Использование композиционных пластмасс в народном хозяйстве

Полимеры очень редко используют в чистом виде. Почти все они содержат хотя бы один-два процента различных стабилизаторов, красителей, пластификаторов и других добавок. В таком виде эксплуатируются наиболее распространенные синтетические полимеры — термопласты, например полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид.

Современная техника предъявляет самые разнообразные требования к полимерным материалам. Допустим, нужно повысить прочность и жесткость полимера, снизить его стоимость, уменьшить плотность. С каждой из этих задач успешно справляются добавлением в полимер различных наполнителей. Каких именно? Это зависит от конкретных запросов потребителей материала. Например, прочность повышают введением в полимер упругих высокопрочных волокон, а снижения стоимости добиваются, наполняя полимер такими дешевыми продуктами, как речной песок, опилки, цементная пыль. Наполнители необязательно должны быть твердыми. Можно наполнить полимеры газом, тогда мы получим газонаполненные полимеры — пенопласты. Так решается задача резкого снижения плотности полимерных материалов. Много сложнее наполнить полимеры жидкостью, чтобы она была равномерно распределена в виде дисперсных капель, но в литературе можно найти описание методов получения и таких материалов. Материалы, содержащие две или более фазы, именуются композиционными, или просто композитами. Напомним, что латинское compositio означает составление, сочинение. Если одна из составляющих фаз — полимер, а другие — твердые, жидкие или газообразные вещества, то мы имеем дело с полимерными композиционными материалами (ПКМ).

Не следует думать, что ПКМ — изобретение последних лет. Первые армированные материалы на основе полимеров — битумную смолу, наполненную тростником, — использовали для строительных целей в Древнем Вавилоне более 5000 лет назад. Известно, что в Египте и в государствах Месопотамии в третьем тысячелетии до н.э., из этого же материала строили речные суда. Если внимательно проанализировать искусство мумифицирования, распространенное в Древнем Египте, то в основе его также можно найти способ получения полимерных композитов. В самом деле, тело после соответствующей обработки обматывали лентой из ткани и пропитывали природной смолой с образованием жесткого кокона.

Не что иное, как композиционные материалы, представляли собой луки азиатских кочевников (Китай, около 1000 г. до н.э.), изготовленные из древесины и слоев рога. Они были оружием с достаточно большим радиусом действия, наиболее пригодным для стрельбы с колесниц или для конницы. Еще более сложные конструкционные материалы, состоящие из сухожилий животных, древесины и шелка, соединенных с помощью клея, применяли для изготовления своих луков древние монголы.

Таким образом, начало технологии ПКМ уходит в древние времена. Обращая свой взор к нашему веку, отметим, что уже много десятилетий людям известны резина (вулканизованный каучук, наполненный сажей и другими веществами), пенопласты, бакелит (фенолформальдегидные смолы, наполненные текстильными волокнами). Правда, в этих материалах закономерность распределения наполнителя наблюдается не всегда. Поэтому конструкторы современной техники, как правило, называют полимерными композиционными материалами лишь такие, в которых имеются полимерная матрица и закономерное распределение упрочнителей (усиливающих наполнителей), чаще всего волокнистых.

Применение в самолето- и ракетостроении

Стремительное развитие авиационной техники (увеличение скорости, высоты и дальности полетов) заставляет конструкторов предъявлять все более жесткие требования к материалам, предназначенным для использования в самолетостроении. Каковы же эти требования?

Прежде всего, это повышенная механическая прочность и надежность, уменьшение и даже полное исключение вредного влияния вибрации. Материалы должны обладать хорошей устойчивостью к воздействию высоких и низких температур, а также различных атмосферных явлений. Для внутренних конструкций летательных аппаратов чрезвычайно важны негорючесть, химическая инертность, высокая звуко- и теплоизолирующая способность.

Посмотрим, например, насколько важна устойчивость к тепловому воздействию некоторых конструкционные элементов современных самолетов. Известно, что при полете за счет трения о воздух происходит разогрев обшивки самолета. При скорости 2500 км/ч обшивка нагревается до 150 °С. Понятно, что без хорошей полимерной теплоизоляции, которую помещают между двойными стенками корпуса, пассажиры не очень уютно чувствовали бы себя внутри такого самолета.

Оболочки (гондолы), в которые заключен авиационный двигатель, обычно подвергаются еще более жестким термическим воздействиям. Так, участки гондолы, находящиеся в зоне выхлопа, должны выдерживать действие пламени с температурой примерно 1100 °С в течение 15 мин. Высоки и температуры, наблюдаемые на кожухе компрессора (475°С) и в зоне турбины (545 °С).

Для конструирования космических кораблей требуются материалы, которые сохраняют работоспособность в особых условиях космического пространства. В чем же состоит специфичность этих условий? Во-первых, это отсутствие атмосферного давления: на высоте нескольких сотен километров от Земли давление воздуха составляет 10~8—10~9 мм рт. ст., а на высоте геостационарной орбиты (около 36000 км) — примерно 10~13 мм рт. ст. Столь высокий вакуум приводит к опасности испарения летучих компонентов материалов, разрыва трубопроводов и вентилей в системе двигателей. Во-вторых, это высокий уровень электромагнитного излучения с различными длинами волн (солнечная радиация и космические лучи), причем 10% солнечной радиации приходятся на длины волн менее 4000 А (или 400 нм), т.е на излучение, вызывающее светодеструкцию синтетических материалов. В эти 10% включен поток весьма небезопасных для многих материалов протонов и электронов, плотность которого на высоте 1000 км составляет впечатляющую величину — 108 частиц/ (см2-с). В-третьих, это температурные перепады окружающей среды — от —200 до +150° С. (Кроме того, от ракетных двигателей тепловые нагрузки на материал могут достигать 800 °С и выше.) В-четвертых, это наличие потока микрометеоритов, приводящих к разрушению поверхности летательного аппарата, и т.д.

Материалы, используемые внутри обитаемого отсека космических кораблей, помимо безусловной механической прочности, должны быть негорючими, нетоксичными и не должны создавать угрозу из-за скоплений электростатических зарядов на поверхности и т.д.

В некоторых особых случаях, например при посадках на поверхность Венеры, от конструкционных материалов требуется, чтобы они хотя бы непродолжительное время выдерживали одновременное воздействие температуры до 550 °С и давления до 90 атм. Из приведенных примеров ясно, какими исключительными качествами должны обладать материалы, используемые при постройке самолетов и космических кораблей, и какие сверхсложные задачи стоят перед создателями таких материалов.

Традиционные материалы для самолето- и ракетостроения, главным образом титановые сплавы и нержавеющие стали, удовлетворяющие большинству из перечисленных выше требований, постоянно улучшаются металлургами, однако в последние годы специалистами все чаще высказывается мнение, что более перспективным для этих целей является также использование полимерных композитов. Известна малая плотность ПКМ даже по сравнению с наиболее распространенными легкими авиационными сплавами. Действительно, замена металла в силовых элементах конструкции самолетов на полимерные композиционные материалы способна уменьшить их общую массу на 20—43%, что замедлило бы увеличение размеров самолетов и повысило бы их экономичность по расходу топлива. Специалисты США подсчитали, например, что для гражданских самолетов марки L-1011 фирмы «Локхид» и марки DC-10 фирмы «Дуглас» снижение массы на каждые 45 кг позволит экономить ежегодно около 6400 кг топлива.

Радиопрозрачность ПКМ также известна. Следует подчеркнуть, что полимерные композиционные материалы часто незаменимы при конструировании обтекателей, защищающих радарную аппаратуру на самих летательных аппаратах. Для обеспечения максимального прохождения волн от радарных установок композит должен обладать высокой однородностью, а обтекатель необходимо изготовлять с большой степенью точности. Дело в том, что реальные обтекатели не пропускают всех волн, излучаемых радарной аппаратурой. Наряду с пропусканием наблюдается и отражение радиоволн и их поглощение. При этом часть энергии волн может отражаться и возвращаться на передатчик, что приводит к уменьшению радиуса действия радарной установки. Таким образом, по прочности и по устойчивости к действию высоких температур изделия из композиционных материалов способны заменить многие металлические детали. Из сказанного вовсе не следует, что использование композитов исключает применение металлов. Эти две группы материалов могут успешно сочетаться. Наглядный пример тому — склеивание металлических поверхностей самолетной обшивки термостойким полимерным клеем. По мнению специалистов, традиционный способ крепления алюминиевых листов обшивки с помощью заклепок во многом уступает клеевым швам, которые не требуют сверления металла, обладают более высокой усталостной прочностью и не увеличивают неровности поверхности. Рассмотрим типы полимерных материалов, используемых в самолето- и ракетостроении, свойства и методы получения некоторых конкретных композиций.

Одними из первых композитов, нашедших применение в авиационной промышленности, были пенопласты. Эти материалы представляют собой вспененные полиэфируретаны, получаемые обработкой низкомолекулярных полиэфиров, содержащих реакционноспособные гидроксильные группы, диизоцианатами. При смешивании исходных компонентов (обычно жидких) начинается экзотермический процесс, сопровождающийся выделением углекислого газа; В результате реакционная масса становится все более вязкой, разбухает, поднимается, как тесто, отверждается и превращается в ячеистый материал — пенопласт. Такой способ был разработан в Германии в начале 1940-х годов; позже в ФРГ был налажен промышленный выпуск ячеистого пластика под торговым названием «мо-льтопрен». Этот материал использовался авиационной промышленностью в качестве заполнителя в средних слоях трехслойных конструкций крыла и хвостового оперения самолетов. Облицовочными материалами в этих случаях являлись металл и фанера.

Известны два метода получения изделий из жестких пенопластов. Первый из них предполагает использование формы, состоящей из двух частей — наружной и внутренней. В наружную (охватывающую) часть формы для изготовления обтекателя наливают предварительно смешанные исходные компоненты, после чего в нее опускают меньшую по размеру внутреннюю часть формы. Погружение осуществляют на глубину, соответствующую заданной толщине стенки обтекателя. В результате реакционная масса поднимается в кольцевом зазоре между двумя поверхностями. Перед заполнением пенообразующей массой внутреннюю поверхность охватывающей части и внешнюю поверхность внутренней части формы обычно покрывают полиэфирным пластиком. Предварительно обе поверхности для улучшения адгезии очищают пескоструйным способом. При использовании такого метода удается достаточно точно соблюдать заданную форму изделия.

Второй метод получения изделий из жестких пенопластов отличается от первого тем, что порожнюю форму закрывают крышкой и заполняют вспенивающейся массой через небольшие (около 2,5 см) отверстия в крышке. Такой способ применяют для заполнения конструкционных узлов самолетов, например элеронов.

Эластичные пеноматериалы из полиэфируретанов также привлекли внимание специалистов авиационной и ракетной техники. Эти материалы обладают прекрасными термоизоляционными свойствами, что позволяет использовать их для уменьшения выкипания ракетного топлива ракеты «Сентаур». К недостаткам полиэфируретановых материалов относится низкая устойчивость к воздействию повышенных температур и атмосферных факторов. Более атмосферостойкими оказались пластики па основе эпоксидных смол, с которыми мы сейчас познакомимся детальнее.

Свыше 90% из выпускаемых эпоксидных смол представляют собой олигомеры, получаемые по реакции ароматического двухосновного спирта бисфенола. Это вязкие жидкости и в. таком виде они редко находят применение. Для получения твердых прочных материалов необходимо сшить молекулы олигомеров в более длинные полимерные молекулы. Для сшивания используют отвердители, способные реагировать с концевыми реакционноспособными группами олигомеров при комнатной температуре или при нагревании до 60—200 °С. Другими примерами использования стеклонаполненных (эпоксидных смол являются материалы для зализа крыла и деталей интерьера гражданского самолета марки DC-Х-200 фирмы «Дуглас» и для сотовых конструкций космического аппарата, из которых изготовлены солнечные антенны.

Показательно, что из общего количества (4200 т). ПКМ, использованных в авиационной и космической технике США в 1981 г., стеклопластики составили около 3500 т. В 1991 г. ожидают увеличения этой цифры до 6000 т. Однако эпоксидные смолы, наполненные стекловолокном, имеют слишком низкий модуль упругости, чтобы, быть использованными в ответственных конструкционных і узлах современных самолетов. Гораздо более перспективными в этом отношении оказались эпоксидные смолы, наполненные волокнами элементного бора. Характерными свойствами композитов на основе борных волокон являются высокий модуль упругости, т.е. большая жесткость, в сочетании с низкой плотностью (на 27% меньше, чем плотность алюминия). В американском самолете марки F-111 применяются борэпоксидные стабилизаторы, передние кромки и закон-цовки крыльев. Законцовки крыльев легче традиционных алюминиевых почти на 16%: Горизонтальный стабилизатор этого самолета подвержен действию флаттера, т. е. сочетанию изгибающих и крутильных колебаний, опасных для конструкции, и поэтому должен обладать одновременно жесткостью и механической прочностью. В результате замены алюминиевого стабилизатора на борэпоксидный удалось снизить массу конструкции на 27%, сохранив вполне достаточную прочность. Композиционные материалы этого типа были использованы также при изготовлении винта вертолета «Боинг Вертол».

В последние годы эпоксидные смолы, наполненные углеродным волокном, широко используются для конструкционных деталей сверхзвуковых самолетов. При изготовлении этих материалов поверхность углеродных волокон подвергают специальной обработке для увеличения адгезии к смоле. Такая обработка обычно повышает прочность при изгибе, но снижает ударную вязкость. Для получения менее хрупких материалов, т.е. для увеличения их ударной вязкости, к углеродным волокнам добавляют небольшие количества стекловолокна.

Фирма «Локхид» предложила использовать вертикальные стабилизаторы, элероны и интерцепторы (органы управления), изготовленные из углеэпоксидного композита, для пассажирского самолета L-1011. Общее снижение массы этого самолета в результате замены металлических сплавов на композиционные материалы достигает 230 кг. При создании стабилизатора на самолете L-1011 решена проблема гальванической коррозии, которая наблюдалась при соединении композита с деталями из алюминиевого сплава. Для предотвращения коррозии в местах контакта этих разнородных материалов помещают ткань из полиамидного волокна кевлар. Фирма «Боинг» (США) широко применяет углеэпоксидпые композиты, в частности в пассажирском самолете «Боинг-747».

Углеэпоксидные композиционные материалы нашли применение и в космической технике. Из них изготовлены жесткие конструкции американского спутника ATS-F, запущенного на орбиту с расстоянием 35000 км от Земли. Высокая удельная прочность этих материалов и малое значение коэффициента термического расширения использованы в системе ориентации спутника; они обеспечивают ее работу в интервале температур от — 160 до -1120 °С.

Из сказанного видно, сколь широко и плодотворно оказалось применение композитов с эпоксидным связующим в самолето- и ракетостроении.

Использование композиционных пластиков в автомобилестроении

Зарубежные специалисты подсчитали, что около 53% стоимости автомобиля приходятся на материалы. Поэтому их правильный выбор играет существенную роль. Если сопоставлять по стоимости автомобильные кузова из различных материалов, то стальной кузов окажется значительно дешевле пластмассового. Однако, по подсчетам экономистов, это соотношение со временем должно изменяться в пользу последнего.

Первый шаг в применении пластмасс для кузовов был весьма примитивным: несущий стальной каркас покрывался методом вакуум-формования сополимером акрило-нитрила, бутадиена и стирола. Разумеется, эта конструкция еще не отвечала требованиям качества и комфорта. Более совершенный метод был разработан применительно к экспериментальной модели «Авто-2000» автомобиля «Фольсваген» (ФРГ). Кузов этой машины состоит из днища и передка, боковых стенок и крыши; все они формуются из листовой стали и свариваются, образуя несущий каркас. На конвейере на них навешиваются различные пластмассовые детали. Основная часть передка кузова — пластмассовая рама, на которую крепятся бампер, шарниры капота, фары и радиатор. Сверху располагаются полимерная оболочка, реберная конструкция и лицевое покрытие бампера. Такой бампер выдерживает без остаточной деформации удар при движении автомобиля со скоростью 4 км/ч.

Стеклопластики, более чем какие-либо другие ПКМ, нашли применение в автомобильной промышленности. Например, в США в 1987 г. на каждую легковую машину устанавливали в среднем около 7 кг стеклопластиковых деталей: передние и задние панели кузова, панели управления, оконные рамы и т.д. Около 40% таких деталей изготовлены из стеклонаполненных термопластов и 60% — из полиэфирных смол.

В качестве связующих для стеклонаполненных ПКМ фирма «Байер» (ФРГ) предложила использовать полиэфируретановые каучуки. Полученные на их основе материалы прекрасно подошли для изготовления деталей, испытывающих ударные нагрузки, например спойлеров, крыльев и бамперов автомобилей. Помимо требуемой жесткости и достаточной теплостойкости, наполненные полиэфируретаны отличаются хорошей гидролитической и микробостойкостью, а также сравнительно низкой стоимостью. Замена части стекловолокна в полиэфирных ПКМ на более легкие наполнители позволяет получать облегченные композиты. Таким путем одна из американских фирм организовала производство материала MFS-110 с плотностью 1,10 кг/м3, который нашел применение в автомобиле марки «Форд» модели 1982 г.: из него изготавливают корпуса для задних фар. Корпус выполнен как одна деталь, масса которой вследствие замены металла на ПКМ снижена с 6,8 до 4,5 кг. Особенно широко стеклопластики используются в производстве спортивных и гоночных автомобилей. Так, английская компания «Рилайант Мотор» наладила выпуск корпусов небольших трех- и четырехколесных автомобилей, фургонов и спортивных седанов из полиэфирных стеклопластиков. Применение этих материалов обеспечивает высокие эксплуатационные показатели и значительно упрощает процесс производства корпусов.

Другой пример — спортивный автомобиль с корпусом из стеклопластика американской фирмы TVR. Он успешно прошел испытания на столкновение с барьером без разрушения салона для пассажиров. Модифицированием полиэфирных стеклопластиков, используемых в этой машине, удалось придать им, помимо высоких прочностных свойств, устойчивость к горению. Цельнопластиковые кузова автомобилей пока еще не получили широкого распространения. На пути такого применения стеклопластиков стоит ряд трудностей, в том числе проблемы механизации сборки, сокращения времени отверждения связующего, устранения дефектов на наружной поверхности (включений пузырьков воздуха, коробления в виде продольных волн) и т.д. Со временем эти проблемы решаются. Процесс изготовления автомобильных деталей из стеклопластика пока сравнительно дорог. Соотношение между стоимостью процесса и стоимостью материала в настоящее время составляет около 5 : 3. Созданные недавно машины для инжекционного формования, которые за час производят по 40—50 крупногабаритных конструкций из стеклопластика, пока еще малодоступны. Более распространенным является метод ручной выкладки. Для изготовления деталей из стеклопластиков по этому методу разработаны специальные полиэфирные связующие, обладающие тиксотропными свойствами, которые препятствуют их стеканию с вертикальных частей конструкции. Полученные таким образом стеклопластики в виде отдельных панелей используются в производстве комфортабельных автобусов, обеспечивая высокие эксплуатационные качества элементов конструкции и легкость их замены при повреждении. Другая область применения таких ПКМ — оборудование корпусов пожарных машин и противопожарных устройств.

Заканчивая рассказ об использовании полиэфирных стеклопластиков в автомобилестроении, следует назвать и такие области применения, как производство щитков управления грузовых машин, корпусов нагревателей и крышек для двигателей, а также производство крыш автофургонов, колясок мотоциклов и прицепных автомобильных домиков.

Вторым по объему потребления в автомобильной индустрии связующим для стеклопластиков являются термопласты. Так, полипропилен, армированный стекловолокном, в виде листового материала широко используется для формования сидений. Операция их изготовления на гидравлическом прессе с усилием 800 т занимает всего лишь 40—45 с. По этой же технологии производятся топливные баки для автомобилей. Достоинствами ПКМ из термопластов являются простота и высокая производительность изготовления и сборки различными способами сварки (ультразвуком, вибрацией, нагревательным зеркалом, оплавлением при вращении), а также возможность вторичного применения.

Выбор наполнителей для термопластов не ограничивается стекловолокном. Так, из наполненного древесной мукой полипропилена удалось получить высококачественный материал для внутренней облицовки дверей автомобиля. При применении этого материала за счет более эффективного использования пространства между корпусом дверцы и облицовкой, где расположен механизм подъема стекол, салон автомобиля расширен на 4 см. Придав термопластам некоторую эластичность, например, приготовив композицию полипропилена с тройным сополимером этилена, пропилена и бутадиена, можно получить прекрасный, материал для производства автомобильных бамперов. С каждым годом расширяется круг полимеров, используемых в автомобилестроении. Здесь и полиэфиры, и термопласты, о которых шла речь, и литьевые полиуретаны для производства бамперов, и вспененный поликарбонат. Так, американская фирма «Фаррел» сообщила, что сможет оснастить легковые машины капотами, дверями и крышками багажника, изготовленными из ударопрочного пенополикарбоната. Этот материал имеет рекордно малую плотность за счет того, что он состоит из сплошной оболочки и пористого внутреннего слоя. Одно временно такая структура ведет к повышенной жесткости, особенно необходимой при конструировании столь ответственных деталей автомобиля. Не прекращается поиск и новых армирующих материалов. Вслед за конструкторами летательных аппаратов автомобилестроители обратили свое внимание на углепластики. Именно из ПКМ такого типа был изготовлен корпус гоночного автомобиля фирмы «Тексако Малборо Макларен». В автомобилях будущего этим особо прочным, жестким и легким материалам, по-видимому, будет отводиться особое место. По прогнозам, широкое внедрение углепластиков позволит снизить расход бензина до 4—6 л на 100 км.

Литература

1. Филатов В. И., Корсаков В. Д. Технологическая подготовка процессов формования изделий из пластмасс. — Л.: Политехника, 1991—352 с.

2. Копылов В. В. Штурм теплового барьера. М.: Наука, 1983. 167

3. Воробьев В. А. Технология строительных материалов и изделий на основе пластмасс. М.: Высш. шк., 1974. 472 с.