

УДК 677.494.675

DOI 10.47367/0021-3497_2024_6_179

**НЕТКАНЫЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ МАТЕРИАЛ
ИЗ РАСПЛАВА ПОЛИАМИДА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА*****NON-WOVEN THERMOPLASTIC MATERIAL
MADE OF POLYAMIDE MELT: FORMATION AND PROPERTIES**

Е.С. АФАНАСЬЕВА¹, Т.Л. АПУХТИНА², В.В. АВДЕЕВ¹, О.С. МОРОЗОВ¹, А.В. КЕПМАН²
E.S. AFANASYEVA¹, T.L. APUKHTINA², V.V. AVDEEV¹, O.S. MOROZOV¹, A.V. KEPMAN²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
²ООО «Инновационные технологии и материалы»)

¹Lomonosov Moscow State University,
²LLC «Innovative technologies and materials»)

E-mail: katrine.news@gmail.com; tatiana.apukhtina@yandex.ru

Исследование посвящено изучению способа получения нетканого термопластичного материала для использования его при изготовлении ударопрочного полимерного композиционного материала и оценке его физико-химических характеристик. Полимерные композиты на основе термореактивных матриц обладают низкой ударопрочностью и трещиностойкостью из-за хрупкости самого связующего. Введение в композит термопластичного полимера в виде нетканого материала обеспечит улучшение ударопрочных свойств. Ввиду отсутствия в России его производства стоит острая необходимость в импортозамещении такой категории продукции. Непрерывным экструзионным формованием из расплава полиамида-12 получены нетканые термопластичные материалы с поверхностной плотностью 5...8 г/м², с диаметром волокон 10...35 мкм. Методом вискозиметрии исследованы реологические характеристики исходного сырья – полиамида-12, определены оптимальные температуры формования нетканого материала. Методами СЭМ, ДСК, ИК-спектроскопии проведены физико-химические исследования исходного полиамида-12 и сформованного на его основе нетканого материала. Установлено, что полученная термопластичная вуаль по характеристикам не отстает от зарубежного аналога и может быть использована в качестве компонента при изготовлении импортозамещающих полимерных композиционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами.

*Работы проведены в МГУ имени М.В. Ломоносова в ходе реализации проекта по соглашению № 075-11-2022-010 от 06.04.2022 г. по теме «Создание высокотехнологичного производства импортозамещающих композиционных материалов для авиакосмической промышленности» с использованием мер государственной поддержки развития кооперации российских образовательных организаций высшего образования, государственных научных учреждений и организаций реального сектора экономики, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, предусмотренных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218.

The study is dedicated to developing a method for producing non-woven thermoplastic material for application in manufacturing impact-resistant polymer composite material and investigating its physical and chemical characteristics. Polymer composites based on thermosetting matrices have low impact resistance and crack resistance due to the fragility of the binder itself. The introduction of a thermoplastic polymer into the composite in the form of a non-woven material will improve the impact properties. Due to the lack of production in Russia, there is an urgent need for import substitution of this category of products. By continuously extruding molding from the melt of polyamide-12, non-woven thermoplastic materials with a surface density of 5-8 g/m² and a fiber diameter of 10-35 microns were obtained. Using the viscometry method, the rheological characteristics of the initial raw material, polyamide-12, were studied, and the optimal temperatures for forming the nonwoven material were determined. Physicochemical studies of the original polyamide-12 and the nonwoven material formed from it were conducted using SEM, DSC, and IR spectroscopy methods. It was established that the obtained thermoplastic veil is not inferior in characteristics to its foreign analogue and can be used as a component in the production of import-substituting polymer composite materials with improved physical and mechanical properties.

Ключевые слова: нетканый материал, термопластичная вуаль, полиамид, расплавное формование, полимерный композиционный материал.

Keywords: non-woven material, thermoplastic veil, polyamide, melt molding, polymer composite material.

Введение

Нетканые материалы относятся к наиболее быстро и динамично развивающейся группе текстильной продукции. К основным преимуществам таких изделий следует отнести высокие прочностные характеристики и возможность использования самого разнообразного волокнистого состава для их изготовления. Выработка нетканых материалов в основном осуществляется из химических волокон благодаря оптимальному сочетанию их свойств, стойкости к внешним воздействиям и стоимости (85% используемого сырья – полиэфиры, полипропилены и полиамиды) [1, 2].

Нетканые синтетические материалы в настоящее время нашли широкое применение практически во всех сферах жизнедеятельности. Перспективным направлением является производство нетканых материалов технического назначения, способствующих проведению модернизации значительного числа отраслей промышленности: нефтегазоперерабатывающей, судо- и автомобилестроительной, авиационной, аэрокосмической и т. д. [2].

Актуальным на сегодняшний день является разработка и создание композитов с использованием нетканых материалов. Ввиду того, что полимерные композиты на основе термореактивных матриц обладают низкой ударопрочностью и трещиностойкостью вследствие хрупкости самого связующего, введение в композит термопластичного полимера в виде нетканого материала обеспечит улучшение ударопрочных свойств. Поэтому для создания ударопрочных и трещиностойких полимерных композиционных материалов представляется целесообразным использовать комбинированную основу, состоящую из чередующихся слоев нетканого материала (термопластичных вуалей) и армирующих углеродных лент или тканей [3...10]. Учитывая неориентированное расположение мононитей, нетканый термопластичный материал помещают между плетеными структурами углеродной ткани или ленты. В этом случае, особенно при применении вакуумной пропитки, происходит сжатие текстильных структур и единичные мононити нетканого материала проникают в структуру плетеных изделий, способствуя

более тесному контакту и улучшению взаимодействия отдельных слоев основы, что в конечном итоге позволяет повысить сопротивление слоистого композита нагрузкам в процессе эксплуатации [11].

Термопластичные волокна имеют очень высокую удельную поверхность, что способствует связыванию с фазой матрицы композита. Преимуществом использования нетканого материала при изготовлении полимерного композиционного материала (ПКМ) также является то, что не увеличивается вязкость неотвержденной смолы и волокна нетканого материала равномерно распределяются в полученном ламинате. Кроме того, в этом методе нет необходимости использовать токсичные и/или вредные, а также дорогие наполнители, такие как углеродные нанотрубки и графен [12].

Таким образом, прослойка нетканых термопластичных материалов в углепластике привлекает значительное внимание как ученых, так и промышленников [13, 14]. На сегодняшний день в качестве промежуточных слоев углепластиков используются два класса термопластичных вуалей: на основе микроволокон [15...17] или нановолокон [13]. Оба продемонстрировали широкие перспективы для повышения вязкости межламинарного разрушения.

Необходимо отметить, что в России отсутствует производство нетканого термопластичного материала, пригодного для изготовления ударопрочного ПКМ. Поэтому стоит острая необходимость в импортозамещении такой категории продукции.

Целью данной работы является изучение способа получения нетканого термо-

пластичного материала для использования его при изготовлении ударопрочного ПКМ и исследование его физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья для производства нетканого термопластичного материала использовали полиамид ПА 12-Э производства НП ООО «АНИД» (Россия).

Известно, что полиамид-12 (ОСТ 6-06-425-92) великолепно поглощает ударные нагрузки, обладает высокой ударной вязкостью, а также стоек к растрескиванию. Удобен в промышленной обработке, также легко склеивается и сваривается. Низкое водопоглощение и плотность материала обусловлены его относительно длинной углеводородной цепью, что обеспечивает хорошую размерную стабильность при работе в средах с переменным уровнем влажности. Только полиамид-12 может работать без существенного изменения механических свойств во влажной среде, в том числе и при повышенных температурах, что имеет принципиальное значение при его переработке и формировании волокон. Кроме того, данный полиамид обладает более низкой температурой плавления и, как следствие, позволяет проводить переработку и формирование нетканого полотна при более низкой температуре. Благодаря таким отличительным свойствам данный полимер был выбран в качестве исходного сырья для изготовления нетканого термопластичного материала, пригодного для производства ПКМ. В табл. 1 приведены характеристики полиамида ПА 12-Э.

Т а б л и ц а 1

Наименование показателя	Полиамид ПА 12-Э
Температура плавления, °С	175-180
Плотность, г/см ³	1,01-1,02
Водопоглощение, %	Не более 2
Прочность при растяжении, МПа	Не менее 45
Ударная вязкость, кДж/м ²	Не менее 5
Рекомендуемая температура расплава при переработке экструзией, °С	230-290

Полиамид перед формированием просушивали в вакуумном шкафу при температуре 100 °С в течение 4...12 ч для удаления сорбированной воды.

Изготовление нетканого материала осуществляли методом расплавно-экструзионного формирования на установке получения нетканого термопластичного матери-

ала, оснащенной двумя шнековыми экструдерами, фильерным комплектом, конвейером и валом намотки. Температура в зонах экструдеров составляла 270...310 °С, температура фильерного блока 350 °С, температура подаваемого воздуха 300...320 °С.

Изучение вязкости полиамида проводилось с помощью модульного компактного реометра MCR 702e MultiDrive со следующими параметрами вискозиметрии: параллельная пластина PP25, диаметр пластины 24,991 мм, скорость сдвига 10 рад/с и частота 10%, зазор между пластинами 0,5 мм. Отсчет данных производился по истечении 60 секунд с момента достижения заданной температуры. Вязкость полимера определяли при нагреве температуры от 190 °С до 350 °С.

Температуры плавления исходного полиамида и нетканого термопластичного материала на его основе исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC204 NETZCH Phoenix). Диапазон температур составлял от 50 °С до 300 °С со скоростью нагрева 10 К/с.

ИК-спектроскопию исходного полиамида и нетканого термопластичного материала на его основе выполняли на Фурье-спектрометре Tensor 27 с приставкой МНПВО с кристаллом ZnSe. Съемку проводили в диапазоне 4000...650 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Микрофотографии нетканого материала получали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 с параметрами испытаний HV=5 kV, WD=10,00 мм, ИП=10. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе VEGA TC.

Для определения поверхностной плотности нетканого материала отбирали пробу площадью (0,2±0,01) м², из которой вырезали три элементарных образца площадью не менее 0,01 м². Взвешивали образцы с точностью до 0,001 г.

Поверхностную плотность (m_A) вычисляли по формуле:

$$m_A = \frac{m}{A}, \quad (1)$$

где m – масса образца, г; A – площадь образца, м².

Результаты и обсуждения

Реологические исследования показали, что вязкость ПА 12-Э с увеличением температуры до 310 °С снижается до 21 Па·с. Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается уже, наоборот, повышение вязкости, что свидетельствует о разложении полимера (рис. 1). Таким образом, определено, что оптимальная температура формования полиамида ПА 12-Э находится в диапазоне 290...310 °С.

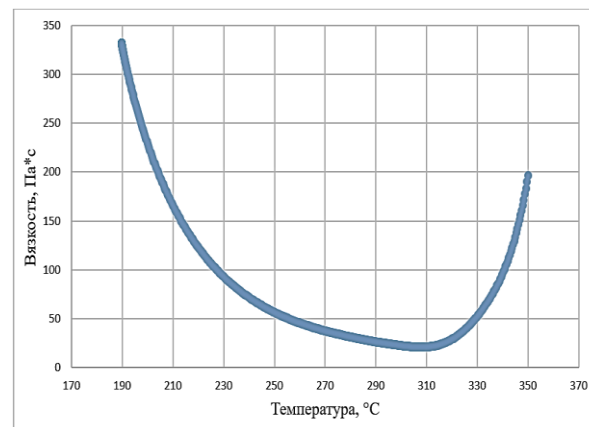


Рис. 1

На рис. 2 показана технологическая схема производства, согласно которой осуществлялось непрерывное формование нетканого материала из расплава полимера. Преимуществом данного способа по сравнению с растворным является экологичность процесса производства из-за отсутствия растворителя. Кроме того, этот способ возможно использовать в промышленных масштабах. Важный этап в процессе формования – тщательная сушка исходного сырья перед переработкой для исключения неравномерности конечного нетканого полотна с локальными разрывами отдельных полимерных нитей. В результате был наработан нетканый термопластичный материал (рис. 3) шириной 400 мм. На СЭМ-изображении видно, что волокна диаметром 10...35 мкм непрерывные, извитые, имеют гладкую структуру, местами сплавленные между собой (рис. 4). Поверхностная плотность термопластичной вуали составляла 5...8 г/м². Сформованный нетканый материал выпускали в виде рулонов на твердых недеформирующихся цилиндрических патронах с посадочным отверстием диаметром 76 мм.

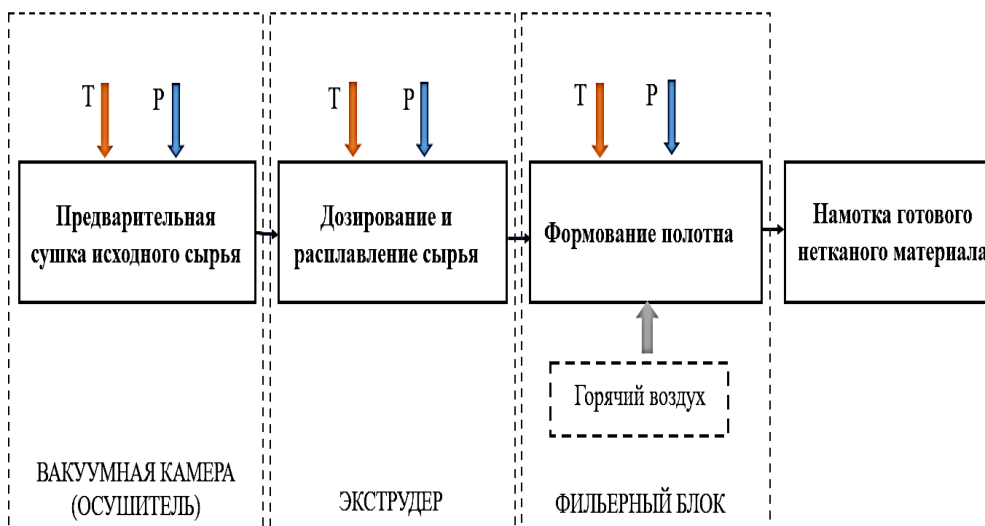


Рис. 2



Рис. 3

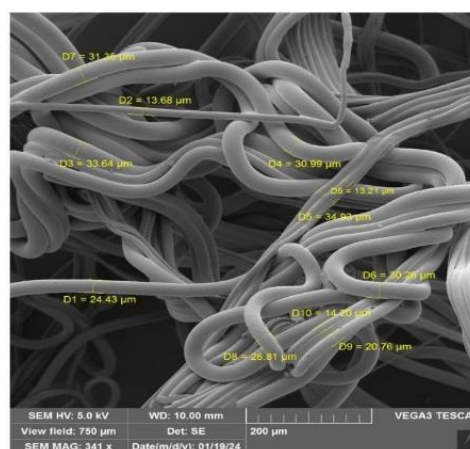


Рис. 4

На рис. 5 показаны кривые зависимости теплового потока от температуры, полученные при ДСК-анализе исходного полиамида ПА 12-Э и нетканого термопластичного материала на его основе. Для каждого случая проведено два повторных испытания. Из приведенных кривых следует, что температуре плавления соответствуют небольшие эндотермические пики в области 180 °С: для исходного ПА 12-Э – 182 °С (кривая 2); для термопластичной вуали на его основе – 178 °С (кривая 1).

Анализ данных ИК-спектроскопии показал полную идентичность составов образцов исходного ПА 12-Э и нетканого материала на его основе (рис. 6). В частности, как для ПА 12-Э (кривая 2), так и для нетка-

ного материала (кривая 1) характерно наличие группы $-CH_2-$, входящей в элементарное звено полимера, частота колебаний которой составляет 2940 см^{-1} . В области карбонильного поглощения полиамиды имеют две полосы амид I, в основном обусловленные колебаниями карбонильной группы (при 1640 см^{-1}), и полосу амид II, связанную с деформационными колебаниями связи N-H (при 1540 см^{-1}). Интенсивная полоса поглощения при частоте 3260 см^{-1} свидетельствует о наличии группы NH, которая связана с другими фрагментами макромолекулы лишь физическими водородными связями. Полоса с частотой 3080 см^{-1} указывает на присутствие валентной группы NH, связанной химическим взаимодействием с группой CO.

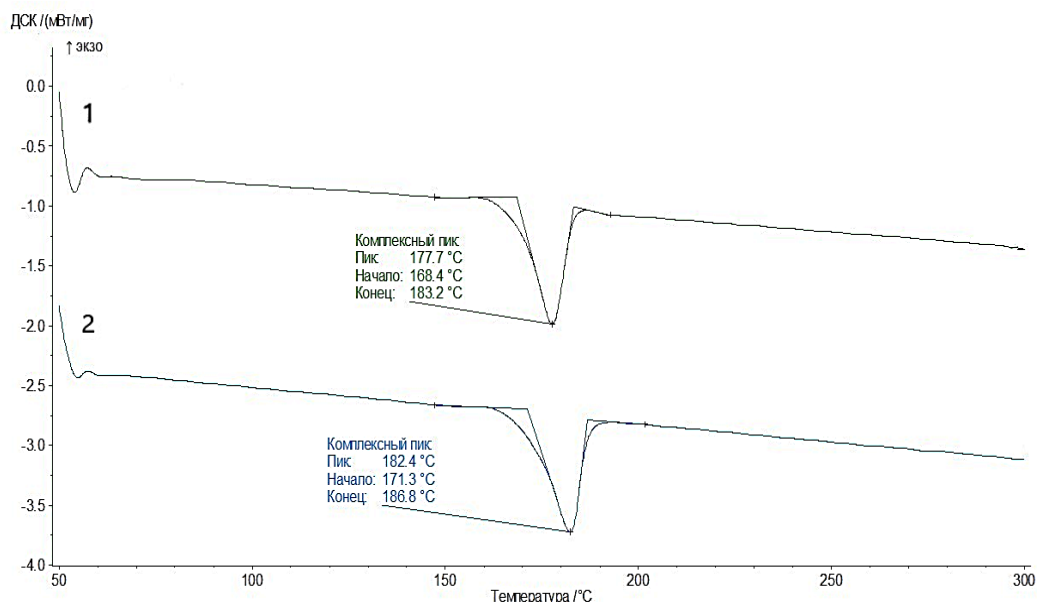


Рис. 5

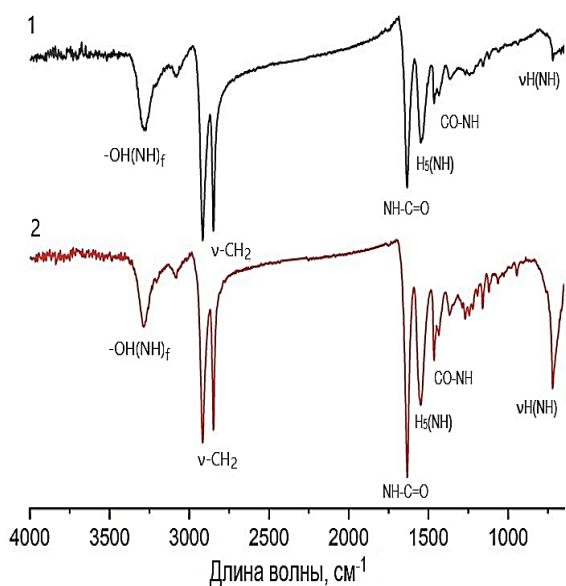


Рис. 6

В табл. 2 показаны основные сравнительные характеристики нетканых термопластичных материалов (североамериканского и полученного в МГУ им. М.В. Ломоносова), предназначенных для производства ПКМ. По приведенным данным видно, что полученный нами материал из полиамида ПА 12-Э имеет свойства, идентичные свойствам зарубежного. Таким образом, полученные нами методом непрерывного расплавленного формования нетканые термо-

пластичные материалы могут быть использованы в качестве компонентов при изготовлении импортозамещающих композиционных материалов для авиакосмической техники.

Таблица 2

Наименование характеристик	Нетканые термопластичные материалы	
	РА1206 (производство США)	МГУ
Поверхностная плотность, г/м ²	4,8...7,2	5...8
Ширина, мм	1100	400
Температура плавления	175...181	178

ВЫВОДЫ

Вискозиметрией исходного полимера (ПА 12-Э) определена оптимальная температура формования нетканого термопластичного материала, диапазон которой составил 290...310 °С.

Методом расплавленного формования полиамида-12 получен нетканый термопластичный материал шириной 400 мм и поверхностной плотностью 5...8 г/м².

С помощью СЭМ изучена морфология поверхности волокон термопластичной вуали и определен их диаметр, значение которого составило 10...35 мкм.

Анализ ДСК определил, что температуры плавления исходного полиамида ПА 12-Э и нетканого материала на его основе имеют близкие значения и находятся в области 180 °С.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структура и состав исходного полиамида-12 и полученного на его основе нетканого материала. Анализ показал полную идентичность этих материалов.

Определено, что полученная нами термопластичная вуаль по своим характеристикам не отстает от зарубежного аналога и может быть использована в качестве компонентов при изготовлении импортозамещающих композиционных материалов для авиакосмической техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников Б.С., Шалагинова И.Ю. Численный анализ ползучести волокнистой основы нетканых материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 1993. № 1. С. 61...65.

2. Трещалин Ю.М. Композиционные материалы на основе нетканых полотен. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015. 218 с.

3. Кутовая И.В., Алексанова А.А., Эрдни-Горьяев Э.М. и др. Повышение трещиностойкости углепластиков введением термопластичной фазы в эпоксидную матрицу // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96, № 4. С. 403...412.

4. Кутовая И.В., Полякова Д.И., Эрдни-Горьяев Э.М. и др. Повышение трещиностойкости углепластиков на основе фталонитрилов введением нетканых полиамидных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2023. Т. 65, № 5. С. 363...371.

5. Tsotsis T.K. Interlayer toughening of composite materials // Polymer Composites. 2009, 30. P. 70...86.

6. Wong D.W.Y., Zhang H., Bilotti E., Peijs T. Interlaminar toughening of woven fabric carbon/epoxy composite laminates using hybrid aramid/phenoxy interleaves // Composite. Part A. 2017, 101. P. 151...159.

7. Li G., Li P., Zhang C. etc. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation // Composite Science and Technology. 2008, 68. P. 987...994.

8. Колобков А.С. Влияние нетканых термопластичных материалов на прочность слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020, №9 (91). С. 44...51.

9. Hogg P.J. Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibers // Materials Science and Engineering: A. 2005, 412. P. 97...103.

10. Quan D., Bologna F., Scarselli G. etc. Interlaminar fracture toughness of aerospace-grade carbon fibre

reinforced plastics interleaved with thermoplastic veils // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2020, 128, P. 105642.

11. Трещалин Ю.М., Хамматова В.В., Трещалин М.Ю., Киселев А.М. Разработка и создание ударопрочных многослойных композиционных материалов с использованием нетканых полотен и плетеных изделий // Вестник технологического университета. 2016, Т.19, №23. С. 68...72.

12. Beylergil B., Tanoglu M., Aktas E. Effect of polyamide-6,6 (PA 66) nonwoven veils on the mechanical performance of carbon fiber/epoxy composites // Composite Structure. 2018, 194. P. 21...35.

13. Palazzetti R., Zucchelli A. Electrospun nanofibers as reinforcement for composite laminates materials – A review // Composite Structures. 2017, 182, P. 711...727.

14. Vijay Kumar V., Ramakrishna S., Kong Yoong J.L. etc. Electrospun nanofiber interleaving in fiber reinforced composites – Recent trends // Material Design & Processing Communications. 2019, 1, e24. P. 1...8.

15. Kuwata M., Hogg P.J. Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 1. Mode-I testing // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011, 42(10). P. 1551...1559.

16. Kuwata M., Hogg P.J. Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 2. Mode-II testing // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011, 42(10). P. 1560...1570.

17. Beylergil B., Tanoglu M., Aktas E. Mode-I fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites interleaved by aramid nonwoven veils // Steel and Composite Structures. 2019, 31(2). P. 113...123.

REFERENCES

1. Reznikov B.S., Shalaginova I.Yu. Numerical analysis of the creep of the fibrous base of nonwovens // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 1993, 1, P. 61...65.

2. Treshchalin Yu.M. Composite materials based on non-woven fabrics M.: Lomonosov Moscow State University, 2015. 218 p.

3. Kutovaya I.V., Aleksanova A.A., Erdni-Goryaev E.M. etc. Increasing the crack resistance of carbon fiber plastics by introducing a thermoplastic phase into an epoxy matrix // Journal of Applied Chemistry. 2023, 96(4). P. 403...412.

4. Kutovaya I.V., Aleksanova A.A., Erdni-Goryaev E.M. etc. Enhancement of crack resistance of phthalonitrile-based carbon fiber reinforced plastics by introducing polyamide nonwoven materials // Polymer Science, Series B. 2023, 65(5). P. 672...680.

5. Tsotsis T.K. Interlayer toughening of composite materials // Polymer Composites. 2009, 30. P. 70...86.

6. Wong D.W.Y., Zhang H., Bilotti E., Peijs T. Interlaminar toughening of woven fabric carbon/epoxy composite laminates using hybrid aramid/phenoxy interleaves // Composite. Part A. 2017, 101. P. 151...159.

7. *Li G., Li P., Zhang C. etc.* Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation // *Composite Science and Technology*. 2008, 68. P. 987...994.
8. *Kolobkov A.S.* Influence of nonwoven thermoplastic materials on the strength of layered polymer composite materials (review) // *Proceedings of VIAM*. 2020. №9 (91). P. 44...51.
9. *Hogg P.J.* Toughening of thermosetting composites with thermoplastic fibers // *Materials Science and Engineering: A*. 2005, 412. P. 97...103.
10. *Quan D., Bologna F., Scarselli G. etc.* Interlaminar fracture toughness of aerospace-grade carbon fibre reinforced plastics interleaved with thermoplastic veils // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020, 128, P. 105642.
11. *Treshchalin Yu.M., Khammatova V.V., Treshchalin M.Yu., Kiselev A.M.* Development and creation of impact-resistant multilayer composite materials using non-woven fabrics and woven fabrics // *Bulletin of the Technological University*. 2016, 19(23). P. 68...72.
12. *Beylegil B., Tanoglu M., Aktas E.* Effect of polyamide-6,6 (PA 66) nonwoven veils on the mechanical performance of carbon fiber/epoxy composites // *Composite Structure*. 2018, 194. P. 21...35.
13. *Palazzetti R., Zucchelli A.* Electrospun nanofibers as reinforcement for composite laminates materials – A review // *Composite Structures*. 2017, 182, P. 711...727.
14. *Vijay Kumar V., Ramakrishna S., Kong Yoong J.L. etc.* Electrospun nanofiber interleaving in fiber reinforced composites – Recent trends // *Material Design & Processing Communications*. 2019, 1, e24. P. 1...8.
15. *Kuwata M., Hogg P.J.* Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 1. Mode-I testing // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011, 42(10). P. 1551...1559.
16. *Kuwata M., Hogg P.J.* Interlaminar toughness of interleaved CFRP using non-woven veils: Part 2. Mode-II testing // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011, 42(10). P. 1560...1570.
17. *Beylegil B., Tanoglu M., Aktas E.* Mode-I fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites interleaved by aramid nonwoven veils // *Steel and Composite Structures*. 2019, 31(2). P. 113...123.

Рекомендована кафедрой химической технологии и новых материалов МГУ им. М.В. Ломоносова. Поступила 07.05.24.