

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, кремнийорганических. 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) монофазный материал с кристаллической решеткой, относящейся к кубической сингонии с параметрами, $a=0,357$ нм. Черный порошок в состоянии поставки представляет собой агломераты размером $0,5-50$ μm , состоящие из сферических частиц с преимущественным размером $15-20$ нм. Величина удельной поверхности порошков, получаемая методом низкотемпературной адсорбции, составляет 200 m^2/g , а пикнометрическая плотность -3.3 $\text{г}/\text{см}^3$ (ТУ 28.5-05417377-094-2003). Состав бакелитовый фосполиол оксипропилированный (БФОС) плотность при $T = 25 \pm 10^\circ\text{C}$ $- 895-899$ $\text{кг}/\text{м}^3$; 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 300°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: $\Delta l / l \cdot 100$, где Δl - перемещение, которое совершает подвижная часть установки при сжатии образца, мм; l - высота кольцевого образца, мм. Напряжение при сжатии (МПа) рассчитывается по формуле: $F_{\text{max}} / S \cdot K_p \cdot 5$, где F_{max} - нагрузка при сжатии, которая приходится на пять одновременно испытываемых образцов, кН; S - площадь кольцевого образца, на которую приходится нагрузка, мм^2 ; K_p - коэффициент нанесенного покрытия; 5 - количество испытываемых одновременно образцов; 1000 - число, учитывающееся для пересчета нагрузки из кН в МПа. Площадь кольцевого образца (мм^2): $\pi R d$, где R - внешний радиус кольцевого образца, мм; d - толщина кольцевого образца, мм; Коэффициент нанесенного покрытия: $m / 100$, 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 250С 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