

УДК 677.4+678.07

О.П. Чигвінцева, І.В. Рула*Дніпровський державний аграрно-економічний університет***ВУГЛЕПЛАСТИК КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАМІДУ І МЕТАЛ-ВМІСНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА**

Досліджені основні теплофізичні і фізико-механічні характеристики ароматичного поліаміду фенілон С-2, армованого метал-вмісним вуглецевим волокном. Показано, що армування поліамідного в'язучого хром-вмісним вуглецевим волокном у кількості 17 мас. % суттєво знижує питому теплоємність і температурний коефіцієнт лінійного розширення, а також покращує його фізико-механічні властивості.

Ключові слова: ароматичний поліамід фенілон С-2, хром-вмісне вуглецеве волокно, вуглепластик, питома теплоємність, температурний коефіцієнт лінійного розширення, фізико-механічні властивості

О.П. Чигвинцева, И.В. Рула*Днепроvский государственный аграрно-экономический университет***УГЛЕПЛАСТИК КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА И МЕТАЛЛИ-СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА**

Исследованы основные теплофизические и физико-механические характеристики ароматического полиамида фенилон С-2, армированного металл-содержащим углеродным волокном. Показано, что армирование полиамидного связующего хром-содержащим углеродным волокном в количестве 17 мас. % существенно снижает удельную теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения, а также улучшает его физико-механические свойства.

Ключевые слова: ароматический полиамид фенилон С-2, хром-содержащее углеродное волокно, углепластик, удельная теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, физико-механические свойства

O.P. Chigvintseva, I.V. Rula*Dnipro State University of Agriculture and Economics***CARBON CONSTRUCTION PURPOSE BASED ON AROMATIC POLYAMIDE AND METAL-CONTAINING CARBON FIBER**

The main thermophysical and physico-mechanical characteristics of the aromatic polyamide phenylon C-2, reinforced with a metal-containing carbon fiber, have been investigated. It is shown that the reinforcement of the polyamide binder with chromium-containing carbon fiber in an amount of 17 wt. % significantly reduces the specific heat and the temperature coefficient of linear expansion, and also improves its physical and mechanical properties. It was found that the developed carbon fiber reinforced plastic has an average of 20-60% and 6-12 % lower, respectively, in comparison with the binder, the temperature coefficient of linear expansion and specific heat. Reinforcement of a polyamide binder with a carbon fiber filler increases its yield point and modulus of elasticity in compression by 20 and 124 MPa, respectively.

Key words: aromatic polyamide phenylone C-2, chromium-containing carbon fiber, carbon plastic, specific heat, temperature coefficient of linear expansion, physico-mechanical properties

Останні десятиліття відзначаються високими темпами розвитку науково-технічного прогресу. Бурхливий розвиток сучасної техніки вимагає створення нових матеріалів з покращеними характеристиками, такими як міцність, довговічність, модуль пружності, стійкість до впливу агресивних середовищ і температур [1].

Модифікація відомих полімерів і комбінування їх з різними речовинами і між собою є сьогодні одним з основних способів отримання нових композиційних матеріалів [2]. Серед існуючих термопластичних полімерних в'язучих особливий інтерес мають ароматичні поліаміди. Типовим представником ароматичних поліамідів є фенілон С-2 (ФС-2). Поєднання великої жорсткості і твердості з високою ударної в'язкістю і здатністю до пластичних деформацій є великою перевагою фенілону у порівнянні з іншими пластмасами. Цей полімер хімічно стійкий, може працювати в агресивних середовищах, має досить високі деформаційно-міцнісні показники, високу зносостійкість та формостабільність у широкому температурному діапазоні; деталі з фенілону С-2 здатні експлуатуватись за температур від -50 до +200°C [3-5].

Відомо, що одним з найбільш перспективних методів створення полімерних композиційних матеріалів з новими або покращеними характеристиками є введення в полімерну матрицю вуглеволоконистих наповнювачів. Останнім часом значна увага приділяється розробці нових видів вуглецевих волокон (ВВ), що мають високу хімічну стійкість, питому міцність і каталітичну активність. До таких ВВ належать волокна, що містять у своїй структурі метали (Me-ВВ) [6].

З метою отримання нового полімерного композиційного матеріалу з покращеними експлуатаційними характеристиками ароматичний поліамід фенілон С-2 (ТУ 6-05-221-226-72) армували ВВ, яке містило у своєму складі високодисперсний оксид хрому Cr_2O_3 у кількості 14 мас. %. За температури термічної обробки 1073-1173 К оксид хрому каталізує утворення фази нанорозмірного упорядкованого вуглецю, структурним елементом якого є графенові шари.

Модифікація ВВ металом дозволяє змінити хімічний склад і структуру волокон, надати їм нові спеціальні властивості (біоцидні, адсорбційно-каталітичні і т.ін.), що суттєво розширює галузі застосування наповнювача [7]. Електронно-мікроскопічний знімок зразка хром-вмісного вуглецевого волокна (Cr-ВВ), отриманого в процесі карбонізації гідратцелюлозного волокна, імпрегнованого оксидом хрому, наведений на рис. 1.

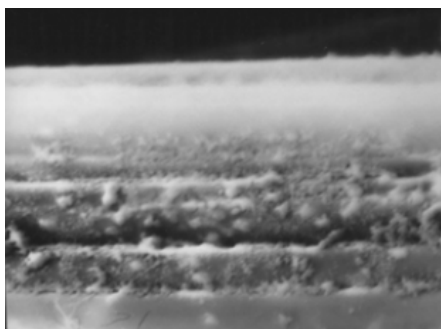


Рис. 1. Електронно-мікроскопічний знімок Cr-ВВ, отриманий за температури термічної обробки 1173 К

Наявність в структурі Cr-ВВ мікронного розміру (діаметр волокна – близько 6-8 мкм) нанорозмірних фаз металу і структурно-впорядкованого вуглецю надає волокнистому наповнювачу комплекс нових властивостей, характерних для нанорозмірних об'єктів і відкриває широкі можливості їх практичного використання.

Попередні наукові дослідження свідчать про те, що введення металів в структуру ВВ покращує їх змочуваність полімерним в'язким, яка забезпечує рівномірний розподіл волокон у полімері і сприяє підвищенню міцнісних показників отриманих композиційних матеріалів. Крім того, завдяки своїм адсорбційно-каталітичним властивостям, метали впливають на взаємодію між полімером і наповнювачем на межі розподілу фаз, що також сприяє покращенню міцнісних властивостей вуглепластиків (ВП) [8].

Вивчення основних теплофізичних і фізико-механічних властивостей фенілону С-2 і ВП на його основі здійснювалось згідно з існуючими ГОСТами для пластмас. Вивчення температурної залежності питомої теплоємності здійснювалось на приладі ИТ-С-400 згідно ГОСТ 25630.1-79, температурний коефіцієнт лінійного розширення ($TKLP$) визначався на дилатометрі ДКВ-5АМ за ГОСТ 15173-70, дослідження міцнісних властивостей проводилось на випробувальній машині FP-100 згідно ГОСТ 4651-82. Абразивне зношування вивчалось на машині тертя СМЦ-2: за однакових умов проводили зношування зразків досліджуваних та еталонного (ст. 45, ГОСТ 1050-74 з твердістю HV 190-200) матеріалів абразивними частками (електрокорунд № 16-Н, ГОСТ 3643-71). Ударну в'язкість визначали на маятниковому копрі КМ-0,4 за методом Шарпі згідно ГОСТ 4647-80.

Аналіз температурної залежності питомої теплоємності, що характеризує теплосасвоєння фенілону С-2 та ВП на його основі показав, що криві для досліджених матеріалів мають аналогічний характер (рис. 2). Для усіх досліджених матеріалів характерний значний температурний інтервал (173-498 К), в якому зміна теплоємності близька до лінійної. Такий тип залежності $C_p = f(T)$ характерний для більшості як аморфних так і кристалічних полімерів з середнім температурним коефіцієнтом $dC_p/dT = 3 \cdot 10^{-3}$ [9].

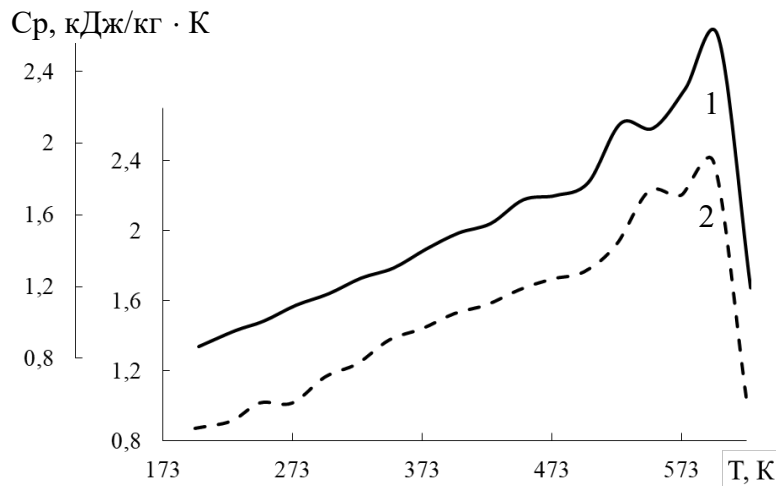


Рис. 2. Температурна залежність питомої теплоємності фенілону С-2 (1) і вуглепластика на його основі (2)

При переході полімерів із склоподібного стану у високоеластичний при температурі склування спостерігається стрибок теплоємності ΔC_p . Згідно [10], процес склування є поступовим переходом від рівноважної структури до метастабільної внаслідок “заморожування” трансляційної рухливості молекул або їх частин. Причому величина ΔC_p може слугувати напівкількісною мірою відносно вмісту граничних шарів в наповненій системі [11]. Відомо [12], що зниження величини ΔC_p при склуванні свідчить про виключення деякої частки макромолекул в аморфних областях із участі в процесі склування і про появу в системі граничних областей полімеру поблизу поверхні наповнювача, рухомість макромолекул в яких в значній мірі зменшена.

Результати проведених досліджень показали, що Cr-BB підвищує впорядкованість структури вихідного полімеру за рахунок переходу частини макромолекул в граничні шари, про що свідчить зниження стрибка теплоємності (табл. 1).

Таблиця 1.

Теплофізичні показники фенілону С-2 (ФС-2) і вуглепластика на його основі

Склад матеріалу		ρ , г/см ³	Φ	d^* , мкм	ν	ΔC_p , кДж/кг·К	Δr , мкм
в'язуче	наповнювач						
ФС-2	–	1,337	–	–	–	0,99	–
ФС-2	Cr-BB	1,7*	0,7217	15	0,36	0,63	1,85

* діаметр та густина вказані для Cr-BB; $\nu = 1 - \Delta C_{p,n} / \Delta C_p$ – частка макромолекул полімеру, що перейшла у граничні шари; $\Delta C_{p,n}$ – стрибок питомої теплоємності наповненого полімеру; ΔC_p – стрибок питомої теплоємності ненаповненого полімеру; Φ – об'ємний вміст наповнювача

В області склування криві досліджуваних матеріалів мають форму дуплетів, що свідчить про протікання структурних змін, які відбуваються в зразках при нагріванні. Перший максимум в області температур 498-523 (для чистого фенілону) та 498-548 (для ВП, армованого Cr-BB) обумовлений переходом полімерної матриці із склоподібного у високоеластичний стан. При нагріванні зразка вище вказаних температур відбувається хімічне структурування, обумовлене з однієї сторони зшивкою макромолекул між собою, а з іншої – хімічною взаємодією полімерного в'язучого з активною металом поверхнею ВВ. При цьому рухливість системи знижується, а теплоємність падає (зниження кривої після першого максимуму). При подальшому збільшенні температури із двох конкуруючих процесів: утворення зшивок та їх руйнування, переважає другий, що в кінцевому випадку приводить до повного переходу в'язучого у високоеластичний стан (другий максимум за температури 598 К). В цілому, питома теплоємність ВП в дослідженому інтервалі температур була на 6-12 % нижча, ніж у вихідного полімеру.

Важливим теплофізичним показником є теплове розширення, яке відображає сили, що діють між частинками, і особливості теплових коливань пов'язаних між собою частинок [13]. Для характеристики теплового розширення твердих тіл використовується температурний коефіцієнт лінійного розширення (*ТКЛР*) – α . Розрахунок цього коефіцієнта важливий з кількох причин. По-перше, зниження *ТКЛР* призводить до мінімальної усадки пластиків при зміні температури в процесі їх виготовлення. По-друге, неоднакове розширення або стискування компонентів композиції може приводити до виникнення залишкової напруги, яка суттєво впливає на механічні властивості матеріалу [13].

Значення *ТКЛР* досліджених матеріалів, розраховані за кривими “відносно подовження – температура” (рис. 3), показали, що *ТКЛР* розробленого ВП значно нижчий, ніж у вихідного полімеру. Ймовірно, це обумовлено зменшенням вільного об'єму за рахунок хімічної взаємодії макромолекул аморфного фенілону з активованою нанодисперсним металом поверхнею ВВ. Даний висновок підтверджується тим, що температура склування (T_c) ВП на 6 градусів вища, ніж у в'язучого, а *ТКЛР* знижується на 20-60% в усьому дослідженому температурному інтервалі (табл. 2) [14].

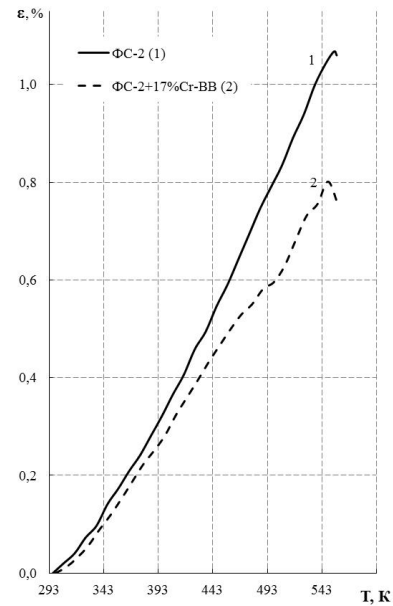


Рис. 3. Криві відносно подовження (%) – температура фенілону С-2 (1) та вуглепластику, армованого Cr-BB (2)

Таблиця 2.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалів ($\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1})

Температурний інтервал, К	Фенілон С-2	Фенілон С-2 + 17 мас. % Cr-BB	Температурний інтервал, К	Фенілон С-2	Фенілон С-2 + 17 мас. % Cr-BB
298 – 318	22,39	17,93	298 – 458	38,53	32,43
298 – 338	28,21	23,94	298 – 478	40,12	32,77
298 – 358	30,58	26,84	298 – 498	40,96	32,10
298 – 378	33,29	29,21	298 – 518	42,39	31,19
298 – 398	33,93	29,22	298 – 538	43,58	20,39
298 – 418	35,78	31,39	298 – 558	43,16	17,58
298 – 438	37,67	31,84	T_c , К	544	550

Результати фізико-механічних досліджень свідчать про те, що армування полімерної матриці Cr-BB покращує його міцнісні показники [15-17]. Зокрема встановлено, що межа текучості і модуль пружності при стисканні відповідно на 20 и 124 МПа вищі, ніж у фенілону С-2 (рис. 4). Дослідження характеру руйнування матеріалів при стисканні (рис. 4) показали, що зразки фенілону С-2 руйнувалися пластично (мали бочкоподібну форму і не руйнувалися до моменту деформування), а зразки ВП руйнувався крихко з подальшим відділенням фрагментів, про що свідчать електронні мікрофотографії зламу зразків досліджених матеріалів (рис. 5). На рис. 5 видно декілька отворів від висмикнутих волокон, інші ВВ були зруйновані при розтягуванні. Це свідчить про те, що при руйнуванні зразків утворюється тріщина по полімерній матриці і, надалі, уламки зразків трималися на утворених мікрОВОЛОКНАХ [18].

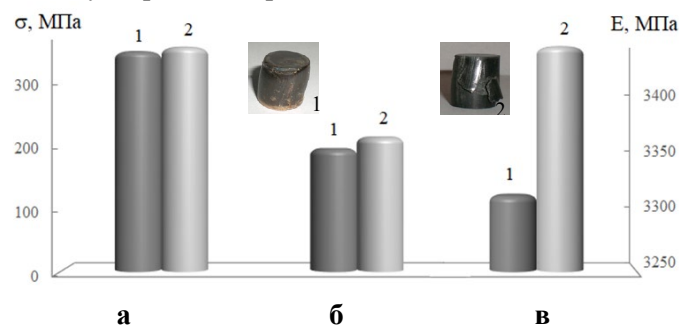
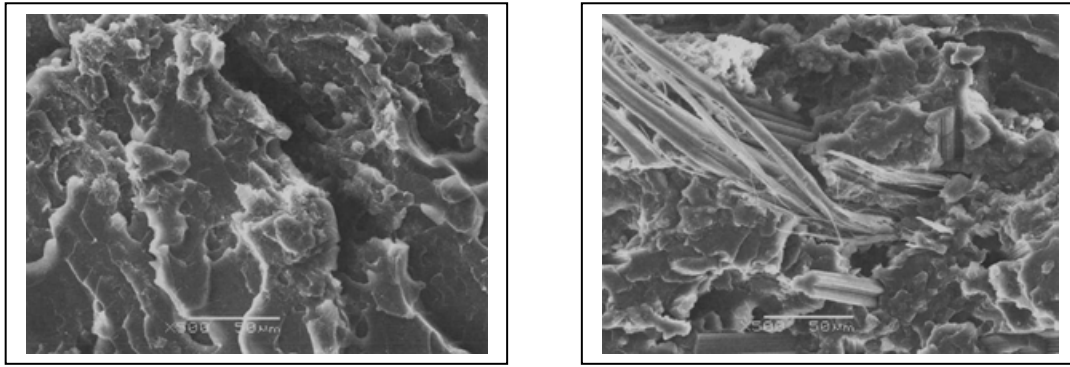


Рис. 4. Межа міцності при стисканні (а), межа текучості при стисканні (б), модуль пружності при стисканні (в) та зовнішній вигляд зразків після стискання фенілону С-2 (1) і вуглепластику на його основі (2)



а

б

Рис. 5. Електронні мікрофотографії зламу фенілону С-2 (а) та вуглепластика на його основі, армованого Сr-ВВ (б)

Шорсткість поверхні зразку ВП після випробувань на абразивне зношування R_a зменшилась порівняно з полімерною матрицею від 5,82 до 3,63 мкм, а ударна в'язкість зменшилась більш, ніж на 30 % і складала 47,2 кДж/м². Суттєве зменшення ударної в'язкості ВП можна пояснити недостатньою адгезійною здатністю в'язучого до волокнистого наповнювача. Відомо [19], що особливості будови поверхні ВВ після їх високотемпературної обробки не дозволяють досягнути оптимальної міцності зв'язку волокна з полімерною матрицею. Крихкість і ламкість ВВ та їх значне пошкодження в процесі суміщення з вихідним полімером обумовлюють певні труднощі для розробки ВП з високою ударною в'язкістю.

Отже, проведений комплекс досліджень свідчить про те, що армування ароматичного поліаміду хром-вмісним вуглецевим волокном покращує його основні теплофізичні і фізико-механічні властивості. Розроблений ВП, що має низькі значення питомої теплоємності і температурного коефіцієнта лінійного розширення, гарні міцнісні показники, може бути рекомендований до використання як матеріал конструкційного призначення.

Список використаних джерел:

1. Гусев Б.В., Соломонов Л.С., Мачалаба Н.Н. Материалы нового поколения // Альманах "Деловая слава России", 2011. – С. 30-35.
2. Зоткина А.Н. Особенности основных видов и свойств полимерных композиционных материалов // Вестник Белорусского государственного экономического университета. – № 6, 2012. – С. 88-94.
3. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.Д. Савинов, В.К. Беяков – М.: Химия, 1975. – 256 с.
4. Соколов Л.Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
5. Термостойкие и высокопрочные материалы на основе ароматических полиэфиров и полиамидов / Л.В. Соколов, В.М. Савинов, В.Д. Герасимов, В.С. Наумов, Ю.А. Федотов // Пластические массы. – № 9, 1982. – С. 15-17.
6. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.
7. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е., Сметанина О.В. Металлоуглеродные волокна и полимерные композиции на их основе // Вопросы материаловедения. – № 1(57), 2009. – С. 170-180.
8. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе // Перспективные материалы. – № 6, 2003. – С. 16-20.
9. Годовский Ю.К. // В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. – С. 173–205.
10. Кобеко Л. П. Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 431 с.
11. Годовский Ю.К. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. – С. 173–205.
12. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. – С. 99.
13. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983 – С. 543.

14. Рула І.В., Кулик О.В. Властивості армованих вуглепластиків // Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2020”, 10 квітня 2020 р., Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2020. – С. 25-26.
15. Буря О.І., Сафонова А.М., Губачева Л.О. Структура та механічні властивості вуглепластиків на основі фенілолу С-2, армованих металовмісними вуглецевими волокнами // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – № 9(1), 2013. – С. 23-28.
16. Буря О.І., Рула І.В. Властивості вуглепластиків на основі фенілолу // Матеріали I Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2017”, 10 квітня 2017 р., м. Дніпро. Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2017. – С.109-110.
17. Буряк А.В., Буря О.І., Рула І.В. Дослідження властивостей армованих вуглепластиків // Збірник тез XIX Міжнародної молодіжної науково-практичної конференції “Людина і Космос”, 12-14 квітня 2017 р., м. Дніпро, 2017. – С. 369.
18. Чигвінцева О.П., Рула І.В. Міцнісні характеристики вуглепластика на основі ароматичного поліаміду // Матеріали V Всеукраїнської наукової конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021”, 10 квітня 2021 р., м. Дніпро: “Середняк Т.К.”, 2021. – С. 22-25.
19. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. – 376 с.

Рецензенти:

Завідувач кафедри “Експлуатація
машино-тракторного парку”
Дніпровського державного
аграрно-економічного університету,
к.т.н., доцент

О.Д. Деркач

Професор кафедри ТПП та ПМ
ДВНЗ “Український державний
хіміко-технологічний університет”, д.х.н.

О.С. Сverdlikovska