

## Влияние сорбции компонентов эпоксидного связующего на свойства арамидных волокон

### Effect of sorption of epoxy binding components on aramide fiber properties

К.С. ПАХОМОВ, Ю.В. АНТИПОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ\*, А.А. КУЛЬКОВ

K.S. PAHOMOV, Y.V. ANTIPOV, I.D. SIMONOV-EMELIANOV\*, A.A. KULKOV

АО «ЦНИИСМ»

\* МИРЭА – Российский технологический университет

pahomov\_kirill\_sp@mail.ru

В работе рассмотрено влияние жидкого эпоксидного связующего сложного состава и отдельных его компонентов на сорбцию и физико-механические характеристики отечественных арамидных волокон. Получены данные диффузионного массопереноса эпоксидного связующего и отдельных его компонентов в арамидные волокна разных марок. Установлено, что компоненты связующего после проникания в арамидные волокна могут изменять их макроструктуру, однако это практически не приводит к снижению их прочности (не более 5–10%).

The influence of an epoxy binder of complex composition and its individual components on the sorption and physico-mechanical characteristics of domestic aramid fibers is considered. The data on diffusion mass transfer of epoxy binder and its individual components into aramid fiber of various grades are obtained. It has been established that the components of the binder, after penetrating into aramid fibers, can change their macrostructure, however, this practically does not lead to a decrease in their strength.

*Ключевые слова:* арамидные волокна, физико-механические характеристики, эпоксидное связующее, диффузия.

*Keywords:* aramid fibers, physical and mechanical characteristics, epoxy binder, diffusion.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-7-10

В органопластиках при пропитке волокон полимерным связующим сложного состава и формировании границы раздела фаз наблюдается процесс диффузии связующего и его отдельных компонентов в органические волокна, что может приводить к структурным изменениям волокна и, соответственно, их свойств [1]. При контакте полимерных волокон с низкомолекулярными олигомерами, жидкостями или парами при повышенных температурах пропитки и намотки их проникание в полимерную фазу армирующих волокон происходит в течение определенного времени [2], при этом на межфазной границе устанавливаются концентрационные профили, соответствующие растворимости связующего в волокне и, соответственно, макромолекул материала волокна в связующем [3]. Диффундирующие низкомолекулярные компоненты связующего, проникая как в объем полимера, так в межфибрилярное пространство волокна, могут химически взаимодействовать с полимером по различным функциональным группам или выступать в роли пластификатора. Это может привести к изменению химической структуры волокна или свободного объема полимера и, как следствие, комплекса физико-механических и теплофизических характеристик полимерного композиционного материала и изделия.

Такое поведение полимер-полимерных систем отличает их от систем с неорганическими минеральными волокнами и углеродным волокном (стеклянные, углеродные, базальтовые), в которых проходят процессы адсорбции и пропитки пористой структуры волокон, а диффузия наблюдается только при проникании компонентов в поры определенного размера.

Толщина слоя, на которую диффундирует связующее сложного состава, зависит от природы исходных компонентов связующего и волокна, их содержания, параметров растворимости и температурно-временных параметров технологического процесса [1].

#### *Экспериментально-методическая часть*

В ограниченно набухающих полимерных системах проникание диффузанта в образец сопровождается изменением не только его массы, но и размеров с перемещением границы раздела фаз. О кинетике сорбции в таких системах судят по изменению массы, объема набухающего образца или самого диффузанта во времени [4].

Кинетику процесса массопереноса (сорбции) исходных компонентов и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б в арамидные волокна исследовали при разных температурах во времени.

Связующее марки ЭФА-Б представляет собой смесь жидкой эпоксидной смолы марки УП-610, модифицированную эпоксидным олигомером диглицидиланилином (ЭА), с ароматическим аминным отвердителем Бензам-АБА.

В работе использовали арамидные нити длиной 200 мм, состоящие из 200 элементарных волокон диаметром 12–15 мкм, с линейной плотностью 60 текс, различных марок: Русар-С-600, Руслан-ВМ-600 и Русар-НТ.

Физико-механические характеристики отечественных арамидных волокон приведены ниже: разрушающая нагрузка нити при растяжении для Русар-С-600 составила 3650 МПа, Руслан-ВМ-600 – 3300 МПа и Русар-НТ – 3850 МПа [5].

Образцы арамидных нитей помещали в исходные жидкие компоненты связующего и эпоксидное связующее марки ЭФА-Б и определяли параметры сорбции при температурах 40, 60 и 70°C и разных временах выдержки весовым методом.

Кривые сорбции полимерного связующего ЭФА-Б и его отдельных компонентов арамидными волокнами при разных температурах во времени приведены на рисунках 1–3.

Как видно из рис. 1–3, скорость сорбции арамидными волокнами связующего и отдельных компонентов возрастает с повышением температуры и находится в интервале 0,0018–0,005 %/мин, в зависимости от времени достижения равновесного состояния.

В интервале температур 40–70°C арамидные волокна разных марок сорбируют от 0,25 до 0,4 масс.% жидких компонентов (в пересчете на вес пучка волокна длиной 10 см).

На рис. 4 показаны кривые сорбции эпоксидного связующего ЭФА-Б при 60°C для трех разных марок арамидных волокон.

Природа и структура арамидных волокон разных марок достаточно близки друг к другу, и в сорбции ими эпоксидного связующего ЭФА-Б наблюдается небольшое различие от 0,3 до 0,36 масс.%.

Органическое волокно представляет собой материал с фибриллярной структурой, не имеющий защитного покрытия, а замазывается во время термообработки и вытяжки арамидного волокна удаляется с его поверхности. Наличие незащищенной поверхности ускоряет массоперенос и достижение равновесной концентрации диффузанта ( $c_p$ ) в арамидном волокне.

Для образцов арамидных волокон процесс массопереноса можно рассматривать как одномерную фиковскую диффузию:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \tag{1}$$

где  $c$  – концентрация компонентов связующего в материале;  
 $D$  – коэффициент диффузии.

$$\frac{c}{c_p} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}\right); \tag{3}$$

$$\frac{c(x, t)}{c_p} = 1 - \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2L}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}\right). \tag{4}$$

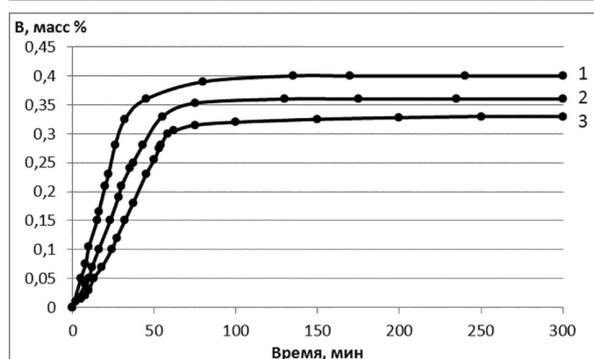
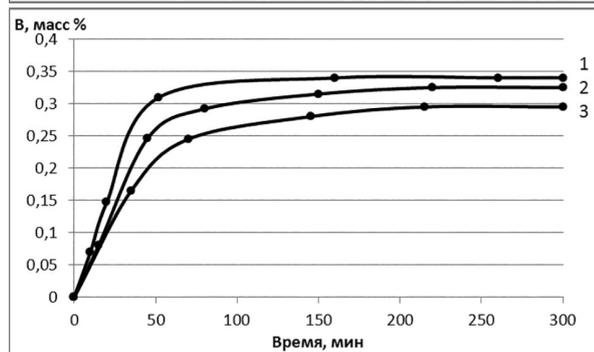
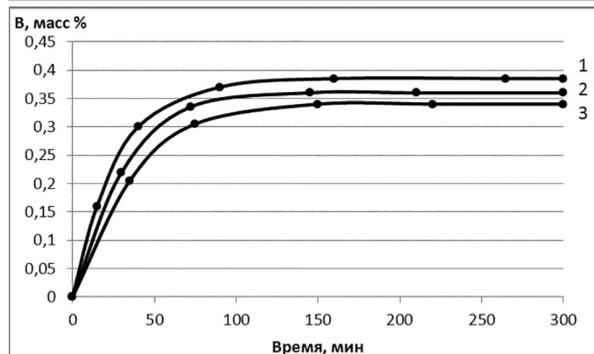
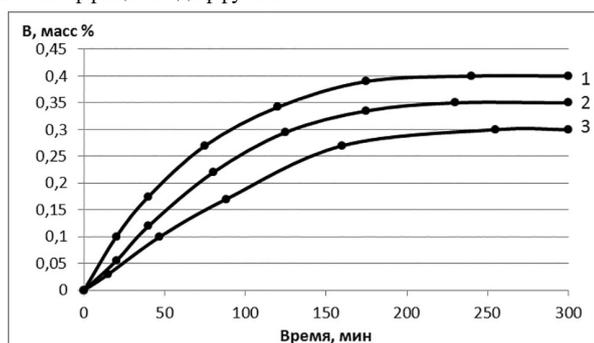


Рис. 1. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-С-600 эпоксидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°C (1), 60°C (2) и 40°C (3) во времени.

На начальном этапе сорбции зависимость средней концентрации компонентов от времени имеет вид:

$$\frac{c(t)}{c_p} = 2 \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = A_1 \sqrt{t}; \tag{2}$$

где  $A_1 = 2L^{-1}\pi^{-0.5}D^{0.5}$ .

$L$  – толщина образца;  $D$  – коэффициент диффузии.

На втором этапе сорбции компонентов связующего арамидным волокном зависимость средней по объему концентрации компонентов и распределение их по сечению волокна  $c(x, t)$  описываются выражениями:

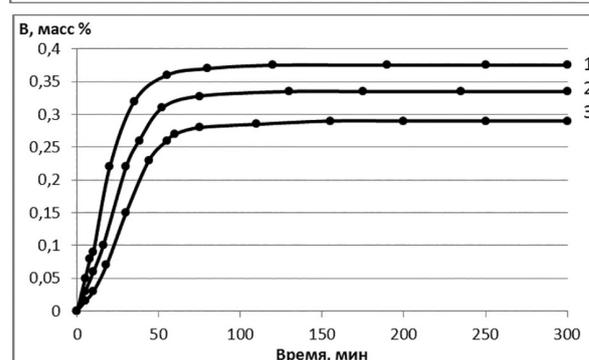
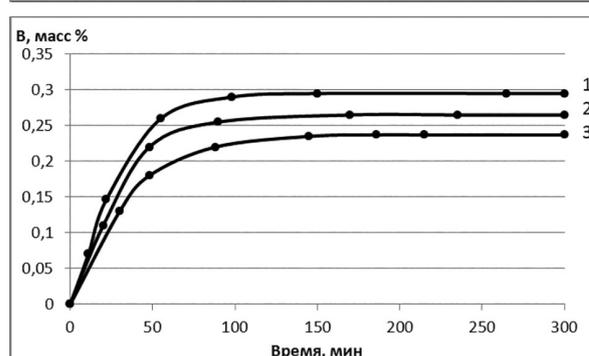
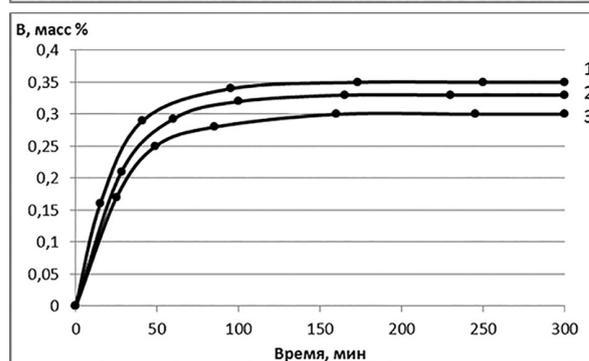
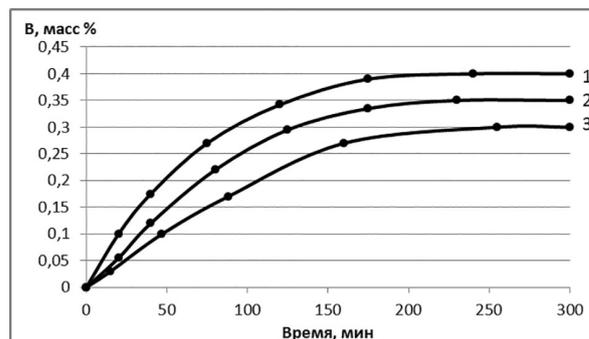


Рис. 2. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-ВМ-600 эпоксидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпоксидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°C (1), 60°C (2) и 40°C (3) во времени.

Для арамидных волокон, имеющих цилиндрическое сечение, эффективную толщину рассчитывали как отношение объема волокна к площади его поверхности, через которую происходит диффузия.

На рисунке 5 представлены сорбционные кривые для арамидного волокна марки Русар-С-600 при разных температурах в координатах уравнения Фика.

Начальный участок кривой (рис. 5) – первая стадия сорбции, которая заключается только в диффузии, тогда как вторая стадия (участок кривой с большей скоростью) контролируется диффузией и релаксацией напряжений в полимере.

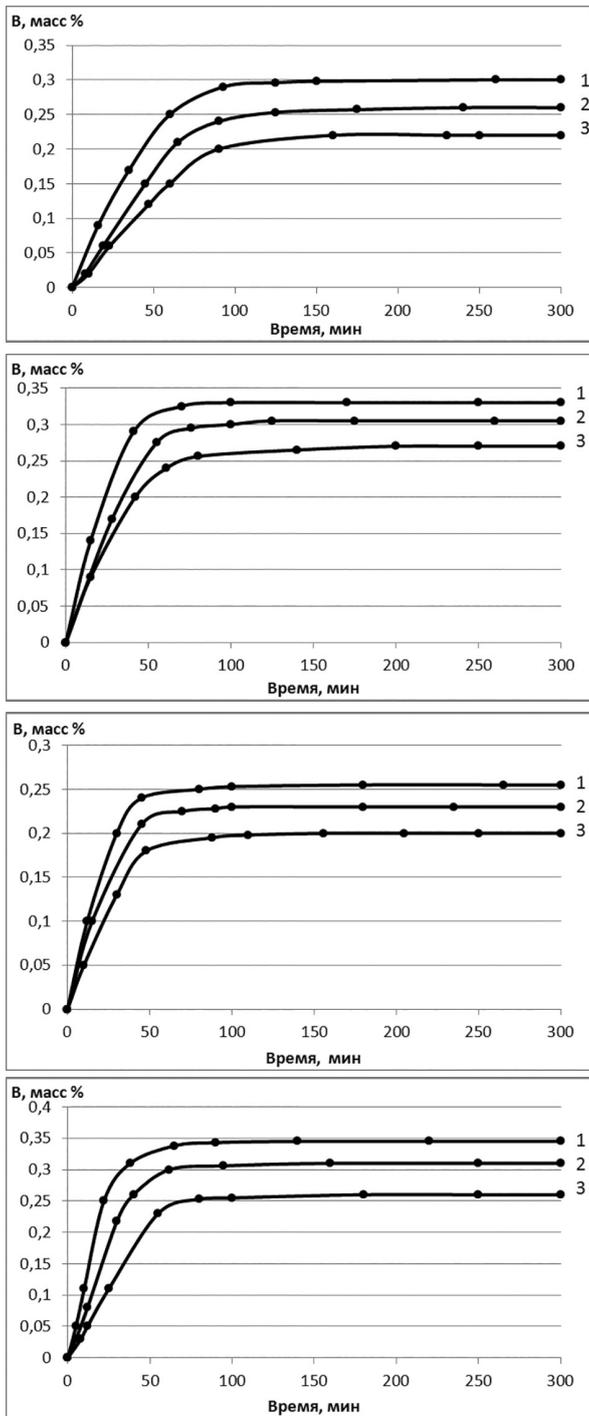


Рис. 3. Кинетика сорбции арамидным волокном Русар-НТ эпексидной смолы УП-610 (а), разбавителя ЭА (б), аминного отвердителя Бензам-АБА (в) и эпексидного связующего марки ЭФА-Б (г) при 70°С (1), 60°С (2) и 40°С (3) во времени.

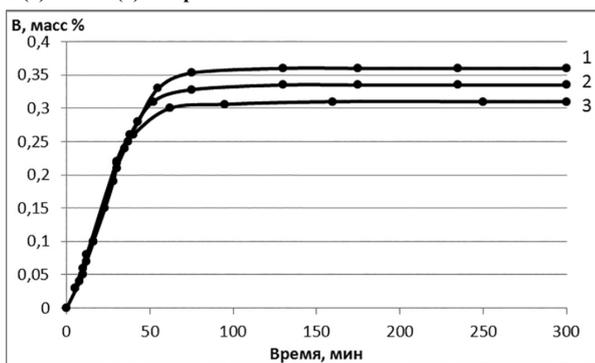


Рис. 4. Кинетика сорбции эпексидного связующего ЭФА-Б при 60°С арамидными волокнами разных марок: 1 – Русар-С-600, 2 – Руслан-ВМ-600 и 3 – Русар-НТ.

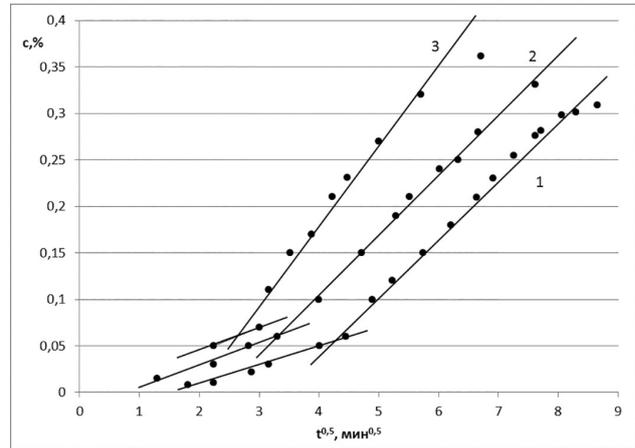


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции арамидным волокном марки Русар-С-600 эпексидного связующего марки ЭФА-Б при разных температурах: 1 – 40°С, 2 – 60°С, 3 – 70°С.

Начало кривой с ростом концентрации связано с сегментальной подвижностью, сорбат пластифицирует полимер, облегчая сегментальную подвижность и повышая скорость процесса релаксации напряжений.

С ростом начальной концентрации сорбции точка перегиба двухступенчатой кривой смещается в сторону малых времен. Величина смещения больше для аморфных полимеров, чем для частично кристаллических [6]. На второй стадии сорбции происходит смещение почти однородного распределения концентраций к равновесному состоянию.

В таблице 1 приведены обобщенные данные по сорбции арамидными волокнами связующего ЭФА-Б при различных температурах.

Таблица 1. Параметры сорбции эпексидного связующего марки ЭФА-Б арамидными волокнами.

Характеристика	Температура, °С	Арамидные волокна марки		
		Русар-НТ	Русар-С-600	Руслан-ВМ-600
Коэффициент диффузии, 10 <sup>-11</sup> см <sup>2</sup> /с	40	7,59	6,0	7,03
	60	5,61	4,36	4,89
	70	3,89	3,38	3,93

Очевидно, что количество проникающего в межфибрилярное пространство арамидного волокна связующего марки ЭФА-Б будет зависеть от его химической структуры и изменения скорости диффузии компонентов связующего при нарастании вязкости в процессе отверждения.

Проникание жидкого полимерного связующего в межфибрилярное пространство арамидного волокна должно сопровождаться раздвижкой фибрилл и их частичной дезориентацией, что может привести к снижению прочности.

В работе приведены данные по влиянию времени сорбции компонентов и связующего марки ЭФА-Б на разрывную нагрузку при растяжении ( $\sigma_p$ ) арамидных волокон.

Для проведения испытаний были выбраны следующие характерные времена выдержки волокон в эпексидном связующем или его компонентах:

- 5–10 с – время контакта волокна с жидкостью в пропиточной ванне (с пропиточным барабаном) при пропитке в процессе «мокрой» намотки;
- 24 часа – среднее время намотки крупногабаритных изделий;
- 168 часов (7 дней) – максимальное время до отверждения намотанного изделия;
- 720 часов (30 дней) – время полного цикла намотки крупногабаритных изделий.

В таблице 2 приведены обобщенные данные по разрушающей нагрузке арамидных волокон различных марок в зависимости от времени контакта с отдельными компонентами, входящими в состав эпексидного связующего ЭФА-Б.

Таким образом, экспериментально установлено, что при выдержке арамидных волокон марок Русар-НТ, Русар-С-600 и Руслан ВМ-600 в течение 30 суток в эпексидном связующем ЭФА-Б или его исходных компонентах практически не происходит снижения их прочности (не более ~5–10%).

Таблица 2. Разрушающая нагрузка различных марок арамидных волокон от времени контакта с отдельными жидкими компонентами связующего ЭФА-Б.

Время контакта	Разрушающая нагрузка ( $H$ ) / коэффициент вариации (%)											
	УП-610			ЭА			Бензам-АБА			ЭФА-Б		
	Русар- НТ	Руслан- ВМ-600	Русар- С-600	Русар- НТ	Руслан- ВМ-600	Русар- С-600	Русар- НТ	Руслан- ВМ-600	Русар- С-600	Русар- НТ	Руслан- ВМ-600	Русар- С-600
исходное волокно	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8	173/ 7,5	144/ 7,6	162/ 2,8
5–10 с	175/ 4,6	142/ 2,8	164/ 3,0	175/ 2,8	140/ 1,8	165/ 0,9	169/ 2,4	139/ 2,2	159/ 2,5	170/ 3,9	141/ 3,8	163/ 2,9
60 мин	174/ 9,9	141/ 2,8	165/ 3,3	170/ 7,0	138/ 9,7	158/ 2,1	175/ 4,3	140/ 4,7	164/ 6,4	172/ 6,8	139/ 2,5	164/ 3,2
1 день	176/ 2,5	141/ 5,6	165/ 3,0	179/ 2,2	137/ 2,6	170/ 1,2	170/ 2,9	140/ 3,6	160/ 3,1	174/ 3,3	142/ 6,8	167/ 2,5
7 дней	174/ 1,4	139/ 2,9	163/ 1,8	177/ 2,8	135/ 3,3	165/ 2,1	170/ 2,9	137/ 2,9	161/ 1,6	170/ 2,9	139/ 3,5	164/ 2,3
30 дней	170/ 2,9	136/ 3,3	162/ 2,8	172/ 2,0	131/ 3,1	163/ 1,8	169/ 4,1	135/ 3,7	159/ 3,1	171/ 4,5	136/ 3,6	163/ 3,5

## Заключение

Показано, что арамидные волокна отечественных марок Русар-НТ, Русар-С-600 и Руслан-ВМ-600 сорбируют до ~ 0,4 масс.% низкомолекулярных жидких компонентов и олигомерного эпоксидного связующего сложного состава марки ЭФА-Б. Вероятно, для арамидных волокон марки Русар-С-600 и Русар-НТ проникание компонентов связующего происходит в основном в межфибриллярные области и не затрагивает их молекулярную структуру.

Установлено, что арамидное волокно Русар-НТ по сравнению с Русар-С-600 и Руслан ВМ-600 сорбирует меньшее количество диффузанта и практически сохраняет исходную прочность после сорбции в течение 30 дней.

## Литература

1. Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. изд. Профессия, 2009, с.164.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: «Химия», 1985, с. 154.
3. Пахомов К.С. Термостойкие полимерные композиционные материалы на основе арамидного волокна нового поколения и технологические особенности их получения. Дис. ...канд. техн. наук / «ЦНИИССМ», Хотьково – 2017 – С. 124–128.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: «Химия», 1979, с. 264.
5. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д., Кульков А.А., Горбачев А.В. Физико-механическая устойчивость арамидных волокон к воздействию высоких температур // Пластические массы. 2014. – № 1–2. – с. 22–26.
6. Богданова Ю.Г. Адгезия и её роль в обеспечении прочности полимерных композитов. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 2010, с. 20–60.