

УДК 678.7

DOI 10.47367/0021-3497_2022_4_207

**ПОЛИЭФИРИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
НАПОЛНЕННЫЕ АППРЕТИРОВАННЫМИ СТЕКЛЯННЫМИ ВОЛОКНАМИ***

POLYESTERIMIDE COMPOSITES FILLED WITH SIZED GLASS FIBERS

*А.А. БЕЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, А.Л. СЛОНОВ, И.В. МУСОВ,
Д.А. БЕЕВА, А.А. ЖАНСИТОВ, И.В. ДОЛБИН*

*A.A. BEEV, S.YU. KHASHIROVA, A.L. SLONOV, I.V. MUSOV,
D.A. BEEVA, A.A. ZHANSITOV, I.V. DOLBIN*

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

(Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova)

E-mail: d.beeva@mail.ru

Развитие многих передовых технологий, в том числе аддитивных, требует создания новых композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Такие материалы требуются и в 3D-печати. Одной из причин невысоких эксплуатационных характеристик полимерных композитов, в частности, прочностных, являются низкие межслоевые взаимодействия на границе наполнитель-полимер. Для повышения межграницной адгезии компонентов композиционного материала, тем самым повышения их "сродства", принято проводить модификацию поверхности наполнителей. Исходя из изложенного, цель представленной работы заключается в исследовании процессов аппретирования поверхности стеклянного волокна и выяснение его влияния на свойства полиэфиримидных стекловолоконных композиционных материалов. Выявлено, что предварительной температурной обработкой стеклянных волокон и последующей обработкой аппретом – сополигидроксиэфиром на основе ди(4-оксифенил)-сульфона, ди(4-оксифенил)-пропана и 3-хлор-1,2-эпоксипропана можно получать полиэфиримидные композиционные стеклонаполненные материалы с улучшенными физико-механическими свойствами.

The development of many advanced technologies, including additive ones, requires the creation of new composite materials with improved performance characteristics. Such materials are also required in 3D-printing. One of the reasons for the

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

low performance characteristics of polymer composites, in particular, strength, are low interlayer interactions at the filler-polymer interface. To increase the interboundary adhesion of the components of the composite material, thereby increasing their "affinity", it is customary to modify the surface of the fillers. Based on the foregoing, the purpose of the presented work is to study the processes of finishing the surface of glass fibers and elucidate its effect on the properties of polyesterimide glass fiber composite materials. It was found that pre-temperature treatment of glass fibers and subsequent treatment with a sizing - copolyhydroxyether based on di(4-hydroxyphenyl)-sulfone, di(4-hydroxyphenyl)-propane and 3-chloro-1,2-epoxypropane can be used to obtain polyester etherimide composite glass-filled materials with improved physical and mechanical properties.

Ключевые слова: стеклянное волокно, активация поверхности, 4,4'-диоксифенилпропан, метилхлорид, сополигидроксиэфир, полиэфиримид, аппретирование, физико-механические свойства.

Keywords: glass fiber, surface activation, 4,4'-dioxydiphenylpropane, methylenechloride, copolyhydroxyether, polyetherimide, finishing, physical and mechanical properties.

Введение

В настоящее время все большее распространение в промышленности и на производстве получают армированные изделия с различной природой наполнителя [1], [2]. Особое место среди наполнителей занимают стеклянные волокна (СВ), которые относятся к одному из самых широко применяемых [3...6] армирующих наполнителей при создании большого количества композиционных материалов, начиная от производства душевых, ванн, домашних бассейнов и заканчивая автомобильной, авиационной, космической техникой, электроникой и аддитивными технологиями. Такую высокую популярность стеклянные волокна получили благодаря обширному комплексу полезных эксплуатационных свойств, придаваемых ими композитам, в частности, содержащим в качестве связующего, органические полимеры.

К таким полезным свойствам СВ можно отнести: высокое удельное сопротивление, превосходящее сталь; хорошая электроизоляционная способность; низкие значения коэффициента линейного расширения и теплопроводности, позволяющие сохранять геометрию изделий; способность сочетаться с многочисленными синтетическими полимерами; высокие значения огнестойкости и антисептических показателей,

обеспечивающие превосходную пожаробезопасность и долговечность конструкций.

Развитие современных динамичных технологий, к примеру, аддитивных, предъявляет более высокие требования к изделиям специального назначения, которые эксплуатируются в экстремальных условиях. Это относится к полимерным композиционным материалам (ПКМ), когда требуются материалы с повышенными реологическими и физико-механическими характеристиками.

Одним из путей повышения эксплуатационных характеристик полиэфиримидных стекловолоконистых композиционных материалов является аппретирование поверхности стеклянных волокон, позволяющего модифицировать структуру межфазного слоя и увеличить межмолекулярные адгезионные взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель.

К настоящему моменту разработаны различные виды аппретирующих добавок, используемых при создании полимерных композиционных материалов. Так, в работе [7] описывается способ аппретирования стекловолокна фосфоркремнийорганическими эфирами. Авторы для реализации решения используют высокотоксичный растворитель – ксилол для нанесения на стек-

лянный холст смеси мономеров. Для удаления ксилола приходится поднимать температуру до 120°C. Присутствие в структуре аппарата алифатических группировок ухудшает термостойкость и теплостойкость композитов.

Состав для обработки стеклоткани [8] содержит эпоксипропоксипропилтриэтоксисилан, γ -аминопропил-триэтоксисилан, глицерин или этиленгликоль, уксусную кислоту и дистиллированную воду. Этот состав придает жесткость после аппретирования, что приводит к образованию на поверхности стеклоткани ворса из разрушенных филаментов. В процессе переработки стеклоткани методом пропитки эпоксидными, фенольными, меламиновыми связующими на месте разрушенных филаментов на ткани образуются рельефные, неоднородные участки, которые трудно переработать методом прессования. Кроме этого, данный аппрет имеет недостаточно высокие скорости смачивания стеклоткани.

Комплексный аппретирующий состав [9] содержит полифункциональный силан марки Z-6224, уксусную или муравьиная кислоту, смачиватель сандоклин РСJ и дистиллированную воду. Для высокотемпературных 3D-технологий состав непригоден, так как содержит кислоты, которые приведут к накоплению ионов, результатом чего будет коррозия металлических поверхностей и ухудшение диэлектрических свойств композиционных материалов.

Полимерные композиции [10] на основе полимерного связующего (аппрета) и стеклоткани или углеродного наполнителя получены предварительным синтезом связующего. Аппрет является олигомером, продуктом взаимодействия тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты и ароматического бис-о-цианамина. Неполная степень конверсии мономеров во время синтеза может привести к выделению побочных низкомолекулярных продуктов реакции при совмещении связующего с наполнителем при повышенной температуре, а следовательно, к образованию пустот в композиционном материале, что будет приводить к ухудшению прочностных характеристик материала. Кроме того, ап-

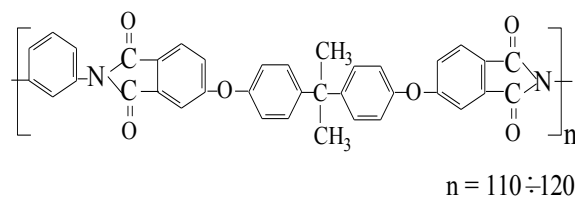
прет используют в порошкообразном состоянии и, как следствие, недостаточно равномерно будет покрывать поверхность наполнителя.

Для достижения как можно более высоких значений физико-механических и теплофизических свойств проводят комплексную обработку поверхности стеклянных волокон, которая включает активацию поверхности наполнителя активаторами и последующее нанесение различных аппретов. Роль аппретирующих веществ выполняют органические полимеры олигомеры, или мономеры. В сформированных композиционных материалах аппрет выполняет две основные функции: защита СВ от нежелательных воздействий при последующей переработке и также выступает как адгезивное соединение, повышающее силы межмолекулярного взаимодействия на границах раздела фаз органическое вещество – неорганический субстрат в процессе получения композитных стеклянистых материалов.

В представленной работе исследованы процессы активации и последующего аппретирования дискретных стеклянных волокон органическими соединениями – сополигидроксиэфиром (СПГЭ) на основе ди(4-оксифенил)-сульфона (ДОФС_n), ди(4-оксифенил)-пропана (ДОФП) и 3-хлор-1,2-эпоксипропана, и получение полиэфиримидных композиционных полимерных материалов с аппретированными стеклянными волокнами.

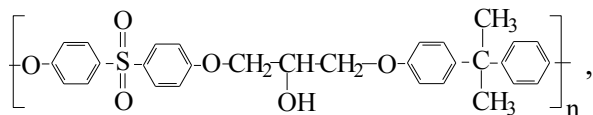
Экспериментальная часть

В работе использовали стеклянное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production). Матричный полимер представляет собой промышленный полиэфиримид ULTEM-1010, являющийся продуктом поликонденсации 1,4-диаминобензола и диангида 2,2'-бис[4(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]-пропана:



с приведенной вязкостью 0,61 дл/г, измеренной для 0,5%-ного раствора в хлороформе.

Полиэфиримидные композиционные материалы, армированные стеклянными наполнителями, получали предварительной обработкой стеклянного волокна аппретирующим составом, представляющим собой раствор сополигидроксиэфира:



где $n = 80 \div 95$, в легкоретучем органическом растворителе метиленхлориде с концентрациями 0,23...0,91 масс%, причем количество аппретирующего вещества к стеклянному волокну соответствует 1...4 масс.%, тогда как количество аппретированного стеклянного волокна в композиционном материале соответствует 20 масс. %. Обработка таким аппретом повышает смачиваемость наполнителя полиэфиримидом позволяет многократно проводить при необходимости термообработку получаемого изделия без изменения свойств аппрета.

Ниже представлен пример, иллюстрирующий способ получения аппретированных стеклянных волокон.

Приготовление аппретированного СВ с 1 масс.% СПГЭ.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную прямым холодильником, нагревателем и мешалкой, помещают 25 г дискретного СВ с длиной волокон 3 мм и приливают раствор, полученный растворением 0,25 г СПГЭ в 110 мл метиленхлорида (0,23 %). Включают мешалку и перемешивают в течение 20 мин при температуре 20°C. Далее проводят нагревание содержимого колбы и отгонку метиленхлорида по режиму: 30°C – 25 мин; 35°C – 25 мин; 40°C – 30 мин; 50°C – 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 80...90°C в течение 2 часов.

Поверхности волокон исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Полиэфиримидные композиционные материалы получали путем предварительного смешения полимерной матрицы и активированного и аппретированного углеродного волокна с использованием высокоскоростного гомогенизатора Multi function disintegrator VLM-40B. Затем полимерная смесь подвергается экструзии с использованием лабораторного двухшнекового экструдера с тремя зонами нагрева при температурных режимах переработки 200°C, 315°C, 355°C. Механические испытания композитов на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62–80, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000 (Тайвань). Определение предела прочности при изгибе проведено на образцах с размерами 80×10×4 мм по ГОСТ 4648–2014. Использованы стеклянное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production) и полиэфиримид (ПЭИ) марки ULTEM-1010 с приведенной вязкостью 0,6 дл/г 0,5%-ного раствора в хлороформе, сополигидроксиэфир (СПГЭ) с приведенной вязкостью 0,48 дл/г 0,5%-ного раствора в хлороформе, метиленхлорид марки "Ч".

Обсуждение результатов

Поверхность стеклянных волокон активировалась термической обработкой и химической обработкой плавиковой кислотой. Предварительно поверхность стекловолокна освобождалась от низкотемпературного защитного покрытия.

В ИК-спектрах (рис. 1 – ИК-спектры термически обработанного (1), термически необработанного (2) стекловолокон и хлороформного смыва (3) с поверхности термически необработанного стекловолокна) термически необработанного (рис. 1, спектр 2) СВ присутствуют слабовыраженные пики, соответствующие таковым в спектре органического защитного покрытия (рис. 1, спектр 3). Например, характеристические полосы с пиками в области 1730, 1510, 1370 см⁻¹. В спектрах термообработанного волокна (рис. 1, спектр 1) пики, соответствующие защитному покрытию, отсутствуют.

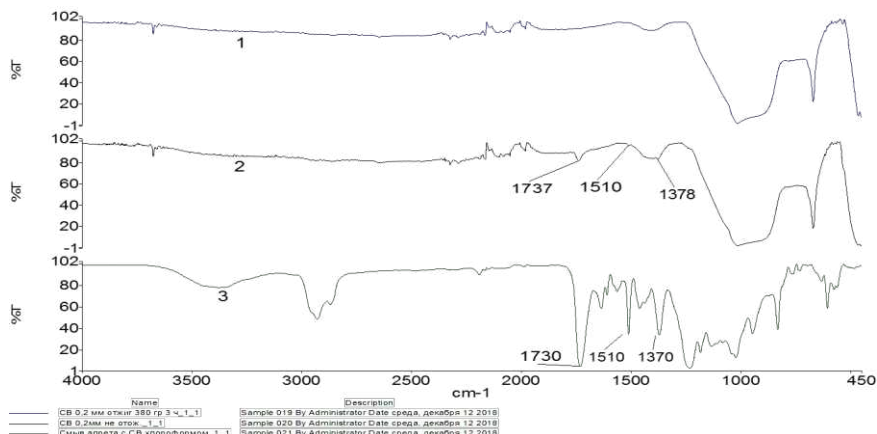


Рис. 1

Анализ структуры поверхностных слоев различных стеклянных волокон показывает [10], что их состав и структура существенно отличаются от внутренних как при термической обработке, так и при выдержке на открытом воздухе из-за возможных химических реакций с компонентами окружающей среды. Эти реакции приводят к образованию новых структурных элементов на поверхности и формированию на ней других функциональных групп. Например, оксид углерода (IV), взаимодействуя с поверхностью стекловолокон, дает гидрокарбонаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Этот процесс вызывает понижение щелочности поверхностных слоев, который, в свою очередь, способствует метаморфозе структуры кремнекислородного каркаса.

В результате увлажненную поверхность стекловолокна можно представить следующим образом (рис. 2 – строение увлажненной поверхности стекловолокна):

При этом по реакционной способности, согласно ИК-спектроскопии, все поверх-

ностные гидроксилы можно разделить на три группы [12]: 1) терминальные силанольные группы ($3740...3750\text{ см}^{-1}$); 2) вици-нальные силанольные группы, связанные слабой водородной связью ($3640...3680\text{ см}^{-1}$); 3) вицинальные силанольные группы, связанные сильной водородной связью ($3450...3550\text{ см}^{-1}$).

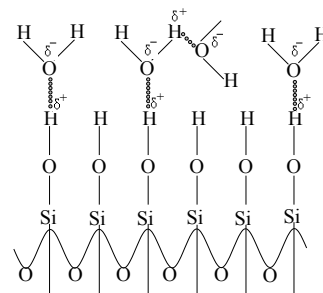


Рис. 2

На рис. 3 представлены снимок СЭМ (а) и элементный состав термически обработанного (б), термически и химически обработанного плавиковой кислотой (в) стеклянного волокна длиной 3 мм; – 4960^x.

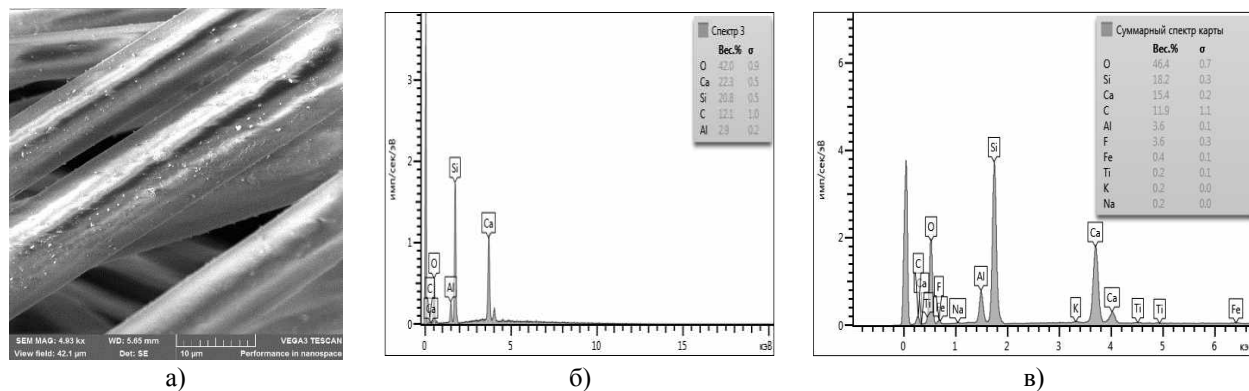


Рис. 3

Из рис. 3-в видно, что при обработке СВ плавиковой кислотой на его поверхности фиксируются атомы фтора. Для получения стекловолокон с высокой активностью к различным поверхностям необходимо продолжить работы в этом направлении с целью замещения атомов фтора на другие функциональные группы, обладающие большим сродством к аппретам.

На следующем рисунке показаны дан-

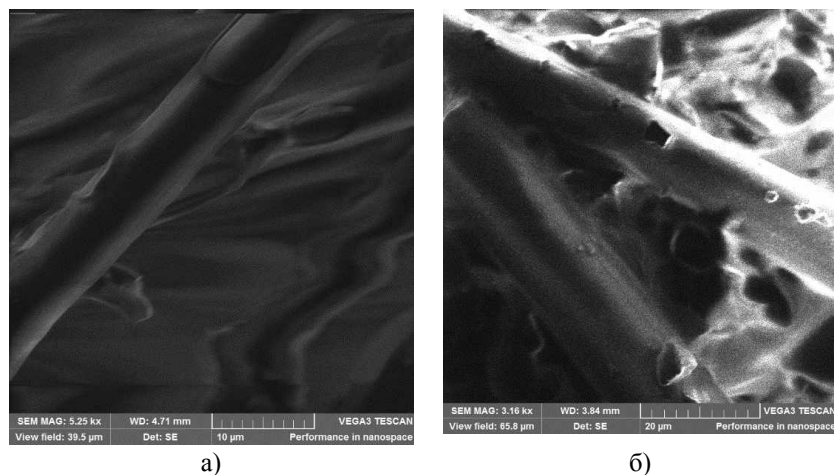


Рис. 4.

Можно заметить, что аппретирующее соединение – сополигидроксиэфир покрывает тонкой пленкой филаменты стеклянного волокна, как бы "сглаживая" микро-неоднородности.

Из аппретированных СВ и ПЭИ получены ПКМ, содержащие 20 масс. % обра-

ботанных сополигидроксиэфиром стекловолокон.

В табл. 1 представлены физико-механические и реологические свойства "чистого" ПЭИ и композита с термообработанным, неаппретированным СВ 3 мм.

Таблица 1

Состав (масс. %)	ПТР, г/10 мин	A_p , кДж/м ² 11 Дж		$E_{изг}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, ГПа	$\sigma_{разр}$, МПа
		б/н	с/н				
ПЭИ	13,2	75,5	6,1	3,6	112,4	2,8	88,0
ПЭИ + 20 % СВ неаппретированный	6,8	27,6	3,6	4,9	142,6	3,86	97,7

Примечание. ПТР – показатель текучести расплава, A_p – ударная прочность, $E_{изг}$ – модуль упругости при изгибе, $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе, $E_{раст}$ – модуль упругости при растяжении, $\sigma_{разр}$ – предел прочности при растяжении.

С целью создания полиэфиримидных стекловолнистых композитов с более высокими значениями приведенных механических показателей были проведены исследования по процессам аппретирования активированных термической обработкой волокон.

В табл. 2 приведены некоторые реологические и физико-механические свойства полиэфиримидных композиционных материалов, содержащих 20 % термообработанных и аппретированных стеклянных волокон.

Содержание СПГЭ в СВ, масс. %	ПТР, г/10 мин	A _p , кДж/м ² 11 Дж		E _{изг} , ГПа	σ _{изг} , МПа	E _{раст} , ГПа	σ _{разр} , МПа
		б/н	с/н				
1,0	9,6	29,2	5,8	6,53	182,5	5,1	117,8
1,5	9,7	29,5	5,9	6,61	184,6	5,12	119,2
2,0	9,5	30,7	6,4	6,69	186,8	5,26	122,4
2,5	9,9	32,6	6,7	6,77	189,2	5,35	124,5
3,0	10,4	32,7	6,8	6,85	191,3	5,43	126,3
3,5	10,3	31,1	6,8	6,82	190,7	5,32	124,1

Из данных таблицы следует, что активация и последующее аппретирование в большинстве случаев приводят к получению стеклонаполненных полиэфиримидных композитов по сравнению с композитами, содержащими необработанное стекловолокно.

Исключение составляют композиты, которые содержат только обработанное плавиковой кислотой стекловолокно. Можно предположить, что в этом случае плавиковая кислота разрушает отдельные филаменты волокна, а также замещает на атомы фтора гидроксильные группы на поверхности стекловолокна. Последнее должно приводить к уменьшению межмолекулярных взаимодействий гидроксидов на поверхности СВ с полярными группировками аппретов. Следствием этого является понижение физико-механических свойств композитов. Есть большая вероятность, что путем подбора концентрации плавиковой кислоты, регулированием температурно-временных режимов, обработки ею стекловолокна, можно добиться получения ПКМ с повышенными физико-механическими характеристиками.

Полученные в работе результаты по процессам температурной активации поверхности и аппретированию СВ, исследованию физико-механических свойств полиэфиримидных стеклонаполненных композитов и, учитывая химическое строение полиэфиримида, активированных поверхностей СВ и сополигидроксиэфира, можно предположить, что наиболее вероятными механизмами граничных взаимодействий в композитах являются механизмы, представленные на рис. 5.

Образование приведенных межмолекулярных водородных связей между полярными функциональными группами поли-

эфиримида, макромолекулами аппрета и активированными стеклянными волокнами по такому вероятному механизму, безусловно, будет способствовать формированию композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

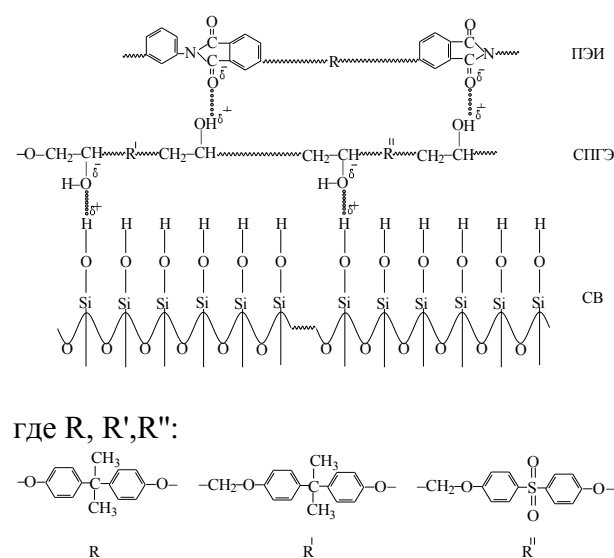


Рис. 5

ВЫВОДЫ

Все изложенные в представленной работе сведения вкупе с ранее полученными результатами [13...15] позволяют сделать заключение о том, что при проведении комплексной, грамотной обработки стеклянного волокна (термической, химической, или другой активации и последующим аппретированием), удачном подборе химической природы аппретирующего химического соединения, можно формировать полимерные композиционные материалы с высоким спектром эксплуатационных полезных характеристик.

1. Румянцев Е.В., Степанов С.Г., Киселев М.В., Матрохин А.Ю., Трещалин Ю.М. Полимерные композиционные материалы на волокнистой основе: тенденции развития, характеристики, научные направления и технологии // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, № 6. С.21...29.

2. Зарецкая Г.П., Базаев Е.М., Руднева Т.В., Лунина Е.В. Технологии трехмерного армирования текстильными и швейными методами конструкций из полимерных композиционных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021, № 6. С. 107...115.

3. Зазулина З. А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. – М.: Химия, 1985.

4. Бухаров С.В., Мийченко И.П. Наполнители для полимерных материалов. – "МАТИ" - Российский государственный технологический университет им. Циолковского К.Э. – М., 2010.

5. <https://stroy-podskazka.ru/orgsteklo/harakteristiki/>

6. <https://gigabaza.ru/doc/196041-pall.html/>

7. Авторское свидетельство СССР № 345249. Опубл. 14.07.1972. Бюл. № 22.

8. Авторское свидетельство СССР №1669883. 1991 г.

9. Патент Белоруссии № 11045. 08.30.2008.

10. Патент РФ № 2201423. Опубл. 27.03.2003.

11. Бунаков В.А., Головкин Г.С., и др. Армированные пластики – М.: МАИ, 1997.

12. Трофимов Н.Н., Каленчук А.Н., Канович М.З. Анализ физико-химических процессов, проходящих в переходном слое системы стекловолокно-аппрет-связующее. – М.: НИИТЭХИМ, 1991.

13. Беев А.А., Беева Д.А., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю. Угленаполненные полимерные композиты на основе высокотемпературного термопластичного связующего // Химические волокна. – 2018, № 6. С. 66...68.

14. Патент РФ № 2710559, опубл. 27.12.2019. Бюл. № 36.

15. Beev A.A., Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A., Beeva D.A., Khashirova S.Yu. The Effect of Sizing Additives for Carbon Fiber on the Mechanical Properties of Polyetherimide Composites // Key Engineering Materials. – 2020. V. 869. P. 488...493.

1. Rumyantsev E.V., Stepanov S.G., Kiselev M.V., Matrokhin A.Yu., Treschalin Yu.M. Polymer composite materials on a fibrous basis: development trends, characteristics, scientific directions and technologies. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2021, № 6. P. 21...29.

2. Zaretskaya G.P., Bazaev E.M., Rudneva T.V., Lunina E.V. Technologies of three-dimensional reinforcement by textile and sewing methods for structures made of polymer composite materials. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2021, № 6. P. 107 ... 115.

3. Zazulina Z.A., Druzhinina T.V., Konkin A.A. Fundamentals of technology of chemical fibers. – М.: Chemistry, 1985.

4. Bukharov S.V., Miichenko I.P. Fillers for polymeric materials. - "MATI" - Russian State Technological University. Tsiolkovsky K.E. – М., 2010.

5. <https://stroy-podskazka.ru/orgsteklo/harakteristiki/>

6. <https://gigabaza.ru/doc/196041-pall.html/>

7. Author's certificate of the USSR № 345249. Publ. 07/14/1972. Bull. № 22.

8. Author's certificate of the USSR № 1669883. 1991

9. Patent of Belarus № 11045. 08.30.2008.

10. Patent of the Russian Federation № 2201423. Publ. 03/27/2003.

11. Bunakov V.A., Golovkin G.S., et al. Reinforced plastics – М.: МАИ, 1997.

12. Trofimov N.N., Kalenchuk A.N., Kanovich M.Z. Analysis of physical and chemical processes taking place in the transition layer of the fiberglass-sizing-binder system. – М.: НИИТЕХИМ, 1991.

13. Beev A.A., Beeva D.A., Musov I.V., Rzhetskaya E.V., Khashirova S.Yu. Carbon-filled polymer composites based on high-temperature thermoplastic binder // Chemical fibers. – 2018, № 6. P. 66...68.

14. RF patent No. 2710559, publ. 12/27/2019. Bull. № 36.

15. Beev A.A., Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A., Beeva D.A., Khashirova S.Yu. The Effect of Sizing Additives for Carbon Fiber on the Mechanical Properties of Polyetherimide Composites // Key Engineering Materials. – 2020. V. 869. P. 488 ... 493.

Поступила 01.08.22.