

УДК 541.64:539.3

ПОВЫШЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛОВ ВВЕДЕНИЕМ НЕТКАНЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. И. В. Кутовая^{a,*}, Д. И. Полякова^a, Э. М. Эрдни-Горяев^a, Я. В. Липатов^a,
Е. С. Афанасьева^a, О. С. Морозов^a, А. В. Бабкин^a, А. В. Кепман^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

*e-mail: kutovayairina@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано влияние внедрения полиамидного нетканого материала на термические и механические свойства полимерных композитных материалов на основе фталонитрилов и углеродной ткани. Показано, что добавление 3 мас. % нетканого материала из полиамида приводит к повышению удельной работы расслоения на 44%. При комнатной температуре упругие механические характеристики, такие как прочность и модуль упругости при сжатии, для модифицированного нетканым материалом композита повышаются на 12 и 100% соответственно. При помощи динамо-механического анализа установлено, что при достижении 169°C происходит плавление полиамида, однако сохраняется возможность эксплуатации композита выше данной температуры, что подтверждено механическими испытаниями при 200°C.

DOI: 10.31857/S2308113923600065, EDN: CWGZZZ

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и производство многофункциональных полимерных композитных материалов (ПКМ) имеет практическую значимость для развития и технологического прорыва наукоемких отраслей экономики. В современных условиях создание и применение эффективных инновационных композитов, конкурентоспособных на рынке материалов по цене, качеству и сроку эксплуатации, является приоритетной целью. Расширение и постоянное обновление ассортимента композиционных материалов и совершенствование их прочностных характеристик критически необходимо для непрерывного научно-технического прогресса [1–3]. Дальнейшее расширение сфер применения ПКМ ограничено предельной температурой эксплуатации, а также длительным временем формования изделий, последнее особенно критично для автомобильной промышленности, где время изготовления одной детали не должно превышать 15–20 мин. Оба параметра определяются свойствами связующего, поэтому основное внимание исследователей направлено на поиск новых мономеров и модификацию известных полимерных матриц.

Фталонитрилы представляют собой класс высокотемпературных терморезистивных смол, обладающих существенными преимуществами по

сравнению с другими типами полимерных связующих [3, 4]. Исследование термоокислительных свойств фталонитрильных полимеров показало, что они имеют более высокую температуру стеклования ($T_g \sim 450^\circ\text{C}$) и более высокий предел температуры эксплуатации (до 375°C), чем другие терморезистивные материалы [5, 6]. Полимерные композиты, изготовленные из фталонитрилов, отличаются низким значением влагопоглощения, высокой термостойкостью, высокими значениями предельного кислородного индекса (более 80%) [7, 8], и низкой воспламеняемостью [9], что делает их перспективными материалами для огнезащитных стенок транспортных средств и двигателей [7, 9].

Изначально самым распространенным методом изготовления фталонитрильных композитов было формование листов препрега, пропитанных раствором связующего [10–14], что было обусловлено высокими температурами плавления мономеров [15]. Разработка методов синтеза легкоплавких фталонитрилов и использование реактивных разбавителей [16–20] повысили технологичность смол и сделали их пригодными для более технологичных методов, таких как вакуумная инфузия [21, 22], инъекция [8] и формование сухого препрега.

Матрицы, полученные из фталонитрильных мономеров, характеризуются высоким модулем

упругости [23, 24] и термической стабильностью, что связано с образованием малоподвижных изоиндолиновых, триазиновых и фталоциановых фрагментов в процессе отверждения. Изготовление ПКМ с фталонитрильными матрицами происходит при высоких температурах (180–350°C) [7, 8, 25–30]. Увеличение температуры отверждения приводит к увеличению количества сшивок с постепенным образованием жестких трехмерных связанных структур. Повышенный модуль упругости матрицы обуславливает ее хрупкость – это делает ее уязвимой, например, к ударным воздействиям или механической деформации. Из-за разных коэффициентов линейного термического расширения углеродной ткани и отвержденной матрицы во время остывания ПКМ образуются микротрещины [24]. Их наличие существенно понижает механические характеристики ПКМ. Однако массовое производство композитных деталей требует быстрых методов изготовления композитных материалов, например таких, как горячее прессование. Ключевой проблемой при изготовлении ПКМ на основе фталонитрилов является их длительное время отверждения, даже для быстроотверждаемых систем цикл формования превосходит 6–20 ч [31–33]. Был проведен ряд исследований, направленных на улучшение параметров отверждения фталонитрила путем введения новых отвердителей [31, 34, 35], но существенно понизить время отверждения таким образом не удалось [6, 23–29, 31–34]. Недавно нашей научной группой были разработаны и исследованы быстроотверждаемые составы на основе новолака, содержащего фталонитрильные группы, и 1,3-бис-(3-аминофеноксид)бензола, армированных углеродным волокном и стекловолокном [27, 30, 36]. Показано, что для достижения температуры стеклования полимерной матрицы выше 250°C достаточно всего 15 мин. Данные материалы обладают высокими огнеупорными свойствами, однако их механические свойства заметно ниже аналогов из-за образования микротрещин.

Повышения устойчивости композитных материалов к образованию трещин можно добиться введением в смесь мономеров термопласта, который образует отдельную фазу при отверждении смол. Активное изучение методов упрочнения эпоксидных смол с помощью термопластов ведется еще с начала 80-х годов XX века [37, 38]. Наиболее хорошо изученными термопластичными модификаторами эпоксидных смол является полифениленсульфон [39]. Для более термостойких бисмалеимидных смол применяют растворимые полиэфиримиды [40] и сульфированный полиэфирэфир кетон [41]. Положительный эффект от введения термопластичной фазы на устойчивость к трещинообразованию фталонитрильных смол наблюдался для специально синтезированных полимеров [10, 42]. Применение коммерче-

ски доступных термопластов в литературе не описано. Другой подход для введения термопластичной фазы в полимерную матрицу – применение нетканых материалов [43]. Хотя данных по использованию нетканых материалов для фталонитрильных смол в литературе нет, наиболее перспективными материалами для термостойких связующих являются полиамиды [43–47]. Полиамидные полимеры занимают особое место среди твердых полимерных отходов, образующихся в основном при изготовлении изделий из синтетических волокон (капрон и анид), а также при переработке вышедших из употребления изделий. При производстве полиамидного волокна объем отходов достигает 15%, потому остро стоит вопрос его рационального использования и вторичной переработки [48]. Превращение полиамидных отходов в нетканые полотна – наиболее простой и дешевый способ повторно использовать полимерную массу и уменьшить нагрузку на окружающую среду [49–51].

В настоящей работе было изучено влияние включения в структуру фталонитрильного композита коммерчески доступных и растворимых полиэфирамидов и полифениленсульфона, а также полиамидного нетканого полотна на механические и температурные свойства материала, в том числе на трещиностойкость, предел прочности при сжатии и межслоевом сдвиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все манипуляции с чувствительными к окислению и влаге веществами проводили в атмосфере аргона. Ацетон, ДМФА, карбонат калия – фирмы “Химмед” (Россия), 4-нитрофталонитрил и 1,3-бис-(4-аминофеноксид)бензол (АФБ) – фирмы “Central Drug House” (Индия), новолак смола чистотой 99.7% была приобретена у компании “Metadynea” (Россия) под торговым наименованием СФ-0112а и использована в том виде, в каком она была получена. Для изготовления композита брали углеродную ткань 22 502 производства Общества с ограниченной ответственностью “Итекма” 2 × 2 саржевого плетения (из волокна 3к УМТ42S производства “Юматекс”, Россия), нетканый материал, изготовленный из полиамида-12 плотностью 6 г/м², термопластичные полиэфиримиды Extem VH1003, Ultem 1000P и Siltem STM1500 производства компании SABIC (Саудовская Аравия) и высокомолекулярный полифениленсульфон марки ПСФ-150-В-ВД приобретены в Акционерном обществе “Институт пластмасс”.

Оборудование

Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker Avance II 600” при 600 МГц для ЯМР ¹H и

151 МГц для ЯМР ¹³С. Химические сдвиги (м.д.) даны относительно растворителя: стандарты для ДМСО составляют 2.50 м.д. (ЯМР ¹Н) и 39.50 м.д. (ЯМР ¹³С). Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе “Netzsch DSC214 Polyma” при скорости нагревания 10 град/мин. Элементный анализ выполняли в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA3 LMU” при ускоряющем напряжении 20 кВ. Прочность при межслоевом сдвиге измеряли на приборе “Tinius Olsen 50ST” по ГОСТ 32659–2014 (ASTM D2344) при комнатной температуре, 200°С (7 образцов 20 × 10 мм), прочность при сжатии – на приборе “Instron 5985” по ГОСТ 56812 (ASTM D6641) при комнатной температуре (7 образцов 60 × 15 мм). Прочность при растяжении и модуль упругости определяли на приборе “Instron 5985” по ГОСТ 56785 (ASTM D3039) при комнатной температуре. Динамический механический анализ выполняли на ДМА Q800 путем сканирования образцов (55 × 5 × 2 мм) при температуре 50–400°С с частотой 1 Гц и в атмосфере N₂. Образцы вырезали под углом 45°. Межслоевую вязкость разрушения композитов определяли по моде I согласно ГОСТ Р 56815-2015 (ASTM D5528). В каждом случае пять образцов размером 45 × 25 × 4.7 мм подвергали тестированию при помощи следующего средства измерения и испытательного обо-

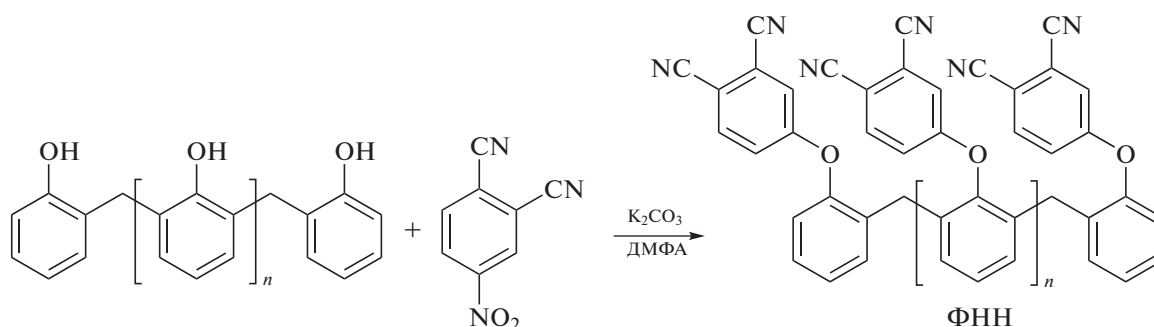
рудования: машины универсальной испытательной универсальной НхК-S/U, модификация Н5К-S, зав. № Н5КС-1848. Полученные результаты обрабатывали на персональном компьютере с программным обеспечением “Horizon”. Удельную работу расслоения G_{IC}, кДж/м² рассчитывали на основании экспериментальных данных, полученных для пяти образцов, по стандарту метода модифицированной калибровки податливости согласно уравнению

$$G_{IC} = \frac{3P_c^2 C^{3/2}}{2A_1 b h},$$

где P_c – критическая нагрузка, Н; C – податливость образца, рассчитывается как $C = \frac{\delta}{P}$. (δ – раскрытие трещины, мм; P – прикладываемая нагрузка, Н); b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм; A₁ – тангенс угла наклона линейной зависимости экспериментальных данных в координатах от C^{1/3}.

Синтез раствора модифицированной фталонитрилом новолачной смолы (ФНН)

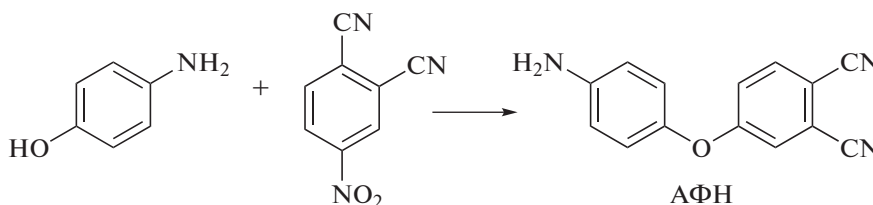
Синтез ФНН проводили согласно методике, описанной в работе [36], из новолачной смолы и 4-нитрофталонитрила. ЯМР ¹Н (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 3.42–4.00 (м, 2H, CH₂), 6.47–8.04 (м, 6H, ArH).



Синтез 4-аминофеноксифталонитрила (АФН)

АФН синтезировали по методике [52] из 4-аминофенола и 4-нитрофталонитрила. Выход 98%. ЯМР ¹Н (600 МГц, ДМСО-d₆): δ = 5.17 (с, 2H, NH),

6.63 (д, 2H, ArH), 6.83 (д, 2H, ArH), 7.24 (м, 2H, ArH), 7.58 (д, 2H, ArH), 8.00 (д, 1H, ArH). ЯМР ¹³С (151 МГц, ДМСО-d₆): δ = 163.11, 147.43, 143.45, 136.57, 121.85, 121.78, 121.12, 116.90, 116.47, 115.93, 115.42, 107.37.



Отверждение олигомеров ФНН при помощи АФН или новолака. ФНН смешивали с АФН (25 мас. %) путем тщательного растирания в ступке, затем смесь сплавляли при 130°C. Время отверждения определяли по ГОСТ 57779 (ASTM D4640-86), помещая флаконы с составами в специально сконструированную алюминиевую форму и нагревая до 240°C. Смеси отверждали при 240°C в течение 15 мин и при 280°C в течение 30 мин. Ход процесса отверждения контролировали с помощью ИК-фурье-спектроскопии.

Приготовление препрега и композита фталонитрила

Метод растворного нанесения связующего для смеси ФНН–Новолак. Раствор 42 г отвердителя АФН добавляли к 126 г ФНН в 168 г ДМФА (50 мас. %) и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Листы препрега (30 × 30 см) готовили нанесением раствора на полотно валиком. Препрег оставляли сохнуть на 12 ч при комнатной температуре, а затем сушили в вакуумном мешке при 110°C, 3 ч, 1 кПа.

Метод нанесения связующего из расплава для смеси ФНН–АФН. Смешивали 50 г АФН и 150 г ФНН при температуре 130°C при перемешивании механической мешалкой. После остывания смесь измельчали с помощью ножевой мельницы и просеивали через сито с размером ячеек 300 мкм. Для получения препрега порошок связующего наносили на углеродную ткань, накрывали пленкой и пропускали через нагретые до 130°C валы.

Для изготовления композитных пластинок препрег и нетканое полотно поочередно выкладывали в алюминиевую пресс-форму, между слоями препрегов помещали два слоя нетканого полотна (10 слоев препрега и 20 слоев нетканого полотна). Выкладка слоев препрега осуществлялась однонаправленно по [0]. Композит формовали методом горячего прессования по программе отверждения: 240°C, 1.7 МПа, 10 мин [30]. Таким образом были получены пластинки композита с содержанием матрицы 35 мас. %. Образцы композита были обозначены в соответствии с содержащимися отвердителями и наполнителем, например, ПКМ с матрицей, состоящей из 75 мас. % ФНН и 25 мас. % АФН получил название АФН25–ФНН75, а аналогичный композит из нетканого материала АФН25–ФНН75-NW.

Метод препрегов с термопластичными добавками. Раствор 19.0 г термопласта Extem, Ultem или Siltem или 42.0 г полифениленсульфона в ДМФА (50 мас. %) добавляли к раствору ФНН–Новолак (50 мас. % в ДМФА). В случае добавления растворов полиэфиримидов Extem и Ultem наблюдалось частичное выпадение компонентов. Полученные смеси наносили валиком на углеродное полотно.

Пропитанную ткань сушили в течение 12 ч при комнатной температуре, а затем в вакуумном мешке при 110°C, 3 ч, 1 кПа и разрезали на листы размером 30 × 30 см, таким образом получали препрег с содержанием термопласта 10 мас. % для Extem, Ultem и Siltem, либо 20 мас. % для полифениленсульфона. После этого использовали для изготовления пластинок композита по методу, описанному выше.

Изготовление ПКМ для проведения испытаний на трещиностойкость

Испытания на трещиностойкость проводили в соответствии со стандартом ГОСТ 56815-2015 (ASTM D5528). В основе метода – нагружение отрывом образца с предварительно выполненным на его конце расслоением. Для соответствия толщины образцов заданному стандарту (от 3 до 7 мм) ПКМ изготавливали из 20 слоев препрега, выложенных однонаправленно. Для расслоения между 10 и 11 слоями закладывался искусственный дефект, представляющий собой тефлоновую пленку толщиной 10 мкм. Схема выкладки представлена на рис. 1. Формование ПКМ с дефектом происходило по описанной выше методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для предотвращения образования и разрастания микротрещин было принято решение использовать термопластичные добавки, которые способны снижать хрупкость композитных материалов [43, 53]. Были опробованы два подхода к модификации ПКМ термопластами: введение термопластичной добавки в связующее и использование полотен термопласта в качестве дополнительного армирующего материала. Основным компонентом для изучаемых композитов служила смесь ФНН–Новолак (25 мас. %), уже описанная ранее в литературе нашей научной группой [27]. Были предприняты попытки введения в связующее термопластов таких, как полиэфиримид Extem ($T_g = 267^\circ\text{C}$), полиэфиримид Ultem ($T_g = 217^\circ\text{C}$), блок-сополимер полиэфиримид–силоксан Siltem ($T_g = 168^\circ\text{C}$), а также полифениленсульфон ($T_g = 220^\circ\text{C}$). Полиэфиримиды ограничено растворимы в хлорированных низкокипящих растворителях, таких как хлористый метилен и хлороформ, однако хорошо растворимы в высококипящих полярных растворителях, например ДМФА, диметилацетамид, N-метилпирролидон и ДМСО. Фталонитрильное связующее хорошо растворимо в ацетоне, метилэтилкетоне, а также в указанных выше высококипящих растворителях. Для обеспечения нанесения 40 мас. % связующего на углеродную ткань необходимо применять концентрированные растворы связующего (50 мас. % и более). В итоге для получения раство-

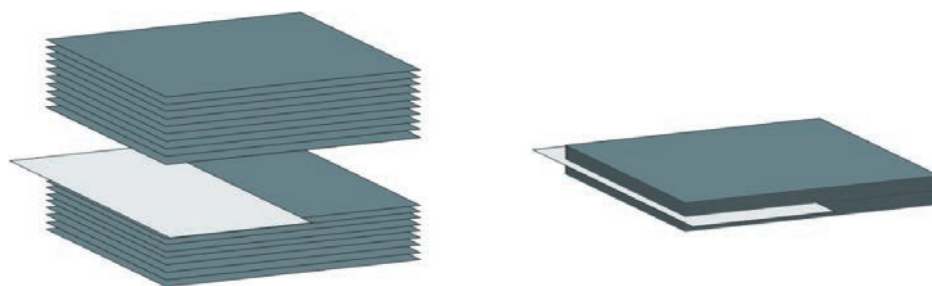


Рис. 1. Схема выкладки слоев препрега и тефлоновой пленки для изготовления ПКМ для испытаний на трещиностойкость. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

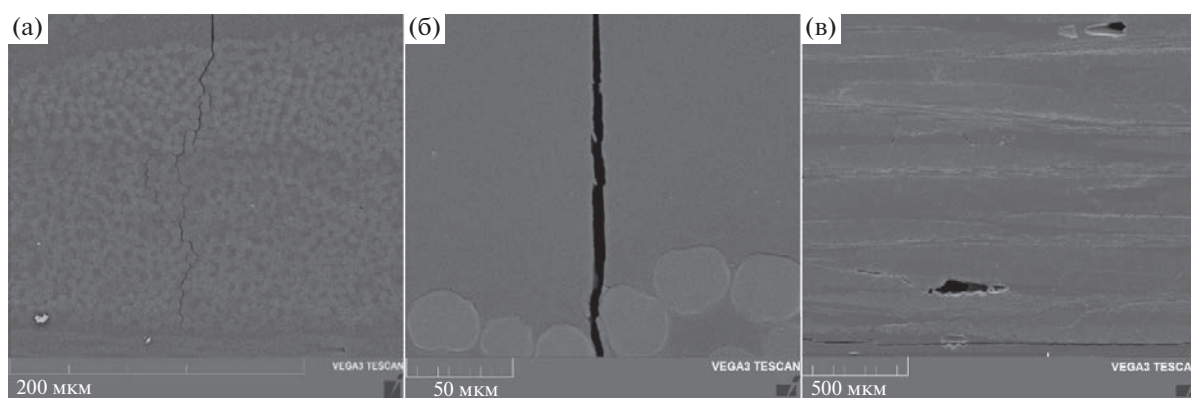


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ полимерных композитных материалов с матрицей ФНН–Новолак с полифениленсульфоном (а, б) и без него (в).

ров использовали ДМФА как наиболее летучий из высококипящих растворителей. При приготовлении растворов фталонитрильного связующего с полиэфиримидами Extem и Ultem наблюдалось выпадение компонентов смеси. Препреги изготавливали при помощи нанесения раствора фталонитрильной смеси с дисперсией полимера [45]. У ПКМ с полиэфиримидами наблюдали расслоение сразу после получения образцов, что можно связывать как с низкой равномерностью полимеров, так и с плохой адгезией полимеров с фталонитрильными матрицами и углеродной тканью. Образец, содержащий 20 мас. % полифениленсульфона в матрице, показал хороший донный сигнал при ультразвуковом исследовании, внешне также не наблюдалось дефектов. Предел прочности при межслоевом сдвиге τ_{13} по сравнению с образцом без термопласта с учетом погрешностей измерений не изменился: 26.7 ± 1.1 МПа для ПКМ с матрицей без термопласта и 25.9 ± 4.3 МПа для ПКМ с матрицей с 20% полифениленсульфона. На снимках СЭМ видны значительные трещины, а также не наблюдается фазы полифениленсульфона (рис. 2а, 2б).

На рис. 2в также были обнаружены поры, которые могут быть связаны с испарением остатков

растворителя из препрега во время формования. Не удалось добиться полного удаления ДМФА при разных режимах сушки препрега. Избежать остаточных количеств ДМФА возможно при приготовлении связующего в виде расплава с последующим его нанесением на ткань. Состав ФНН–Новолак в условиях лаборатории получить не удалось ввиду высокой вязкости новолака и ФНН. При замене отвердителя на АФН с помощью механической мешалки удалось гомогенизировать связующее, сделав его пригодным для нанесения на ткань. Данным методом изготовили ПКМ без пор при тех же условиях формования, и все дальнейшие работы проходили со связующим ФНН–АФН25.

Введение термопластов в расплав ФНН–АФН25 с помощью перемешивания на механической мешалке не привело к желаемому результату: полифениленсульфон, Extem и Ultem не растворялись в связующем и образовывали крупные комки в объеме расплава, т.е. добиться равномерного распределения по объему не удалось.

Альтернативный вариант повышения трещиностойкости при помощи дополнительного армирования ПКМ основан на внедрении полиамидного нетканого материала между слоями уг-

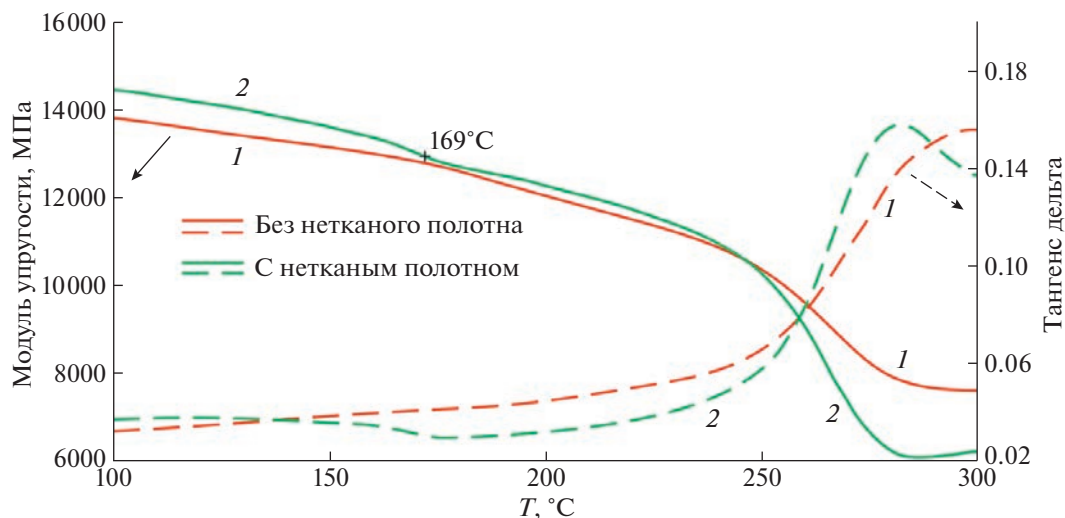


Рис. 3. ДМА для ПКМ без нетканого полотна (1) и с нетканым полотном (2).

леродной ткани, что, как ожидалось, позволит равномерно распределить полимер между слоями препрега. Для проведения дальнейших экспериментов использовали связующее ФНН–АФН25 [30] и препреги на его основе с углеродной тканью. В предварительных экспериментах было установлено, что при сплавлении при температурах выше температуры стеклования полиамидного полимера, не происходит взаимного растворения двух компонентов друг в друге, различима фаза полиамидного полимера. При формовании ПКМ термопласт будет находиться в отдельной фазе, тем самым останавливая рост микротрещин в объеме образца. Для установки влияния термопласта на свойства композита, ПКМ с нетканым полотном и без него формовали в одинаковых условиях при 240°C [30].

Динамо-механический анализ (ДМА) композитного материала, показал, что в случае композита на основе нетканого армирующего полотна (рис. 3), температура стеклования фталонитрильной матрицы практически идентична T_g ПКМ без полиамидного материала. Температура стеклования полученного композитного материала ($T_g = 266^\circ\text{C}$) значительно превосходит температуру отверждения (240°C). Формование ПКМ проводили при температуре выше температуры плавления полиамида, это должно привести к разрушению нитей и перераспределению термопласта в терморезактивной матрице. Интересно, что по данным ДМА наблюдается переход при 169°C , что соответствует α -форме полиамида-12 ($T_{пл} = 169$ и 177°C), которая образуется при формовании полимера из раствора, медленное же охлаждение расплава обычно приводит к выпадению в осадок γ -формы [54]. Переход в α -форму полиамида-12 при температуре выше плавления изве-

стен при давлении в 500 МПа [55], в данной работе давление при прессовании не превосходило 2 МПа.

Исследование морфологии композитного материала на основе нетканого полотна проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). На микрофотографиях видно, что в образцах присутствуют микротрещины в поперечном направлении к ткани, что оказывает отрицательное влияние на механические свойства углеродных композитов (рис. 4а, обведены красным). Причиной этого мог послужить разный коэффициент теплового расширения матрицы и углеродной ткани, которые при охлаждении неравномерно уменьшались в объеме, что привело к образованию микротрещин. Полиамидный термопласт представляет собой отдельную фазу (рис. 4б, обведено красным), которая распределена в матрице между слоями углеродной ткани и препятствует формированию микротрещин в этой области. Неравномерное распределение термопласта также свидетельствует о разрушении нитей нетканого материала в процессе формования ПКМ.

Эффект введения термопласта можно оценить по увеличению механических характеристик в испытаниях при комнатной температуре (табл. 1).

Для ПКМ с фталонитрильными матрицами в испытаниях при повышенных температурах характерно увеличение механических характеристик ввиду большей подвижности между фрагментами структуры при больших температурах. Образование дефектов при деформации происходит в меньшем количестве, чем при комнатной температуре, и, как следствие, растет τ_{13} . Однако для ПКМ с нетканым полотном при температурах выше T_g термопласта наблюдается резкое умень-

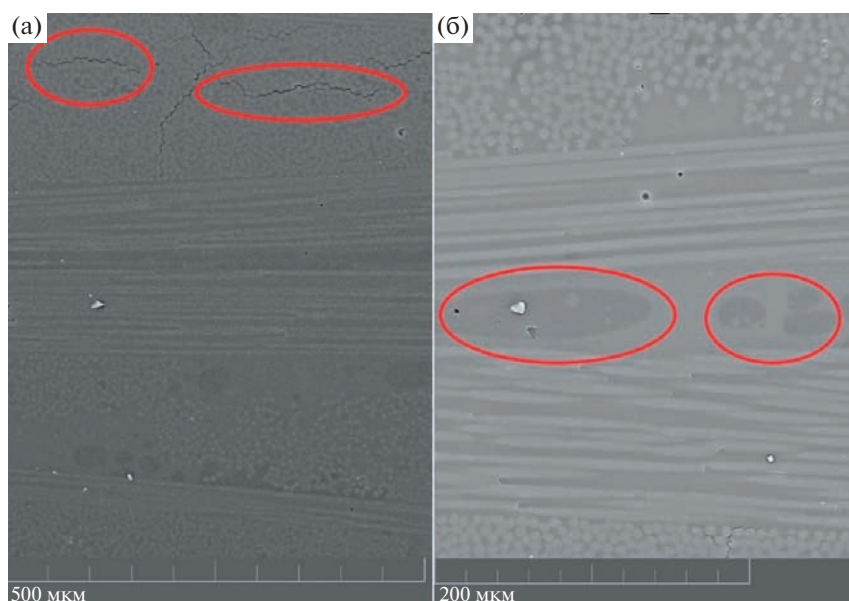


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ образца ПКМ на основе нетканого полотна: а – микротрещины, б – фаза нетканого материала.

шение τ_{13} из-за размягчения части матрицы ПКМ.

Для исследования влияния введения нетканого полотна на устойчивость фталонитрильных ПКМ к расслоению вдоль оси армирования было проведено испытание серии образцов на трещиностойкость. Кривые сопротивляемости к расслаиванию, рассчитанные по моде I, представлены на рис. 5. R-кривые, расположенные справа, показывают зависимость удельной работы расслоения G_{1C} от длины трещины. Среднее значение удельной работы расслоения для образцов ПКМ без нетканого полотна и с нетканым полотном составило 0.351 ± 0.051 и 0.504 ± 0.096 кДж/м² соответственно. Рост удельной работы расслоения при введении нетканого полотна на 44% может быть обусловлен как структурными, так и внешними факторами. При наличии дополнительных препятствий в виде разветвленного не-

тканого полотна продвижение трещины осложняется тем, что значительная часть энергии расходуется на растяжение микроволокон, препятствуя тем самым распространению трещины вглубь ПКМ. Кроме того, включение в ПКМ двадцати слоев нетканого полотна привело к некоторому утолщению образцов (около 5%), что также частично могло оказать влияние на значения G_{1C} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования методов снижения хрупкости композитных материалов состава фталонитрил–углеродная ткань было установлено, что модификация композита путем введения термопласта в связующее непригодна к использованию ввиду технических сложностей при изготовлении композита. Добавка полифениленсульфона даже в концентрации 20% не приводит к росту механи-

Таблица 1. Сравнение механических и физико-химических характеристик ПКМ с нетканым материалом и без него

Состав	T_g , °C	τ_{13} , МПа	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Прочность при сжатии, МПа	τ_{13} (200 °C), МПа
С полиамидным материалом	169 (T_m полиамида) 266	36.0 ± 0.9	64.7 ± 7.4	485 ± 48	22.2 ± 0.6
Без полиамидного материала	271	30.1 ± 1.4	32.3 ± 2.5	434 ± 35	37.1 ± 2.0

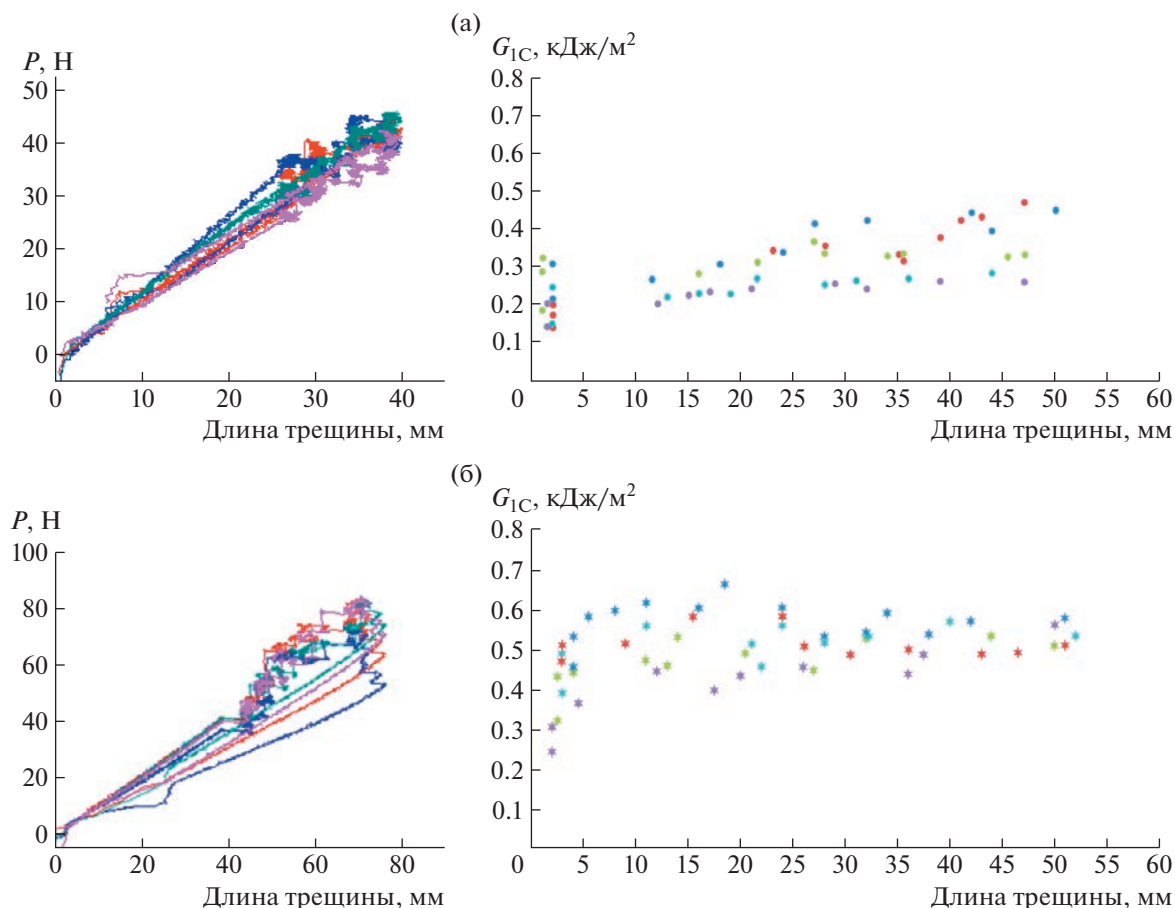


Рис. 5. Данные для испытания в режиме I ПКМ без нетканого полотна (а) и с нетканым полотном (б). Слева – кривые смещения нагрузки, справа R-кривые.

ческих свойств, а наоборот способствует образованию дефектов в материале. В первую очередь это связано с необходимостью использования растворной технологии, при которой полное удаление растворителя из связующего затруднительно. Введение нетканого полотна из полиамида оказалось эффективным методом повышения трещиностойкости композитов на основе фталонитрила и позволило увеличить сопротивление к расслоению более чем на 40%. Упругие механические характеристики материала при комнатной температуре также повышаются, однако наблюдается некоторое снижение механических свойств при температуре выше температуры плавления полиамида, при этом эксплуатация композита при указанных температурах все еще возможна. Такой подход к упрочнению фталонитрильных композитов в сочетании с новым методом быстрого отверждения позволит получать негорючие, устойчивые к вибрации материалы с температурой эксплуатации около 200°C, которые могут быть использованы при изготовлении корпусов батарей электромобилей, интерьерных деталей самолетов, а также в других высокотехнологичных устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения соглашения о предоставлении субсидии от 6 апреля 2022 г. № 075-11-2022-010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller T.M., Dominguez D.D. // *Polymer (Guildf)*. 2005. V. 46. № 13. P. 4614.
2. Мухаметов Р.Р., Ахматиева К.Р., Чурсова Л.В. // *Рос. хим. журнал*. 2010. V. 54. № 1. P. 4.
3. Sastri S.B., Keller T.M. // *J. Polym. Sci., Polym Chem*. 1999. V. 37. № 13. P. 2105.
4. Sastri S.B., Keller T.M. // *J. Polym. Sci., Polym Chem*. 1998. V. 36. № 11. P. 1885.
5. Sun J., Han Y., Zhao Z., Wang G., Zhan S., Ding J., Liu X., Guo Y., Zhou H., Zhao T. // *Compos. Commun*. 2021. V. 26. № 100779.
6. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. // *Polym. Compos*. 2004. V. 25. № 5. P. 554.
7. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Mendeleev Commun*. 2018. V. 28. № 1. P. 44.
8. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Afanasiev D.V., Solopchenko A.V., Afanaseva E.S., Kepman A.V.,

- Avdeev V.V. // *Mendelev Comm.* 2017. V. 27. № 3. P. 257.
9. Laskoski M., Shepherd A.R., Mahzabeen W., Clarke J.S., Keller T.M., Sorathia U. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 11. P. 1128.
 10. Liu C., Qiao Y., Jia H., Li N., Chen Y., Jian X. // *Polymer (Guildf)*. 2021. V. 228. № 123947.
 11. Ren D., Li K., Chen L., Chen S., Han M., Xu M., Liu X. // *Composites B* 2019. V. 177. № 107419.
 12. Medjahed A., Derradji M., Zegaoui A., Wu R., Li B. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 6. P. 661.
 13. Zu Y., Zhang F., Chen D., Zong L., Wang J., Jian X. // *Polymer (Guildf)*. 2020. V. 198. № 122490.
 14. Sun B.G., Lei Q., Guo Y., Shi H.Q., Sun J.B., Yang K.X., Fu S.Y. // *Composites B*. 2019. V. 166. P. 681.
 15. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // *Polym. Compos.* 1996. V. 17. № 6. P. 816.
 16. Han Y., Tang D., Wang G., Guo Y., Zhou H., Qiu W., Zhao T. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 111. P. 104.
 17. Wu M., Xu J., Bai S., Chen X., Yu X., Naito K., Zhang Q. // *Soft Matter*. 2020. V. 16. № 7. P. 1888.
 18. Laskoski M., Schear M.B., Neal A., Dominguez D.D., Ricks-Laskoski H.L., Hervey J., Keller T.M. // *Polymer (Guildf)*. 2015. V. 67. P. 185.
 19. Dominguez D.D., Keller T.M. // *High Perform Polym.* 2006. V. 18. № 3. P. 283.
 20. Zhang Z., Xue X., Zhang Z., Liu Y., Li G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 18. P. 40746.
 21. Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Polymer Science C*. 2020. V. 62. № 2. P. 172.
 22. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Timoshkin I.A., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *J. Compos. Mater.* 2017. V. 51. № 30. P. 4157.
 23. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *React. Funct. Polym.* 2020. V. 146. № 104409.
 24. Yakovlev M.V., Kuchevskaia M.E., Terekhov V.E., Morozov O.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Bulgakov B.A. // *Mater. Today Commun.* 2022. Vol. 33. № 104738.
 25. Nechausov S.S., Aleksanova A.A., Morozov O.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 164. № 104932.
 26. Aleshkevich V.V., Bulgakov B.A., Lipatov Y.V., Babkin A.V., Kepman A.V. // *Mendelev Comm.* 2022. V. 32. № 3. P. 327.
 27. Guseva D.V., Rudyak V.Y., Komarov P.V., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Chertovich A.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2018. V. 56. № 5. P. 362.
 28. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 44786.
 29. Bulgakov B.A., Morozov O.S., Timoshkin I.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // *Polymer Science C*. 2021. V. 63. № 1. P. 64.
 30. Poliakova D., Morozov O., Lipatov Y., Babkin A., Kepman A., Avdeev V., Bulgakov B. // *Polymers*. 2022. V. 14 (22). № 24975.
 31. Jia Y., Bu X., Dong J., Zhou Q., Liu M., Wang F., Wang M. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 1. P. 219.
 32. Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R. // *Polym. Int.* 2015. V. 64. № 1. P. 146.
 33. Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R. // *Polym. Int.* 2013. V. 62. № 7. P. 1068.
 34. Ji S., Yuan P., Hu J., Sun R., Zeng K., Yang G. // *Polymer (Guildf)*. 2016. V. 84. P. 365.
 35. Sheng L., Xiang K., Qiu R., Wang Y., Su S., Yina D., Chen Y. // *RSC Adv*. 2020. V. 10. № 64. P. 39187.
 36. Poliakova D.I., Morozov O.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.A., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Avdeev V.V. // *React. Funct. Polym.* 2022. V. 181. № 105450.
 37. Hodgkin J.H., Simon G.P., Varley R.J. // *Polym. Adv. Technol.* 1998. V. 9. № 1. P. 3.
 38. Мухаметов P.P., Ахмадиева K.P., Ким M.A., Бабин A.H. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. С. 260.
 39. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K., Frontini P.M., Williams R.J.J. // *Polymer (Guildf)*. 1999. V. 40. P. 5249.
 40. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V. 27. № 6. P. 774.
 41. Chen Y., Guo H., Geng C., Wu Y., Dai G., Teng C. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. V. 30. № 2. P. 991.
 42. Liu T., Xu M., Bai Z., Ren D., Xu X., Liu X. // *Polymer (Guildf)*. 2022. V. 260. № 125355.
 43. Kolobkov A.S. // *Proc. VIAM*. 2020. № 9. P. 44.
 44. Трещалин Ю.М. Композиционные материалы на основе нетканых полотен. М.: Изд. БОС, 2015. С. 221.
 45. Рейфснайдер К. Прикладная механика композитов. Серия: Механика. Прикладная механика композитов. Серия Механика / Пер. с англ. под ред. Ю.М. Тарнопольского. М.: Мир, 1989.
 46. Ni N., Wen Y., He D., Yi X., Wang C., Xu Y. // *Composites A*. 2015. V. 79. P. 176.
 47. Prasanaa Iyer N., Arunkumar N. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 923. № 1.
 48. polymeru.ru Новые технологии переработки пластмасс. Вторичная переработка полиамидов [Электронный ресурс]. URL: <https://clck.ru/34pyeb> (дата обращения: 27.06.2023).
 49. Николаева О.А., Рыбакова Т.А., Юсупов P.P. Возможные перспективы развития направлений переработки и последующей утилизации вторичных полимеров. Всероссийская научно-практическая конференция, Нижнекамск, 2017.
 50. Грушевская Е.Н., Мусафиров Г.Я., Максимович С.В. Междунар. науч.-методич. конф. "Композиционные материалы на основе минеральных вяжущих, модифицированных добавками вторичных полимеров". Брест, 2014.
 51. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Дис. канд. хим. наук. Тамбов: Тамбовский гос. техн. ун-т, 2012. С. 81.
 52. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Naito K., Qu X., Zhang Q. // *Thermochim. Acta*. 2014. V. 577. P. 17.
 53. Lobanov M.V., Gulyaev A.I., Babin A.N. // *Polymer Science B*. 2016. V. 58. № 1. P. 1.
 54. Ma N., Liu W., Ma L., He S., Liu H., Zhang Z., Sun A., Huang M., Zhu C. // *e-Polymers*. 2020. V. 20. № 1. P. 346.
 55. Stamhuis J.E., Pennings A.J. // *Polymer*. 1977. V. 18. P. 667.