

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Куприянова Елена Владимировна

**Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью
на основе модифицированного эпоксиуретанового связующего**

2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

профессор, доктор технических наук

Осипчик Владимир Семенович

профессор кафедры технологии

переработки пластмасс

Российского химико-технологического

университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Сидоров Олег Иванович

начальник лаборатории

ФГУП «ФЦДТ Союз»

кандидат технических наук

Мараховский Константин Маркович

заведующий лабораторией испытаний

полимерного сырья и изделий из
пластмасс

АО «МИПП-НПО «Пластик»

Ведущая организация

Акционерное общество «Институт

пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится 17 мая 2023 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muotr.ru> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан апреля 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.05,

кандидат химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Применение эпоксисодержащих органопластиков при изготовлении противоударных изделий, в частности композитных шлемов, обусловлено целым комплексом ценных свойств: высокой прочностью и жесткостью, небольшой усадкой при отверждении, теплостойкостью, хорошими технологическими возможностями. К недостаткам эпоксидных матриц можно отнести низкую трещиностойкость, невысокую эластичность и ударную вязкость. Это приводит к расслоению при ударных воздействиях, что создает препятствия для их использования в противоударных изделиях. В связи с этим модификация эпоксидных связующих и создание композитных материалов с улучшенным комплексом физико-механических свойств на их основе является актуальной задачей.

Степень разработанности темы.

Задачей повышения прочности органопластиков при высокоскоростных ударах занимался ряд коллективов ученых (Е.Ф. Харченко, В.В. Васильев и др.), что позволило значительно повысить уровень защитных свойств отечественных бронеизделий. При этом повышению противоударных свойств эпоксиорганопластиков для изготовления специальных изделий было уделено недостаточно внимания.

Влияние свойств эпоксидного связующего на физико-механические свойства композитного волоконного материала исследовалось многими учеными (А.А. Берлин, Е.А. Головина, К.Е. Перепелкин). Накоплен большой опыт в области исследования характера изменения свойств отвержденного эпоксидного связующего при его модификации (И.Ю. Горбунова, Е.М. Готлиб, Е.П. Иржак, В.С. Осипчик и др.). Однако, особенности процесса отверждения, характерные для арамидных волоконных композитов на основе эпоксидного связующего, до сих пор изучены недостаточно.

Важным для понимания характера реакции отверждения и химической структуры получаемого сшитого полимера является изучение взаимовлияния компонентов связующего (модификаторов, разбавителей и отвердителей эпоксидных олигомеров), а также арамидных волокон. При этом влияние отдельных компонентов на физико-химические свойства связующего, в том числе олигоциклокарбонатов и глицидиловых эфиров, частично рассмотрены в работах исследователей (Е.А. Беляева, К.С. Пахомов и др.).

Недостаточно внимания уделяется вопросу предварительной обработки

aramидных волокон компонентами связующего. Применение микрогранул полиэтилена в противоударном эпоксипластике в качестве демпфирующей прослойки для повышения прочности при сжатии в научной литературе обнаружено не было.

Цель работы. Целью настоящей диссертации является разработка композитных материалов на основе эпоксидного олигомера и циклокарбонатного модификатора с использованием диглицидиловых эфиров. В соответствии с этим в диссертационной работе проводились исследования по следующим направлениям: изучение влияния активных разбавителей различной природы на процесс отверждения эпоксиуретановых связующих и структуру образующейся полимерной сетки; разработка органопластиков с улучшенными адгезионными свойствами на основе модифицированных связующих.

Задачи работы.

1. Исследовать влияние диглицидиловых эфиров и циклокарбонатного модификатора на процесс отверждения эпоксидного связующего.

2. Определить влияние предварительной пропитки арамидных волокон отдельными компонентами связующего, в том числе диглицидиловыми эфирами, на адгезионные характеристики отвержденного слоистого композитного материала.

3. Разработать технологию получения композитных материалов, армированных арамидными волокнами и наполненных микрогранулами полиэтилена, на основе модифицированного эпоксидного связующего.

4. Исследовать деформационно-прочностные свойства полученных композитных материалов и стойкость к расслаиванию при ударе.

5. Определить перспективы дальнейшего развития новых функциональных эпоксидных композитов.

Научная новизна. В ходе исследования:

- разработаны методы регулирования процесса отверждения эпоксидных олигомеров с помощью циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира, что позволило создать ударостойкий композитный материал;

- установлено, что с помощью диглицидиловых эфиров возможно управлять реокинетикой процесса и получать связующие с улучшенными адгезионными характеристиками к арамидным волокнам;

- показано, что сорбирование арамидными волокнами низкомолекулярных диглицидиловых эфиров в случае предварительной пропитки волокон приводит к

улучшению межфазного взаимодействия и получению высоких физико-механических и адгезионных характеристик композитного материала;

- выявлено, что введение микрогранул полиэтилена в межслойное пространство органопластика способствует диссипации энергии удара и повышению ударной вязкости при использовании модифицированного эпоксиуретанового связующего.

Теоретическая и практическая значимость. Проведены исследования влияния различных реакционноспособных разбавителей на основе диглицидиловых эфиров на физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных композиций. Показано, что изменение процесса отверждения с помощью введения диглицидиловых эфиров может способствовать образованию надмолекулярных образований и повышать адгезионную прочность без существенного снижения жесткости и прочности композита. Разработаны композитные материалы с использованием эпоксидных олигомеров и циклокарбонатного модификатора марки Лапролат на основе арамидных тканей и микрогранул полиэтилена, обладающие повышенными стойкостью к расслоению и ударной вязкостью. Разработана препреговая технология получения эпоксидных материалов, армированных арамидной тканью с микрогранулами полиэтилена для использования в противоударных изделиях.

Методология и методы исследования. Для формирования матрицы использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20, поставщик АО «ХИМЭКС Лимитед», г. Санкт-Петербург. В качестве модификаторов использованы Лапролат 803 и Лапроксины марок 702, БД и Э-181 производства ООО "НПП "Макромер", г. Владимир. В качестве отвердителя использовались ПЭПА и ТЭТА, поставщик АО «ХИМЭКС Лимитед». В качестве дисперсного наполнителя использовали микрогранулы полиэтилена высокой плотности размером 0,3 мм производства ООО «Полимер Корпорейшн», г. Казань. Для создания композитного материала на основе модифицированной эпоксидной смолы использовали арамидную ткань саржевого переплетения производства АО «КШФ «Передовая текстильщица», г. Королев, на основе нитей Русар-С производства ООО НПП «Термотекс», г. Хотьково.

Процесс отверждения был исследован с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда DV2T. Определение температуры стеклования, кинетики потери массы и параметров отверждения проводилось методами ТГ-ДСК с использованием прибора NETZSCH F3 Jupiter (Германия). Определение температуры процесса отверждения

модифицированного эпоксидного связующего проводили с помощью тепловизора с обработкой данных в программе Excel. Испытания на расслоение двухслойных композитных образцов были проведены по ГОСТ Р 57751-2017 и ГОСТ 14759-69 на универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У. Определение физико-механических характеристик отвержденных образцов модифицированного связующего проводили на универсальной испытательной машине УТС-110М-100-0У по ГОСТ 4651-2014, ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 4648-2014. Для определения ударной вязкости композитного материала были проведены испытания при точечном изгибе по Шарпи без надреза на маятниковом копре. Для исследования морфологии разрушенной поверхности при расслоении была использована сканирующая электронная микроскопия образцов с применением растрового электронного микроскопа JSM-7001F (Япония). Ударостойкость композитных пластин была проверена с помощью вертикального копра ударником массой 5 кг со сферической торцевой поверхностью с энергией 50 Дж. Испытания проходили в соответствии с ГОСТ Р 52762-2007. Производили замер прогиба пластин и размер расслоений (микротрещин) на наружной поверхности пластин. Для проверки противоосколочных свойств разрабатываемого материала использован метод испытаний по классу С2 ГОСТ Р 57560-2017 с помощью баллистического ствола.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка композитных материалов с повышенными физико-химическими свойствами на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных циклокарбонатным модификатором (олигоэфирциклокарбонатом) и диглицидиловыми эфирами;
2. Исследование процесса формирования сетчатых структур эпоксидных полимеров с помощью термографического метода и влияния на этот процесс реакционноспособных разбавителей;
3. Отработка технологии получения эпоксидных материалов, армированных арамидной тканью с микрогранулами полиэтилена, и комплексные исследования характеристик полученных противоударных изделий.

Степень достоверности результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», Москва; XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и

химической технологии «МКХТ-2019», Москва; XVI, XVII и XVIII Всероссийских научно-практических конференциях «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», Республика Крым, г. Ялта.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 1 статья, индексируемая в международной базе Scopus, 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы 5 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, иллюстрирована 62 рисунками и 28 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященный модификации и армированию эпоксидных олигомеров.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования эпоксиуретановых композиций.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

3.1. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 диглицидиловыми эфирами

В научно-технической литературе основным направлением модификации эпоксидных смол с точки зрения адгезии на границе с арамидными волокнами указывается повышение эластичности. Информация о сохранении жесткости при ударных воздействиях с одновременным улучшением адгезионных свойств композита носит отрывочный характер.

Выбор трициклокарбоната олигооксипропилентриола (Лапролат 803), диглицидиловых эфиров и аминных отвердителей (ПЭПА, ТЭТА) был обусловлен хорошими физико-механическими характеристиками отвержденных композиций: прочностью при растяжении, изгибе и сжатии, а также ударной вязкостью. Для исследования влияния диглицидиловых эфиров на ударостойкость модифицированного эпоксиуретанового связующего использовали диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола Лапроксид 702, диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола Лапроксид БД и диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина Лапроксид

Э-181.

ТГ-ДСК анализ всех вариантов модифицированных композиций показал протекание химической реакции отверждения в одну стадию, а также достаточность расчетного количества отвердителя. Температура начала экзотермического пика, связанного с реакцией полиприсоединения, для всех образцов составила около 70 °С, конца – 137±2 °С, температура экстремума находилась в диапазоне 100÷103 °С, что соответствует максимальной скорости химической реакции и является рекомендуемой при выборе режима отверждения.

Энерговыделение для образцов на основе отвердителя ПЭПА находится на одном уровне (298-299 Дж/г), для образцов на основе ТЭТА выше на 2-5%.

Максимальное увеличение ударной вязкости, определяющей ударостойкость в композитном материале, наблюдается для композиции (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 10 м.ч. Лапроксид БД, 15 м.ч. ПЭПА) (Рисунок 1) по сравнению с исходной.

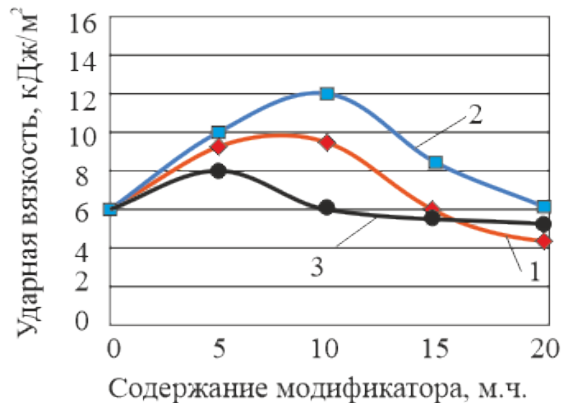


Рисунок 1 – Зависимость ударной вязкости отвержденного связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора:
 1 -Лапролат 803 + Лапроксид 702;
 2 - Лапролат 803+Лапроксид БД;
 3 - Лапролат 803+Лапроксид Э-181

Однако, именно у этой композиции наблюдается снижение прочности при сжатии композитного материала на основе арамидной ткани. При этом происходит разрушение наполнителя – арамидных волокон, имеющих невысокие характеристики при сжимающих нагрузках.

Для органопластиков наиболее слабым звеном является граница раздела матрица-наполнитель: здесь наблюдается в основном образование трещин. Согласно литературным данным, именно низкая поверхностная энергия арамидного волокна из-за отсутствия необходимых для химического взаимодействия функциональных групп приводит к невысокой адгезии при нанесении эпоксидного связующего.

Введение диглицидиловых эфиров, по-видимому, помогает активировать поверхность арамидного волокна, что подтверждается результатами испытаний на адгезионную прочность методом выдергивания арамидной нити из отвержденной

пленки связующего (Рисунок 2).

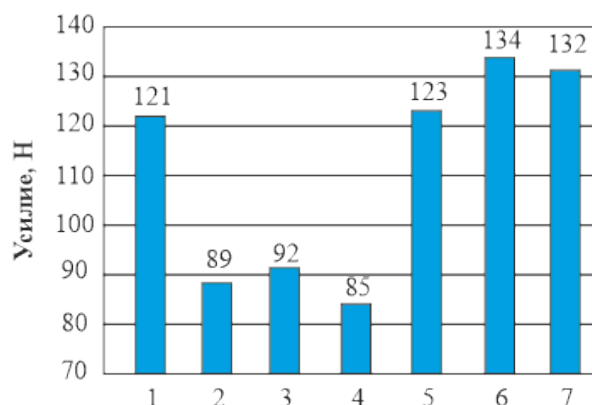


Рисунок 2 – Зависимость адгезионной прочности от вида пропитки арамидных волокон: 1 – без предварительной пропитки; 2 – пропитка ПЭПА; 3 – пропитка ЭД-20; 4 – пропитка Лапролат 803; 5 – пропитка Лапроксид 702; 6 – пропитка Лапроксид БД; 7 – пропитка Лапроксид Э-181

Предварительная пропитка арамидных нитей диглицидиловыми эфирами приводит к увеличению адгезионной прочности до 10%, что может свидетельствовать о возможном наличии функциональных групп арамидного волокна и хемосорбции при отверждении с участием NH-групп волокна и кислородом эпоксидной группы диглицидилового эфира.

Еще одной причиной повышения адгезионной прочности может быть снижение внутренних напряжений в отвержденной системе волокно-матрица. Известно, что при отверждении термореактивного связующего из-за не одновременно протекающих в композитном материале физических и химических процессов, сопровождающихся изменением объема, возникает сложное напряженное состояние. Нанесение на поверхность арамидных волокон диглицидилового эфира может способствовать релаксации возникающих при отверждении микронапряжений.

Повышение адгезионной прочности возможно и благодаря снижению дефектов на поверхности арамидного волокна при предварительной пропитке его низковязким диглицидиловым эфиром. Кроме того, сорбирование арамидными волокнами низкомолекулярных диглицидиловых эфиров способствует лучшей миграции молекулярных цепей эпоксиуретанового связующего в межфибриллярные области.

Результаты физико-механических исследований отверждённых модифицированных связующих показали, что при введении в эпоксидную композицию циклокарбонатного модификатора Лапролат 803 прочность при изгибе отвержденного связующего возрастает незначительно. Однако введение до 10 м.ч.

диглицидилового эфира в композицию (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) увеличивает прочностные свойства при изгибе почти в 2 раза. В условиях сжатия, наоборот, модификатор Лапролат 803 способствует повышению прочности, а введение диглицидилового эфира до 10 м.ч. практически ее не изменяет. Увеличение количества диглицидилового эфира до 15 м.ч. приводит к значительному снижению прочности при сжатии. В композициях с использованием в качестве отвердителя ТЭТА по сравнению с ПЭПА отмечено повышение прочности при сжатии до 6% (Таблица 1).

Таблица 1 – Физико-механические характеристики отвержденных связующих

Наименование показателя	ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч.		ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч.	
	ПЭПА 14 м.ч	ТЭТА 9 м.ч	ПЭПА 15 м.ч	ТЭТА 10 м.ч
Прочность при сжатии, МПа	91	93	110	112
Прочность при изгибе, МПа	300	318	480	504
Плотность, кг/м ³	1196	1186	1201	1197

По данным ТГ-ДСК анализа наблюдалось повышение температуры стеклования ($T_{ст}$) на 5 °С при использовании отвердителя ТЭТА. Введение разбавителей привело к понижению $T_{ст}$ до 58-60°С (без разбавителей 65 °С), причем в меньшей степени эффект проявляется в случае Лапроксидов 702 и Э-181.

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований подтверждают зависимость свойств отвержденных связующих от количественного и качественного состава выбранных модификаторов.

Литературные источники подтверждают, что характер возникающих в сшитом полимере межмолекулярных связей зависит от параметров процесса отверждения. В результате проведенного термографического анализа процесса отверждения было установлено существование нескольких температурных зон, а также зависимость характера температурной кривой от вида диглицидилового эфира (Рисунок 3) и отвердителя (Рисунок 4).

В работе отмечено, что для всех модификаций связующего в самом начале процесса отверждения происходит резкий подъем температуры, который может

являться следствием высокой скорости возникновения химических связей. В дальнейшем повышение температуры замедляется. Далее наблюдается еще один резкий подъем температуры, пик которого приходится на время гелеобразования.

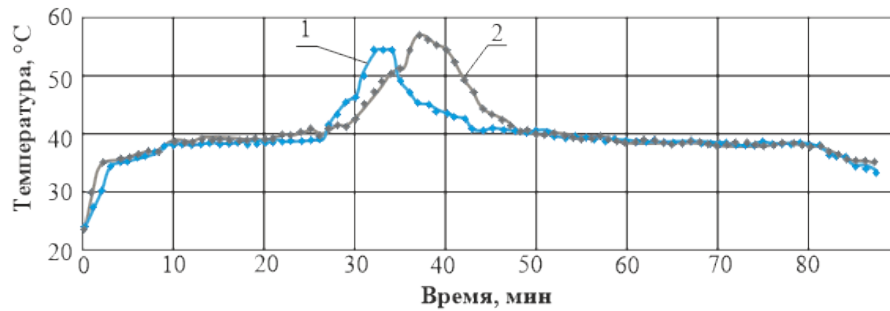


Рисунок 3 – Зависимость температуры отверждения связующего на основе ЭД-20, Лапролат 803, ПЭПА от времени для различных модификаторов: 1- Лапроксид 702; 2 - Лапроксид БД

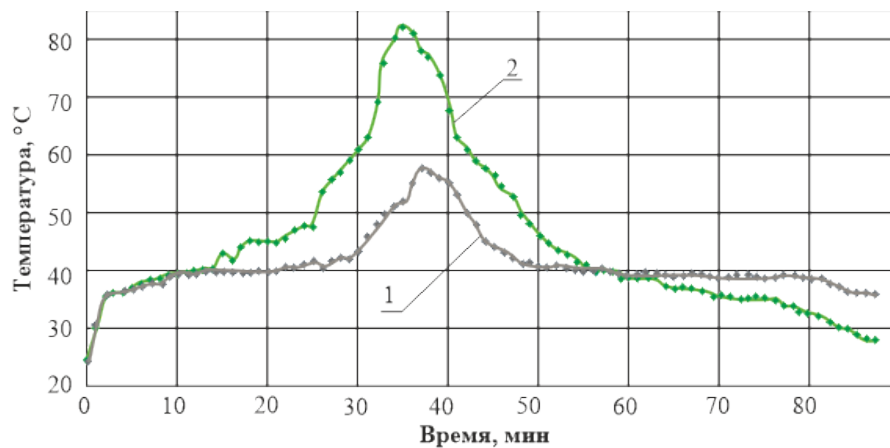
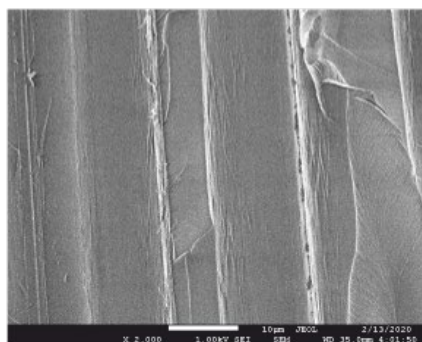


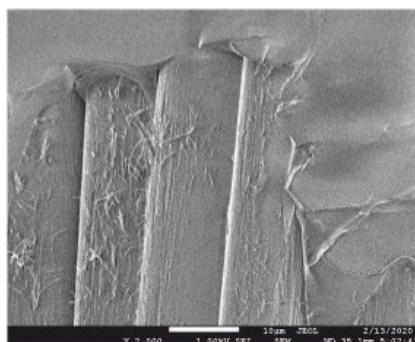
Рисунок 4 – Зависимость температуры отверждения связующего на основе смолы ЭД-20, Лапролат 803, Лапроксид БД от времени для различных отвердителей: 1- ПЭПА; 2 – ТЭТА

Введение диглицидиловых эфиров, особенно Лапроксида БД, приводит к увеличению времени гелеобразования. Возможно, это способствует не только прохождению реакции полиприсоединения на более глубоком уровне, но и химическому взаимодействию с функциональными группами волокна: при быстром процессе отверждения функциональные группы волокна «не успевают» включиться в процесс отверждения.

Микроструктурный анализ расслоенных композитных образцов показал наличие дефибрилизации поверхности волокон в случае композиций на основе Лапроксида БД, что является характерной особенностью разрушения прочного адгезионного соединения (Рисунок 5).



1



2

Рисунок 5 – Микрофотографии расслоенных образцов на основе связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) с диглицидиловыми эфирами: 1 - 5 м.ч. Лапроксид 702; 2 - 10 м.ч. Лапроксид БД (отвердитель ПЭПА), х 2000

Выявлено, что характер изменения вязкости связующих при отверждении отличается от характера термографических кривых, показанных на рисунках 3 и 4: на первом этапе происходит резкое снижение вязкости вследствие увеличения температуры реакции и повышенной подвижности молекулярных цепей. Далее наблюдается плавное повышение вязкости до полного отверждения.

Исследования капиллярного поднятия связующего по нити и пропитка капель связующего арамидной ткани показали, что длительность процесса пропитки одинакова для всех модификаций связующего (приблизительно 7 мин) (Таблица 2).

Таблица 2 – Результаты термореологических испытаний

Состав композиции	Отвердитель	η_0 , Па*с	η_7 , Па*с	$t_{гел}$, мин
70м.ч. ЭД-20+20м.ч. Лапролат 803 + 5 м.ч. Лапроксид 702	14 м.ч. ПЭПА	15,0	17,0	17,0
	9 м.ч. ТЭТА	14,9	18,2	14,0
70м.ч. ЭД-20+20м.ч. Лапролат 803 + 10 м.ч. Лапроксид БД	15 м.ч. ПЭПА	14,7	16,2	26,0
	10 м.ч. ТЭТА	14,5	16,5	23,5

η_0 – начальная вязкость; η_7 - вязкость через 7 мин (максимальное капиллярное поднятие); $t_{гел}$ – время гелеобразования

Таким образом, при сравнении полученных данных с физико-механическими характеристиками отвержденного связующего показано, что композиция с использованием диглицидилового эфира 1,4-бутандиола (Лапроксида БД), обладающая максимальными ударной вязкостью и прочностью при изгибе, отличается реологическими свойствами: низкой начальной вязкостью и большим временем гелеобразования.

3.2. Получение органокомпозита на основе модифицированного связующего

3.2.1. Закономерности изменения адгезионных свойств на границе модифицированной эпоксидной смолы, арамидного волокна и микрогранул ПЭВП

Для повышения прочностных свойств при сжатии в композицию с Лапроксидом БД были введены микрогранулы ПЭВП в качестве наполнителя. Введение микрогранул благодаря высокой вязкости разрушения полиэтиленового полимера позволяет увеличить прочность при изгибе и сжатии, а также ударную вязкость в случае концентрации микрогранул до 5 мас.% (Рисунок 6).

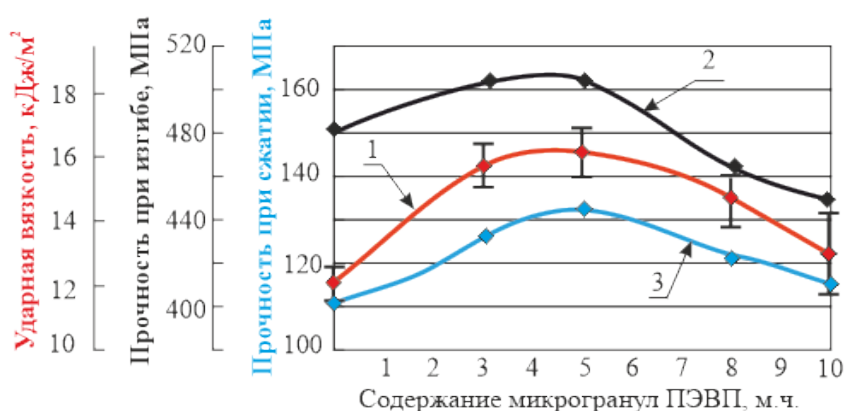


Рисунок 6 – Зависимость ударной вязкости, прочности при изгибе и сжатии эпоксидного связующего на основе смолы ЭД-20, модифицированной Лапроксидом БД, от концентрации микрочастиц ПЭВП: 1 – ударная вязкость; 2 – прочность при изгибе; 3 – прочность при сжатии

Испытания при различных температурах показали незначительное снижение прочности при сжатии при пониженных температурах и рост прочности при сжатии и изгибе при повышенных температурах. Повышение температуры скорее всего способствует релаксации микронапряжений, возникающих при отверждении эпоксидного связующего вблизи дисперсных частиц. Кроме того, частицы наполнителя могут стать фактором торможения трещин в связующем при расслоении. В целом, микрогранулы ПЭВП в композитной структуре могут служить своеобразным демпфером при изгибающих и сжимающих нагрузках.

Испытания наполненных частицами ПЭВП композитных волоконных материалов на расслоение в условиях сдвига и растяжения, наоборот, показали снижение разрушающего усилия, что связано с отсутствием связи между арамидными

волокнами и микрогранулами ПЭВП. Для предотвращения этого эффекта было предложено предварительное термозакрепление микрогранул ПЭВП на поверхности арамидной ткани методом напыления с последующей термообработкой при 130 °С, что позволило сохранить высокие результаты, полученные при испытаниях на сжатие и изгиб. При изучении морфологии и структуры расслоения такого препрега, пропитанного модифицированным Лапроксидом БД связующим, выявлено разрушение фибрилл волокна, которое произошло скорее всего из-за отрыва микрогранул ПЭВП (Рисунок 7).

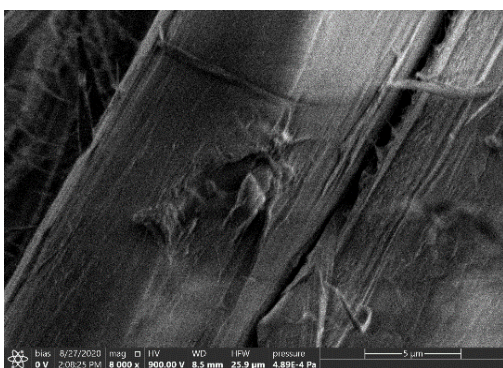
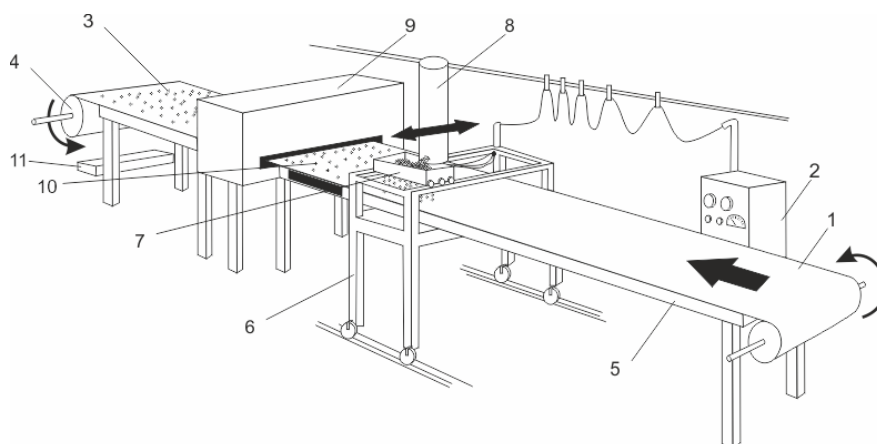


Рисунок 7 – Электронная микрофотография разрушения волокна при отрыве микрогранулы ПЭВП в результате расслоения композитного материала, x8000

Таким образом, показано, что введение в качестве наполнителя микрогранул ПЭВП в количестве 5 мас.% в модифицированное диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-20 позволяет увеличить характеристики композиции при сжатии и изгибе, а также повысить ударную вязкость. Отмечено, что снижение прочности при расслоении композитного волоконного материала при введении микрогранул ПЭВП может быть устранено с помощью их термозакрепления.

3.2.2. Технология производства ударостойких органопластиков на основе модифицированной эпоксидной смолы

Была разработана технология получения органопластиков на основе модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20 и арамидной ткани с термозакрепленными микрогранулами ПЭВП. Методом напыления порошок полиэтилена наносился на арамидную ткань с последующей термообработкой при температуре 120-140°С (Рисунок 8). Равномерность нанесения порошка была достигнута расчетной скоростью перемещения арамидной ткани по конвейеру и скоростью перемещения емкости с порошком. Скорость перемещения была подобрана из условия термозакрепления микрогранул ПЭВП на арамидной ткани.



1 – подача ткани; 2 – вычислительный блок; 3 – готовый препрег; 4 – намотка рулона препрега; 5 – стол; 6 – основание с двухкоординатным перемещением; 7 – каретка с решеткой; 8 – емкость с порошком; 9 – термошкаф; 10 – контроль поверхностной плотности препрега; 11 – емкость для непроклеенного порошка

Рисунок 8 – Схема технологического процесса получения препрега для термозакрепления микрогранул ПЭВП на арамидной ткани

После закрепления микрогранул ПЭВП арамидная ткань была раскроена на детали, которые непосредственно перед формированием композитных противоударных изделий были пропитаны модифицированным связующим.

Разработанная технология позволила совмещать в композитном материале на основе модифицированного эпоксидного связующего два армирующих наполнителя: арамидную ткань и микрогранулы ПЭВП, а также получать препреги из арамидной ткани с термозакрепленными микрогранулами ПЭВП. Полученный препрег может быть использован как для получения ударостойких изделий на основе модифицированного связующего, так и для «горячего» прессования без дополнительного связующего, когда необходимо минимальное количество полимера в межслойном пространстве, например, в предельно наполненных композитах.

3.2.3. Результаты испытаний на ударостойкость композитных оболочек

Разработанные органопластики с улучшенными адгезионными свойствами на основе модифицированных связующих были использованы для получения противоударных изделий, в частности композитных оболочек, которые были изготовлены способом контактного формования предварительно раскроенных и пропитанных модифицированным связующим деталей из арамидной ткани. Формование проводили при 2 атм. в матрице с помощью эластичного пуансона. Время выдержки – 24 часа. Масса полученной оболочки составила 200 г. Основным

критерием при оценке ударостойкости оболочек были суммарная длина расслоений и прогиб оболочки при ударе. Лучшие результаты при испытании на ударостойкость показали оболочки на основе арамидной ткани с термозакрепленными микрогранулами ПЭВП и композиции ЭД-20 (70 м.ч.) + Лапролат 803 (20 м.ч.) + Лапроксид БД (10 м.ч.) + ПЭПА (15 м.ч.) (Рисунок 9).



1

2

Рисунок 9 – Внешний вид оболочек после ударного воздействия:

1 – без модификации связующего;
2 – с модифицированным связующим и микрогранулами ПЭВП

Показано, что в композитной оболочке на основе трех слоев арамидной ткани и одного слоя арамидной ткани с ПЭВП со стороны внутренней поверхности оболочки прогиб при ударе снизился на 30%.

Использование в качестве наполнителя четырех слоев арамидной ткани с ПЭВП не привело к снижению количества расслоений на наружной и внутренней поверхности оболочки, однако прогиб при этом снизился на 8%, что позволило определить необходимое расположение микрогранул ПЭВП в структуре композитного материала и получить изделие с требуемой ударной стойкостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе решения поставленных задач определено оптимальное соотношение компонентов связующего для получения ударостойкого органокомпозита. Выбрана концентрация вводимого в эпоксидное связующее диглицидилового эфира 1,4-бутандиола 10 м.ч., при которой ударная вязкость и прочность при изгибе возрастают в два раза.

Анализ результатов исследований позволяет сделать следующие выводы:

1. Благодаря проведенным исследованиям был разработан эффективный композитный материал для тонких композитных оболочек, обладающий высокими физико-механическими характеристиками и ударостойкостью.

2. Показано, что модификация эпоксидной смолы циклокарбонатным модификатором (Лапролат 803) и диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола (Лапроксид БД) приводит к повышению прочности при изгибе в два раза.

3. Исследовано влияние разбавителей на основе диглицидиловых эфиров на процесс отверждения и пропиточные свойства. Установлено, что наибольшее влияние имеет диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, что, по-видимому, связано с большей молекулярной подвижностью и хорошей совместимостью с арамидными волокнами.

4. Установлено, что совместное влияние циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира 1,4-бутандиола способствует регулированию скорости отверждения и улучшает адгезионный контакт с наполнителем.

5. Показано, что предварительная пропитка арамидных волокон диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола способствует улучшению адгезионных характеристик, что может быть следствием активации функциональных групп арамидного волокна и релаксации возникающих при отверждении микронапряжений.

6. Установлено, что использование слоев арамидной ткани с термозакрепленными на них микрогранулами повышает характеристики композитного материала при ударе: позволяет увеличить характеристики композитного материала при изгибе и сжатии на 10-20%, повысить ударную вязкость и сохранить прочность при расслоении.

7. Разработан процесс получения ударостойкого композитного материала по препреговой технологии.

Проведенные исследования материалов свидетельствуют о том, что полученный композитный материал обладает комплексом свойств для создания противоударных конструкций и может быть рекомендован для более широкого использования в различных отраслях техники. Результаты подтверждены положительными испытаниями на ударостойкость композитных оболочек в ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР».

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kupriyanova E.V. Optimization of Properties of Epoxy Binders during Their Modification / E.V. Kupriyanova, V.S. Osipchik, T.P. Kravchenko, A.N. Pachina, T.V. Morozova // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14. –No. 4. – pp. 483–488. (Web of Science/Scopus)

2. Куприянова Е.В. Повышение ударостойкости эпоксидных органопластиков / Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Осипчик В.С., Колыбанов К.Ю. // Пластические массы. – 2020. – №9-10. – С. 67-68. (ВАК)

3. Куприянова Е.В. Исследование поведения при ударе эпоксипластиков с волоконным и дисперсным наполнением / Куприянова Е.В., Гавриков И.С., Морозова Т.В. // Вестник технологического университета. – 2020. – Т.23. – №8. – С. 50-53. (ВАК)

4. Куприянова Е.В. Стойкость гибридных композитных материалов защитных шлемов к ударному воздействию ножа / Е.В. Куприянова, Т.В. Морозова, А.М. Дворцевая, В.М. Аристов // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXII. 2018. № 6 (202). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С.74-76. (РИНЦ)

5. Куприянова Е.В. Модификация эпоксидного связующего для повышения трещиностойкости композитного шлема при ударном воздействии / Е.В. Куприянова, Т.В. Морозова, А.М. Дворцевая, В.М. Аристов // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXIII. 2019. № 6 (202). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С.50-52. (РИНЦ)

6. Куприянова Е.В. Исследование влияния комбинированного связующего на осколочную стойкость композитных структур / Е.В. Куприянова, А.С. Крайнов, А.А. Панков // Сборник трудов XVI Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных, огнестойких и конструкционных композитных материалов», 23-27 сентября 2019 г., Республика Крым. – С.35-37.

7. Куприянова Е.В. Исследование ударостойкости тонкостенных органопластиков / Е.В. Куприянова, А.С. Крайнов, Е.В. Бянкина // Сборник трудов XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных, огнестойких и конструкционных композитных материалов», 7-11 сентября 2020 г., Республика Крым. – С.29-33.

8. Куприянова Е.В. Исследование терморелогических свойств эпоксидных связующих / Е.В. Куприянова, Е.В. Бянкина // Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы разработки и применения бронезащитных, огнестойких и конструкционных композитных материалов», 6-10 сентября 2021 г., Республика Крым. – С.84-87.