

Р. Р. Файзрахманов, В. Ф. Шкодич, В. Ф. Абубакиров,
А. В. Наумов, С. В. Наумов

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Ключевые слова: прочность при сжатии, препреги, механоактивация, детонационные наноалмазы, феноло-формальдегидные олигомеры.

Рассмотрены особенности повышения физико-механических свойств препрегов, модифицированных углеродными частицами детонационного синтеза. Выявлено улучшение прочности при одноосном сжатии препрегов, на основе арамидной бумаги Nomex®, модифицированных механоактивированными наноалмазами детонационного синтеза в широком их концентрационном диапазоне.

Keywords: Compressive strength, mechanical activation, detonation nanodiamonds phenol-formaldehyde oligomers.

Features to increase physical and mechanical materials properties, modified of detonation carbon particles were considered. Strength improvement of materials based on aramid paper Nomex®, modified mechanically activated detonation nanodiamonds was revealed under uniaxial compression in a wide range of concentrations.

Введение

Значительная часть общего потребления полимерных композиционных материалов на основе термореактивных олигомеров, обладающих высокой адгезией к армирующим волокнам, малой усадкой и когезионной прочностью, приходится на долю современной авиации и ракетно-космической техники.

Современные композитные материалы на основе реактопластов, армированных волокнами, обладают свойствами, превышающими по некоторым показателям свойства традиционно применяемых материалов (стали, алюминиевых и титановых сплавов, древесины) причем, чем выше удельные характеристики композита, тем легче или прочнее конструкция. Уникальность композитов также состоит в том, что можно заранее спроектировать материал таким образом, чтобы придать изделию из него свойства, необходимые для конкретной области применения. Однако, глобулярное строение термореактивных олигомеров, фиксируемое при отверждении и формирование густой пространственной сетки, приводит к хрупкости полимерной матрицы.

Одним из способов направленно влиять на полимерные надмолекулярные образования, которые представляют собой наноструктурированные объекты, является внедрение в полимерные матрицы активных углеродных наноструктур [1-3]. Феноло-формальдегидные олигомеры являются составной частью многих полимерных композиционных материалах и используются в качестве связующих. Огромная роль им отводится при создании конструкций в авиационной промышленности. В гражданском строительстве композиты применяются в качестве строительных материалов различного назначения - композитные сэндвич-панели и т.п.

Основные облегчающие элементы (сотовые заполнители) для конструкций авиационной и космической техники, наземного транспорта, мебели, переносных конструкций, спортивных товаров из целлюлозных или полимерных бумаг, стеклотканей, пропитываются фенолформальдегидными смолами.

Изготавливается широкий спектр препрегов на основе наполнителей из углеродных, стеклянных и органических волокон, которые могут быть в виде комплексных нитей, лент, тканей, и различных классов связующих – эпоксидных, полиимидных, фенолоформальдегидных, полиэфирных, кремний-органических. При изготовлении складчатых наполнителей основным компонентом препрегов является феноло-формальдегидное связующее марки БФОС, на основе жидких резольных олигомеров.

В данной работе целью исследований является возможность повышения физико-механических свойств препрегов, путем формирования заданной структуры в феноло-формальдегидного олигомера в присутствии углеродных частиц. Ранее в работе [4] методом абсорбционной и ИК спектроскопии было показано, что в феноло-формальдегидных олигомерах, в присутствии механоактивированных детонационных наноалмазов возможна реализация более протяженных олигомерных цепей.

Изготовленные препреги на основе полимерной бумаги (Nomex®) исследовались по основному показателю для таких материалов, как прочность при сжатии в зависимости от концентрации введенных наноалмазных частиц.

Экспериментальная часть

Детонационный наноалмаз (ДНА) монокристаллический материал с кристаллической решеткой, относящийся к кубической сингонии с параметрами, $a=0,357$ нм. Черный порошок в состоянии поставки представляет собой агломераты размером 0,5-50 мкм, состоящие из сферических частиц с преимущественным размером 15-20 нм. Величина удельной поверхности порошков, получаемая методом низкотемпературной адсорбции, составляет 200 м²/г, а пикнометрическая плотность—3.3 г/см³ (ТУ 28.5-05417377-094-2003).

Состав бакелитовый фосполиол оксипропилированный (БФОС) плотность при $T = 25 \pm 10^\circ\text{C}$ — 895-899 кг/м³; ГОСТ 901-78;

Арамидная бумага Nomex® (ТУ 6-02-263-85);

Аппретирующий состав (АП-1) ТУ 75-05-601.001-89;

Краситель органический «родамин 6Ж» ТУ 6-09-2463-82

Препрег изготавливался на основе арамидной бумаги Nomex®. Арамидная бумага предварительно обрабатывалась аппретирующим составом (АП-1). Процесс изготовления препрега представлял собой поэтапное нанесение связующего на подготовленную арамидную бумагу и дальнейшего постепенного отверждения с шагом в 30°C.

Механическую активацию (МА) детонационных наноалмазов проводили в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в среде аргона при энергонапряженности работы мельницы (центростремительное ускорение шаров 90g). Исходные ДНА загружались в барабаны мельницы вместе с измельчающими телами. Шихта подвергалась обработке при соотношениях масс шаров (Ш) и материала (М) Ш:М=20:1.

В эксперименте использовались стальные шары 8 мм. Время активации составило пять минут.

Физико-механические испытания препрегов проводили на стенде СТ-50. Изготавливались кольцевые образцы. Сжатие всех образцов осуществлялось поперек волокна. Скорость 25 мм/с.

Результаты физико-механических исследований на стенде СТ-50 представлялись в виде зависимости «нагрузка сжатия, кН – перемещение, мм». Деформация (%) рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\%$$

где Δl – перемещение, которое совершает подвижная часть установки при сжатии образца, мм;
 l – высота кольцевого образца, мм.

Напряжение при сжатии (МПа) рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{F_{\max} \cdot 1000}{S \cdot S \cdot K_n}$$

где $F_{\max}$ – нагрузка при сжатии, которая приходится на пять одновременно испытываемых образцов, кН;
 S – площадь кольцевого образца, на которую приходится нагрузка, мм²; K_n – коэффициент нанесенного покрытия; 5 – количество испытываемых одновременно образцов; 1000 – число, учитывающееся для пересчета нагрузки из кН в МПа.

Площадь кольцевого образца (мм²):

$$S = \pi \cdot (R^2 - (R - d)^2)$$

где R – внешний радиус кольцевого образца, мм; d – толщина кольцевого образца, мм;

Коэффициент нанесенного покрытия:

$$K_n = \frac{100}{100 - m}$$

где m – массовая доля покрытия на образце (%)

Обсуждение результатов

В лабораторных условиях были изготовлены препреги на основе арамидных волокон (Nomex®). Рассматривалось два варианта приготовления препрегов. В первом варианте использовались составы БФОС с широким размерным диапазоном частиц

механоактивированных детонационных наноалмазов (МДНА). Во втором варианте аналогичные составы БФОС предварительно отстаивались в течение 2 часов, затем путем декантации отделялись от седиментационно - неустойчивых частиц.

На рис. 1. представлена диаграмма «напряжение-деформация» для образцов, полученных по первому варианту. При сравнении полученных в ходе испытания кривых с увеличением концентрации активированных ДНА участок вынужденной деформации снижается в область более низких напряжений, что связано с более легкой переориентацией макромолекул и, соответственно, увеличением эластичности полученных препрегов, содержащих МДНА.

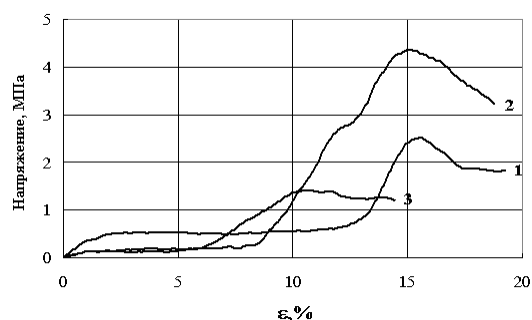


Рис. 1 - Напряжение-деформация при одноосном сжатии и температуре 25°C для препрега на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®) (1) и препрега на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®), модифицированного МДНА: 0,02% (мас.) (2), 0,6% (мас.) (3) в суспензии

Сужение плато вынужденной эластичности смещается в область низких деформаций. В случае образцов, содержащих высокие концентрации МДНА, проявляется наименьший участок вынужденной деформации и небольшой участок деформации текучести, что в результате обусловлено низким пределом прочности. Поскольку в образцах, содержащих высокие концентрации МДНА, присутствуют частицы разнородные по своему размерному составу, то они создают микродефектность структуры, снижая прочностные показатели композиции.

В области низких концентраций МДНА (0,02%) наряду с сужением плато высокоэластичности наблюдается значительное развитие деформации течения. Второе, по-видимому, вызвано предварительно сформированной структурной ориентацией макромолекул.

При анализе кривых на диаграмме «напряжение-деформация» (рис. 2) для образцов, приготовленных на основе БФОС после декантации, наблюдается проявление плато высокоэластичности при больших напряжениях и рост предела прочности с увеличением концентрации активированных ДНА. В отличие от первого варианта в данных образцах отсутствуют крупные агломераты, которые могут создавать дефекты при испытании.

Прямое введение механоактивированных алмазов, приводит к экстремальной зависимости предела прочности при сжатии от их концентрации. Как в случае образцов препрегов, содержащих частицы

ДНА с различным размерным составом, так и в случае образцов препрегов, где в качестве связующего использовался БФОС, прошедшего декантацию. В целом наблюдается увеличение предела прочности при сжатии до 40%

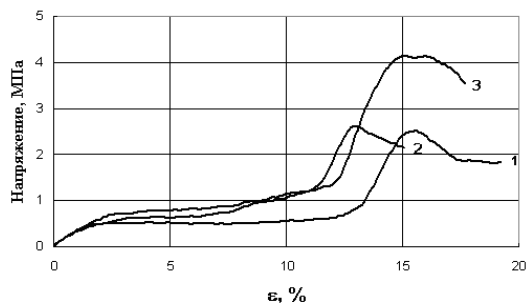


Рис. 2- Напряжение-деформация при одноосном сжатии и температуре 25⁰С для препрега на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®) (1) и препрега на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®), модифицированного МДНА: 0,01% (мас.) (2), 0,5% (мас.) (3), после декантации

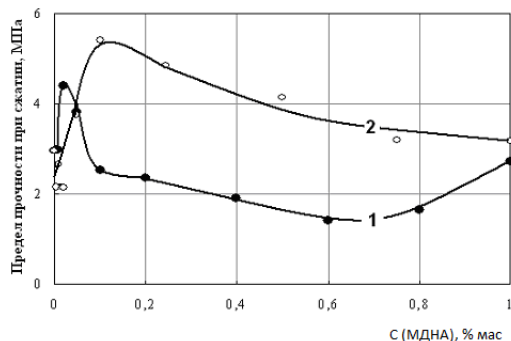


Рис. 3 - Зависимость предела прочности при одноосном сжатии препрегов на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®) от концентрации МДНА в БФОС: 1 – полученный в суспензии; 2 – полученный после декантации

Изменения предела прочности после процесса декантации носит менее выраженный экстремальный характер и не происходит резкого снижения прочности с дальнейшим увеличением концентрации МДНА (рис. 3 кривая 2). Максимальный предел прочности увеличивается относительно наибольшего предела прочности в случае, когда присутствуют механические включения в виде крупных частиц алмаза на 18 %.

Полученные препреги, характеризуются увеличением прочности при сжатии, как в случае использования МДНА, так и ДНА (рис.4).

Однако возможность максимального увеличения прочности при сжатии реализуется в узком концентрационном диапазоне наночастиц алмазов. В случае использования МДНА наблюдается расширение возможности изготовления препрегов со стабильными характеристиками прочности при сжатии.

В целом увеличение прочности препрегов в области низких концентраций наночастиц алмазов в среднем составляет 30 до 50%.

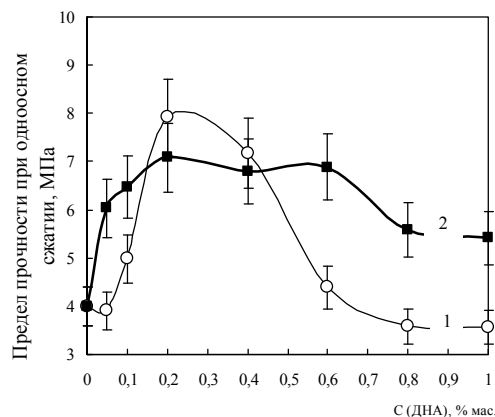


Рис. 4 - Зависимость предела прочности при одноосном сжатии препрегов на основе БФОС и арамидной бумаги (Nomex®) от концентрации детонационных наноалмазов введенных в БФОС: 1-ДНА; 2-МДНА

Литература

1. Mackay, M.E., A. Tuteja et al. Science. 311, 1740 (2006).
2. Krishnamoorti, R., R.A. Vaia. J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 45, No. 24, 3252 (2007).
3. Vaia, R.A., J.F. Maguire. Chem Mater. 19, No. 11, 2736 (2007).
4. Шкодич, В.Ф., Влияние механоактивированных наноалмазов на процессы структурообразования в термореактивных олигомерах / Вестник КГТУ. – 2012. - №11.- С. 102- 105.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, № ГК 14.740.11.1068, № ГК 14.B37.21.0838.

© Р. Р. Файзрахманов – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, renatf87@gmail.com; В. Ф. Шкодич – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, shkodich@mail.ru; В. Ф. Абубакиров – магистрант КНИТУ; А. В. Наумов – канд. хим. наук, доц. каф. информационных технологий и менеджмента в машиностроении КНИТУ-КАИ, nalexvi@mail.ru; С. В. Наумов – канд. техн. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, naumov-sv@mail.ru.