлинения достигают 150-400%. При температуре выше 65°C механическая прочность снижается, но если в состав композиции ввести сажу, материалы способны выдерживать более высокую температуру.

Поливинилбутираль хорошо совмещается с феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидными смолами. Небольшое добавление их к поливинилбутиралю придает последнему термореактивность.

Поливинилбутираль отличается высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона, хорошей стойкостью к истиранию, превосходной адгезией к углеродистой стали, алюминию, цинку, стеклу, дереву, бумаге, тканям и пластмассам. Из него изготавливают бесцветные пленки, пригодные для склеивания силикатных и органических стекол при производстве безосколочного стекла, покрытия по тканям, грунтовочные покрытия по металлу, лаки, шланги, трубки и различные прессованные изделия. Поэтому применение ПВБ, особенно для строительных изделий и в быту, несомненно, оправданно и целесообразно.

Большая номенклатура матриц на основе термореактивных и термопластичных полимеров обеспечивает широкий выбор КМ для работы в диапазоне от отрицательных температур до $180-200^\circ\text{C}$ для органопластиков, до $300-400^\circ\text{C}$ – для стекло-, угле- и боропластиков. Полимерные КМ с полиэфирной и эпоксидной матрицей работают до $120-200^\circ\text{C}$, с фенолоформальдегидной – до $200-300^\circ\text{C}$, полиимидной и кремнийорганической – до $250-400^\circ\text{C}$.

Из термореактивных матриц наибольшее распространение при изготовлении конструкционных КМ получили эпоксидные, фенольные и полиимидные (таблица 14).

Таблица 14 - Свойства полимерных термореактивных матриц

Тип связующего матрицы	Плотность, г/см ³	σ_b , МН/м ²	E, ГН/м ²	Предельное удлинение, %	Усадка при отверждении, %
Эпоксидное	1,1-1,2	30-100	2,4-5,0	2-6	1-5
Фенольное	1,3-1,4	40-60	2,8-3,5	1-2	5-10
Полиимидное	-	-	-	-	-

Эпоксидное связующее хорошо сочетается со всеми наполнителями – дисперсными, волокнистыми. Процесс полимеризации протекает при температуре порядка 180°C и давлении $0,5 \text{ МН/м}^2$. В процессе полимеризации почти не выделяется летучих соединений и водяных паров. В результате КМ на эпоксидной матрице почти не содержат пор. Температура эксплуатации эпоксидных смол ограничена величиной 180°C .

Фенольные смолы пригодны к использованию при температуре до 260°C . Недостатком этих связующих является выделение в процессе отверждения большого количества лету-

чих соединений. Значительная объемная доля пор снижает прочностные характеристики фенольных матриц.

Полиимидные связующие работоспособны до температур 370°C. Технологические приемы изготовления композитов с использованием полиимидов значительно сложнее, чем для КМ с эпоксидной смолой. Для них требуются более высокие температуры отверждения (около 300°C) и давление (до 1 МН/м²).

2.2 Свойства композиционных материалов с полимерной матрицей

Свойства полимерного КМ определяются только назначением изделия и условиями его эксплуатации, поскольку, изменяя природу матрицы и наполнителя, их соотношение, а также методы формования можно получать изделия с требуемыми прочностными и другими характеристиками. В зависимости от назначения изделий полимерные КМ можно разделить на три группы:

- 1) КМ общего назначения, к которым требование по повышенной прочности не предъявляется;
- 2) конструкционные КМ, предназначенные для изготовления машин и механизмов, которые должны обладать повышенными прочностными свойствами;
- 3) специальные или суперконструкционные КМ, которые должны быть одновременно легкими, прочными и термостойкими.

2.2.1 Полимерные КМ общего назначения

Полимерные композиционные материалы общего назначения состоят из доступных дешевых полимерных связующих и наполнителей (полиэтилен, полиэфирные смолы,

поливинилхлорид и др. с дисперсными и коротковолокнистыми материалами). В таблице 15 приведены свойства полиэфирных композиций – ненаполненных и с различными наполнителями. Из приведенных данных видно, наполнение полиэфирных смол приводит к улучшению свойств КМ:

- модуль упругости при растяжении увеличивается на 40-320%;
- разрушающее напряжение при сжатии повышается примерно на 50% (кроме КМ с тальком, для которых этот показатель уменьшается);
- повышается ударная вязкость и деформационная теплостойкость;
- мел даже при большой степени наполнения уменьшает начальную вязкость КМ;
- линейная усадка КМ со всеми наполнителями уменьшается;
- стоимость КМ уменьшается при наполнении на 20-60%.

Вместе с этим, введение наполнителей приводит к уменьшению прочностных свойств КМ при растяжении и изгибе; кроме того, тальк и коротковолокнистые наполнители – волластонит, асбест (особенно резко) – повышают вязкость КМ.

В таблице 16 приведены физико-химические свойства некоторых термопластичных и термореактивных пластиков, наполненных асбестом (КМ на основе полиэтилена, АБС-пластика, полистирола, полипропилена, полиамида и фенопласта).

Основным достоинством асбеста как наполнителя термопластов является повышение модуля упругости и теплостойкости, а также заметное снижение коэффициента термического расширения. Заметное повышение модуля упругости и разрушающего напряжения при изгибе наблюдается и при использовании асбеста в реактопластах.

Одним из главных недостатков при использовании асбеста как наполнителя является снижение ударной вязкости, особенно заметное для термопластов (полиэтилена, полистирола, полиамида). По прочности на растяжение и особенно на изгиб КМ с полиамидом и полипропиленом значительно превосходят полиэтилен и полистирол.

Таблица 15 – Свойства полиэфирных композиций, наполненных волластонитом и другими минеральными наполнителями¹

Показатели	Волластонит					о
	Корона		Р-1		F-1	
	Содержание наполнителя, %					
	50	100	50	100	50	
1	2	3	4	5	6	7
Стоимость, центы/кг	33,9	30,8	28,2	22,5	28,4	1
Вязкость, Па·с						
начальная	3,9	168	1,7	5,7	2,3	
через 1 неделю	4,9	190	1,9	5,7	2,3	
через 2 недели	6,7	320	1,9	6,5	2,3	
через 4 недели	13,4	930	1,9	6,5	2,5	
Тиксотропный индекс ²						
начальный	-	-	1,1	1,8	1,2	
через 4 недели	-	-	1,2	1,8	1,2	
Стабильность при 50°С ³ , сут	4	7	5	5	4	
Жизнеспособность (с катализатором)						
отношение времени гелеобразования ⁴ к времени помутнения, %	100	130	210	180	210	
экзотермический пик, °С	109	59	116	78	110	
время до пика ⁵ , мин	25	40	46	51	50	
Линейная усадка, %	2,3	2,2	2,2	2,0	2,2	
Твердость по Шору, шкала D	90	91	90	90	90	
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	39,3	32,4	40,7	34,5	37,2	1
Относительное удлинение при разрыве, %	0,9	0,7	1,4	1,0	1,1	

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Модуль упругости при растяжении, ГПа	4,62	4,96	3,03	3,03	3,93	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52	3,52
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа													
начальное	51,0	44,1	58,6	39,3	55,8	42,0	24,8	41,4	37,2	32,4	32,4	2-6 мес.	71,7
после 24 ч кипячения в воде	24,8	22,7	40,0	27,6	29,0	27,6	24,8	28,3	28,3	21,4	21,4	21,4	20,7
после выдержки при 200°C в течение 24 ч	56,5	73,1	82,7	39,3	56,5	41,1	42,0	40,0	38,3	38,3	41,1	41,1	51,7
после 7 суток облучения УФ-лучами	54,5	62,0	28,9	71,7	66,2	42,7	31,7	43,7	59,3	44,0	44,8	48,2	54,5
Модуль упругости при изгибе, ГПа													
начальный	5,72	6,96	3,52	5,72	4,62	4,07	5,45	4,34	4,07	3,45	3,38	1,65	3,17
после 24 ч кипячения в воде	16,5	31,0	48,2	48,2	42,7	18,6	39,3	20,0	39,3	14,5	25,5	26,2	20,0
после выдержки при 200°C в течение 24 ч	62,7	95,2	34,5	51,7	40,0	46,9	34,5	46,2	37,2	61,4	31,0	13,8	22,8
после 7 суток облучения УФ-лучами	60,0	88,9	45,5	69,6	61,0	39,3	56,5	37,2	54,5	57,2	33,8	32,4	23,4
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	124,1	117,2	144,8	144,8	124,1	110,3	144,8	110,3	151,7	89,6	82,7	144,8	103,4
Ударная вязкость по Изоду, кПа	20,7	20,7	17,2	19,3	17,2	15,8	18,6	15,8	17,2	17,2	20,0	17,9	14,5
Деформационная теплостойкость, °C	48	50	51	54	54	47	49	48	52	49	49	58	47

¹ – Состав композиций: полиэфирная смола P283LV 100 масс.ч., октоат кобальта (12%-ный раствор) 0,5 масс.ч., пероксид метилэтилкетона 0,5 масс.ч. При получении композиций общую навеску смолы делили на две равные части, в первую при интенсивном перемешивании вводили наполнитель, во вторую – катализатор и инициатор.

² – При введении в легколетучую полиэфирную смолу наполнителей происходит ее загущение – снижение способности к свободному течению. Мерой этого свойства, т.е. сравнения

2.2.2 Конструкционные КМ

Конструкционные КМ в основном наполнены непрерывными волокнами. Сравнительная характеристика конструкционных КМ на полимерной и металлической матрице представлена в таблице 17.

Таблица 17 - Сравнительные характеристики конструкционных КМ на полимерной (эпоксидной) и металлической матрицах

Материал	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении σ_B , МПа	Удельная прочность σ_B/ρ , 10 ⁶ м	Жесткость Е, ГПа	Удельная прочность E/ρ , 10 ⁶ м	Теплостойкость, К
Сталь легированная	8,00	2070	0,26	193	2,50	1200 (3000)
Стеклопластик	2,55	3170	1,24	72	2,80	<470
Углепластик	1,77	2410	1,36	241	14,20	800
Боропластик	1,55	1580	1,01	117	10,00	470
Алюминиевый сплав	2,77	565	0,20	69	2,50	625
Титановый сплав	4,30	1070	1,00	103	0,97	875
Бороалюминий	2,64	-	-	185	7,00	800

Конструкционные волокнистые КМ на полимерной матрице имеют большую удельную прочность в продольном направлении. Стеклопластик имеет удельную жесткость на уровне легированной стали и алюминиевых сплавов, а по удельной прочности превосходит их в пять-шесть раз. Боропластик уступает стеклопластику по удельной прочности, но существенно превосходит по удельной жесткости. Углепластик по величине удельной прочности и особенно по величине

удельной жесткости превосходит все приведенные в таблице конструкционные КМ.

Указанные ценные свойства конструкционных КМ на полимерной матрице позволяют создавать легкие и прочные изделия.

Волокнистые КМ являются анизотропными материалами, их прочностные свойства в поперечном направлении определяются прочностью матрицы, которая существенно меньше прочности волокон в продольном направлении. Для получения квазиизотропного волокнистого КМ необходимо делать изделия многослойными, т.е. имеющими большую толщину и массу. Для получения конструкционных КМ с изотропным наполнением целесообразно использовать вместо волокон ленточный наполнитель. При коэффициенте формы стеклоленты около 100 (отношение ширины к толщине) поперечные и сдвиговые характеристики ленточных КМ могут достигать 90% от продольных. Применение стеклоленты позволяет получать тонкие (следовательно, и более легкие) изотропные элементы без необходимой сложной операции укладки стеклянных волокон по различным направлениям.

2.2.3 Специальные или суперконструкционные КМ

Специальные или суперконструкционные КМ (СККМ) предназначены для изделий авиакосмической техники. К таким материалам предъявляются дополнительные требования:

- 1) температура изгиба более 200°C;
- 2) стойкость к циклическим тепловым и механическим нагрузкам.

Для изготовления СККМ предложены новые матричные полимерные материалы – ароматические полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и их аналоги (полиэфирдикетоны). У ПЭЭК температура изгиба достигает 250-320°C. Наиболее эффективными наполнителями для ПЭЭК являются высокомодульные

углеродные волокна, а их оптимальное содержание, обеспечивающее максимальную прочность при разрыве композиций, составляет 40%.

Более высокая вязкость при разрушении ПЭЭК и его повышенная адгезия к углеродному волокну обеспечивают в отличие от эпоксидной смолы получение КМ с большей энергией разрушения, влияющей на их усталостные характеристики. Более вязкая матрица ПЭЭК предотвращает развитие локальных процессов разрушения углеродных волокон и повышает их усталостную выносливость.

2.3 Технология изготовления изделий из полимерных композитов

2.3.1 КМ с дисперсными наполнителями

Для достижения равномерного распределения частиц дисперсного наполнителя в полимерной матрице используют смешение. Смешение – это механический процесс распределения исходных компонентов КМ по всему объему материала. При смешении на смесь действует напряжение сдвига, которое вызывает в системе сдвиговые деформации и перемещение частиц относительно друг друга. Направление сдвиговой деформации в процессе смешения изменяется, в результате происходит распределение частиц наполнителя по объему.

Идеальной называется смесь, в любой точке которой вероятность присутствия каждого компонента остается постоянной. Однако из-за большого числа факторов, действующих при смешении, идеального смешения в гетерогенной системе достичь нельзя.

Различают простое и диспергирующее смешение. В процессе простого смешения размер частицы дисперсной фазы не изменяется, а происходит только распределение этих частиц по объему материала. При диспергирующем смешении

дополнительно происходит уменьшение размера частиц дисперсной фазы (диспергирование).

Смешение наполнителей с расплавленными полимерами остается основным технологическим процессом получения полимерных КМ на основе дисперсных наполнителей. Этот процесс направлен на получение гранулята, пригодного для переработки литьем под давлением и экструзией.

Процесс наполнения термопластов дисперсными наполнителями в большинстве случаев удачно «вписался» в существующую технологию или требовал для реализации относительно небольших изменений. Экструдеры стали основным технологическим оборудованием, практически вытеснив всюду смесители периодического действия типа применяемых в резиновой промышленности.

В мировой практике для смешения полимеров с твердыми жесткими наполнителями применяют двухшнековые смесительные экструдеры (часто со специальными перемешивающими устройствами) и экструдеры с осциллирующим смесителем.

Двухшнековые экструдеры являются наиболее универсальными машинами, обеспечивающими эффективное смешение наполнителей различной формы и плотности с гранулированными или порошкообразными полимерами. Концентрация наполнителя при этом может достигать 50—70%.

Одношнековые экструдеры с отношением $L:D > 20$ наиболее широко применяют в комбинации с быстроходными сухими смесителями для введения в полимеры рубленого стекловолокна.

Двухшнековые смесители дают лучшее смешение, но их стоимость в 2—3 раза выше. Смесители с осциллирующим шнеком еще дороже. Они эффективны при получении высококонцентрированных композиций (концентратов), которые затем разбавляют полимером на одношнековом экструдере.

В двухшнековых экструдерах используют как однопавленное, так и встречное вращение шнеков. Наличие набора сменных элементов — транспортных, напорных, с обратной резбой, специальных смесительных элементов, многорядных зубчатых колес позволяет компоновать шнеки с заданным режимом обработки материала.

Преимущество двухшнековых машин обусловлено возможностью загрузки в них порошковых полимеров, хотя часто возникают осложнения, обусловленные невзрывобезопасным исполнением электрооборудования. Для переработки порошков используют экструдеры в специальном исполнении, обогреваемые маслом.

Плавление полимеров в стационарном режиме на 70—80% обеспечивается за счет внутреннего трения материала. Для уменьшения деформации сдвига в некоторых моделях используют многорядные зубчатые колеса, которые разделяют расплавленный материал на множество элементарных слоев, впоследствии смешивающихся друг с другом.

Основной процесс, протекающий в экструдере, — пластикация полимера путем пропускания его через специальные смесительные элементы. В двухшнековом экструдере они насажены на ось и чередуются с транспортными элементами.

Эти процессы протекают во времени и требуют значительной продолжительности пребывания материала в шнеке. Диспергирование или разрушение агломератов частиц происходит при больших сдвиговых напряжениях благодаря относительному движению вязкого полимера и твердых частиц.

Для того чтобы агломерат разрушился, сила вязкого трения, приложенная к его поверхности, должна быть больше силы взаимодействия между микрочастицами. Для каждой конкретной системы существует критическое напряжение сдвига, ниже которого диспергирование не происходит. Степень диспергирования определяется работой диспергирования и не зависит от температуры и частоты вращения шнека. Од-

нако в низковязкой среде напряжения сдвига ниже и большая деформация сдвига необходима для достижения эффекта.

Поэтому на практике для повышения степени диспергирования наполнителя (пигмента, стабилизатора) технологи часто понижают температуру расплава с целью повысить вязкость и соответственно напряжение сдвига при постоянной скорости сдвига.

С помощью анализатора частиц установлено, что разрушаются в первую очередь большие частицы, т.е. процесс не носит случайного характера. Наибольшее разрушение имеет место в начале процесса, когда наполнитель взаимодействует с твердым полимером. При 70%-ном наполнении слюдой разрушение слюды меньше, чем при наполнении 40-60%. Полимер способствует разрушению. Например, сухой помол одного наполнителя даже в шаровой мельнице в течение нескольких часов дает результаты, соответствующие двухминутному размолу в смесителе «Брабендер» слюды с пропиленом.

В современных типах экструдеров обычно имеется зона дегазации расплава от паров и летучих продуктов, работающая под вакуумом.

При использовании таких наполнителей, как мел, тальк, каолин, оксид титана и другие, размер частиц которых обычно не превышает 20 мкм, диспергирование подразумевает механическое разрушение крупных агрегатов частиц под действием деформации сдвига. Эффект гомогенизации частиц в объеме расплавленного полимера также достигается главным образом благодаря напряжению сдвига в специальных смесительных элементах шнека. В транспортных зонах шнеков эффективность смешения, гомогенизации намного ниже. Этим объясняется низкая эффективность одношнековых экструдеров при получении наполненных смесей.

Для мелкодисперсных наполнителей в конечном счете желательно статистическое распределение частиц по сечению гранулята и равномерное их распределение по длине прутка.

Существуют количественные меры оценки эффективности смешения. Например, можно использовать биномиальный закон распределения дисперсной среды.

При переходе к анизотропным наполнителям помимо функций распределения частиц по объему и по сечению появляется возможность определить функцию распределения по длинам частиц. Этот показатель имеет чрезвычайно важное значение для армирующих волокон и пластинок, поскольку только при размере, превышающем критический, возможна передача большей части механической нагрузки, приложенной к образцу композита, от матрицы к наполнителю. Установлено, что при $l \geq 10 l_{кр}$ на армирующий наполнитель при условии хорошей адгезии между ним и матрицей можно передать около 90% нагрузки, воспринимаемой в тех же условиях непрерывным волокном. Критическая длина стеклянных волокон для большинства пластиков составляет 200-250 мкм, следовательно, желательно, чтобы в изделии средняя длина волокон была 2-3 мм.

Стеклянные и другие армирующие волокна, чешуйки слюды обладают большой хрупкостью. В экструдере при больших сдвиговых напряжениях создаются условия для их измельчения (разрушения). Примерно такие же условия создаются в цилиндре и сопле литьевой машины при заполнении формы. Таким образом, анизотропные наполнители разрушаются дважды.

Помимо сохранения длины волокна необходимо обеспечивать хорошее смачивание отдельных волокон матрицей и однородное распределение волокон по объему. Анализ распределения по длинам волокон после смешения позволяет оценить эффективность работы смесителя.

Измерение распределения длин волокна показывает возможность проскока длинных волокон (3-5 мм). Плотную упаковку (до 90% наполнителя) можно получить только для

одноосноориентированных волокон, что при обычной технологии невозможно.

Такие параметры, как скорость вращения шнека, диаметр головки, температура, профиль шнека, оказывают значительное влияние на разрушение волокна.

В последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в переработке наполненных термопластов в листы, трубы, профили, пленки. Листы из наполненного полипропилена, полиамида и поликарбоната перерабатывают термоформованием в крупногабаритные изделия. Эти материалы стали успешно конкурировать со стеклонеполненными термореактивными полиэфирами и полиуретанами в автомобильной промышленности.

Производство труб из наполненного ПВХ, полиэтилена и полипропилена для дренажа, орошения, канализации, строительства достигло большого размаха. Оболочки для электрокабелей всюду изготавливают из наполненного мелом ПВХ и полиэтилена.

Наибольшего объема достигло и быстрее всего увеличивается производство литьевых изделий из ПКМ. Среди них основу составляют стеклонеполненные материалы.

Одна из основных проблем, с которой сталкиваются технологи, — невоспроизводимость свойств различных ПКМ после переработки в изделия. Колебаниям подвержены такие показатели, как модуль упругости, прочность, деформируемость, ударная вязкость, реже — прочность при изгибе, твердость.

Обычно причину невоспроизводимости физико-механических свойств ПКМ видят в недостаточном контроле процесса изготовления изделий — оценки степени гомогенности материала, агрегации, распределения частиц по сечению и объему. Нередко при формировании сложных изделий возможна сепарация частиц наполнителя. Особую сложность представляет собой ориентация анизотропных наполнителей в изделии.

ях. Основываясь на эмпирически полученных данных, некоторые технологи считают, что основной эффект введения армирующих волокон заключается в снижении ползучести, повышении деформационной теплостойкости и модуля упругости. Повышение прочности и ударной вязкости композиционных материалов они считают недостаточно воспроизводимыми.

Основные рекомендации для технологов и конструкторов обычно сводятся к следующим: 1) условия литья должны способствовать сохранению волокон (широкие каналы, минимальная скорость вращения шнека, минимизация обратного потока, шнеки с малой степенью сжатия— 1,5: 1 или 2:1); 2) для переработки ПКМ нужны повышенные давления впрыска и температуры, поскольку наполнители повышают вязкость расплава; 3) учитывать, что ориентация и распределение наполнителя зависят от характера течения расплава при заполнении формы и геометрии формы.

Заполнение формы материалом носит послойный характер. Сначала заполняется внутренняя поверхность формы и образуется оболочка. Затем заполняется сердцевина. Толщина оболочки зависит от трех факторов: температуры расплава, температуры формы и скорости впрыска.

Профиль скоростей течения для наполненных материалов характеризуется большой крутизной: скорость сдвига наибольшая у стенок и минимальная в центре. Отсюда часто наблюдается миграция наполнителя к центральной оси изделия и обеднение наполнителем поверхностного слоя (эффект Бернхардта).

Быстрое проникновение наполненных мелом композиций с ПВХ на рынок пластмассовых труб и кабельных пластиков обусловлено по крайней мере тремя факторами: 1) наличием технологических линий для компаундирования ПВХ (дополнительное оборудование потребовалось только для дозирования мела); 2) технологическими преимуществами полученных композитов по сравнению с ненаполненными мате-

риалами (улучшение перерабатываемости и ряда потребительских свойств); 3) очевидными экономическими преимуществами (из-за высокой плотности ПВХ стоимость композитов по массе и по объему оказалась ниже стоимости ненаполненного материала).

Карбонат кальция по технологическим характеристикам превзошел другие минеральные наполнители. Например, кварцевая мука и оксид кремния вызывают повышенный износ оборудования; полевой шпат слишком тяжел, тальк и каолин из-за тенденции к слеживанию ухудшают однородность композита. Некоторые другие наполнители содержат примеси металлов, ухудшающие изоляционные свойства.

К быстро растущим направлениям по использованию наполненных полимеров относится термоформование крупных деталей из листовых заготовок. В последнее время здесь усилилась конкуренция между полиэфирными стеклопластиками и аналогичными материалами на основе полипропилена и полиамидов. Листы из последних производят экструзией, а скорость термоформования из них значительно выше, чем скорость отверждения реактопластов.

2.3.2 КМ с волокнистыми наполнителями

Методы получения изделий из полимерных КМ с волокнистыми наполнителями разнообразны и зависят как от вида связующего, так и от вида наполнителя.

Для получения волокнитов с наиболее высокими прочностными свойствами необходимо использовать длинные волокна. Однако длинные волокна нельзя смешивать с высоковязким полимером, их можно только пропитать олигомером, а затем олигомер отвердить для придания ему высоких значений прочности и жесткости. В случае использования термореактивных смол легче добиться высокой адгезии связующего к волокну.

Термопласты возможно наполнить только короткими хаотично расположенными волокнами путем смешения коротковолокнистых наполнителей или рубленого волокна с полимером.

При смешении волокно ломается и соотношение L/d оказывается неудовлетворительно низким, менее 100. Поэтому получить КМ на основе термопластов с очень высокими прочностными характеристиками не удастся. Но даже сравнительно небольшое усиление термопластов волокнами является весьма желательным. Упрочняют волокнами в основном высокомолекулярные термопласты, полиамиды, поликарбонат, полипропилен, полиимид, АБС-пластики и аналогичные им. При использовании неполярных полимеров с низкой адгезией к волокну (полипропилен, поликарбонат) необходимо модифицировать их для повышения адгезии к наполнителю.

Материалы с короткими волокнами получают или смешением волокна с полимером (как в случае дисперсных наполнителей), или пропиткой волокон полимерным связующим. Пропитка возможна при использовании термореактивных связующих.

Термопласты и высокомолекулярные поликонденсационные смолы смешивают с волокнами на роторных, валковых или шнековых смесителях. При этом полимеры находятся в вязкотекучем состоянии. Под действием высоких напряжений сдвига при смешении происходит дополнительное разрушение и укорачивание волокон, что сказывается на их прочностных свойствах.

Для переработки КМ с короткими волокнами в изделия применяют обычные методы переработки полимеров, характерные для термопластов и реактопластов: литье под давлением, экструзия, прессование и другие.

Композиции, наполненные короткими волокнами, характеризуются очень высокой вязкостью. Поэтому режимы их

переработки отличаются от режимов переработки ненаполненных полимеров.

Для получения КМ с непрерывными волокнами используют только реактопласты, которые после формования изделия отверждают химическим путем. Такое ограничение в выборе связующего обусловлено невозможностью проведения процесса смешения без разрушения волокна. Связующее должно за счет капиллярных сил или под действием силы тяжести или небольшого давления проникнуть между волокнами и достаточно равномерно распределиться там (должна произойти пропитка наполнителя связующим). Это возможно только при сравнительно невысокой вязкости связующего.

В последнее время в качестве связующего непрерывных волокон стали применять и термопласты (полиамид, полипропилен и др.). В этом случае волокна наполнителя укладывают или переплетают с волокнами или пленками термопластичного связующего так, чтобы волокна (пленки) связующего и наполнителя были достаточно равномерно распределены в объеме заготовки (волоконная или пленочная технологии). Затем из такой заготовки формуют изделие под давлением при температуре выше температуры плавления связующего. Термопластичные волокна или пленки плавятся, растекаются за счет приложенного давления и обволакивают волокна. После изготовления изделия его охлаждают в форме.

Процессы получения изделий из КМ с бесконечно длинными волокнами в значительной степени зависят от конфигурации формируемого изделия. В зависимости от метода изготовления изделий ориентация волокон в нем может быть одноосной, двухосной, слоистой и многоосной.

Можно выделить два основных метода получения изделий из полимерных материалов на основе непрерывных волокон – протяжка и намотка.

Сущность метода протяжки состоит в протягивании большого числа непрерывных волокон, пропитанных вязкоте-

кучим связующим, через фильеру, сечение которой и определяет профиль получаемого изделия. После формования профиля связующее отверждают. Протяжку называют еще палтрузией. Этим методом получают монолитные и полые профили с различной формой поперечного сечения – круглой, квадратной, треугольной, прямоугольной и т.д. Стеклопластиковые профили несколько дороже металлических, однако во многих случаях, например, при работе изделий в контакте с химически агрессивными средами, они оказываются незаменимыми.

Сущность метода намотки состоит в равномерной и послойной намотке пучка волокон, пропитанного связующим, на оправку, имеющую форму будущего изделия, с последующим отверждением связующего и извлечением оправки. Таким методом получают различные пустотелые изделия, имеющие форму тел вращения: трубы, бочки, цистерны и т.д.

2.3.3 КМ с ленточными наполнителями

Плоские изделия в виде брусков и листов могут изготавливаться обычным методом ручной выкладки. Ленты укладываются встык с минимальным зазором и временно скрепляются липкой лентой по краям. Таким образом укладывают несколько слоев. Для изготовления плоских листов используют полимерные матрицы – термопластичный полимер или модифицированное термопластичное связующее. Оба типа матриц выпускаются в виде пленок различной толщины и ширины.

Полученный слой ленты помещают в форму так, чтобы концы липкой ленты выступали наружу. Затем накладывают слой матрицы и процесс повторяют, чередуя слои ленты и матрицы до получения заданной толщины. Затем форму закрывают и помещают в пресс с горячими плитами для отверждения.

Можно также использовать препреги из ленты, смоченной в жидкой матрице, например, эпоксидной. При этом матрица отверждается до стадии В с сохранением ее технологичности.

Трубы из стеклоленты с эпоксидной матрицей можно изготавливать на намоточной машине. Технология мокрой намотки не ограничена формой трубы. Используя прямоугольную оправку, можно получать плоские пластины.

3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

3.1 Композиционные материалы в авиационно-космической промышленности

Авиационно-космическая отрасль промышленности всегда являлась источником движущих сил разработки прогрессивных материалов. Основными критериями, которые в значительной степени стимулировали разработку таких материалов, как алюминиевые и титановые сплавы, являются уменьшение массы и одновременное снижение стоимости. Композиционные материалы благодаря их высокой удельной прочности (σ/ρ) и удельной жесткости (E/ρ) имеют большие потенциальные возможности для облегчения конструкций.

Одной из последних разработок, нашедших применение в авиации, ракетостроении и в конструкциях искусственных спутников, являются пластики, армированные стекловолокном. Композиционные материалы на основе бора, углерода и кевлара используются как конструкционные материалы, имеющие огромный потенциал. Уже в настоящее время реальной может стать конструкция военного самолета, в которой композиционные материалы будут занимать более 50% (по массе) деталей, и этот факт должен стимулировать использование подобных материалов в других областях.

Свойства материала

В отличие от традиционных материалов композиты предоставляют конструкторам возможность подбирать свойства применительно к требованиям эксплуатации детали путем варьирования: а) материалом матрицы; б) типом волокон или комбинации волокон; в) ориентацией волокон; г) объемной долей волокон. Этот набор позволяет конструктору создавать узлы конструкций с оптимальными свойствами при минимальной массе, что является основным преимуществом использования композиционных материалов.

Для того чтобы определить свойства отдельных составляющих элементов композиционного материала конструкторам и механикам требуются специальные каталоги. В специализированной литературе содержится достаточный объем информации по механическим свойствам отдельных упрочняющих волокон и материалов матриц. В таблице 18 представлены основные свойства четырех типов волокон, используемых в настоящее время в промышленности. Современными органическими материалами, используемыми в качестве матрицы, являются эпоксидная смола ($\sigma_B=20-140$ МПа, $E=3,0$ ГПа) и ненасыщенный сложный полиэфир ($\sigma_B=40-70$ МПа, $E=3,0-4,5$ ГПа).

С точки зрения использования в авиационно-космической промышленности каждый тип волокна имеет определенное назначение.

Стекло Е (алюмоборсиликатное щелочное стекло): конструкции, требующие высокой упругости и усталостной прочности при низкой стоимости.

Стекло S (термостойкое магний—алюмосиликатное стекло): легковесные конструкции, выдерживающие большие нагрузки.

Углерод высокопрочный: высокая прочность, умеренная жесткость.

Углерод высокомодульный: очень высокая жесткость, умеренная прочность.

Кевлар: высокая прочность, умеренная жесткость и хорошее сопротивление ударному нагружению, очень низкая прочность при сжатии.

Бор: очень высокий удельный вес волокон, высокие прочность, жесткость, прочность при сжатии

Таблица 18 - Свойства волокон и эпоксидной смолы

Показатель	Эпоксидная смола	Стекло E	Углеродное волокно тор-нелъ-753	Бор	Кевлар-49
Диаметр элемента волокна, мкм	-	10	7-8	100-140	10
Удельный вес, Н/дм ³	11,18-11,77	24,53	17,85	25,51	14,22
Предел прочности, МПа	80-90	1800	2500	3200	2600
Модуль Юнга, ГПа:	3,5	74,5	570	420	133
в продольном направлении	-	74,5	5,7	420	7
в поперечном направлении	-	29,8	17,8	17,3	12
Жесткость, ГПа	0,35	0,25	0,39	0,27	0,3
Коэффициент Пуассона	3-5	1,5	0,5	0,5-0,8	2
Удлинение до разрушения, %	66	4,8	-0,5	1,5	-6,0
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ (1/°C):	66	4,8	5	1,5	75
в продольном направлении					
в поперечном направлении					

В композиционных материалах обычно используют легкую матрицу с относительно низким пределом прочности и низким модулем Юнга и армирующие волокна высокой прочности с высоким модулем Юнга при малом удельном весе.

Следует заметить, что при использовании композиционных материалов решающую роль играют свойства не волокон, а композита в целом. На рисунке 7 схематично представлены наиболее важные свойства материалов, используемых в авиационно-космической промышленности, а именно: удельная прочность и удельная жесткость.

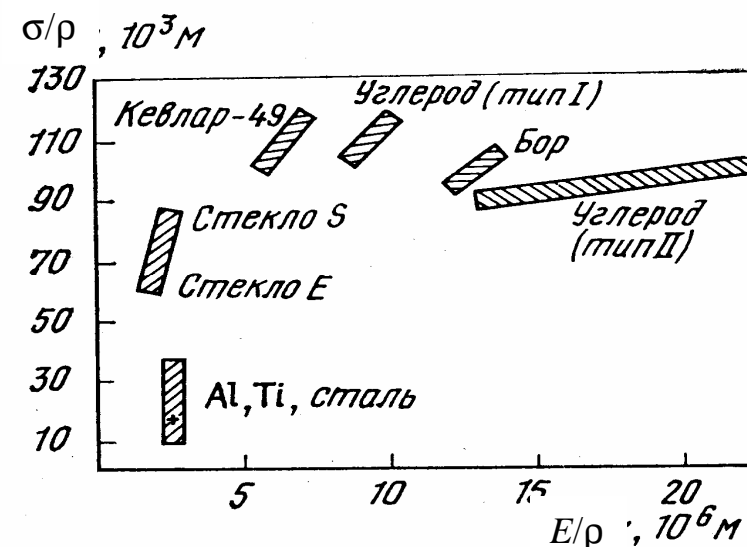


Рисунок 7 - Удельная прочность (σ/ρ) и удельная жесткость (E/ρ) конструктивных материалов в зависимости от типа упрочняющих волокон (объемная доля волокон 60%)

Очевидно, что свойства всех традиционных металлов лежат примерно в одной области. Свойства композиционных материалов охватывают более широкий интервал. Это позволяет выбрать оптимальную

комбинацию свойств для заданных условий эксплуатации.

График полностью изменит вид, если его перестроить в координатах жесткость — прочность. В частности, если пренебречь удельным весом, то свойства пластика, армированного углеродными волокнами, будут сравнимы со свойствами высокопрочной стали. Однако, тот факт, что вес является определяющим свойством в конструкциях узлов авиационно-космической техники объясняет, почему композиционные материалы так эффективны при использовании их в этой отрасли промышленности.

Критерии выбора. Выбор оптимального материала для заданных условий эксплуатации всегда представлял трудность; при появлении композиционных материалов с широким интервалом свойств это превратилось в искусство. При использовании материалов в условиях современного развития авиационно-космической техники следует учитывать ряд критериев. Предварительный выбор композиционного материала на основе анализа его структуры можно осуществить путем оценки статических и динамических свойств отдельных составляющих при температуре эксплуатации. Ясно, что для использования в авиационно-космической технике эти свойства должны быть связаны с удельным весом. Кроме того, для каждого конкретного случая следует учитывать огромное число дополнительных критериев, например обработку, цену на составляющие материалы, процессы в различных технологических схемах.

Температура эксплуатации. Части самолета обычно подвергаются воздействию температур от 80° (дозвуковая скорость) и вплоть до 150° С для скоростей, превышающих звуковую в два раза. Ракеты в течение нескольких минут летят со скоростью, во много раз превышающей звуковую, что приводит к аэродинамическому разогреву корпуса до 300° С.

Лопасты винта должны выдерживать еще более высокие температуры в течение тысяч часов. При возвращении в плотные слои атмосферы носовая часть космического корабля в течение нескольких секунд подвергается воздействию температур, достигающих 15000° С. Для предварительного выбора компонентов композиционного материала можно использовать данные по температурам их эксплуатации, представленные в таблицах 19 и 20.

Таблица 19 - Температуры эксплуатации компонентов композиционного материала, °С

Материал матрицы	Длительная эксплуатация	Кратковременная
Ненасыщенные полиэфир	70	
Эпоксидная смола	125	
Фенопласт	250	
Полиамид	315	
Алюминий	300	

Таблица 20 – Характеристика жаропрочных композиционных материалов

Упрочненный волокнами материал	Минимальная температура эксплуатации, °С	Удельный вес, Н/дм ³
Углерод-эпоксидная смола	180	14
Бор-эпоксидная смола	180	21
Борсик-алюминий	310	28
Углерод-полиамид	310	14
Бор—полиамид	310	21
Углерод-полиаминоксалин	350	14
Углерод-полибензтиазол	400	14
Борсик-титан	540	36
Углерод-никель	930	53
Нитевидный монокристалл-металлы	1400	28-56

Использование композитов в широком температурном интервале. Внешние узлы искусственных спутников, такие как антенны связи и панели солнечных батарей, имеют рабочую температуру от -60 до $+100^{\circ}\text{C}$. Температура космических антенн может достигать 100°C , когда угол падения, образуемый солнечным излучением и тарельчатым отражателем, составляет 90° и может падать до -160°C во время движения спутника в области земной тени.

В этих условиях, исходя из требований точной передачи усиленного высокочастотного сигнала, антенный рефлектор должен быть термически стабильным. Для этой цели можно использовать слоистые пластики с практически нулевым, изотропным коэффициентом термического расширения и характеризующиеся определенными параметрами анизотропии упругих свойств.

Изотропный коэффициент термического расширения, составляющий в вышеупомянутом температурном интервале $|\alpha| < 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ был получен на композиции, в которой матрицей являлась эпоксидная смола СУ 209/НТ 972, а армирующим упрочнителем — углеродные волокна торнел 75S; объемная доля волокон в слоистом пластике составляла 60%.

Предел прочности. В качестве элементов конструкций, которые должны отвечать лишь требованию прочности при растяжении, часто используют армированные стекловолокном пластики (стеклопластики), имеющие низкую стоимость. Баллоны высокого давления спутников являются одним из таких примеров. Лопасти несущего винта вертолета, выполненные из стекла Е, должны обладать не только прочностью при растяжении, но также и определенным запасом прочности на изгиб и демпфирующей способностью. В тех случаях, когда требуется получить высокую прочность и вязкость, используют бор и углерод в качестве упрочнителей органических материалов.

Прочность при сжатии. Детали шасси самолетов, а также специальные опоры спутников в основном работают на сжатие. В этих случаях надо внимательно относиться к выбору материала матрицы. Следует выбирать такой материал, который предотвращает выпучивание отдельных волокон. В качестве армирующих волокон для деталей, работающих на сжатие, используют бор и углерод. Из-за низкой прочности при сжатии волокнистого материала кевлар (20% от величины прочности при растяжении) этот материал не применяют.

Уменьшение массы. Эффект уменьшения массы был проанализирован на примере использования новых и традиционных материалов в конструкции самолета-истребителя. Основным материалом, с которым проводили сравнение, являлся алюминий и его сплавы. При изготовлении корпусов, ребер жесткости и лонжеронов из композиционного материала углерод — эпоксидная смола снижение их массы составляло 27,7%. Использование композита бор — алюминий позволило снизить массу деталей на 20%. Следовательно, конструкции из композита бор — алюминий менее эффективны, чем из углепластиков, хотя они также позволяют существенно снизить их массу. В общем случае можно отметить, что применение волокнистых композиций может снизить массу деталей на 20—30%.

Стоимость. В самолетах и космических кораблях общая масса конструкций оказывает существенное влияние на их стоимость, включая затраты на эксплуатацию. Уменьшение массы летательных аппаратов может снизить расход топлива или увеличить их полезную нагрузку. Поэтому легкие конструкции из композиционных материалов могут значительно снижать общую стоимость даже в том случае, когда их собственная стоимость намного превосходит стоимость конструкций из традиционных материалов.

Во всех случаях важно найти разумное соотношение между стоимостью материала и производственными затратами.

ми. Ясно, что это соотношение зависит от количества производимых деталей. Так, при изготовлении ограниченного числа деталей стоимость сырья (например, в случае производства деталей для космической техники) не столь существенна, как в случае серийного производства.

Таким образом, при выборе типа композиционных материалов для производства различных узлов следует учитывать не один, а целый ряд самых разнообразных факторов. Прежде всего следует определить оптимальное соотношение между механическими свойствами, выделяя наиболее важные, стоимостью материалов и производственными затратами.

Тенденции развития.

Широкое применение прогрессивных композиционных материалов сдерживается в настоящее время как техническими, так и экономическими факторами. В связи с этим предпринят ряд мер для того, чтобы сделать более эффективными процессы производства и обработки композитов, оптимизировать их свойства и снизить стоимость.

Гибридные материалы

В основном промышленное использование нашли лишь четыре типа волокон, свойства которых различаются в широком диапазоне значений и каждое из них имеет специфические преимущества и недостатки. Однако во всех случаях требуется сочетание нескольких свойств и тогда требуется их оптимизация.

Сочетание различных волокон в одной матрице позволит «сшить» различные свойства в одном материале. Ниже будут рассмотрены лишь два типа таких гибридных материалов: «слоистые гибридные материалы», состоящие из чередующихся слоев различных волокон, и «элементарные гибридные материалы», в которых различные волокна сочетаются в каждом слое или расположены через регулярные промежутки, либо смешаны в соответствии со случайным распределением. Судя по литературным данным, все возможные

комбинации уже были изучены. Для авиационно-космической техники интересны комбинации углерод — стекло, углерод — кевлар и, в определенной степени, углерод — бор.

По результатам исследования гибридных материалов можно сделать вывод, что значения величин прочности примерно соответствуют правилу смешивания и прочностные характеристики элементарных гибридов выше, чем слоистых. Путем сравнения обнаружено, что прочность при ударном нагружении гибридов значительно выше, чем можно было бы ожидать исходя из закона смешивания. Это особенно ярко проявляется для случая углепластиков, имеющих низкую прочность при ударном нагружении, которая значительно повышается при введении волокон стекла или кевлара. Модули упругости и сдвига гибридных композиционных материалов можно рассчитать, рассматривая упругие свойства трех составляющих. Экспериментальные результаты в большинстве случаев совпадают с расчетными значениями.

Использование гибридных композиционных материалов в авиационно-космической технике в основном относится к таким узлам, как лопасти агрегатов наддува или лопасти основного и хвостового винтов вертолета.

Короткие ориентированные волокна

Композиционные материалы, состоящие из очень коротких, но правильно расположенных волокон, в органической или металлической матрице обладают рядом преимуществ:

1. Возможностью использования очень высокопрочных материалов, имеющих форму, отличную от вытянутой, характерной для монокристаллических усов.
2. Хорошей формуемостью полуфабрикатов композиционного материала, обусловленной наличием коротких воло-

кон и, как следствие, возможность создания деталей сложной формы.

3. Относительно низкой стоимостью по сравнению с удлиненными (непрерывными) волокнами.

4. Возможностью применения простых и экономически выгодных способов производства.

Высокие механические свойства композиционных материалов с непрерывными волокнами можно получать, если выполняются следующие условия: идеальное упруго-пластическое поведение матрицы, 100%-ная степень ориентации волокон; отношение длины волокон к их диаметру >1000 . Все три условия не могут быть удовлетворены полностью, а могут соблюдаться лишь с определенной степенью приближения.

Для коротковолокнистых композитов значения прочностных характеристик и модулей соответственно составляют примерно 65 и 90% от значений, полученных для систем с непрерывными волокнами.

Коротковолокнистые композиционные материалы находят применение в основном в формованных деталях типа фитингов, узлов ракет или оконных рам. Они составляют определенную конкуренцию не столько композиционным материалам с непрерывными волокнами, сколько поковкам из традиционных металлов. Благодаря простоте смешивания коротких волокон этот процесс прекрасно подходит при создании гибридных композитов.

Высокотемпературные матричные материалы.

Для конструкций современных ракет, сверхзвуковых самолетов и спутников типа Гелиос (имеющие орбиты, близкие к солнцу) требуются материалы, сохраняющие хорошие прочностные свойства в области высоких температур. В проекты заложены свойства, обеспечивающие длительную эксплуатацию при температурах $>200^{\circ}\text{C}$ и кратковременную

при 350°C . Ряд типов волокон отвечает этим требованиям, однако эпоксидные смолы, используемые в настоящее время, не выдерживают эксплуатации при температурах $>200^{\circ}\text{C}$. В связи с этим в ряде научно-исследовательских институтов разрабатываются органические матрицы. Последние включают полибензимидазол, полигенилен, полифенилхиноксалин, пиррон и полиимид. Однако лишь полиимиды нашли полупромышленное использование, так как производство всех других материалов связано с серьезными трудностями, связанными с их получением и обработкой.

3.2 Композиционные материалы в вертолетостроении

Проблемы, решаемые в вертолетостроении, охватывают не только конструкции вертолетов, которые должны соответствовать функциональным требованиям, возникающим в процессе их эксплуатации, но и создание такой конструкции, которая была бы свободна от ограничений, обусловленных, например, усталостью; требовала бы меньшего обслуживания; имела бы уровень вибрации ниже, чем в существующих вертолетах, обладала бы повышенными стойкостью к коррозии и прочностью, была бы легкой и дешевой.

Единственный способ достижения всех этих преимуществ заключался в разработке новых материалов. В течение последних тридцати лет развитие конструкций винтов протекало относительно медленно, так как было основано на использовании традиционных материалов и процессов, оптимальные характеристики которых были получены много лет назад. При изготовлении лопастей в основном использовали стальные или алюминиевые лонжероны, которым придавали форму в соответствии с требованиями аэродинамики, и всю конструкцию в целом связывали внешней оболочкой.

Как уже упоминалось, основной причиной полного пересмотра существующей техники была необходимость полу-

чения абсолютной надежности конструкции и гарантии против возможностей катастрофического разрушения.

Эта сложная задача была решена в результате применения композиционных материалов, позволяющих добиваться оптимального сочетания свойств и летных качеств и получать комплекс динамических характеристик, совершенно не достижимый при использовании традиционных материалов.

Причины выбора и основные преимущества композиционных материалов. Использование волокнистых композиционных материалов в деталях авиационно-космических аппаратов в настоящее время сильно продвинулось вперед. Однако даже после пятнадцатилетнего интенсивного конструирования и производства этих деталей из композиционных материалов говорить о полном освоении волокнистых композитов в вертолестроении еще нельзя.

Были сконструированы, изготовлены и испытаны в условиях полета лопасти и ступицы винта, валы, секции фюзеляжа и крыла, закрылки, плоскости управления и т.д. Ожидается, что в течение ближайших пяти лет будут созданы вертолеты, почти все основные детали которых будут изготовлены из волокнистых композиционных материалов.

Выпуск первого серийного самолета (не считая частные самолеты и планеры, которые уже в течение нескольких лет производят из волокнистых стеклопластиков) из волокнистых композиционных материалов ожидается через 10—15 лет.

Причина, по которой развитие композитов протекает довольно медленно, заключается в необходимости освоения новых волокнистых композиционных материалов.

Широко применяемым композиционным материалом, технология получения которого наиболее отработана, является стеклопластик. Стеклопластики характеризуются исключительными соотношениями прочности при растяжении с плот-

ностью и стоимостью. Однако у этого материала есть три основных недостатка, ограничивающих его использование:

1) относительно малый модуль упругости; модуль упругости стеклопластика с ориентированным расположением волокон того же порядка, что и алюминия, титана, магния и стали;

2) низкое сопротивление сдвигу в области между слоями по сравнению с прочностью при растяжении;

3) низкие свойства при сжатии по сравнению со свойствами при растяжении. Допустимые напряжения сжатия композитов в ориентированной в одном направлении укладке волокон составляют менее половины значения прочности при растяжении. Малый модуль упругости стеклопластиков ограничивает их использование в деталях с повышенной стойкостью к короблению и вибрациям.

Отсутствие необходимых свойств как при сдвиге, так и при сжатии ограничивает использование этих материалов. В результате разработки в последние 10 лет высокомодульных волокон значительно расширилась область использования упрочняющих волокон. К высокомодульным относятся волокна из бора, кевлара, а также углеродные (высокопрочные и высокомодульные). Модуль упругости углепластиков почти втрое больше, чем стеклопластиков при меньшей плотности. Кроме этого, прочность их при сжатии почти равна прочности при растяжении. Хотя величина сдвига отдельных слоев мала, в углепластиках она выше на ~50%, чем в стеклопластиках. Композиционные материалы с волокнами бора также имеют хорошие свойства, особенно при сжатии. Композиционные материалы с волокнами кевлара отличаются наибольшей удельной прочностью при растяжении среди всех композитов, но, как и стеклопластики, имеют значительно более низкие характеристики при сжатии. Для использования материалов при изготовлении лопастей винта наиболее важной характеристикой является, видимо, долговечность.

Во всех композиционных материалах усталостная долговечность намного выше, чем в традиционных конструкционных металлических материалах. Основные факторы, обуславливающие выбор композиционного материала для лопастей винта вертолета, следующие.

1. Реализация более высокого комплекса физических свойств прогрессивных композиционных материалов вытекает из условий эксплуатации лопастей винта вертолета (при значительных динамических и статических нагрузках).

Высокие значения предела прочности и прочности при усталостных испытаниях волокнистых композиционных материалов весьма эффективно проявляются в условиях постоянных и переменных нагрузок, действующих на лопасти винта за счет центробежной силы и изгибающих моментов.

Высокий модуль упругости и низкий удельный вес прогрессивных композиционных материалов позволяют увеличить собственную частоту колебаний лопасти, что должно улучшать динамические характеристики.

Вследствие повышенной демпфирующей способности перспективных композитов будут уменьшаться знакопеременные моменты сил, возникающие в лопастях при полете.

В связи с тем, что величины сдвиговых нагрузок в поперечном направлении относительно малы, препятствий для использования композиционных материалов в лопастях винтов с этой точки зрения нет. Следует разрабатывать конструкции с целью еще большего уменьшения сдвиговых нагрузок и с учетом требований минимальной жесткости при кручении.

2. Вследствие сложного распределения нагрузки особое внимание следует уделить ориентации волокон и в целом составу композиционного материала.

Лопасти из волокнистых композитов представляют прекрасный пример использования этих материалов в изделиях, подвергаемых сложному усталостному нагружению. Пред-

варительное изучение показало, что композиционные материалы лучше использовать в отдельных деталях лопастей, таких как лонжероны, обшивка, комель лопасти воздушного винта и т. д.

Весьма эффективно правильное сочетание композиционных материалов с другими материалами, такими как стеклопластики, ячеистые сердечники, металлические составляющие.

3. Использование волокнистых композиционных материалов позволяет разрабатывать различные конструкции лопастей, что обычно невозможно в случае изготовления их металлическими. Композиционные лопасти можно изготавливать в закрытых прессформах. Когда при прессовании используют обе половины прессформы, прикладывая избыточное давление, лопасти точно повторяют контуры прессформы. При этом точно воспроизводится требуемая форма, достигаются конечная чистота обработки поверхности и аэродинамический профиль лопасти. При этом исключительно важна возможность получения преимуществ вследствие изменения конструкции (аэродинамического профиля, нелинейного характера закручивания и т. д.). Эта большая свобода в выборе конструкции приводит к увеличению полезной нагрузки почти на 10—15% по сравнению с допустимой для винтов, изготовленных по традиционной технологии из менее перспективных материалов.

Кроме отмеченных преимуществ, возможен более надежный контроль регулировки движителя и улучшение его аэродинамических свойств.

4. Лопасти винтов из прогрессивных композиционных материалов должны заменить существующие.

Высокое отношение прочности к массе композиционных материалов позволяет изготавливать лопасти той же массы, что и металлические, но с повышенными прочностными характеристиками.

При низком уровне напряжений в композиционном материале усталостная долговечность стремится к бесконечности. Композиционные материалы стекло — эпоксидная смола, эксплуатируемые при напряжениях, составляющих 25% (или ниже) от напряжения в цикле усталостных испытаний, характеризуются пологой кривой напряжение — число циклов до разрушения и потому имеют очень высокую усталостную прочность. Аналогично композиты углерод — эпоксидная смола, работающие при напряжениях, составляющих 50% (или ниже) от напряжения в цикле усталостных испытаний, характеризуются пологой кривой напряжение — число циклов до разрушения.

Концентрация напряжений в местах намотки непрерывных волокон вокруг поддерживающих штифтов снижается до минимума, а потому усталостная долговечность резко возрастает.

5. Наиболее серьезная проблема, с которой сталкиваются при использовании металлических лопастей, — это их высокая чувствительность к наличию дефектов. Разрушение лопастей в условиях эксплуатации может быть вызвано возникшими в материале при изготовлении дефектами (плены, подгары), климатической и фреттинговой коррозией, неправильным управлением машиной и для военных вертолетов обстрелом. За исключением последнего случая, было показано, что нагрузки на лопасти винта могут вызвать появление трещины в металлических лонжеронах, которая распространяется, определяя полное разрушение лопасти менее чем за 10 ч.

Отсутствие допуска по дефектам привело к необходимости более частого осмотра винтов в процессе эксплуатации. Таким образом, частота поступления лопастей на склад для осмотра и проведения восстановительных работ весьма высока, что в свою очередь определяет высокую стоимость обслуживания металлических лопастей.

Одним из основных преимуществ композиционных материалов является их относительная нечувствительность к распространению трещины. Ортотропная природа волокон и число изолированных областей, на которых распределяется нагрузка (количество отдельных волокон), обеспечивают остановку трещины как усталостной, так и возникшей в результате локального разрушения.

Более высокая величина отношения прочности к массе композиционных материалов по сравнению с металлами позволяет использовать лонжероны из композитов в четыре раза более толстые, чем стальные, при сохранении той же массы, что в свою очередь обуславливает большую в пять раз статическую прочность композиционных материалов. Кроме того, более толстая лопасть из стеклопластика работает при более низком уровне напряжений, чем металлическая. Склонность к распространению трещины в стеклопластике много меньше, чем в металле, так как более толстое сечение и пониженный уровень напряжений определяют более высокое сопротивление разрушению и распространению трещины. Согласно результатам исследований при типичном уровне деформаций в процессе эксплуатации дефекты в лопастях не распространяются.

6. Используемые в качестве материала лопастей стеклопластики с заданной ориентировкой волокон обладают исключительным сопротивлением зарождению и распространению трещины при динамическом приложении нагрузки. Допуск на разрушение определяется высокой способностью композиционных материалов к торможению распространяющейся трещины, конструкцией, предусматривающей более толстое сечение лопастей, и очень низким уровнем напряжений.

7. Степень разрушения композиционных материалов под действием тепла, влажной среды и солнечного излучения может достигать 25%; разработка защитных покрытий позво-

лит решить эту проблему. Поэтому, несмотря на то, что композиционные материалы обладают повышенной коррозионной стойкостью, проблема создания лопастей винтов вертолетов для длительной эксплуатации должна включать все аспекты защиты от воздействия окружающей среды.

Одним из наиболее важных моментов в работе конструктора является возможность армирования матрицы одновременно различными волокнами для достижения лучшего соотношения свойств композиционного материала. Конструктор в пределах определенных границ может выбрать ту комбинацию свойств, которая наилучшим образом удовлетворяет его требованиям. Хотя исследование этого огромного количества вариантов композиций только начинается, уже показано, что можно получить облегченные композиционные материалы с улучшенными свойствами при оптимальной стоимости.

Если жесткость не является определяющей характеристикой композита, наиболее целесообразно применение волокон из стеклопластиков; в тех случаях, когда важна вязкость конструкционного материала, конкурентоспособными становятся волокна из углерода и кевлара (однако при этом ухудшаются другие свойства композита). Волокна бора могут применяться наравне с волокнами из кевлара и углерода, лишь когда жесткость становится доминирующим критерием. Наконец, если необходимо, конструктор имеет возможность армировать матрицу разными волокнами.

Кроме лопастей из композиционных материалов изготавливают ступицу основного винта, лонжероны хвостовой фермы, редуктор трансмиссии и многие другие детали меньших размеров, весьма важных для совершенствования и развития новой технологии.

3.3 Использование полимерных КМ в судостроении

Использование упрочненных волокнами пластиков в кораблях длиной ~50 м не ново, надежность этих материалов была подтверждена эксплуатацией ряда судов — минных тральщиков, сейнеров длиной до 30 м, яхт длиной 37 м, сторожевых кораблей береговой охраны, а также изготовлением из композитов специальных узлов боевых рубок подводных лодок и гидролокаторов.

Отдельные технические трудности, связанные с использованием упрочненных волокнами пластиковых полос длиной до 50—60 м, были успешно преодолены, однако нерешенной осталась основная проблема, связанная с разработкой подходящей промышленной полуавтоматической системы для изготовления слоистых материалов с адекватным контролем качества и улучшением химико-механических свойств композиционных материалов.

При существующей технологии использование композиционных материалов взамен стали в больших морских судах ограничено по экономическим соображениям, поэтому их применяют лишь в тех судах, где определяющими являются их технические характеристики, а не экономические критерии.

Важными преимуществами использования упрочненных волокнами пластиков в конструкциях корпусов по сравнению с алюминием или сталью являются стойкость к коррозии, малая стоимость обслуживания, сложность радиолокационного обнаружения, отсутствие деформации нижних обшивочных панелей корпуса и, следовательно, улучшение эксплуатационных характеристик корабля.

Качество и высокие механические свойства пластиков, армированных волокнами, необходимые для больших военных кораблей, в настоящее время могут достигаться лишь при использовании полуавтоматических установок для пропитки и строгом контроле качества укладки.

В тех случаях, когда основными критериями являются отсутствие коробления и жесткость при изгибе, влияние тол-

щины носит экспоненциальный характер и поэтому в ряде случаев может быть более важным, чем небольшое увеличение модуля упругости или прочности; таким образом, следует учитывать толщину отдельного слоя материала при заданном соотношении долей волокон и смолы. Введенные слои волокон характеризуются различными обрабатываемостью и механическими свойствами в зависимости от процесса намотки.

Композиционные материалы фирмы «Intermarine», используемые при производстве крупных корабельных конструкций, характеризуются следующими технологическими параметрами:

1) слои композиционного материала укладывают по «пирамидальной» системе с помощью полуавтоматической установки для пропитки;

2) волокно, вводимое в количестве 1380 г/м^2 , пропитывается со скоростью 6 м/мин;

3) ударопрочная смола из изофталевого сложного полиэфира используется в комплексе с волокном в количестве 1380 г/м^2 ; при этом укладывают один пропитанный слой на другой.

3.4 Композиционные материалы в автомобильной промышленности

Практически все новые конструкционные материалы вступают в конкуренцию с существующими. Еще недавно пластики рассматривались как заменители традиционных материалов, но теперь все больше приходится считаться с конкуренцией внутри этой группы, т.е. между различными пластиками и полимерными КМ. Движущей силой этой конкуренции является различие потребительских свойств и затраты на изготовление деталей, включая стоимость материала. Как правило, выбор приходится делать из нескольких конкурирующих полимерных КМ.

Стимулом резкого скачка в мировом автомобилестроении послужил нефтяной кризис. Снижение массы автомобиля – способ экономии расхода топлива, наряду с улучшением аэродинамических свойств и характеристик двигателя. Другая причина – снижение затрат благодаря более экономичной переработке КМ, повышению долговечности и надежности деталей. Не последнее место занимают такие факторы, как повышение комфортабельности и легкость замены отдельных деталей.

Впервые в массовое производство легковых автомобилей была внедрена передняя панель из стеклопластика с проемом под облицовку радиатора. Эффективность замены металлической панели на панель из стеклопластика представлена в таблице 21. Помимо уменьшения массы на 55% было достигнуто значительное сокращение расходов за счет объединения нескольких деталей в одну. Эта цельная панель исключила множество операций листовой штамповки, механической обработки на станках и сборки, устранила связанные с ними штампы, формы и станочные приспособления. Она объединила 16 листовых штамповок и отлитых под давлением деталей в одну деталь из стеклопластика.

Доля КМ в легковом автомобиле постоянно увеличивается (таблица 22), что приводит к уменьшению массы автомо-

бия и удельного расхода горючего. За 5 лет собственная масса автомобиля уменьшилась на 310 кг.

Таблица 21 – Эффективность замены металлической передней панели легкового автомобиля на панель из стеклопластика

Показатель	Значение показателя для панели		Автомобильные формы в конкурентной борьбе за рынок
	из металла	из стеклопластика	
1. Количество деталей в панели	16	1	Автомобильные формы постоянно уменьшают основной показатель экономичности автомобиля – удельный расход горючего. В 1985 г.
2. Общая масса панели, кг	9,0	4,0	нормы расхода лучших марок зарубежных автомобилей составляли 8,5 л /100 км пробега, в 2000 г. – 4,7-5,9 л/100 км. К
3. Расход энергии на изготовление панели, кВт·ч	117,2	58,1	2005 г. немецкая фирма «Фольксваген» планировала за счет широкого использования полимерных КМ и легких алюминиево-магниевых сплавов довести расход топлива до 2 л/100 км (при массе автомобиля 700 кг и мощности двигателя 61 л.с.).
4. Экономия топлива за 9,2 года эксплуатации автомобиля, Гл	-	492	

Таблица 22 – Масса и доля материалов в легковом автомобиле

Материал	1979 г.		1985 г.	
	Масса, кг	Доля, %	Масса, кг	Доля, %
Легкие материалы				
1. Полимерные КМ	86	5,6	136	11,0
2. Сплавы алюминия	52	3,4	82	6,6
3. Высокопрочная низко-легированная сталь	86	5,6	211	17,1
Итого:	224	14,6	429	34,7
Традиционные материалы				
1. Сталь	862	55,9	535	43,5
2. Стекло	36	2,3	32	2,6
3. Прочие	136	8,8	86	7,0
4. Комплектующие изделия	284	18,4	150	12,2
Итого:	1318	85,4	803	65,3
Всего:				

- собственная масса	1542	-	1232	
- инерционная масса (включая топливо, масло, охлаждающую жидкость)	1678	-	1368	

Более 400 деталей в современном легковом автомобиле изготовлены из КМ. В последние годы наблюдается тенденция использования полимерных КМ для изготовления крупногабаритных деталей: корпуса, бамперов, крышек капота и багажника, фар, панелей дверей, передних и задних крыльев. Среди конкурирующих материалов – стеклопластики на основе полиэфиров, полиуретанов, полипропилена, полиамидов, поликарбоната. Даже резиновые детали – уплотнители стекол, дверей, шланги, обычно изготавливаемые из резины, все чаще заменяются на полимерные КМ типа термоэластопластов.

3.5 Полимерные композиты в производстве труб

Практически все производство пластиковых полимерных труб в мире – дренажных, оросительных, канализационных, для прокладки электрокабелей и т.д. – основано на использовании полимерных КМ, главным образом, из ПВХ, превосходящего по удельной прочности полиэтилен и позволяющего использовать более тонкостенные, а, следовательно, де-

шевые трубы. Достаточно широко используют полиэтилен - ОАО «Казаньоргсинтез» (таблица 23), полипропилен, в меньшей степени – АБС-пластик, полибутен и другие более дорогие пластики. Однако все эти ненапорные трубы составляют менее 20% общего потребления пластиковых труб.

Около 80% рынка занимают напорные трубы низкого давления (менее 0,8 МПа). По сравнению со стальными, чугунными трубами пластиковые обеспечивают значительную экономию труда, энергии, рост производительности; они легкие (важный фактор при транспортировании и монтаже), коррозионно-стойкие.

По существующим стандартам пластиковая труба рассчитывается на 50 лет применения. Первые трубы массового применения были уложены в коммуникации более 60 лет назад, но они продолжают успешно эксплуатироваться. Однако эти трубы – из ненаполненных пластиков.

Таблица 23 - Трубы полиэтиленовые ОАО «Казаньоргсинтез»

Диаметр	ГОСТ	Пер. коэф.	Цена без учета НДС, руб./п.м
---------	------	------------	------------------------------

ПЭ 80 ГАЗ SDR 11-63x5,8 «Ж» - 6ат.	Р 50838-95/3	1,05 3,14	68,30 204,25
ПЭ 80 ГАЗ SDR 11-110x10 «Ж» - 6ат. ПЭ 80 ГАЗ SDR 11-160x14,6«Ж»- 6ат. ПЭ 80 ГАЗ SDR 11- 225x20,6«Ж»- 6ат.	Р 50838-95/3 Р 50838-95/3 Р 50838-95/3	6,70 13,20 2,66 1,78 1,44	435,82 858,63 155,43 104,01 84,61
ПЭ 80 SDR 13,6-110x8,1 питьевая-10ат.	18599-95/3	5,61	327,81
ПЭ 80 SDR 21-110x5,3 пить- евая-6,3ат. ПЭ 80 SDR 26- 110x4,2 питьевая-5ат. ПЭ 80 SDR 13,6-160x11,8 пить- евая-10ат.	2001 18599-2001 18599-2001 18599-2001	3,77 3,08 11,1 7,45 5,98 26,20	220,29 179,97 648,60 435,32 349,43 1530,93
ПЭ 80 SDR 21-160x7,7 пить- евая-6,3ат. ПЭ 80 SDR 26- 160x6,2 питьевая-5ат.	18599-2001 18599-2001	21,70 14,50 11,80	1267,99 847,27 689,50
ПЭ 80 SDR 13,6-225x16,6 питьевая-10ат.	2001 18599-		
ПЭ 80 SDR 21-225x10,8 питьевая-6,3ат. ПЭ 80 SDR 26-225x8,6 питьевая-5ат.	2001 18599-2001		
ПЭ 80 SDR 11-315x28,6 питьевая-12,5ат. ПЭ 80 SDR 13,6-315x23,2 питьевая-10ат.	18599-2001 18599-2001		
ПЭ 80 SDR 21-315x15,0 питьевая-6,3ат. ПЭ 80 SDR 26-315x12,1 питьевая-5ат.	2001 18599-2001 18599-2001 18599-2001		

При наполнении дисперсным наполнителем снижается долговременная стойкость к растрескиванию, поэтому стандарты многих стран запрещают использовать в составе полимерных КМ, предназначенных для изготовления напорных труб, более 7% (масс.) наполнителей. Исключение делается только для стеклопластиковых труб, полученных намоткой непрерывных волокон.

Проблема создания дешевых полимерных КМ для напорных труб практически не решена. Ни использование аппретов, ни применение модификаторов поверхности дисперсных наполнителей не позволило существенно увеличить трещиностойкость наполненных полимеров при долговременных испытаниях под давлением. Полимеризационно-наполненный полиэтилен, полученный на основе сверхмолекулярной матрицы, также не выдержал испытаний. Для получения напорных труб некоторые западные фирмы используют специальные технологии: например, выпускают двухслойные трубы, у которых внутренний слой состоит из ненаполненного полимера.

Получение более легких труб при высокой плотности ПВХ требует использования легких и дешевых наполнителей. В этом направлении приоритет следует отдать отходам пластика, резины, целлюлозы, золе тепловых электростанций, обладающей пористой структурой. Выигрыш от снижения плотности наполнителя заключается в увеличении объемной доли наполнения. Экономически выгодны и такие наполнители, как известковая мука, молотый шлак. Массовое производство труб может быть экономично только на основе местных ресурсов.

3.6 Использование КМ в промышленности и жилищном строительстве

Повышение эффективности капитального строительства предусматривает широкое применение прогрессивных научно-технических достижений, новых материалов, ресурсо- и энергосберегающих технологий, сокращение расхода материальных, топливно-энергетических и трудовых ресурсов на производство строительной продукции.

Композиционные материалы на полимерной матрице наиболее полно удовлетворяют современным требованиям к строительным изделиям – позволяют создавать дешевые, легкие, прочные и атмосферостойкие конструкции.

3.6.1 Полимербетоны

Полимербетоны (ПБ) представляют собой искусственные камневидные материалы, получаемые на основе синтетических смол и химически стойких наполнителей. Они предназначены для применения в несущих и ненесущих, монолитных и сборных химически стойких строительных конструкциях и изделиях на промышленных предприятиях с высоким воздействием различных агрессивных сред. В зависимости от вида полимерного связующего ПБ подразделяются на семь групп (таблица 24). Они могут обладать высокой плотностью, прочностью, химической стойкостью к большинству промышленных агрессивных сред. При этом для эффективных ПБ расход полимерного связующего может составлять 5-10% от общей массы.

Прочность ПБ существенно зависит от удельной поверхности наполнителя и его объемного содержания. Высокая степень наполнения минеральными наполнителями (до 90-95%) позволяет резко снизить усадку (в 3-4 раза) и существенно повысить модуль упругости, что позволяет применять такие бетоны в несущих и особо ответственных конструкциях.

В зарубежной практике ПБ используются для изготовления труб, коллекторов, емкостей для хранения агрессивных

жидкостей, при строительстве подводных сооружений, ремонте и восстановлении строительных конструкций.

Механические свойства ПБ повышаются при армировании их стальной или стекловолокнуистой арматурой. Экономическая эффективность от применения армополимербетонных конструкций представлена в таблице 25.

Таблица 24 - Основные виды полимербетонов

Группа полимербетона	Вид полимербетона	Синтетическая смола	Отвердители
Фурановые	Фурфуролацетонный ФА или ФАМ, ФАМ-М, ФАМ-Ф Фураново-эпоксидный ФАЭД	Фурфуролацетонная смола ФА или ФАМ и др. Фураново-эпоксидный компаунд Фураново-меламиновый компаунд Фуриловый ФС	Бензолсульфокислота (БСК), серная кислота, СККП и др. Полиэтиленполиамин (ПЭПА), ДЭТА, ГМД и др. БСК
Полиэфирные	Полиэфирмалеинатный ПН	Фуриловый спирт Полиэфирные смолы: ПН-1, ПН-3, ПН-62, ПНС-609-22М и др.	Хлорное БСК Инициаторы – перекиси и гидроперекиси Ускорители – нафтенат кобальта и др. То же
Фенолформальдегидные	Полиэфиракрилатный Фенолформальдегидные ФФС	Полиэфирные смолы МГФ-9, ТГМ-3 и др. Фенолформальдегидные смолы СФЖ-3032, СФЖ-3016 и др.	БСК, контакт Петрова

Мочевиноформальдегидные Ацетоноформальдегидные Виниловые	Мочевиноформальдегидный МФ Ацетоноформальдегидный АЦФ Виниловые ММА	др. Мочевиноформальдегидная смола КФЖ и др. Ацетоноформальдегидная смола АЦФ-2, АЦФ-23 Мономер метилметакрилат ММА	Со анил ПЭ NaO ПЭ др. -
Эпоксидные	Эпоксидный ЭД Эпоксидный ЭП	Эпоксидные смолы ЭД-16, ЭД-20 и др. Эпоксидно-полиамидный компаунд	По лы П

Таблица 25 - Экономическая эффективность применения конструкций из армополимербетонов (в ценах 1990 г.)

Конструкция железо,	Количество элементов конструкций на цех средней мощности, шт.	Годовая экономическая эффективность		
		уменьшение трудоемкости на цех, чел.-дн.	на элемент конструкции, руб.	на цех средней мощности, тыс. руб.

Сваи	2976	1331	2,9	8,6
Фундамент	124	4484	570	70,7
Колонна	124	485	172	21,4
Подкрановая балка	120	362	322,4	38,7
Покрытие	75	18000	7268	545
Увлажнительная башня	1	720	43640	43,64

Листовые ПБ при толщине 8-10 мм используются в качестве наружного облицовочного слоя трехслойных панелей, а при толщине от 12 мм и более – для пространственных несущих конструкций таврового или коробчатого сечения, склеиваемых из плоских элементов.

3.6.2 Кровельные и гидроизоляционные материалы

Кровля – важнейшая часть конструкции здания, предохраняющая ее содержимое от попадания воды, уменьшающая нагрев на солнце и сохраняющая тепло в холодное время года.

Надежность кровельного материала определяется в первую очередь прочностью и эластичностью основы, а также характеристиками полимерного вяжущего.

Рулонные кровельные и гидроизоляционные КМ изготавливаются посредством нанесения битумно-полимерного вяжущего на стекловолоконную (стеклоткань, стеклохолст) или нетканую полиэфирную основу. Верхняя поверхность материала покрывается защитной минеральной подсыпкой, песком или полимерной пленкой, нижняя – полимерной пленкой или мелкозернистым песком.

В отличие от окисленного битума, используемого для производства рубероида и битумных наплавленных материалов, для изготовления битумного полимерного вяжущего используется технология модификации битума полимером. При

этом битум не только остается в стабильном природном состоянии, но и приобретает свойства полимера-модификатора.

В качестве модификаторов битума наиболее распространены два типа полимеров: 1) искусственный каучук СБС (стирол-бутадиен-стирол) и 2) атактический полипропилен (АПП).

СБС-модифицированные битумы более эластичны и могут иметь температуру хрупкости до минус 40°C. АПП-модифицированные битумы более жесткие и теплостойкие (температура размягчения до плюс 155°C). АПП-модифицированные материалы идеально подходят для покрытий, эксплуатируемых в условиях жаркого климата.

Компания «ТехноНИКОЛЬ» выпускает новые современные битумно-полимерные КМ:

- СБС-модифицированные: Технопласт, Унифлекс, Биполь;
- АПП-модифицированные: Вестопласт, Экофлекс.

Правильно спроектированные и уложенные новые кровельные материалы при должном уходе служат без капитального ремонта до 30 лет.

3.6.3 Материалы для напольных покрытий

Большая доля полимерных КМ строительного назначения – материалы для полов. Напольные покрытия подразделяются на следующие виды:

- рулонные материалы;
- плиточные материалы;
- бесшовные мастичные покрытия;
- ламинат.

К рулонным материалам для полов относятся линолеум и ворсовые (ковровые) покрытия.

Линолеум (от лат. *linum* – лен, ткань и *oleum* – масло) представлял собой грубую ткань, покрытую слоем пластичной

массы на основе высыхающих растительных масел (например, льняного) и пробковой муки. Подобный линолеум под названием «глифталевый» выпускался до середины XX века, когда он уступил место поливинилхлоридному.

Наиболее полно отвечает требованиям и строителей, и потребителей ПВХ-линолеум на теплозвукоизоляционной основе. Линолеумные полы удобны в эксплуатации (легко моются и не требуют специального ухода) и декоративны. Однако они не рассчитаны на эксплуатацию в помещениях с интенсивным людским потоком. Для таких условий выпускается специальный линолеум с повышенной износостойкостью.

Линолеум выпускают в рулонах шириной до 4 м, длиной не менее 12 м. Толщина в зависимости от вида линолеума 1,2-6 мм.

Ковровые покрытия обладают высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, но уход за ними достаточно трудоемкий. Настилка таких полов целесообразна в гостиницах, офисах и других помещениях с малой интенсивностью движения и отсутствием загрязнений.

Плиточные материалы имеют размеры от 30х30 до 50х50 см и могут быть получены как из ПВХ-материалов, так и на базе ворсовых покрытий. Из плиток можно составлять декоративные покрытия полов, которые можно ремонтировать, заменяя отдельные вышедшие из строя плитки. Слабым местом таких полов являются стыки.

Бесшовные мастичные полы получают из сырьевых смесей на основе жидко-вязких олигомеров. Составы содержат наполнители и пигменты, наносятся на подготовленное основание пола слоем требуемой толщины (2-10 мм). Через 1-2 суток образуется ровное износостойкое и не имеющее швов покрытие пола. Такие покрытия отличаются водостойкостью, химической стойкостью, износостойкостью и хорошим сопротивлением ударным нагрузкам. В зависимости от вида полимерного компонента различают составы на жидких каучуко-

подобных олигомерах, образующих эластичное покрытие, и термореактивных смолах (например, эпоксидных), образующих твердые покрытия. Такие полы целесообразны для цехов предприятий пищевой промышленности, спортивных залов, коридоров в школах и т.п.

Ламинат – современный эффективный заменитель штучного паркета.

Ранее основным видом напольных покрытий в большинстве стран мира служили полы из дерева. Сначала это были массивные доски, потом появился более эстетичный штучный паркет, который и сейчас занимает ведущее место среди твердых напольных покрытий. Прочный, красивый, долговечный, экологически безопасный, натуральный материал с низкой звуко- и теплопроводностью, паркет имеет ряд недостатков. Главные из них – это высокая цена и необходимость периодического обслуживания (перешлифовка, покрытие лаком, мастиками и т.п.).

Первым заменителем классического штучного паркета стал трехслойный паркет (или паркетная доска) – более дешевый и технологичный. Этот вид покрытий полностью изготавливается из натурального дерева и сохраняет большинство привлекательных качеств своего предшественника. Размеры паркетной доски во много раз превышают размеры планок штучного паркета, что позволяет осуществлять устройство пола с гораздо меньшими затратами времени и средств. Основными недостатками паркетной доски являются:

- более короткий «жизненный цикл», так как толщина верхнего слоя из твердых пород дерева существенно меньше, чем у штучного паркета;
- необходимость проведения периодического обслуживания.

Ламинат – принципиально новый заменитель паркета. Большинство современных ламинатов имеет четырехслойную конструкцию. Ее основу составляет несущая ДВП высокой

плотности (HDF). Это пластина толщиной 6-10 мм, обладающая плотностью 800-1100 кг/м³ (в зависимости от величины ожидаемых нагрузок) и более высокой прочностью и влагоустойчивостью по сравнению с другими ДВП. Для получения рисунка на ламинате сначала фотографируется фрагмент той или иной породы дерева, затем изображение переносится на бумагу, которая пропитывается меламиновой смолой. Полученная таким образом декоративная бумага помещается над плитой HDF и накрывается сверху оверлеем, прочной защитной пленкой из нетканого целлюлозного материала, которая также пропитана меламиновой смолой. Для придания оверлею повышенной устойчивости к истиранию на его поверхность напыляется оксид алюминия. Снизу под плиту HDF подкладывается стабилизирующая подложка, компенсирующая напряжения, создаваемые двумя верхними слоями. Все это вместе прессуется на короткотактных прессах при высокой температуре (около 2000°C) и под давлением порядка 4 МПа. В результате получается композиционный материал – ламинат.

Полученные листы ламината отправляют на склад, где они выдерживаются для снятия прессовых напряжений. После выдержки листы разрезают на панели и фрезеруют на торцах язычки и канавки (шип-паз), необходимые для соединения панелей. Размеры панелей: ширина 190-300, длина 1180-2000 мм.

Ламинированный пол точно имитирует паркетный пол. Он дешевле паркетной доски и более износостоек, что расширило область применения «паркетных» полов.

Ламинированные покрытия отличает:

- 1) абразивная устойчивость (сопротивление истиранию);
- 2) устойчивость к сжатию при длительной нагрузке, ударостойкость;
- 3) устойчивость к воздействию шпилек каблучков или мебели;

- 4) устойчивость к воздействию УФ-излучения, выцветанию (светостойкость);
- 5) термостойкость (жаростойкость, устойчивость к действию горящей сигареты);
- 6) устойчивость к продуктам бытовой химии;
- 7) нечувствительность к пятнам и влаге, легко удаляются даже следы от фломастера, шариковой ручки и лака для ногтей;
- 8) антистатичность (не удерживает пыль);
- 9) простота укладки (сборки);
- 10) простота уборки (гигиеничность).

Слабым местом любого ламината является водостойкость. Поверхность пластины хорошо противостоит проникновению влаги. Если же вода попадает в места соединения пластин, а затем в основу, это приводит к набуханию основы и деформации поверхности.

Ламинат по износостойкости подразделяют на классы. Классы эксплуатации обозначают, сколько времени ламинат будет сохранять свой внешний вид при различных на него нагрузках. Европейская норма EN 13329 выделяет две большие группы ламинированных напольных покрытий:

1) ламинаты домашнего пользования (классы 21,22,23). Ламинаты этой группы предназначены для жилых помещений с малой, средней и высокой степенью нагрузки, срок эксплуатации которых не превышает 5-6 лет в домашних условиях. Обычно это полы на основе плит HDF толщиной 6-7 мм (или даже MDF). Отличительная особенность этих полов – цена.

- 21 класс эксплуатации – срок службы пола 1-2 года;
- 22 класс эксплуатации – срок службы пола 2-4 года;
- 23 класс эксплуатации – срок службы пола 4-6 лет.

2) ламинаты коммерческой эксплуатации (классы 31, 32,33). Эти ламинаты предназначены для эксплуатации в офисных помещениях от легкой до самой большой нагрузки, со сроком службы в коммерческих помещениях от 3 до 8 лет.

Соответственно, если пол коммерческой эксплуатации используется дома, срок службы ламината увеличивается в 2-3 раза.

31 класс – срок службы 3-5 лет в помещениях со слабой нагрузкой (в домашних условиях 10-15 лет);

32 класс – срок службы 6-7 лет в помещениях со средней нагрузкой (в домашних условиях 20 лет);

33 класс – срок службы 8 лет в помещениях с интенсивной нагрузкой (в домашних условиях около 25 лет).

Многообразие классов ламината позволяет подбирать оптимальные покрытия для различных помещений, успешно варьируя соотношением цена/качество.

3.6.4 Оконные блоки из КМ

Издавна повелось, что оконные блоки делают из дерева, так как это природный материал и не может навредить человеку. Наступивший век новых технологий предложил окна из современных материалов, и лидерство на рынке заняли окна из ПВХ-пластика. Главными критериями большого спроса на пластиковые окна явились: эстетичный вид, отсутствие необходимости окраски, конструкция из одной створки упростила открывание створок, трехкамерный стеклопакет поддерживает низкий уровень теплопроводности и шумового потока воздуха.

Первые рамы из поливинилхлорида представляли собой металлическую основу, облицованную мягким или полумягким ПВХ. Позднее начался выпуск профилей из твердого поливинилхлорида, который частично усиливался деревянными или металлическими вкладышами.

Поливинилхлорид обладает невысокой теплостойкостью; при нагревании выше 100°C заметно разлагается с выделением HCl, вследствие чего может приобретать окраску (от желтоватой до черной); разложение ускоряется в присутствии

кислорода, HCl, некоторых солей, под действием УФ-излучения. Термопластичен, при нагревании размягчается. Горит небольшим пламенем, при горении чувствуется острый запах. Достаточно прочен.

ПВХ – один из наиболее распространенных полимеров; из него получают более 3000 видов материалов и изделий, используемых для разнообразных целей, в том числе для производства стройматериалов.

ПВХ перерабатывают всеми известными методами переработки пластмасс – прессованием, литьем под давлением, экструзией, каландрованием.

Для изготовления профилей оконных рам применяется наполненный ПВХ, содержащий добавки различного назначения:

- 1) термостабилизаторы – акцепторы HCl (соединения свинца, олова, оксиды и соли щелочноземельных металлов, а также иногда эпоксицианированные масла, органические фосфаты);
- 2) антиоксиданты фенольного типа;
- 3) светостабилизаторы (производные бензо-триазолов, кумаринов, бензофенолов, салициловой кислоты, сажа, диоксид титана и др.);
- 4) смазки (парафины, воски и др.; вводят для улучшения текучести расплава);
- 5) пигменты или красители;
- 6) минеральные наполнители (мел и др.);
- 7) эластомеры (сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол, этилен-винилацетат и др.; вводят для повышения ударной вязкости);
- 8) пластификаторы.

Композицию тщательно перемешивают в смесителях и перерабатывают в экструдерах.

Недостатками изделий из ПВХ-пластика являются следующие:

1) недостаточная экологическая безопасность при изготовлении и эксплуатации;

2) «старение» ПВХ под действием атмосферных факторов, что уменьшает срок эксплуатации пластиковых окон (стандартное пластиковое окно может служить 20 лет, деревянное окно – 40 лет);

3) пластиковые окна «не дышат», не пропускают через себя влагу, что ухудшает микроклимат в помещениях; вследствие этого такие окна не следует устанавливать в детских садах, школах, больницах и др.

В связи с увеличением объемов жилищного строительства, необходимостью замены старых оконных блоков (90% окон в РТ требуют замены), увеличивающейся дефицитностью древесины потребность в пластиковых окнах будет неуклонно возрастать. Вместе с этим, заказчикам необходима абсолютная уверенность в экологической безопасности оконных блоков. Поэтому все более актуальной становится замена хлорсодержащего ПВХ и КМ на его основе на безопасные полимерные КМ (например, на основе поливинилбутираля).

3.6.5 КМ для наружной отделки зданий

Для облицовки наружных стен зданий используют традиционные материалы – дерево, кирпич, природный камень. Большое распространение получили искусственные полимерные изделия – сайдинг, имитирующие облицовочную доску «вагонку».

Сайдинг (от амер. Siding – наружная облицовка) – навесные вентилируемые фасады, имитирующие облицовку досками внахлест. Сайдинг – относительно молодой строительный материал.

Виниловый сайдинг представляет собой профилированные трех-четырёхметровые панели шириной от 10 до 50 см. Облицовочные панели сайдинга изготовлены из КМ на ос-

нове поливинилхлорида и имеют листовую поверхность, не требующую дополнительной покраски. Качество сайдинга во многом зависит от добавок в ПВХ, которые придают ему необходимые свойства: цвет, прочность, стойкость к внешним воздействиям и ультрафиолетовому излучению, определяют поведение при высоких температурах переработки КМ в изделия.

Панели толщиной 1,5 мм имеют окраску по всей толщине. Канадская стандартная цветовая гамма включает 12 цветов сайдинга. Поверхность сайдинга имеет выпуклый рисунок, напоминающий текстуру дерева. Материал, из которого изготовлен сайдинг, не поддерживает горение. Этот отделочный КМ сохранил все преимущества ПВХ: он химически инертен, устойчив к коррозии, долговечен (гарантийный срок службы – до 50 лет), а также относительно дешев, несмотря на сложную технологию изготовления. Недостаток винилового сайдинга – неустойчивость к воздействию низких температур. Однако, благодаря постоянному совершенствованию производства большинство ПВХ-панелей уже эксплуатируется при температуре от минус 50°C до плюс 50°C. Аналогичная ситуация со цвето- и огнестойкостью: в сырье, предназначенное для производства качественного сайдинга, добавляют специальные реагенты, обеспечивающие устойчивость КМ к УФ-излучению и огнестойкость. Естественно, химически улучшенный материал стоит дороже стандартной ПВХ-вагонки.

Наибольшее распространение получил сайдинг пастельных тонов, который является оптимальным сочетанием потребительских, визуальных и ценовых качеств. Выпускается также сайдинг насыщенных цветов, который имеет отличный внешний вид, но по стоимости превосходит сайдинг пастельных цветов в 1,5-2 раза. Такое увеличение стоимости связано с дорогими добавками, применяемыми для уменьшения влияния ультрафиолетового излучения.

3.6.6 Облицовочные материалы и изделия

Облицовочные изделия из материалов с полимерной матрицей можно подразделить на четыре основные группы:

- 1) древесно-волоконистые плиты (ДВП);
- 2) древесно-стружечные плиты (ДСП);
- 3) фанера и шпон;
- 4) декоративные пленки.

Древесно-волоконистые и древесно-стружечные плиты в зависимости от их свойств и областей применения подразделяются на твердые плиты, ДВП средней плотности (MDF), стружечные плиты и плиты с ориентированной стружкой (OSB).

Листовые древесные материалы отличаются друг от друга видом древесного сырья, которое может использоваться для их изготовления. ДВП и ДСП представляют собой изделия из КМ на основе измельченной древесины, изготовленной из древесной щепы. Фанера и шпон изготавливаются из делового круглого леса, обычно из его крупномерных сортов (пиловочника и фанерного кряжа).

Объем мирового производства листовых лесоматериалов в 2005 г. составил 216,5 млн.м³, доля России составила 8,9 млн.м³ (4,1%).

В структуре производства листовых материалов преобладают ДСП, на долю которых в 2005 г. приходилось 61%. Особенно быстро наращивается производство плит OSB в США и Европе.

Доля фанеры, производство которой в Европе и Северной Америке испытывает серьезную конкуренцию со стороны поставщиков из Китая и Бразилии, снижается, и в 2005 г. не превышала 18%; доля России в производстве фанеры составила 5,8% мирового производства.

Наиболее динамично развивается производство ДВП, и прежде всего, MDF, расширение производства которых сти-

мулируется ростом мирового спроса на ламинированные полы.

Древесно-волоконистые плиты получают путем горячего прессования волокнистой массы, состоящей из органических, преимущественно целлюлозных волокон, воды, наполнителей, синтетических полимеров и специальных добавок. Сырьем для изготовления плит служат отходы деревообрабатывающих производств и лесозаготовок (древесная щепка и дробленка), а также стебли тростника, льняная костра и другие растительные материалы. В зависимости от давления при прессовании и дальнейшей обработки ДВП выпускают сверхтвердыми (СТ), твердыми (Т), полутвердыми (ПТ) и мягкими (М). По минимальному пределу прочности при изгибе ДВП делятся на марки: М-4, М-12, М-20, ПТ-100, Т-350, Т-400 и СТ-500.

ДВП применяют при устройстве перегородок, облицовке стен, обшивке потолков, настилке полов, а также при изготовлении дверных полотен и встроенной мебели. Особенно ценными для строительства являются отделочные и теплозвукоизоляционные ДВП.

Древесно-стружечные плиты получают путем горячего прессования древесных стружек со связующим. По способу изготовления различают плиты плоского прессования и экструзионные.

Плиты плоского прессования имеют одинаковую прочность в продольном и поперечном направлениях в плоскости плиты. Изготавливают также плиты, стружки в которых ориентированы. В таких плитах (OSB) прочность в продольном направлении выше, чем в поперечном по плоскости прессования.

Экструзионные плиты изготавливают путем выдавливания стружечной массы через нагретый стальной мундштук с последующей обработкой выдавленной полосы на части заданных размеров. Вследствие поперечного расположения стружек экструзионные плиты обладают низкой прочностью вдоль плоскости плиты и несколько более высокой – поперек плос-

кости. Для предотвращения излома от транспортных и других нагрузок экструзионные плиты облицовывают шпоном; в результате прочность плит увеличивается в 15-20 раз.

По конструкции ДСП разделяются на однослойные, трехслойные и многослойные. В однослойных плитах размеры древесных частиц и содержание в них связующего одинаковы по всей толщине плиты. В трехслойных плитах наружные слои изготавливают из более тонких древесных частиц и с большим содержанием связующего, чем внутренний. В многослойных плитах размер древесных частиц послойно возрастает от поверхности к середине плиты.

По виду измельченной древесины различают ДСП из специально изготовленных стружек, станочных стружек, дробленых отходов (дробленки) и опилок. ДСП имеет плотность 550-850 кг/м³. Водостойкость их зависит от вида связующего и породного состава древесных частиц.

Плиты повышенной водостойкости изготавливают с применением фенолоформальдегидных смол с добавлением гидрофобных веществ. Плиты средней водостойкости делают на мочевиноформальдегидных менее токсичных смолах.

Облицовочные ДСП имеют снаружи слои шпона, бумаги, пластика.

Плиты экструзионного прессования, облицованные бумагой, лущеным или строганым шпоном, обозначают марками ЭС (сплошные плиты) и ЭМ (многопустотные плиты). В таблице 26 приведены области применения древесно-стружечных плит.

Таблица 26 - Области применения древесно-стружечных плит

Марка	Область применения	Виды облицовки, отделки
П-1	Элементы мебели, панели строительные; в	Пленками на основе термореактив-

П-2	радио- и приборостроении для изготовления футляров, панелей и других деталей	ных полимеров, пленками на основе термопластичных полимеров и лакокрасочными материалами.
П-3	Элементы мебели, панели, строительные конструкции; временные сооружения в строительстве; корпуса приборов машин, тара (кроме пищевой), контейнеры, стеллажи Элементы конструкций, кровли, стеновых панелей, антресолей, подоконников и другие несущие элементы конструкций; детали корпусов автофургонов, перегородки вагонов и др.	Шпоном, лаками, декоративным бумажно-слоистым пластиком Шпоном, декоративным бумажно-слоистым пластиком, линолеумом

Древесно-стружечные плиты, покрытые прозрачной или полупрозрачной цветной поливинилхлоридной пленкой, используют для изготовления щитовых дверей.

Во многих случаях плиты являются составной частью трехслойных панелей. В этом случае обшивками служат сверхтвердые древесно-волоконные плиты, а средним слоем – древесно-стружечные. Такие панельные конструкции, обладающие высокой прочностью и отличными теплозвукоизоляционными свойствами, идут на строительство стандартных малоэтажных домов. Древесно-стружечные плиты, полученные на малотоксичных смолах разных типов, используют для устройства встроенных шкафов, антресолей, перегородок и т.п. При отделке потолков и стен общественных зданий дре-

весно-стружечные плиты покрывают бесцветным лаком. Древесно-стружечные плиты могут с успехом применяться для устройства сплошного основания под кровлю из рулонных или плиточных материалов.

Фанера представляет собой листовой материал, склеенный из трех и более слоев лущеного шпона. Наименование фанеры определяется породой древесины, из которой изготовлены ее рубашки – наружные слои шпона. Наибольшую прочность и твердость фанере придает шпон из березы и дуба.

Для склеивания фанеры применяют фенолоформальдегидные, карбамидные и белковые клеи. Вследствие различной стойкости клеев к действию воды и атмосферных факторов различают фанеру повышенной водостойкости ФСФ (клеи фенолоформальдегидные), средней водостойкости ФК и ФБА (клеи соответственно карбамидные и альбумино-казеиновые) и ограниченной водостойкости ФБ (клеи казеиновый, соевый и др.).

В строительстве фанеру применяют для изготовления дверей, перегородок, панелей, балок, рам и для опалубки при бетонировании сооружений. В автомобилестроении и вагоностроении фанеру используют для внутренней обшивки стен, потолков и перегородок. Водостойкую фанеру, обладающую высокой прочностью и жесткостью в обоих направлениях, незначительными усадкой и короблением применяют для создания пространственных несущих конструкций.

Для отделки помещений изготавливают фанеру, облицованную с одной или двух сторон строганым шпоном из древесины ценных пород с красивой текстурой. Облицованную фанеру марки ФОФ склеивают фенолоформальдегидными, а марки ФОК – карбамидными клеями.

Кроме облицовочной фанеры для отделочных работ применяют декоративную фанеру, представляющую собой листы обычной фанеры, облицованной пленочными покрытиями, иногда в сочетании с декоративной бумагой. По виду

отделки лицевых сторон декоративная фанера подразделяется на глянцевую и полуматовую. При этом отделочная пленка должна быть водо-, тепло- и светостойкой.

Для декоративной отделки мебели, дверей и других деревянных изделий широко используется шпон. Натуральный шпон – это тонкий слой древесины с текстурным рисунком, произведенный лущением, строганием или распиливанием бревен.

Мебель из шпона занимает промежуточное положение между мебелью из ДСП и массива. С одной стороны – она дороже мебели из ДСП и дешевле, чем мебель из массива. С другой стороны – по декоративным качествам шпон не уступает массиву.

Шпон позволяет делать более легкую и менее дорогую мебель, при этом резко сокращается количество древесины на ее изготовление. Из 1 м² древесины толщиной 3 см получают порядка 50 м² шпона.

В связи с расширением масштабов жилищного строительства, а также с уменьшением природных источников древесины неизбежен рост цен на изделия из дерева и с использованием натурального шпона. За рубежом (Италия, Испания, Австрия) в качестве облицовочного материала начали широко использовать искусственный или синтетический шпон – ламинатин.

Ламинатин – это текстурная бумага, пропитанная синтетическими смолами. Имеет толщину 0,4-0,8 мм, обладает высокими эстетическими характеристиками и повышенной устойчивостью к механическим воздействиям. Подобное покрытие приклеивается на поверхность мебели или двери холодным способом, при котором возможно комбинировать на одном полотне полосы ламинатина различной отделки.

К достоинствам ламинатина относятся:

- 1) неограниченная воспроизводимость материала с прецизионным постоянством цвета и рисунка текстуры;

2) высокая устойчивость к влаге, ламинированные поверхности можно поливать водой из душа;

3) более высокая по сравнению с натуральным шпоном устойчивость к истиранию и прочим механическим воздействиям;

4) легкость обслуживания, чистка поверхностей даже мягкими губками с применением препаратов бытовой химии;

5) сохранение постоянно убывающих лесных массивов, «легких» планеты.

К недостаткам ламината относят:

1) неоправданную предвзятость потребителей к материалу не природного происхождения;

2) слишком гладкую на ощупь поверхность;

3) высокие экологические требования и связанные с этим большие инвестиции в производство;

4) относительно высокую себестоимость, пока сравнимую с натуральным шпоном;

5) использование древесного материала (текстурной бумаги).

Обычный ламинат (или меланин), используемый для настилки полов, относят к материалам низкого качества – он подвержен сколам, царапинам. Ламинатин – это высококачественный ламинат, имеющий повышенные износостойкость, влагонепроницаемость, эластичность и ударопрочность.

Двери, покрытые ламинатином, не тускнеют под воздействием солнечных лучей, что выгодно отличает их от дверей с натуральным шпоном. Такие двери идеальны для использования в ваннах и туалетах, а также в помещениях с повышенным коэффициентом влажности и перепадами температуры.

Декоративные пленки служат для облицовки стен, перегородок, дверных полотен, встроенной мебели и других конструктивных элементов в жилых общественных и административных зданиях.

Промышленность выпускает различные виды декоративных облицовочных пленок: поливинилхлоридные декоративные пленки ПДСО и ПДО, «Изоплен», «Пеноплен», «Винистен», «Тексоплен», «Девилон» и др.

Поливинилхлоридные отделочные материалы можно использовать в помещениях с кратковременным пребыванием людей и оборудованных эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. При стабилизации ПВХ пленки можно использовать для отделки стен жилых помещений (кухонь, коридоров, прихожих, туалетов, номеров гостиниц), общественных (кроме детских учреждений и помещений с массовым пребыванием людей) и частично производственных зданий с нормальным температурно-влажностным режимом. Запрещается отделка ПВХ пленками путей эвакуации (из-за опасности отравления людей в случае возгорания).

В направлении создания экологически безопасных КМ для гражданского и жилищного строительства целесообразно применение поливинилбутираля (ПВБ). Свойства ПВБ в сравнении с ПВХ приведены в таблице 27.

При разложении ПВХ (в процессе экструзии или в случае возгорания) происходит выделение хлорида водорода и других токсичных продуктов, обладающих удушающим действием. Для подавления деструкции требуется введение соединений свинца, кадмия или других достаточно токсичных и дефицитных импортных веществ.

ПВБ атмосферостоек, обладает высокой адгезионной способностью, физиологически безвреден. Плотность ПВБ на 25% меньше, чем ПВХ, что сказывается на массе готовых изделий. ПВБ допускает введение до 80% наполнителя (в отличие от 15% для ПВХ).

Таблица 27 - Свойства ПВБ и ПВХ

Показатель	Значения показателя для	
	ПВХ	ПВБ

Плотность, г/см ³	1,40	1,12
Теплостойкость по Вика, °С	80 ~95	75 ~57
Температура стеклования, °С	120	160
Температура начала разложения, °С	50	50
Прочность при растяжении, МПа	до 15	до 80
Допускаемое наполнение, %	Чувствителен к действию света и УФ. Требуется введения стабилизаторов. Хрупкость при низких температурах	Стоек к действию атмосферы, воды, кислорода, озона, света и УФ-излучения. Эластичность и морозостойкость (с пластификаторами)
Атмосферостойкость	21,2; существенно увеличивается при введении дефицитных и токсичных стабилизаторов	20,0
Цена, руб/кг		

С учетом меньшей плотности, большей степени наполнения, равной цены чистых полимеров стоимость готовых изделий из КМ на основе ПВБ будет существенно меньше, чем изделий с ПВХ. Кроме этого, более простая технология изготовления изделий с ПВБ (при отсутствии термо- и светостабилизирующих добавок), экологическая безопасность полимера определяют большую перспективность использования ПВБ как заменителя ПВХ в полимерных КМ различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Создание, изучение и использование полимерных композиционных материалов – чрезвычайно перспективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения.

2 Многообразие наполнителей, связующих, их количественного соотношения, а также методов переработки позволяют создавать полимерные композиционные материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

3 Исторически сложились три основных подхода к разработке КМ на полимерной матрице:

1) наполнение полимеров дешевыми минеральными или органическими веществами с целью удешевления КМ;

2) введение различных наполнителей в полимерную матрицу с целью создания КМ с улучшенными свойствами;

3) создание полимерных КМ для реализации ценных свойств наполнителя (волоконные и ленточные КМ).

4 Области применения полимерных композиционных материалов многочисленны, диапазон применения этих материалов неуклонно расширяется. Полимерные КМ – это перспективные материалы будущего.

5 Высокопрочные и суперконструкционные полимерные КМ наиболее широко используются в оборонной и космической технике, а также в гражданской авиации, судостроении, автомобильной и горнодобывающей отраслях. Для широкого применения этих материалов необходимо удешевлять материалы и технологии. Одним из способов снижения стоимости является создание гибридных полимерных КМ – введение в угле-, боро-, органопластики стекловолоконных наполнителей.

6 Дальнейшее развитие полимерных КМ следует рассматривать как движение в следующих направлениях:

1) повышение рекордных характеристик композитов для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники;

2) разработка дешевых материалов и методов их переработки в изделия широкого применения. Для этой цели в качестве матриц будут использоваться многотоннажные дешевые полимеры;

3) удешевление армирующих волокон и самих КМ, использование стеклоленты вместо стеклянных волокон;

4) стабилизация и усовершенствование технологии с целью уменьшения вариации свойств КМ и снижения трудоемкости изготовления изделий;

5) повышение свойств КМ и их эксплуатационной надежности за счет повышения прочности связи на границе раздела компонентов полимерных КМ;

6) повышение экологической безопасности КМ, используемых в гражданском и жилищном строительстве. Для этой цели в качестве матрицы целесообразно использовать, в частности, поливинилбутираль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Современные композиционные материалы / Под ред. Л.Браутмана и Р.Крока. Перевод с англ. – М.: Мир, 1970. – 672с.
- 2 Принципы создания композиционных материалов / А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян и др. / М.: Химия, 1990. – 240с.
- 3 Достижения в области композиционных материалов // Сб. науч. тр. под ред. Дж.Пиатти. Перевод с англ.. – М.: Металлургия, 1982. – 304с.
- 4 Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы // Соровский образовательный журнал. - №1. – 1995. – С.57-65.
- 5 Кербер М.Л. Композиционные материалы // Соровский образовательный журнал. - №5. – 1999. – С.33-41.
- 6 Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред.М.Ричардсона. – М.: Химия, 1980. – Хс.
- 7 Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – 736с.
- 8 Кочнев А.М. Модификация полимеров / Монография. – КГТУ: Казань, 2002. – 379с.
- 9 Келлер Х., Геркерт С.М. Композиционные материалы в авиационно-космической промышленности: современное применение и развитие в будущем // Сб. науч. тр. «Достижения в области композиционных материалов под ред. Дж.Пиатти. Перевод с англ.. – М.: Металлургия, 1982. – С.242-266.
- 10 Беллаваита П. Композиционные материалы в вертолетостроении // Сб. науч. тр. «Достижения в области композиционных материалов под ред.

- Дж.Пиатти. Перевод с англ.. – М.: Металлургия, 1982. – С.266-284.
- 11 Тримминг М. Использование композиционных материалов в судостроении // Сб. науч. тр. «Достижения в области композиционных материалов под ред. Дж.Пиатти. Перевод с англ.. – М.: Металлургия, 1982. – С.284-291.
- 12 Калинин В.А., Макаров М.С. Намотанные стеклопластики. – М.: Химия, 1986. – 268с.
- 13 Тимофеев Н.Е., Абдуллин И.А., Белобородова О.И. и др. Основы производства изделий из стеклопластика / Учебное пособие. – Казань: КГТУ, 2006. – 160с.
- 14 Бахнелл К.Б. Ударопрочные пластики. – Л.: Химия, 1989. – 328с.
- 15 Заикин А.Е., Галиханов М.Ф. Основы создания полимерных композиционных материалов / Учебное пособие. – Казань: КГТУ, 2001. – 138с.
- 16 Котляр И.Б., Серегина А.Н. Защита окружающей среды от загрязнения поливинилхлоридом. – М.: Химия, НИИТЭХИМ. - 1978. – Хс.
- 17 Чоуж Л. Волластонит (силикат кальция) // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.469-479с.
- 18 Аксельсон Дж. Асбест // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.479-492.
- 19 Милевски Дж. Короткие микротонкие волокна // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.492-515.
- 20 Милевски Дж., Кац Г. Нитевидные монокристаллы (усы). // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.515-540.
- 21 Вудхэмс Р., Ксантос М. Слюда и другие чешуйчатые наполнители // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.382-429
- 22 Галэти С. Ленточные наполнители // Сб. науч. тр. «Наполнители для полимерных композиционных материалов» под ред. Г.С.Каца и Д.В.Милевски. – М.: Химия, 1981 – С.429-469.
- 23 Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К. и др. Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов //Пластические массы. - №3. – 1992. – С.3-7.
- 24 Стратановский В. Древесностружечные поддоны «Верцалит» // Леспром информ. - №7(38). – 2006. – С.106-109.
- 25 Рулонный синтетический шпон // Мебельное обозрение. - №30. – 2006. – С.х
- 26 Производство тарной дощечки // Лесотехнический рынок. - №3(13). – 2006. – С.29.
- 27 Красота и изящество настоящей итальянской двери // Мир строительства. – Спец.Вып. – Казань. – 2006. – С.6.
- 28 Почувствуй себя властелином // Комфорт. - №13 (18). – 2006. – С.2.
- 29 Атуллина М. Дерево как гарантия // Строительство. - №11. – 2006. – С.15.
- 30 Язвицкий Д. Деревянная жизнь // Строительство. - №11. – 2006. – С.18-19.

- 31 Язвицкий Д. Рулонные кровельные материалы компании «ТехноНИКОЛЬ» // Строительство. - №11. – 2006. – С.36-37.
- 32 Производство полимерных пленок для упаковки пиломатериалов // Лес и бизнес. - №6 (26). – 2006. – С.54.
- 33 Основные составляющие мирового рынка лесоматериалов // Техномир. - №3 (29). – 2006. – С.6-12.
- 34 Российский рынок лесоматериалов // Техномир. - №3 (29). – 2006. – С.18-21.
- 35 Наназашвили И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции / Справочник. – М.: Высшая школа, 1990. – 496с.
- 36 Хацринов А.И., Новцов А.М., Валеев Н.Х. и др. Свойства композиционных материалов / Справочное пособие. – Казань: КГТУ, 2000. – 112с.
- 37 Справочник по пластическим массам / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Т.1. – М.: Химия, 1975. – 448с.
- 38 Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1972. – 616с.

Печатается в авторской редакции

Лицензия № 020404 от 6.03.97 г.

Подписано в печать 13.07.2004. Формат
60х84 1/16.
Бумага писчая. Печать RISO. 6,97
усл.печ.л.

7,5 уч.-изд.л. Тираж 50 экз. Заказ
«С»

Издательство Казанского государственного технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68