

Исследование технологических параметров изготовления полимерного композиционного материала на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки

Investigation of technological parameters for the manufacture of a polymer composite material based on aramid fibers and polyurethane binders by wet winding

А.А. ЕФРЕМОВ, А.А. КУЛЬКОВ, И.З. ДАШТИЕВ

A.A. EFREMOV, A. A. KULKOV, I.Z. DASHTIEV

АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»), Хотьково, Россия

JSC “Central Research Institute of Special Machinery” (TSNIISM JSC), Khotkovo, Russia

Efremov_alexey86@mail.ru

Проведены экспериментальные исследования по определению технологических параметров изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки и влияния составов полиуретановых связующих на прочность арамидного волокна в пластике.

Ключевые слова: арамидные волокна, полиуретан, композитные материалы, связующее, рукав высокого давления

Experimental studies have been carried out to determine the technological parameters for the manufacture of polymer composite materials based on aramid fibers and polyurethane binders by wet winding and the effect of polyurethane binder compositions on the strength of aramid fibers in plastic.

Keywords: aramid fibers, polyurethane, composite materials, binder, high pressure hose

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-12-17

В связи с необходимостью разработки гибких оболочек, рукавов высокого и сверхвысокого давления, высокоэластичных силовых муфт, элементов валопроводов, возникает необходимость создания материала, обладающего высокими прочностными характеристиками наряду с высокими показателями эластичности, устойчивости к усталостным нагрузкам, ударостойкости, химической и термостойкости; низкой плотностью. Достижение совокупности перечисленных свойств материала невозможно без использования эластичной матрицы при изготовлении ПКМ из непрерывных арамидных волокон, так как данный тип волокон обладает наибольшей стойкостью к усталостным нагрузкам по сравнению со стеклянными, углеродными и др. [1–2]. Полиуретаны, благодаря своим уникальным свойствам, таким как эластичность, износостойкость, химстойкость, прочность при растяжении и раздире, малые остаточные деформации, представляют большой интерес для их использования в качестве матрицы для эластичных ПКМ. На сегодняшний день применение полиуретанов в качестве связующего для ПКМ, получаемых методом мокрой намотки, ограничено из-за технологических особенностей их переработки, таких как малая жизнеспособность и высокая вязкость материала. В научно-технической литературе есть информация о полиуретановой смоле TSE-EcoWIND® T211, разработанной для намотки композитных баков и сосудов высокого давления, однако значение относительного удлинения при разрыве 4–5% [3] мало отличает ее от классических видов связующих и не дает возможности получения высокоэластичных ПКМ.

Задачами исследования являлись оценка возможности использования реактопластичных полиуретанов на основе форполимеров СКУ-ПФЛ-100 и Сурэл ТФ-228 в качестве эластичной матрицы для изготовления ПКМ методом мокрой намотки, установление технологических режимов их переработки, подбор оптимальных рецептурных параметров для достижения наилучших физико-механических характеристик ПКМ и изделий на его основе.

Для решения поставленных задач проведен комплекс исследований по определению динамической вязкости, времени отверждения, термической стойкости отвержденной полиуретано-

вой матрицы, взаимодействию компонентов в системе арамидное волокно – полиуретановое связующее: определение капиллярного подъема на нитях арамидных волокон, в т.ч. влияния введения органического растворителя в связующее, краевого угла смачивания элементарных арамидных волокон полиуретановыми связующими.

Одним из основных параметров связующего при изготовлении ПКМ методом мокрой намотки является его вязкость. С целью определения динамической вязкости полиуретановых композиций на основе форполимеров марок СКУ-ПФЛ-100 и СУРЭЛ ТФ-228 проведены их испытания при комнатной и повышенных температурах в широком диапазоне скоростей сдвига ротационным вискозиметром по ГОСТ 25276-82 [4].

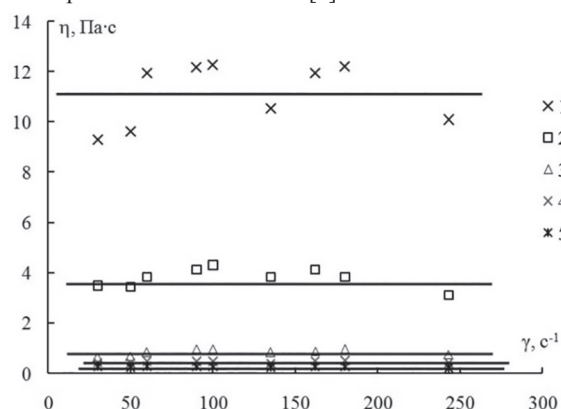


Рис. 1. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ композиций на основе СКУ-ПФЛ-100 при температурах испытания: 1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 100°C.

Из зависимостей, представленных на рис. 1–2, сделан вывод, что оптимальное значение вязкости (менее 2 Па·с) связующего в пропиточной ванне достигается при его подогреве до температуры не менее 60°C – для связующего на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 и 80°C – на основе СУРЭЛ ТФ-228, однако для реактопластов характерно увеличение скорости полимеризации

при повышении температуры, поэтому увеличение температуры пропиточной ванны более чем до 40°C отрицательно отразится на технологических параметрах переработки связующего – снизится его жизнеспособность. Подогрев пропиточной ванны до указанных температур возможен для изготовления малогабаритных изделий из ПКМ, время изготовления которых не превышает 0,5 часа. Для уменьшения вязкости полиуретанового связующего возможно введение в его состав органических растворителей, например, ацетона.

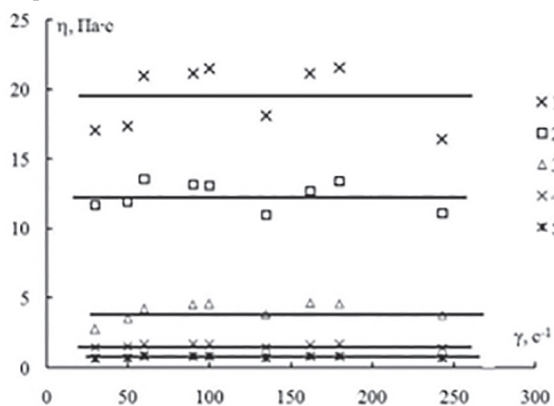


Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ композиций на основе СУРЭЛ ТФ-228 при температурах испытания: 1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C; 4 – 80°C; 5 – 100°C.

Еще одним из основных параметров связующего для переработки методом мокрой намотки является изменение его свойств при температуре полимеризации. Для оценки жизнеспособности полиуретанового связующего на основе форполимеров СКУ-ПФЛ-100 и СУРЭЛ ТФ-228 проведен эксперимент, во время которого определяли усилие вдавливания индентора в слой исследуемого связующего (рис. 3). При этом машина в автоматическом режиме в реальном времени строит зависимость модуля упругости E' от времени t и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$. Момент времени, при котором модуль упругости резко возрастает, а $\text{tg}\delta$ достигает максимума, соответствует времени гелеобразования. Этот момент времени определяют путем построения касательных к кривой $E' - t$ и по максимуму зависимости $\text{tg}\delta - t$ (рис. 4).

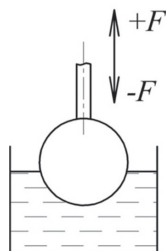


Рис. 3. Схема метода определения времени жизнеспособности связующего с помощью динамического механического анализатора.

Жизнеспособность связующего оценивалась с помощью механического динамического анализатора Netzsch Artemis DMA 242E, весов аналитических Ohaus Adventurerpro AV264.

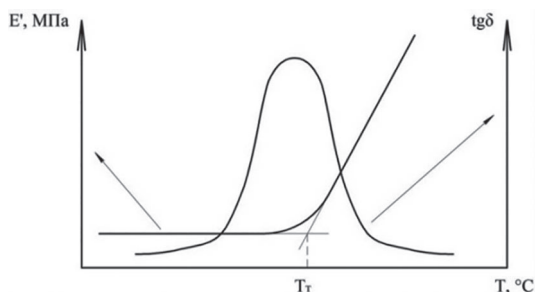


Рис. 4. Схема определения времени жизнеспособности связующих по зависимости $E' - t$ и $\text{tg}\delta - t$.

Образцы представляли собой преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина (3,3'-дихлор – 4,4'-диаминодифенилметан).

Количество отвердителя рассчитывали в зависимости от теоретического стехиометрического количества, необходимого для полной реакции изоцианатных групп преполимера по формуле, рекомендуемой изготовителем:

$$m_{\text{отв}} = \% \text{NCO} \times m_{\text{прпм}} \times K;$$

где $m_{\text{отв}}$ – масса отвердителя (г), %NCO – содержание NCO-групп в преполимере (мас. %), $m_{\text{прпм}}$ – масса преполимера (г), K – коэффициент стехиометрии (для СУРЭЛ ТФ-228 – 0,0318, СКУ-ПФЛ-100 – 0,0302).

Приготовление связующего производили в несколько этапов. На первом этапе отвердитель куамин растворяли в ацетоне. Далее раствор отвердителя вводили в преполимер и тщательно перемешивали. Предварительно преполимер разогревали в термощкафу при температуре 40°C до состояния прозрачной жидкости. Полученную композицию подогревали до 50°C и удаляли ацетон в вакуумном шкафу. Время приготовления композиции составляло 10–15 мин, температура испытания 100°C, частота приложения нагрузки 1 Гц.

Результаты испытаний обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора путем построения касательных к кривой $E' - t$ и определения по ним времени затвердевания. Время затвердевания определяли по пику тангенса угла механических потерь.

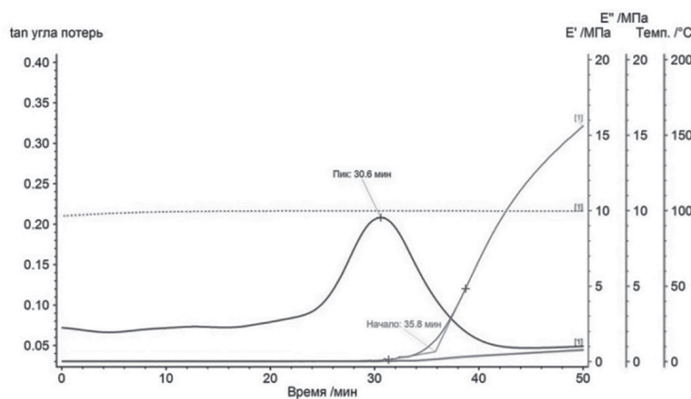


Рис. 5. Зависимость модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и температуры испытания T от времени выдержки полиуретановой композиции на основе СУРЭЛ ТФ-228 при температуре отверждения.

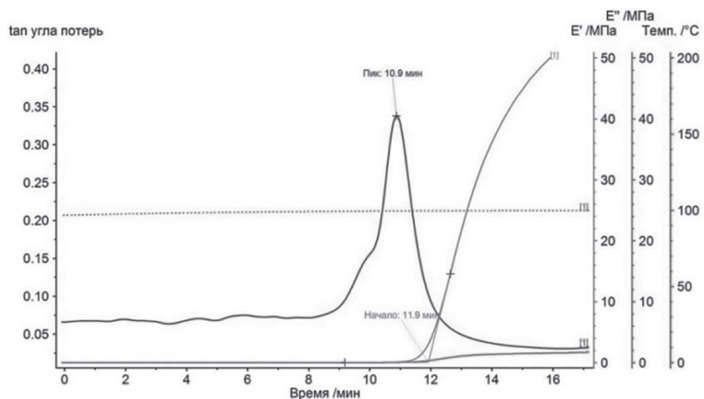


Рис. 6. Зависимость модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и температуры испытания T от времени выдержки полиуретановой композиции на основе СКУ-ПФЛ-100 при температуре отверждения.

Термическая стойкость материала оценивалась по степени потери массы как функции от температуры на термогравиметрическом анализаторе Netzsch Libra TG 209 F1.

Образцы отвержденных полиуретановых композиций на основе СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 изготавливались методом свободной заливки.

Таблица 1. Время затвердевания полиуретановых композиций (мин), при 100°C.

Время затвердевания	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
По модулю E'	35,8	11,9
По $\text{tg}\delta$	30,6	10,9

Приготовленные композиции отверждали при температуре 100°C 16 ч. После отверждения от заготовки отбирали пробы для проведения анализа.

Испытания проводили в диапазоне температур 25–550°C. Скорость нагрева 10°C/мин. Среда – инертная (аргон).

Начальную температуру разложения, характеризующую ступень разложения, определяли по пересечению касательной, проведенной в точке перегиба, с горизонтальной нулевой линией на кривой потеря массы – температура. Конечную температуру разложения определяли аналогично.

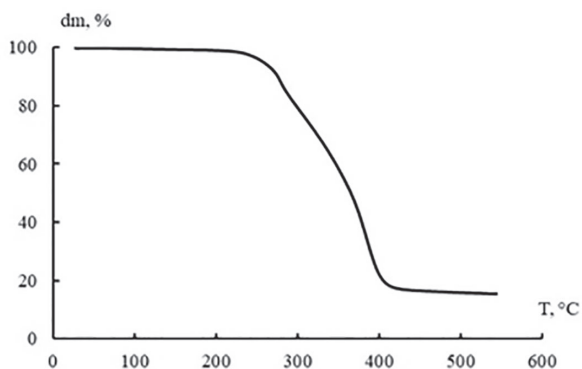


Рис. 7. Изменение потери массы d_m с ростом температуры T отвержденного связующего на основе СКУ-ПФЛ-100.

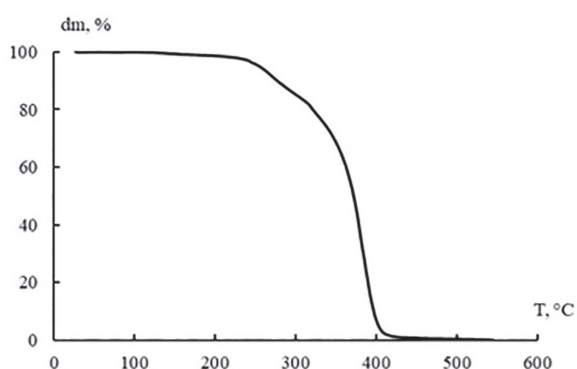


Рис. 8. Изменение потери массы d_m с ростом температуры T отвержденного связующего на основе СУРЭЛ ТФ-228.

Проведенные исследования полиуретановых композиций указывают на возможность использования полиуретанов в качестве связующего для ПКМ, перерабатываемого методом мокрой намотки. Для достижения оптимальных физико-механических характеристик ПКМ на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих проведен комплекс исследований по определению зависимости взаимодействия арамидного волокна с полиуретановой матрицей от технологических параметров изготовления и рецептуры связующего.

Таблица 2. Температура начала T_n и конца T_k термодеструкции полиуретановых матриц.

Показатель	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
$T_n, °C$	240	266
$T_k, °C$	406	404

Важную роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет адгезионная прочность соединения «волокно-матрица» τ_0 в элементарной ячейке композита. От нее в значительной степени зависит и то, насколько полно будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность ПКМ, и то, по какому механизму будет происходить разрушение материала. Поэтому поверхность раздела «волокно-связующее» совершенно оправданно следует рассматривать как третий компонент полимерного композита [5–6].

Адгезионная прочность на границе волокно-связующее напрямую зависит от смачивания жидким связующим поверхности волокна.

Для определения качества смачивания арамидного волокна полиуретановым связующим было проведено исследование по определению краевого угла смачивания при использовании различных рецептур связующего.

О способности к смачиваемости волокон судят по равновесному краевому углу смачивания θ . Чем угол меньше, тем лучше проходит

процесс смачивания и тем более качественной оказывается связь в системе наполнитель – полимер.

Смачиваемость определяли по методу «сидячей» капли.

Образцы арамидных моноволокон отбирали из жгутов марок Русар и Руслан с линейной плотностью 600 текс. Моноволокна закреплялись на краях кюветы. На моноволокна наносили капли связующего малого размера.

В качестве связующего использовали преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина.

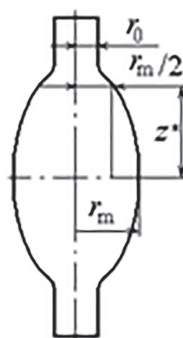


Рис. 9. Геометрические параметры капли полимера на моноволокне: r_0 – радиус волокна; r_m – радиус капли; z^* – расстояние между точками, определяющими радиус капли и половинное значение радиуса капли.

Температура нанесения связующих 60°C. Температура испытания 25°C.

Значения угла θ рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{K' x_m + 1/x_m}{1 + K'}$$

где $x_m = r_m/r_0$, K' – коэффициент пропорциональности.



Рис. 10. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СУРЭЛ ТФ-228, моноволокно – Русар.



Рис. 11. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СУРЭЛ ТФ-228, моноволокно – Руслан.

Таблица 3. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Руслан	СКУ-ПФЛ-100	1	17	79	79	1,00	0,09627	4,67	53
		2	17	68	68	1,00	0,09627	4,00	55
		3	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		4	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		5	17	68	68	1,00	0,09627	4,00	55
		6	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		7	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		8	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	53	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	4	

Таблица 4. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Русар	СКУ-ПФЛ-100	1	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		4	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		5	17	57	45	1,00	0,09627	3,33	56
		6	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		7	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		8	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		9	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		10	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	51	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	7	

Таблица 5. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Руслан	СУРЭЛ ТФ-228	1	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		4	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		5	17	57	45	0,80	0,06878	3,33	60
		6	17	57	68	1,20	0,21794	3,33	33
		7	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		8	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	47	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	11	

Таблица 6. Результаты измерения краевого угла смачивания.

Тип волокна	Смачивающая жидкость	Номер образца	Геометрические параметры капли			Расчетные параметры			Угол смачивания θ , град.
			r_0 , мкм	r_m , мкм	z^* , мкм	ξ^*	K'	x_m	
Русар	СУРЭЛ ТФ-228	1	17	57	57	1,00	0,09627	3,33	56
		2	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		3	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		4	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		5	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		6	17	45	57	1,25	0,24427	2,67	34
		7	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		8	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		9	17	45	45	1,00	0,09627	2,67	55
		10	17	55	57	1,03	0,11620	3,25	52
Среднее значение		–	–	–	–	–	–	46	
Среднее отклонение		–	–	–	–	–	–	10	



Рис. 12. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СКУ-ПФЛ-100, моноволокно – Русар.



Рис. 13. Внешний вид образцов во время испытания. Связующее – СКУ-ПФЛ-100, моноволокно – Руслан.

Исследование показало, что смачиваемость арамидного волокна полиуретановым связующим на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 несколько выше, чем связующим на основе СКУ-ПФЛ-100.

Таблица 7. Краевой угол смачивания θ (град.) арамидных моноволокон полиуретановыми связующими.

Марка волокон	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
Русар	46 ± 10	51 ± 7
Руслан	47 ± 11	53 ± 4

Таблица 8. Средние значения капиллярного поднятия полиуретановых связующих в жгутах арамидных волокон (мм) при $t = 20^\circ\text{C}$.

Марка волокон	Композиция	
	СУРЭЛ ТФ-228	СКУ-ПФЛ-100
Русар	12 ± 2	21 ± 2
Руслан	15 ± 1	22 ± 2

Для численной оценки смачиваемости арамидных волокон полиуретановыми связующими различных рецептур, в том числе с введением различного количества органического растворителя и влияния смачиваемости на прочность микропластика проведена экспериментальная работа по определению капиллярного поднятия.

В качестве образцов арамидных волокон использовали жгуты марок Русар и Руслан с линейной плотностью 600 текс.

В качестве связующего использовали преполимеры СУРЭЛ ТФ-228 и СКУ-ПФЛ-100 с добавлением отвердителя куамина.

После отверждения жгуты волокон были разрезаны на уровне центральной части рамки, произведены измерения длины про-

питанной (жесткой) части жгутов. Длина жесткой части жгутов соответствует капиллярному поднятию.

Капиллярное поднятие связующего на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 значительно ниже, чем связующего на основе СКУ-ПФЛ-100. Это связано с большим значением вязкости полиуретанового связующего на основе СУРЭЛ ТФ-228.

Для улучшения смачиваемости арамидных волокон полиуретановыми связующими (уменьшения их вязкости) в их состав вводился органический растворитель ацетон в концентрациях 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% по объему.

На диаграммах (рис. 14–17) представлены результаты исследований по определению зависимости прочности волокна в микропластике от его смачиваемости при различных содержаниях ацетона в полиуретановых связующих.

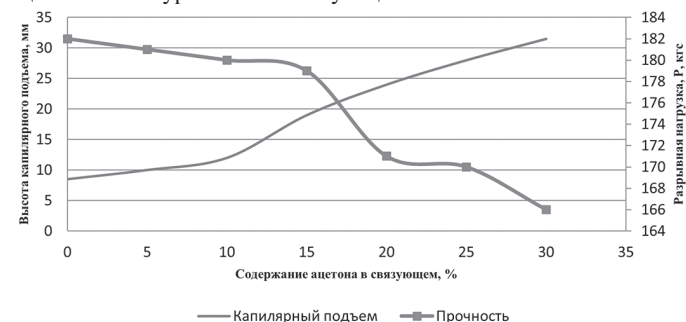


Рис. 14. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Русар и прочность микропластика.

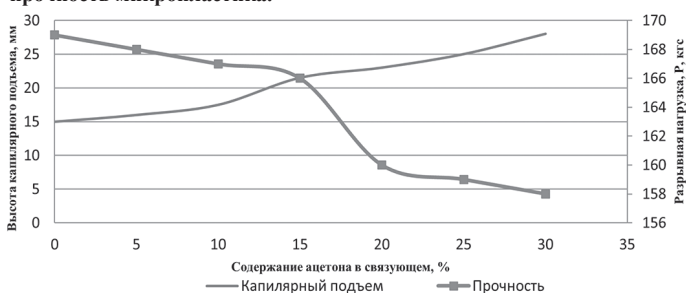


Рис. 15. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СУРЭЛ ТФ-228 на высоту капиллярного подъема на жгуте Русар и прочность микропластика.



Рис. 16. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Руслан и прочность микропластика.

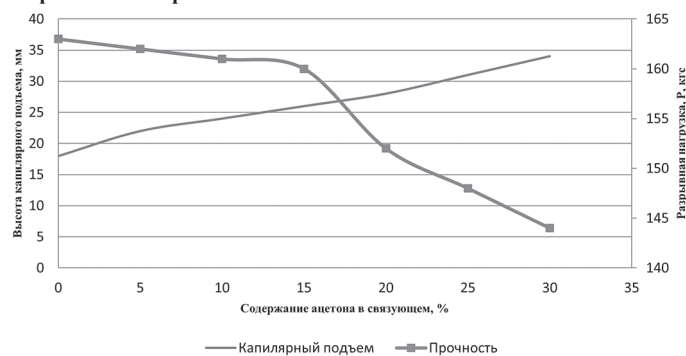


Рис. 17. Влияние содержания ацетона в связующем на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 на высоту капиллярного подъема на жгуте Руслан и прочность микропластика.

Содержание ацетона в связующем в количестве 12–15% по массе положительно сказывается на высоте капиллярного поднятия с сохранением прочностных характеристик жгута в микропластике. Однако последующее увеличение количества ацетона негативно влияет на прочность микропластика на основе арамидного волокна.

Исследования полиуретановых связующих и их взаимодействия с арамидным волокном позволили разработать технологические параметры переработки ПКМ методом мокрой намотки на их основе.

Литература

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология, Издательский дом «Интеллект», Долгопрудный, 2010.
 2. Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Создание материалов с улучшенными свойствами на основе модифицированных арамидных волокон. Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016.
 3. TSE-EcoWIND® T211 Filament Winding Polyurethane Resin for Tanks and Pressure Vessels. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.tse-industries.com/sites/default/files/data-msds-brochures/TSE-EcoWind%20T211%20Technical%20Data%20Sheet.pdf>
 4. ГОСТ 25276-82. Метод определения вязкости ротационным вискозиметром при определенной скорости сдвига.
 5. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам, М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018.
 6. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2010.
-
-