

ОЦЕНКА СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© Н. Г. Зубова¹, В. М. Герасимова¹, Н. Л. Левкина², Т. П. Устинова²

¹ Балаковский инженерно-технологический институт —
филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»,
413800, Саратовская обл., г. Балаково, ул. Чапаева, д. 140

² Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.,
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17, к. 3
E-mail: zubova_artech@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 октября 2019 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 1 марта 2021 г.

Проведена оценка прочности и смачиваемости обработанных кремнийорганическими аппретами полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозных и базальтовых технических нитей. Подтверждено повышение поверхностной активности модифицированных нитей. Изучены особенности кинетики отверждения эпоксидного связующего в присутствии модифицированных нитей. Показано улучшение эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов, получаемых на основе исследуемых волокнистых наполнителей.

Ключевые слова: эпоксидная матрица; волокнистые наполнители; модификация; кремнийорганические аппреты; композиционный материал; эксплуатационные характеристики

DOI: 10.31857/S0044461821050145

Для создания композитных материалов, удовлетворяющих современным эксплуатационным требованиям и обладающих возможностью получения изделий различного ассортимента, применяются эпоксидные связующие. Направленное регулирование свойств эпоксидных композитов может быть достигнуто, в частности, применением армирующих систем различной химической природы, отличающихся высокой поверхностной активностью, таких как полиакрилонитрильный технический жгут, гидратцеллюлозная техническая нить и базальтовые нити. Для повышения эффективности использования данных волокнистых наполнителей перспективна

их поверхностная модификация аппретирующими композициями [1].

К числу аппретов, успешно применяемых для модификации поверхности волокнистых наполнителей, относятся силаны, образующие «молекулярные мостики», т. е. стабильные водо- и химически стойкие связи между компонентами композитного материала [2]. В частности, при получении пластиков, армированных стеклянными волокнами, последние, как правило, подвергаются аппретированию силанами с целью увеличения прочности межфазной границы [3]. Обработка стекловолокна γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174), γ -аминопропилтриэток-

сисиланом (АГМ-9) и γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом (А-187) приводит к увеличению адгезии на границе раздела фаз, способствующей повышению ударной вязкости разрушения композита [4–6]. Наряду со стеклянными волокнами в производстве полимерных композиционных материалов могут использоваться базальтовые [7–13], целлюлозные [14, 15] и полиакрилонитрильные технические нити [16–20].

Цель исследования — разработка композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированных органосиланами полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозной технической и базальтовой нитей. Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследования: оценка армирующих свойств модифицированных волокнистых наполнителей и исследование возможности физико-химического взаимодействия гидроксильных групп полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозной технической и базальтовой нитей с функциональными группами аппретов, а также изучение структурных особенностей и определение эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись: эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, ФКП «Завод имени Я. М. Свердлова»); отвердитель — полиэтиленполиамин (ТУ 2413-066-18777143–15, ЗАО «Завод органических продуктов»); полиакрилонитрильный технический жгут — сополимер акрилонитрила с метилакрилатом и итаконатом натрия с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.12 текс (диаметр элементарной нити 4–5 мкм) (ТУ 6-06-С253–87, ООО «СНВ»); гидратцеллюлозная техническая нить с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.15 текс (диаметр элементарной нити 5–6 мкм) (ТУ 2271-198-05763346–2000, ОАО ПО «Балаковское химволокно»); базальтовая нить с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.32 текс (диаметр элементарной нити 9–12 мкм) (марка НРБ 10-1200-КВ42 наружный размот, ООО «Каменный век»); модифицирующая добавка 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) (CAS 919-30-2, ISO 9001, Haihang Industry Co., Ltd); модифицирующая добавка 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187) (CAS 2530-83-8, ISO 9001, Anhui Elite Industrial Co., Ltd); модифицирующая добавка 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) (CAS 2530-85-0, ISO 9001, Qingdao Hengda Zhongcheng Technology Co., Ltd); модифицирующая добавка Duron OS 3151 — комбинация из гликоле-

вых эфиров жирной кислоты (1907/2006/EG, СНТ Р. Beitlich GmbH).

Модификацию волокнистых материалов проводили путем их обработки водными растворами исследуемых аппретов (рН 4.5), содержащими 2, 5 и 10 мас% модификатора. Продолжительность обработки волокон, максимально приближенная к технологическим условиям аппретирования, составляла 30, 60 и 90 с. Температура водных растворов аппретов $17 \pm 2^\circ\text{C}$. С целью дополнительной фиксации модификатора на волокне нити подвергали двухступенчатой сушке: температура первой ступени сушки составляла 50°C , время сушки — 60 ± 2 мин; температура второй ступени сушки — 100°C , время сушки — 15 ± 2 мин.

Образцы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и модифицированных полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей получали методом компрессионного прессования при температуре $110 \pm 5^\circ\text{C}$ и давлении 5 ± 0.5 МПа. Массовые соотношения:эпоксидная смола:полиэтиленполиамин — 10:1, связующее:наполнитель — 1:1.

Для определения структурных характеристик модифицированных нитей, морфологии поверхности и термической устойчивости композиционных материалов применяли сканирующую электронную микроскопию* (аналитический сканирующий микроскоп Tescan MIRA3 LMU, ускоряющее напряжение до 30 кВ, Oxford Instruments Analytical), ИК-спектроскопию** (спектрофотометр Specord M-80, рабочий диапазон длин волн $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, Analytik Jena AG и Фурье-спектрофотометр инфракрасный IRTracer-100, рабочий диапазон длин волн $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, Shimadzu), термогравиметрический анализ*** (дериватограф Q-1500 D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, скорость нагрева $10\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$, MOM).

Механические характеристики исследуемых нитей определяли на разрывной машине ФМ 27 (Computext).**** Длина волокон при испытании на разрыв составляла 20.0 ± 0.1 мм, скорость нагру-

* Нагорнов Ю. С., Ясников И. С., Тюрков М. Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Тольятти: ТГУ, 2012. С. 45–55.

** Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: Москов. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2012. С. 17–19.

*** ГОСТ 29127–91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.

**** ГОСТ 10213.2–2002. Волокно штапельное и жгут химические. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве.

жения при испытании волокон при растяжении — 25 ± 2.5 мм·мин⁻¹.

Оценка смачивания* заключалась в измерении высоты капиллярного поднятия 50%-ного раствора олигомера в ацетоне по погруженному в него волокну на катетометре КМ-8 (ГП «Измюмский приборостроительный завод») при температуре 23 ± 2 °С.

Термовлажностная обработка нитей проводилась путем пятикратной обработки волокнистого наполнителя дистиллированной водой, нагретой до температуры 45 ± 5 °С, с последующим отжимом. Продолжительность однократной обработки составляла 5 мин при интенсивном перемешивании.

При исследовании кинетики отверждения эпоксидных композиций контролировали изменение температуры процесса отверждения от времени при скорости температурного сканирования 1 град·мин⁻¹ [21]. При этом определяли время гелеобразования, соответствующее времени начала резкого подъема температуры процесса отверждения, и время отверждения, соответствующее времени достижения максимального значения температуры отверждения.

Степень отверждения определяли весовым методом. Расчет доли экстрагируемой фракции проводили по изменению массы образца измельченного композита (с точностью до 0.0001 г) до и после экстракции золь-фракции ацетоном при температуре окружающей среды 23 ± 2 °С в течение 24 ч. Степень отверждения (%) рассчитывали как разность между исходной массой образца и долей экстрагируемой фракции.

Испытание армированных пластиков на растяжение, сжатие и изгиб** проводили на разрывной машине ИР 5046-5 (ТОВ ВТП «АСМА-ПРИЛАД»). Для испытания на растяжение получали образцы из композиционного материала в виде «двойной лопатки» (размером $150.0 \times 10.0 \times 2.5$ мм) при содержании волокна в армированных пластиках 55 ± 2.0 мас%. Скорость растяжения при испытании образцов композитов составляла 5 ± 1.0 мм·мин⁻¹. Для испытания композиционных материалов на растяжение в производственных условиях ООО НПФ «По Техин и К^о» на разрывной машине УММ-5 (ТОВ ВТП «АСМА-ПРИЛАД») были получены образцы с содержанием волокна в армированных пластиках 60 ± 2.0 мас%, скорость растяжения составляла 2 ± 1.0 мм·мин⁻¹.

* Бычкова Е. В., Кадыкова Ю. А., Левкина Н. Л. Смачивание в композиционных материалах. Саратов: СГТУ, 2012. С. 10–14.

** ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. ГОСТ 4651–2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

На сжатие испытывали образцы в форме брусков (размером $60.0 \times 20.0 \times 3.0$ мм). Скорость сжатия при испытании образцов композитов — 2 ± 1.0 мм·мин⁻¹.

Для испытания армированных пластиков на изгиб готовили образцы в форме брусков (размером $120.0 \times 20.0 \times 4.0$ мм). Скорость нагружения при испытании образцов композитов — 2 ± 0.5 мм·мин⁻¹.

Определение ударной вязкости композитов*** проводили на маятниковом копре КМ-5 (ООО «Метротест»). Для этого получали образцы в форме брусков (размером $80.0 \times 10.0 \times 4.0$ мм). Скорость движения маятника при ударе — 2.9 ± 0.1 м·с⁻¹.

При испытании на твердость по Бринеллю**** образцы армированного пластика (гладкие плоские пластины $20.0 \times 20.0 \times 4.0$ мм) располагали на опорной плите твердомера ТМ-2М (ООО «Завод испытательных приборов») так, чтобы направление вдавливания индентора в виде шарика было перпендикулярно поверхности образца с однонаправленными волокнами.

Обсуждение результатов

Влияние условий модификации на прочность и смачиваемость волокнистых материалов: химического состава аппретов, их концентрации в водном растворе и продолжительности обработки — оценивали по изменению механических характеристик исследуемых нитей (табл. 1) и кинетическим данным высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании нитей эпоксидным олигомером (рис. 1–3).

Наиболее активно влияние указанных условий модификации на механические свойства волокнистых материалов проявляется для базальтовых нитей, модифицированных 5%-ными растворами аппретов А-187 и А-174, что подтверждается увеличением их относительной разрывной нагрузки примерно в 2.5 раза по сравнению с немодифицированной нитью. Обработка полиакрилонитрильного технического жгутика и гидратцеллюлозной технической нити исследуемыми модификаторами также положительно влияет на прочность волокнистых материалов. В частности, у модифицированного 5%-ными растворами каждого из исследуемых аппретов полиакрилонитрильного технического жгутика относительная разрывная нагрузка в среднем увеличивается в 1.4 раза по сравнению с исходными волокнами. Наибольшее увеличение относительной разрывной

*** ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

**** ГОСТ 4670–2015. Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика.

Таблица 1
Зависимость механических свойств волокнистых наполнителей от параметров модификации

Концентрация модификатора в ванне, %	Волокнистый наполнитель																	
	полиакрилонитрильный технический жгутик						гидратцеллюлозная техническая нить						базальтовая нить					
	относительная разрывная нагрузка, сН·текс ⁻¹			относительное разрывное удлинение, %			относительная разрывная нагрузка, сН·текс ⁻¹			относительное разрывное удлинение, %			относительная разрывная нагрузка, сН·текс ⁻¹			относительное разрывное удлинение, %		
	при времени модификации, с																	
	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
—	43			16			29			16			107			9		
3-Аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9)																		
2	—	—	—	—	—	—	32	31	33	18	18	18	145	152	159	8	10	7
5	52	60	47	16	16	18	34	34	32	18	15	17	148	148	146	12	11	8
10	45	50	43	19	18	10	33	36	35	20	19	17	125	139	146	8	9	9
3-Глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)																		
2	—	72	—	—	19	—	37	41	45	17	16	17	152	174	179	10	15	18
5	—	68	—	—	23	—	49	54	56	17	19	18	178	245	254	11	11	15
10	—	—	—	—	—	—	55	57	59	19	21	21	215	259	262	11	15	17
3-Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)																		
2	—	59	—	—	21	—	31	33	37	19	21	21	158	167	176	7	10	13
5	—	56	—	—	15	—	45	51	54	19	17	19	189	217	226	9	7	12
10	—	—	—	—	—	—	53	55	56	21	23	23	197	224	230	11	13	15
Duron OS 3151																		
2	55	54	55	22	20	21	33	30	34	15	20	16	181	184	188	11	9	10
5	64	64	74	24	23	23	34	37	38	18	19	20	175	180	183	12	6	9
10	47	59	59	18	23	29	35	35	37	20	17	19	183	164	151	11	10	14

нагрузки гидратцеллюлозных технических нитей (в 1.8 раза) также достигается при 5%-ной концентрации модификаторов А-187 и А-174 и времени обработки 60 с. Повышение устойчивости к разрывным нагрузкам и растяжению модифицированных нитей, вероятно, связано с их способностью сорбировать силановые аппреты. В процессе сорбции образуется монослойное поверхностное пленочное покрытие, способствующее снижению дефектности и повышению компактности волокнистого наполнителя, следствием этого и является рост его прочности в результате модификации.

На основании анализа тенденций изменения характеристик волокон был выбран следующий режим обработки волокнистых наполнителей: концентрация аппретов АГМ-9, А-187, А-174 и Duron OS 3151 в водной ванне — 5%; время модификации волокон — 60 с.

Косвенной характеристикой адгезионной совместимости в системе матрица/наполнитель является смачиваемость. В связи с этим проведена оценка смачиваемости модифицированных нитей раствором эпоксидного олигомера (рис. 1). Наибольшей смачива-

ющей способностью обладает полиакрилонитрильный технический жгутик, модифицированный А-174.

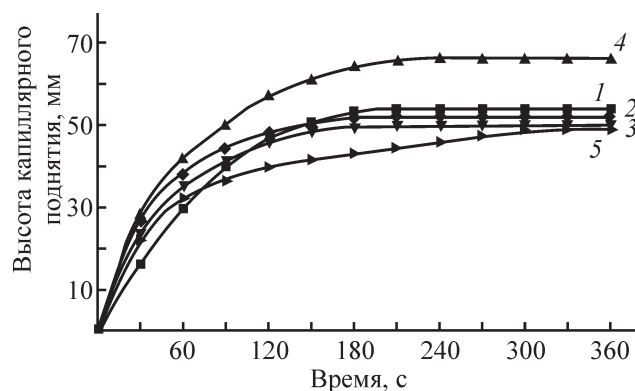


Рис. 1. Кинетические кривые смачивания полиакрилонитрильного жгутика эпоксидным олигомером.

1 — полиакрилонитрильная нить, 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), 3 — полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — полиакрилонитрильная нить + Duron OS 3151.

Зависимость высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании модифицированных гидратцеллюлозных технических (рис. 2) и базальтовых (рис. 3) нитей эпоксидным олигомером от времени подтверждает способность не только модификатора А-174, но и аппрета А-187 повышать поверхностную активность волокнистого материала.

С учетом данных по изменению прочности модифицированных нитей и их способности к смачиванию эпоксидным олигомером для дальнейших исследований использовали А-174 и А-187, в большей степени увеличивающие устойчивость к разрывным нагруз-

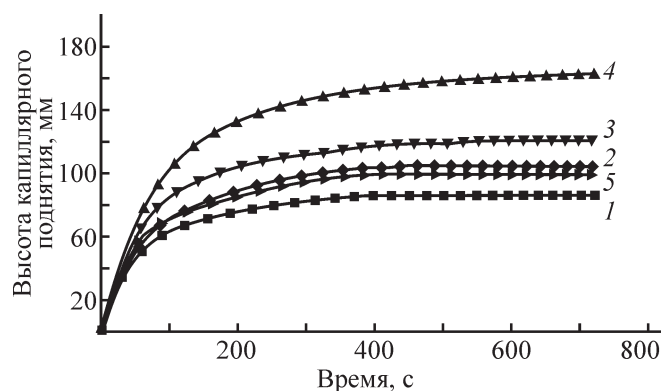


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания гидратцеллюлозных нитей эпоксидным олигомером.

1 — гидратцеллюлозная нить, 2 — гидратцеллюлозная нить + 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), 3 — гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — гидратцеллюлозная нить + Duron OS 3151.

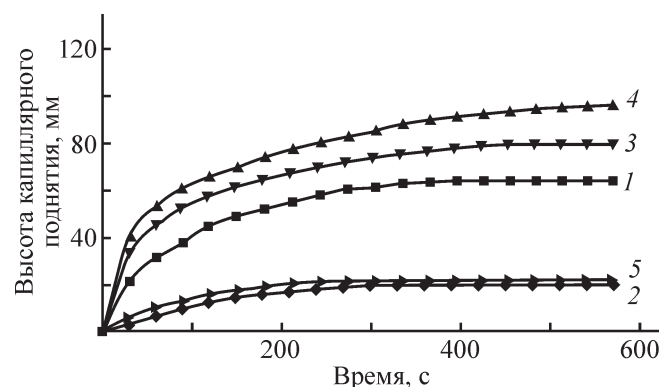


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания базальтовых нитей эпоксидным олигомером.

1 — базальтовая нить, 2 — базальтовая нить + 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), 3 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — базальтовая нить + Duron OS 3151.

кам и способствующие повышению высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании нитей эпоксидным олигомером.

На ИК-спектре модифицированного полиакрилонитрильного технического жгутика (рис. 4, кривые 2, 3) фиксируется снижение интенсивности пика в области 2240 см^{-1} , соответствующего колебани-

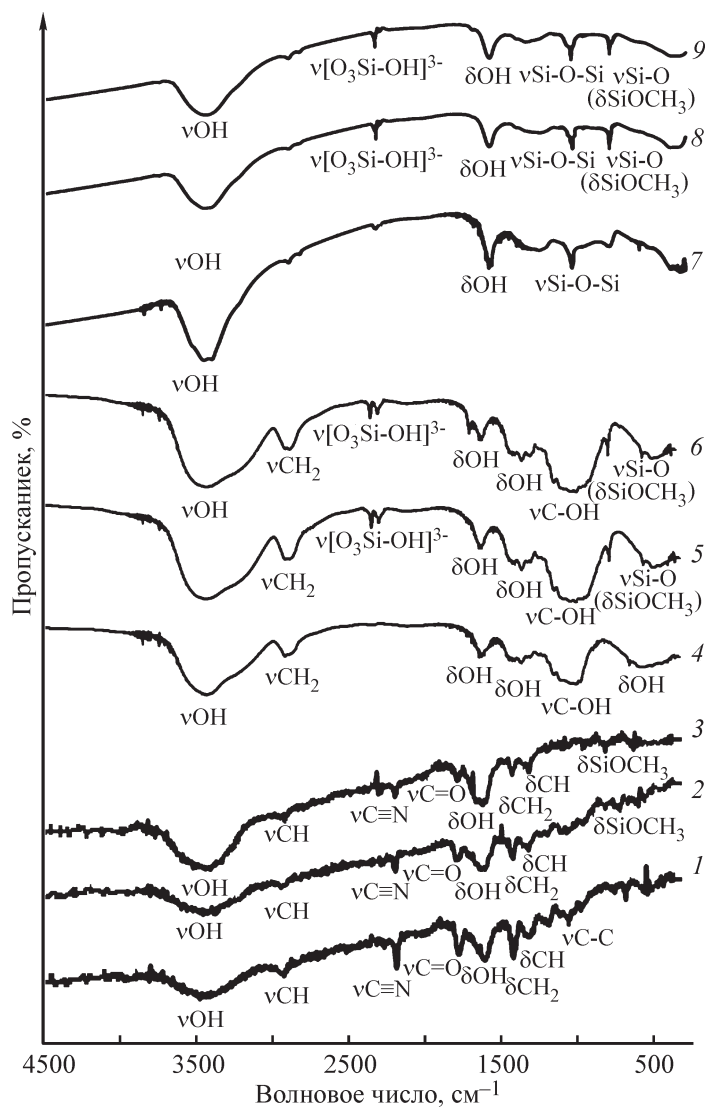


Рис. 4. ИК-спектры исходных и модифицированных нитей.

1 — полиакрилонитрильная нить, 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 3 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 4 — гидратцеллюлозная нить, 5 — гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 6 — гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 7 — базальтовая нить, 8 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 9 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174).

ям группы $C\equiv N$. На спектре модифицированных гидратцеллюлозных технических (рис. 4, кривые 5, 6) и базальтовых (кривые 8, 9) нитей аппретирующими растворами идентифицируется пик в области 2360 см^{-1} , характерный для валентных колебаний ОН-групп поверхностных анионов $[O_3Si-OH]^{3-}$, и снижение интенсивности пиков в областях $3550-3400$ и 1600 см^{-1} . Кроме того, в спектрах всех исследуемых нитей, модифицированных А-187 (рис. 4, кривые 2, 5, 8) и А-174 (кривые 3, 6, 9), в отличие от спектров исходных нитей (кривые 1, 4, 7) фиксируется пик в области 850 см^{-1} , соответствующий группе $-SiOCH_3$, которая присутствует в данных модификаторах. Повышение поверхностной активности модифицированных нитей объясняется изменением их химического состава в процессе аппретирования.

Для подтверждения фиксации аппретов на волокне проведена многократная промывка нитей горячей водой. Изменение массы исследуемых нитей, модифицированных А-187 и А-174, после термовлажностной обработки (рис. 5) составило для полиакрилонитрильного технического жгутика $0.4-0.7\%$, для гидратцеллюлозной технической нити — $2.5-1.2\%$ и для базальтовой нити — $1.3-0.7\%$ соответственно.

Данные ИК-спектроскопии, а также незначительное изменение массы образцов после термовлажност-

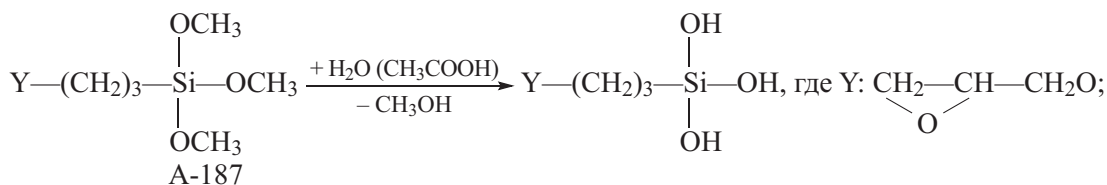


Рис. 5. Изменение массы модифицированных нитей после термовлажностной обработки.

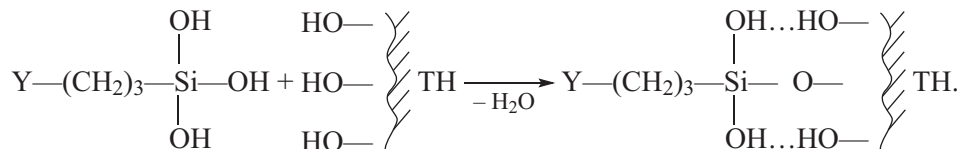
1 — полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 3 — гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 6 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174).

ной обработки позволяют предположить возможность физико-химического взаимодействия гидроксильных групп исследуемых нитей с функциональными группами аппрета. На примере 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (А-187):

I стадия — образование силанолов:



II стадия — взаимодействие силанолов с гидроксильными группами технических нитей (ТН):



Увеличение прочности и смачиваемости полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей, модифицированных А-187 и А-174, позволяет рекомендовать их для армирования эпоксидной смолы при получении композитных материалов.

При введении немодифицированных полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных нитей в эпоксидную смолу сокращаются время гелеобразования (на 50%) и время отверждения (на 20–40%) связующего (табл. 2). Продолжительность гелеобразования

эпоксидного связующего при введении базальтовых нитей снижается лишь на 33%, а время отверждения эпоксидного связующего изменяется незначительно. Армирование эпоксидной смолы модифицированными нитями способствует улучшению этих характеристик.

Следует отметить, что независимо от химической природы волокнистого наполнителя наблюдается снижение максимальной температуры отверждения композиции в процессе отверждения, и полученные

Таблица 2

Параметры отверждения эпоксидных композитов в присутствии исходных и модифицированных волокон

Наполнитель	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Степень отверждения, %
—	60	71	119	93
Полиакрилонитрильный технический жгутик	30	40	62	98
Полиакрилонитрильный технический жгутик + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	15	26	102	98
Полиакрилонитрильный технический жгутик + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	15	23	94	98
Гидратцеллюлозная техническая нить	28	56	71	95
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	26	65	85	97
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	27	65	83	96
Базальтовая нить	40	70	75	97
Базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	37	55	81	98
Базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	36	61	87	98

эпоксидные композиты, армированные исследуемыми волокнами, характеризуются высокой степенью отверждения. Кроме того, модификация нитей способствует формированию межфазных слоев в композиционном материале, повторяющих слоевую морфологию волокнистого наполнителя и обеспечивающих повышение монолитности композита (рис. 6, в–е).

Следствием повышения физико-химической совместимости нитей и эпоксидной смолы в исследуемых композициях является существенное увеличение прочности композитов на основе модифицированных нитей (табл. 3).

Следует отметить, что более эффективным препаратом является А-187, использование которого повышает твердость композита на основе полиакрилонитрильного технического жгутика на 20% и базальтовых нитей — на 93%. Значительно повышается изгибающее напряжение (на 55 и 61% соответственно), ударная вязкость (на 158 и на 73% соответственно) и разрушающее напряжение при растяжении (на 42 и 84% соответственно) полимерных композиционных материалов, армированных гидратцеллюлозными техническими и базальтовыми нитями. Кроме того, эпоксипласт, армированный полиакрилонитрильным техническим жгутиком, от-

личается повышенными значениями разрушающего напряжения при сжатии (на 18–45%).

Термогравиметрический анализ показал (табл. 4), что образцы композита на основе исходных волокон и волокон, модифицированных А-187 и А-174, характеризуются примерно одинаковыми температурными интервалами пиролиза, и в области температур от 400 до 800°С модификация волокон практически не изменяет термоустойчивость эпоксидного композиционного материала на основе модифицированных полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей.

Результаты испытаний эпоксидных композитов на основе модифицированных А-187 и А-174 базальтовых нитей по определению разрушающего напряжения при растяжении в производственных условиях (табл. 5) свидетельствуют о том, что эпоксидные композиционные материалы на основе немодифицированных базальтовых нитей по данной характеристике соответствуют материалам на основе алюминиевого сплава. Модификация армирующих систем органосиланами приводит к дополнительному повышению разрушающего напряжения при растяжении эпоксидных композитов, армированных модифицированными базальтовыми нитями, что позволяет рекомендовать

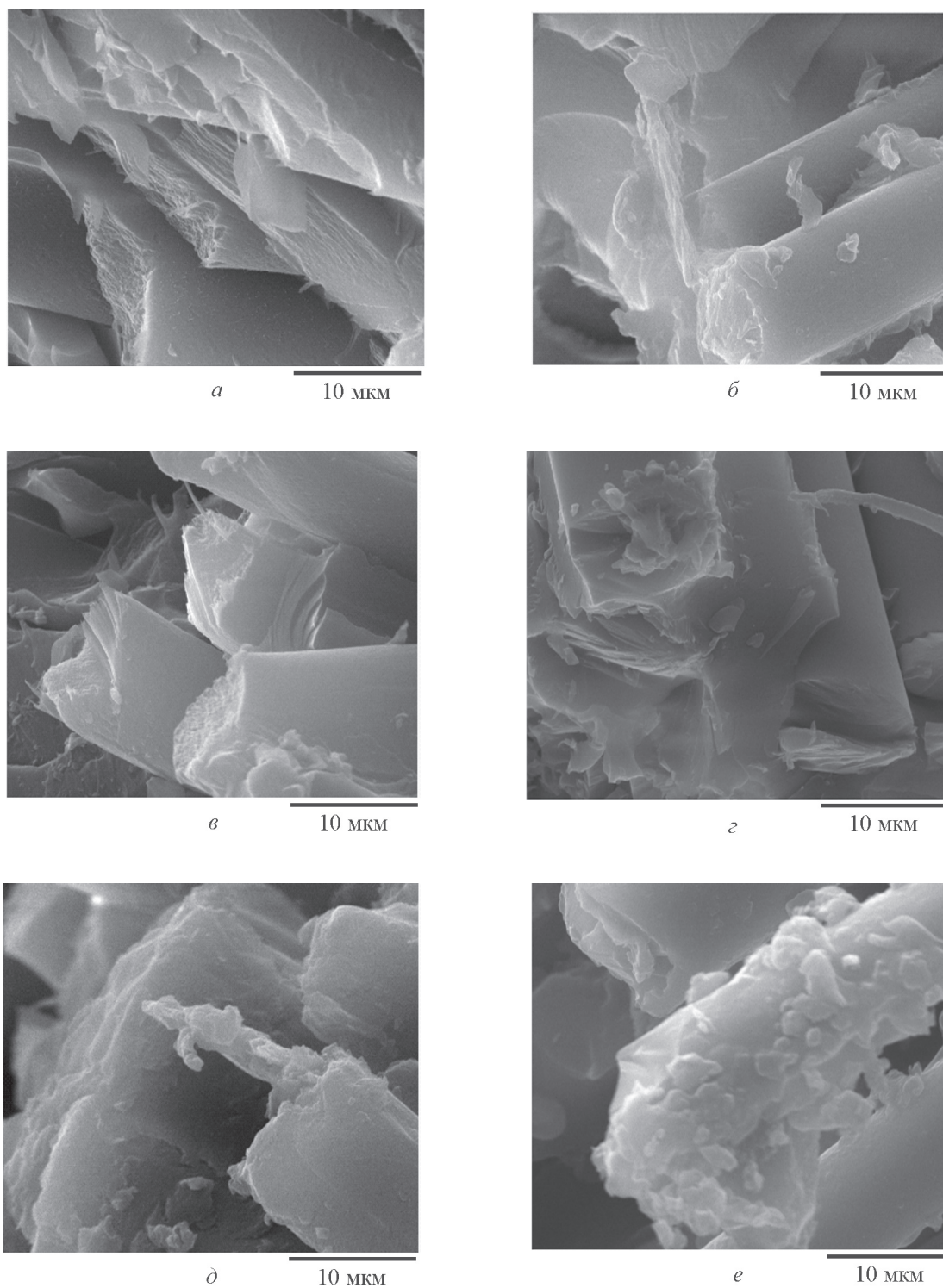


Рис. 6. Данные сканирующей электронной микроскопии.

a — эпоксидная смола + гидратцеллюлозная нить, *б* — эпоксидная смола + базальтовая нить, *в* — эпоксидная смола + гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), *г* — эпоксидная смола + базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), *д* — эпоксидная смола + гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), *е* — эпоксидная смола + базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174).

Таблица 3
Деформационно-прочностные свойства эпоксидных композитов

Наполнитель	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Изгибающее напряжение, МПа	Ударная вязкость, кДж·м ⁻²	Твердость по Бринеллю, МПа
—	20	55	70	10	50
Полиакрилонитрильный технический жгутик	80	65	105	80	118
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	58	80	—	—	141
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	80	80	—	—	121
Гидратцеллюлозная техническая нить	81	—	205	81	190
Гидратцеллюлозная техническая нить+3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	115	—	317	209	260
Гидратцеллюлозная техническая нить+3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	105	—	274	218	243
Базальтовая нить	98	—	485	315	135
Базальтовая нить+3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	180	—	781	544	260
Базальтовая нить+3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	176	—	642	402	205

Таблица 4

Данные термогравиметрического анализа эпоксипластов на основе исходных и модифицированных волокон

Наполнитель	Температурный интервал пиролиза, °С	Остаток, %, при температуре, °С							
		100	200	300	400	500	600	700	800
—	200–220 235–390	100	93	79	51	37	18	9	7
Полиакрилонитрильный технический жгутик	242–307 440–519	100	99	95	70	57	45	27	11
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	239–300 428–407	100	99	94	69	53	38	18	1
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	262–308 421–436	100	100	96	75	57	42	17	0
Гидратцеллюлозная техническая нить	230–380 420–660	97	94	82	37	19	5	3	0
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	230–380 420–630	97	95	83	43	26	8	4	1
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	240–380 420–620	97	96	89	49	32	25	15	4
Базальтовая нить	250–380 440–590	100	100	96	88	78	72	70	68
Базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	240–320 460–590	100	100	97	90	79	73	71	69
Базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	270–320 450–580	100	100	97	92	86	79	76	74

Таблица 5
Механические свойства образцов

Образец	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
Эпоксипласт на основе базальтовой нити	320
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной 3-глицид-оксипропилтриметоксисиланом (А-187)	570
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174)	553
Алюминиевый сплав [22]	250–420

разработанный композиционный материал для изготовления изделий конструкционного назначения.

Выводы

В результате проведенных исследований показано увеличение прочности и смачиваемости полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозных и базальтовых технических нитей путем их модификации кремнийорганическими аппретами. Эффективными модификаторами исследуемых нитей являются органосиланы марок А-187 и А-174, повышающие поверхностную активность нитей. Достигнутый модифицирующий эффект устойчив, что связано с физико-химическим взаимодействием гидроксильных групп исследуемых нитей с функциональными группами аппретов. Армирование эпоксидной смолы модифицированными нитями способствует ускорению процесса отверждения связующего и повышению прочности и монолитности получаемого композиционного материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Зубова Наталья Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры «Физика и естественно-научные дисциплины», Балаковский инженерно-технологический институт — филиал НИЯУ «МИФИ»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2678-2568>

Герасимова Виктория Михайловна, к.т.н., доцент кафедры «Физика и естественно-научные дисциплины», Балаковский инженерно-технологический институт — филиал НИЯУ «МИФИ»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7619-6511>

Левкина Наталья Леонидовна, к.т.н., доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю. А.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6836-9264>

Устинова Татьяна Петровна, д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю. А.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1333-7000>

Список литературы

- [1] *Перепелкин К. Е.* Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов. Обзор // Хим. волокна. 2005. № 2. С. 37–51 [*Perepelkin K. E.* Principles and methods of modification of fibres and fibre materials. A review // *Fibre Chem.* 2005. V. 37. P. 123–140. <https://doi.org/10.1007/s10692-005-0069-6>].
- [2] Функциональные наполнители для пластмасс / Под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб: Науч. основы и технологии, 2010. С. 81–105 [*Functional fillers for plastics* / Ed. by M. Xanthos. Weinheim, 2007].
- [3] *Иващенко Е. А.* Проклеивающие и отделочные средства для базальтовых и стекловолокон // Теорет. основы хим. инженерии. 2009. Т. 43. С. 511–516 [*Ivashchenko E. A.* Sizing and finishing agents for basalt and glass fibers // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2009. V. 43. P. 511–516. <https://doi.org/10.1134/S0040579509040277>].
- [4] *Park S.-J., Jin J.-S., Lee J.-R.* Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2000. V. 14. N 13. P. 1677–1689. <https://doi.org/10.1163/156856100742483>
- [5] *Park S.-J.* Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites // *Polym. Phys.* 2003. V. 41. N 1. P. 55–62. <https://doi.org/10.1002/polb.10359>

- [6] Luo W., Wang X., Huang R., Fang P. Interface enhancement of glass fiber/unsaturated polyester resin composites with nano-silica treated using silane coupling agent // Wuhan Univ. J. Nat. Sci. 2014. V. 19. P. 34–40. <https://doi.org/10.1007/s11859-014-0975-7>
- [7] Кадыкова Ю. А. Полимерный конструкционный композиционный материал, армированный базальтовым волокном // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 9. С. 1523–1527 [Kadykova Yu. A. A structural polymeric composite material reinforced with basalt fiber // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 9. P. 1434–1438. <https://doi.org/10.1134/S1070427212090212>].
- [8] Artemenko S. E., Kadykova Yu. A., Concharova T. P. Basalt plastics as roll sealing composites // J. Polym. Sci. D. 2008. V. 1. N 2. P. 122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421208020111>
- [9] Deak T., Czigany T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibres: A comparison // Textile Res. J. 2009. V. 79. P. 645–651. <https://doi.org/10.1177/0040517508095597>
- [10] Dhand V., Mittal G., Rhee K. Y., Park S.-J., Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // Composites Part B: Engineering. 2015. V. 73. P. 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011>
- [11] Fiore V., Scalici T., Di Bella G., Valenza V. A review on basalt fibre and its composites // Composites Part B: Engineering. 2015. V. 74. P. 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.034>
- [12] Ahmad Z., Sirkova B. K. Tensile behavior of Basalt/Glass single and multilayer-woven fabrics // J. Textile Inst. 2018. V 109. N 5. P. 686–694. <https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1365400>
- [13] Ying Sh., Zhou X. Chemical and thermal resistance of basalt fiber in inclement environments // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. 2013. V. 28. P. 560–565. <https://doi.org/10.1007/s11595-013-0731-4>
- [14] Перепелкин К. Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспективы. Часть 1. // Хим. волокна. 2008. № 1. С. 9–20 [Perpelkin K. E. Ways of developing chemical fibres based on cellulose: Viscose fibres and their prospects. Part 1 // Fibre Chem. 2008. V. 40. P. 10–23. <https://doi.org/10.1007/s10692-008-9014-9>].
- [15] Кардаш М. М., Терин Д. В. Применение вискозных нетканых материалов в качестве волокнистого каркаса мозаичных мембран из поликона // Мембраны и мембран. технологии. 2020. Т. 1. С. 73–80. <https://doi.org/10.1134/S2218117220010058> [Kardash M. M., Terin D. V. Application of viscose nonwoven fabrics as a fibrous frame of polykon mosaic membranes // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 1. P. 63–69. <https://doi.org/10.1134/S2517751620010059>].
- [16] Геллер Б. Е. Состояние и перспективы развития производства полиакрилонитрилового волокна. Обзор // Хим. волокна. 2002. № 3. С. 15–24 [Geller B. E. Status and prospects for development of polyacrylonitrile fibre production. A review // Fibre Chem. 2002. V. 34. P. 151–161. <https://doi.org/10.1023/A:1020525628197>].
- [17] Устинова Т. П., Артеменко С. Е., Морозова М. Ю. Структура и свойства полимеризационно-наполненного поликапроамида // Хим. волокна. 1998. № 4. С. 17–19 [Ustinova T. P., Artemenko S. E., Morozova M. Yu. Structure and properties of polymerization-filled polycaproamide // Fibre Chem. 1998. V. 30. P. 226–229. <https://doi.org/10.1007/BF02407240>].
- [18] Устинова Т. П., Морозова М. Ю., Левкина Н. Л., Сущенко Н. С. Исследование полимеризационного наполнения полиамида 6 на основе волокнисто-дисперсных систем // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 80–82 [Ustinova T. P., Morozova M. Yu., Levkina N. L., Sushchenko N. S. Study of polymerization filling of polyamide 6 based on fibrous-disperse systems // Fibre Chem. 2008. V. 40. P. 278–280. <https://doi.org/10.1007/s10692-008-9048-z>].
- [19] Сущенко Н. В., Лисина Е. В., Левкина Н. Л., Устинова Т. П. Влияние дисперсных и волокнистых наполнителей на свойства полимеризационно-наполненного полиамида 6 // Пласт. массы. 2008. № 1. С. 16–17 [Sushchenko N. V., Lisina E. V., Levkina N. L., Ustinova T. P. Effect of dispersed and fibre fillers on the properties of polymerisation-filled nylon-6 // Int. Polym. Sci. Technol. 2008. V. 36. N 5. P. 5–6. <https://doi.org/10.1177/0307174X0903600502>].
- [20] Перепелкин К. Е. Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила — оксипан. Обзор // Хим. волокна. 2003. № 6. С. 3–8 [Perpelkin K. E. Oxidized (cyclized) polyacrylonitrile fibres — oxupan. A Review // Fibre Chem. 2003. V. 35. P. 409–416. <https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000020769.42823.31>].
- [21] Плакунова Е. В., Пинкас М. В., Мызникова О. А., Панова Л. Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения // Пласт. массы. 2009. № 1. С. 9–11. <https://doi.org/10.1177%2F0307174X0903601204>
- [22] Каллистер У., Ретвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. СПб: Науч. основы и технологии, 2015. С. 550–551 [Callister W. D., Rethwisch D. G. Fundamentals of materials science and engineering. New York, 2007].