

## ХИМИЯ

УДК 666.189.212.2: 677.047.625: 547.1`1:678

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-90–97

**Н.М. Демина, А.Н. Трофимов**

### **Применение комплексов хрома (III) для оптимизации свойств инновационных стеклопластиков**

*АО «НПО Стеклопластик»; Российская Федерация, 141551, Московская область, Солнечногорский р-н, р/н Андреевка, стр. 3А; info@npostek.ru*

В статье проанализировано современное состояние и перспективы развития армированных полимерных композитов. Приведена актуальная сравнительная информация по физико-механическим и технико-экономическим характеристикам армирующих волокон, включая углеродные, стеклянные, базальтовые, арамидные, борные и волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Подробно рассмотрен вопрос значимости использования замасливателей при промышленном производстве стеклянных волокон. Описаны способы синтеза промышленно используемых в составах замасливателей комплексов хрома, адгезионное взаимодействие их с поверхностью волокна и роль в создании инновационных стеклопластиков.

Ключевые слова: *стеклянное волокно, металлокомплекс, комплекс хрома трехвалентного, Волан, замасливатель, аппрет, полимерные композиты.*

Сегодня производство армированных полимерных композитов интенсивно развивается, чтобы обеспечить материалами высокотехнологичные отрасли промышленности: машиностроение, авиакосмическую промышленность, ядерную инженерию и производство энергии.

Общая цель для всех производителей «усиленных пластиков» – заменить композитами такие традиционные материалы, как дерево, сталь и алюминий.

При этом новые области применения требуют от композиционных материалов высоких физико-механических характеристик. Замена старых конструкционных материалов на композиты сопровождается решением наукоемкой задачи получения высокой прочности конструкции при минимальном ее весе.

Композиты однородны в макромасштабе, но при этом в микромасштабе состоят из компонентов разной природы, чаще всего армирующих волокон и полимерного связующего.

В качестве армирующих материалов для производства композитов в настоящее время используют ультратонкие волокна различной химической природы с диаметром элементарного волокна от 5 до 40 мкр. Современные «усилители прочности» – это стеклянные, углеродные, арамидные, базальтовые, борные волокна и волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (см. табл.) [1, 8].

**Физико-механические и технико-экономические характеристики армирующих волокон**

Тип волокон	Углеродные волокна ВП*    ВМ*	Стекланные волокна Е    S	Базальто- вые волокна	Арамидные волокна К*    ВМ*	Борные волокна	СВМПЭ- волокна С*    П*
Диаметр, мкм	5–15	5–24	11–27	11–15	100–150	27–38
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.7–1.9	2.54    2.46	2.7–2.9	1.42–1.47	2.4–2.7	0.96– 0.97
Прочность при растя- жении, ГПа	3.5–7.2 2.0–3.5	2.0–3.5 4.2–4.7	2.7–3.2	2.4–3.3 3.8–5.2	2.5–4.0	3.2    4.1
Модуль упругости при растя- жении, ГПа	200–350 300–550	71–76 86–92	70–90	60–160 125–160	370–430	145 177
Удлинение, %	1.3–2.4 0.4–0.8	3.0–4.5 4.0–5.4	3.1–3.4	1.5–3.6 2.5–4.0	0.88– 0.91	3.4 6.0
Температура эксплуата- ции**, до °С	370/2000*	360 470	460	425	400/2000*	80 95
Краткосроч- ная темпера- тура**, °С	450/3000*	420 760	700	600	600/2200*	110
Тип прово- димости	полупровод- ник	диэлектрик	диэлек- трик	диэлектрик	полупро- водник	диэлек- трик
Коэффици- ент тепло- провод., Вт/м·К	0.8–1.6	0.8–1.0	0.8	1.2–2.0	25.0	0.3–0.4
Цвет волокна	черный	белый	коричне- вый	желтый	металли- ческий стальной	белый
Цена, \$/кг	5–200	1–2    3–20	2.5–3.0	70–130	400	45–85

\*ВП – высокопрочные; ВМ – высокомодульные; К – Кевлар 29, 149; СВМ – Руслан-ВМ, СВМ; С – спектра 1000; П – ПЭ-2;

\*\* – на воздухе/в инертной среде, °С

Наиболее широко применяемыми на настоящий момент времени и перспективными материалами для ответственных конструкций являются полимерные композиты, армированные стеклянными и/или углеродными волокнами. Соответственно это стеклопластики и углепластики.

Новые конструкционные материалы появились в 30-х годах прошлого века и представляли собой композиты, состоящие из непрерывных стеклянных волокон и полимерного полиэфирного связующего. Первыми полимерными композиционными материалами стали стеклопластики. Американская компания Owens-Illinois коммерциали-

зировала разработки американских ученых, создав промышленные производства стекловолоконистых материалов и полиэфирных смол. Началось производство полимерных композитов в годы Второй мировой войны в США выпуском полиэфирных стеклопластиковых деталей, предназначенных для военных самолетов. В нашей стране в те же годы начались разработки в области непрерывных стеклянных волокон, и в 1946 году был создан институт ВНИИСВ (сегодня АО «НПО Стеклопластик») – основной российский промышленный производитель стекловолоконистых материалов ответственного назначения [2, 10].

Среди армирующих материалов полимерных композитов по соотношению цены и качества лидирующее место в мире занимают стекловолокна. Мировое потребление непрерывного стеклянного волокна для производства стеклопластиков в 2015 году составило 3570 тыс. т, что в 52 раза больше, чем мировое потребление углеродных волокон для производства углепластиков – 68 тыс. т [3].

Сегодня композиты, армированные стеклянными волокнами, составляют более 95 % мирового рынка полимерных композитов.

Стеклопластики широко используются для критических конструкций: наземного, арктического и морского транспорта. Развито промышленное производство стеклопластиковых химически стойких труб, баллонов, емкостей, контейнеров. Важными являются хорошие диэлектрические характеристики стеклопластиков в областях применения, требующих «диэлектрику» и прочность конструкции одновременно.

До 90 % всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире, это – стекловолокно типа E низкой электрической проводимости. Остальные 10 % – это волокна специального назначения для композиционных материалов, области применения которых требуют от волокна высокой прочности и жесткости либо химической стойкости [4, 11].

Наивысшие физико-механические свойства ответственных стеклопластиков достигаются при использовании в качестве армирующих волокон высокопрочных высококомодульных стекловолокон типа S-2 Glass Fiber [2]. В России стекловолокна этого типа торговой марки ВМП и широкий ассортимент стекловолоконистых материалов из них производит АО «НПО Стеклопластик».

При промышленном производстве стеклянные волокна вытягивают из расплава специально разработанного состава стекла. Свежевыработанные стеклянные волокна обладают развитой гидрофильной поверхностью и характеризуются фрикционными и электрофизическими свойствами, затрудняющими их текстильную переработку. Для облегчения процесса получения армирующего стеклянного волокнистого материала выполняют модификацию поверхности волокон [9]. Традиционным способом такой модификации является обработка поверхности стеклянных волокон замасливающими составами сразу после вытягивания филаментов из расплава стекла.

Первичная роль замасливающего агента заключается в обеспечении смазывания и защиты филаментных волокон «друг от друга» в структуре многофиламентных комплексных нитей.

После высыхания на поверхности стеклянных волокон «бывший замасливатель» образует покрытие, стойкое к истиранию и другим механическим воздействиям, придающее компактность и целостность стеклонити.

Для каждой стадии промышленной технологии производства армирующих материалов из непрерывных стеклянных волокон замасливатель обеспечивает возможность

и эффективность ведения следующих процессов: размотка, крутка, ровингование, текстурирование, сновка, ткачество, рубка на отрезки определенной длины и т. д.

Нанопокрытие, формируемое из замасливателя, можно рассматривать как «рубашку», которая защищает стеклонить и отличает волокна одного производителя от волокон другого. Все производители разрабатывают свои собственные промышленные замасливатели, тщательно защищают «ноу-хау» и используют рецептуры для наилучшего удовлетворения потребности целенаправленного применения.

Замасливатель изначально выбирается с учетом механических и технологических требований к материалу из стеклянных волокон. Например, стеклоровинг из алюмосиликатного стекла типа Е с диаметром элементарных волокон 9–11 мкм может состоять из гибких нитей и применяться для намотки баллонов или труб. Этот стеклоровинг не может быть использован для технологии Spray-up или SMC technology. Для производства волокон такого назначения, включающего рубку нитей, применяют специальные замасливатели, которые обеспечивают требуемую жесткость ассамблированного стеклоровинга.

Нанопокрытие из нанесенного на поверхности стеклянных волокон замасливателя существенно влияет на процесс создания монолитного композита. Эта химическая обработка волокон приводит к функционализации поверхности, которая обеспечивает:

- смачиваемость полимером;
- образование слоя, препятствующего доступу воды;
- образование межфазного слоя, уменьшающего внутренние напряжения, которые возникают в силу разницы модуля упругости составляющих полимерного композита;
- образование межфазной химической (ковалентной) связи, определяющей прочность и долговечность композиционного материала.

В момент пропитки армирующего стекловолоконистого материала полимерным связующим реализуется адгезионная функциональность замасливателя. Модифицированная «умным» составом неорганическая поверхность волокон гидрофобизируется и связывается с органической по природе полимерной матрицей стеклопластика. При этом создается новый композиционный материал, реализующий максимум возможностей каждого составляющего компонента [12].

Свойства полимерных композиционных материалов определяют природа полимерной матрицы и армирующего наполнителя, а также объемная доля наполнителя. Комплекс свойств композитов, а в особенности прочностные характеристики и водостойкость, в существенной мере определяется взаимодействием на межфазной границе.

Важнейшими этапами создания композиционного материала являются целенаправленная обработка поверхности армирующего наполнителя и реализация нанесенной на поверхность функционализации для усиления свойств композита в желательном направлении.

Имея неорганическую природу, поверхность необработанных стеклянных волокон содержит только гидроксильные группы, увеличивающие сродство влаги к стеклу. Покрытие, формируемое на поверхности волокна из органического замасливателя, способствует их гидрофобизации, залечиванию микротрещин и влагостойкости.

Инновационная химическая модификация поверхности стеклянных волокон изменяет природную функциональность армирующего материала. Модифицирование поверхностно-активными веществами поверхности волокон существенно влияет на процесс адгезии молекул полимера связующего. Адсорбционный слой химического модификатора, возникающий из применяемого при выработке стекловолокон замасливателя, обеспечивает нанесение на поверхность армирующего волокнистого материала органи-

ческой функциональности, «родной» для полимерного связующего. Степень адгезионного взаимодействия зависит от типа связи модификатора с поверхностью. Путем подбора модификатора и степени насыщения им армирующих волокон регулируется функциональность границы раздела в полимерном композите.

Стеклонаполненные композиты содержат, например, 40 массовых процентов полимерного связующего и 60 массовых процентов армирующего стекловолокна. Стекловолокно, в свою очередь, содержит больше 98 массовых процентов стекловолокна и меньше двух процентов замасливателя.

Таким образом, замасливатель в композите представляет собой межфазный слой и по массе составляет всего 0,5–2,0 %. При этом значение этого слоя для монолитности и функциональности композита очень велико.

Замасливатели представляют собой многокомпонентные водные композиции, содержащие пленкообразователи, смазывающие вещества, антистатики и специальные добавки.

Главнейшими для адгезионных связей в композите являются связующие компоненты замасливателей – аппреты, которые представляют собой металлокомплексные или кремнийорганические соединения.

При промышленном производстве непрерывных стеклянных волокон в составах для обработки поверхности используются металлокомплексы на основе титана, циркония, хрома, меди, никеля, кобальта [5]. Сорбированные на поверхности стекловолокнистых материалов такие координационные металлосодержащие «центры» полезны для улучшения адгезии между термореактивными смолами и алюмосиликатным каркасом неорганических стеклянных волокон.

Наиболее часто в мире промышленно используют различные комплексы вернеровского типа на основе хрома трехвалентного. Комплексы трехвалентного хрома Cr (III) получают из водорастворимых или растворимых в растворителе солей Cr (III) таких, как  $\text{CrCl}_3$  или  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$ . Основная соль –  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$  является предпочтительной. Когда используется такая основная соль, считается, что образуется циклическая структура комплекса. Основность основной соли выражают в процентах от исходных ионов, которые замещены группами OH. Так, например,  $\text{CrCl}_3$  имеет 0 % основности;  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$  имеет  $33\frac{1}{3}\%$  основность, а  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  имеет  $66\frac{2}{3}\%$  основность. Нежелательно использовать соединения хрома, которые являются более 50%-основными, потому что стабильность образующихся комплексов в воде падает ниже технологических пределов [6].

Соль взаимодействует с карбоновой кислотой R-COOH и сшивающим бидентатным органическим лигандом. Атомы хрома в конечном продукте имеют тот же заряд +3, что и в исходной соли. Соответствующие анионы, такие как Cl<sup>-</sup> или OH<sup>-</sup>, полученные из исходной соли, являются противоионами. Подходящими репрезентативными противоионами могут быть, например, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, COO<sup>-</sup> или Br<sup>-</sup>. Противоионами являются анионы одноосновных неорганических или органических кислот.

Другие группы, которые могут быть связаны с атомами хрома, могут быть нейтральными, удерживаемыми вспомогательными валентными связями. Типичной такой группой является аквагруппа (H<sub>2</sub>O). Молекулы растворителя, такие, как молекулы спирта, могут быть связаны аналогичным образом.

Сшивающий органический лиганд, естественно, может соединяться с атомом хрома. Полученная сшитая молекула не является полимерным соединением, в котором комплексы полимеризовались путем образования мостиков Cr-O-Cr [6].

Связи между атомом хрома и лигандами (как карбоновой кислотой, R-COOH, так и бидентатным лигандом) представляют собой связи типа Вернера, а не обычные ионные или ковалентные связи. Хром может объединять или «координировать» до шести групп, которые могут удерживаться в комплексе объединенными главными и вспомогательными связями центрального атома хрома.

Карбоновая кислота R-COOH координируется с атомами хрома через карбоксильную группу. Группа R может содержать, например, двойную связь, гидроксильные группы, аминогруппы и т. д. Наиболее используемыми карбоновыми кислотами являются: метакриловая, галловая, глюконовая, кротоновая, сорбиновая, акриловая, винилацетатная, аминобензойная, гидроксibenзойная и аминокусусная (глицин).

Наиболее широко используемым производителем армирующих стеклянных волокон является смешанный хром  $-Cr^{3+}$  – комплекс метакриловой и соляной кислот, который промышленно выпускается химическими концернами (рис. 1).

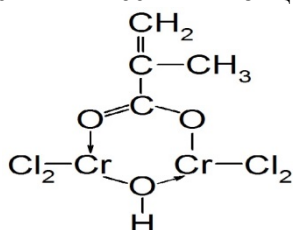


Рис. 1. Структура Волана

Этот адгезионный промотор называется *Волан*, и торговые формы представляют собой растворы, содержащие уникальные поверхностно-комплексные мономеры метакрилата хрома (III) в органических спиртах.

В водном растворе комплекс подвергается гидролизу с образованием поверхностно-активных OH-групп. В момент контакта с волокном продукт гидролиза взаимодействует с гидроксильными группами поверхности стекла и одновременно конденсируется. Волан придает антистатические свойства стекловолокну. Поверхность стекловолокна заряжена отрицательно. Хромовый комплекс нейтрализует отрицательно заряженную поверхность (рис. 2).

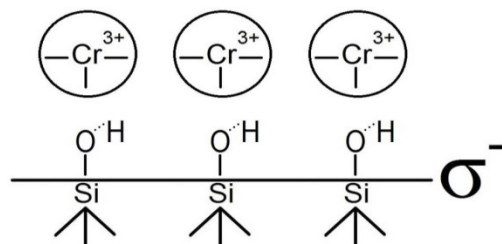


Рис. 2. Нейтрализация отрицательного заряда поверхности стекловолокна

Обработка Воланом подавляет поверхностное статическое электричество и улучшает качество текстильной обработки непрерывных стеклянных волокон в армирующий материал. Также подавление статического электричества существенно позитивно ощутимо при дозировании обработанных Воланом рубленых нитей, предполагающем сыпучесть отрезков без комкований и зависаний в экструдере.

Когда Волан взаимодействует с поверхностью волокна, одновременно происходит процесс поликонденсации с образованием защитной пленки на поверхности стекловолокна. Процесс гидрофобизации важен для дальнейшей пропитки стекловолокна полимерной матрицей связующего (рис. 3).

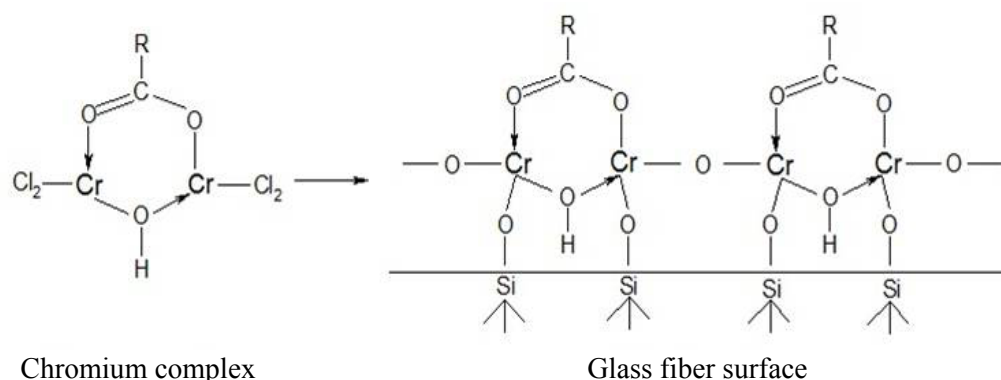


Рис. 3. Взаимодействие комплекса хрома с поверхностью стекловолокна

Благодаря наличию двойной связи у привитого к поверхности комплекса хрома возможно взаимодействие модифицированного стекла с ненасыщенными группами полимеров связующего. В результате такой обработки резко повышается прочность адгезионной связи и улучшаются механические свойства стеклопластиков. Наличие в этом соединении винильной группы определяет возможность его взаимодействия с ненасыщенной полиэфирной и акриловой смолами.

Волан содержит метакрильную группу и является бифункциональной молекулой, его неорганическая функциональная группа связывается со стекловолокном, а органическая функциональная группа – с полимерной матрицей.

Стекловолокна, обработанные Воланами, повышают прочность и водостойкость полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков [7].

АО «НПО Стеклопластик» при промышленном производстве ряда инновационных высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон использует хромовый комплекс марки Волан в рецептуре замасливателей в качестве адгезионного аппарата.

Эффективность хемосорбирования комплексных соединений хрома трехвалентного на поверхности непрерывных стеклянных волокон подтверждается производителями и потребителями инновационных стеклопластиков, армированных высокопрочными высокомодульными стекловолокнистыми материалами нашего производства, как в исходном состоянии композитов, так и при длительном воздействии воды и/или повышенных температур.

### Литература

1. Демина Н.М. Армирующие волокнистые материалы для конструкционных изделий // VII международная конференция «Композиты СНГ». Сочи, 2017. Musthavevents Ивент Группа: сборник тезисов. – Сочи, 2017. – С. 66–68.
2. Demina N.M. Current Compositions for Processing High-Strength High-Modulus Continuous Glass Fiber (Review) // Fiber Chemistry. – 2016. – V. 48, Issue 2. – P. 118–124.
3. Мартынов А.И. Состояние рынка полимерных композиционных материалов в России и мире (углеволокно и стекловолокно). 2016. Режим доступа: <https://docplayer.ru/32617317-Sostoyanie-rynka-polimernyh-kompozicionnyh-materialov-v-rossii-i-mire-uglevolokno-i-steklovolokno.html>
4. Wallenberger F.T., Bingham P.A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. – Springer, 2010. – 474 p.
5. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса: пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
6. Pat. US: 5, 904, 797 May 18, 1999. Abstract of CN 87 106022, Apr. 1988

7. Loewenstein K.L. The manufacturing technology of continuous glass fibres. Elsevier scientific publishing company. – Amsterdam; London; New York, 1993. – 349 p.

8. Маркова Е.О., Демина Н.М. Современные стеклянные и углеродные волокна для армирования полимерных композитов // Ежемесячный международный научный журнал «International science project». – Турку, 2018. – Vol. 1. – № 21. – С. 26–28.

9. Демина Н.М. Технология «sizing fiber» для инновационного развития стеклопластиковых композитов // Сборник материалов II Международного форума по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии». Научно-практическая секция «Полимерные инновационные материалы: технологии и внедрение». г. Москва МГТУ им. Н.Э. Баумана. 20–21 ноября 2019 года. – М., 2019.

10. Demina N.M., Titova O.N., Zabrodina I.P Increasing Reinforcing Glass Fabric Impregnability by Using Adhesives // Glass and Ceramics. – 2013. – V. 70. – P. 29–33.

11. Демина Н.М. Тихомиров П.Л. Сопоставительное исследование пропитываемости высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон // Стекло и керамика – 2016. – № 5(май). – С. 29–32.

12. Демина Н.М. Химическая обработка поверхности армирующих волокон – важный компонент создания инновационных композитов // Тезисы докладов VIII Всероссийской научно-практической конференции «Принципы и механизмы формирования национальной инновационной системы». Секция 6. «Композитные материалы: компоненты, технологии, конструкции», г. Дубна, Московская область, октябрь 2018 г. – М., 2018. – С. 7–9.

*Поступила в редакцию 6 мая 2020 г.*

UDC 666.189.212.2: 677.047.625: 547.1`1:678

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-90–97

## **The Use of Chromium Complexes for Innovative Fiberglass Reinforced Composites**

***N.M. Demina, A.N. Trofimov***

*JSC «NPO Stekloplastic»; Russia, 141551, Moscow region, Solnechnogorsky district, Andreevka, 3A; nat-demina@mail.ru*

The article discusses the current state and future development of reinforced polymer composites. Current comparative information on the physical-mechanical and technical-economic characteristics of reinforcing fibers including carbon fibers, glass fibers, basalt fibers, aramid fibers, boron fibers and fibers made of ultrahigh-molecular polyethylene is provided. The importance of using sizes in the industrial production of glass fibers is discussed in detail. The methods of synthesis of chromium complexes industrially used in the composition of sizing agents, their adhesive interaction with the fiber surface and their role in the creation of innovative fiberglass composites are considered.

**Keywords:** *glass fiber, innovative reinforced composites, the sizing, the size, Volan, a complex of trivalent chromium, fiberglass composites.*

*Received 6 May 2020*