

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОПЛАСТИКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ



М.Ю. Ощепкова,
кандидат технических наук,
начальник сектора
материаловедения,
ОАО НПО «Искра»



А.Ю. Лузенин,
ведущий конструктор
проектного отдела,
ОАО НПО «Искра»



Ю.Г. Лузенин,
ведущий инженер отдела
неметаллических материалов
и покрытий,
ОАО НПО «Искра»

Проведенный комплекс научных и экспериментальных работ позволил разработать модифицированные органопластики, адаптированные к эксплуатации в условиях воздействия повышенной влаги в широком температурном диапазоне и обладающие уменьшенным в 4–7 раз коэффициентом диффузии влаги относительно применяемых органопластиков за счет использования рецептур связующих с введенными в их состав нанодисперсных наполнителей.

ОАО НПО «Искра» специализируется на изготовлении высоконагруженных емкостей из композиционных материалов, способных выдерживать внутреннее давление до 250 атм.

Емкости представляют собой конструкцию, выполненную методом непрерывной спирально-кольцевой намотки из армирующего материала, пропитанного эпоксидным связующим, полимеризация которого происходит в процессе термообработки. В качестве армирующего материала преимущественно используют органоугуты Армос и Русар-С, состоящие из арамидных волокон.

Микроструктурными исследованиями было установлено, что в органопластике

всегда имеются микро- и макротрещины в виде расслоений вдоль границы раздела фаз армирующего материала и связующего. Данные дефекты не снижают в исходном состоянии несущей способности конструкции, однако образующаяся при этом развитая система параллельных каналов вдоль направления армирования создает благоприятные условия для протекания неактивированной, то есть не зависящей от температуры, капиллярной диффузии влаги [2]. Капиллярный механизм включает в себя движение молекул воды вдоль поверхности раздела волокон и матрицы, сопровождаемое диффузией с поверхностей раздела в объем связующего и волокна.

Таким образом, в процессе длительного контакта с атмосферной влагой органо-пластик способен сорбировать влагу, которая, диффундируя во внутренние слои, может выступать в роли пластификатора и способствовать снижению физико-механических характеристик.

Установлено, что в увлажненном состоянии физико-механические характеристики (ФМХ) органо-пластика снижаются на 10 %. Таким образом, становится актуальной задача разработки модифицированных органо-пластиков, адаптированных к эксплуатации в условиях длительного воздействия повышенной влаги без ухудшения их ФМХ. Данная задача может быть решена за счет улучшения влагофизических характеристик органо-пластиков, основными из которых являются коэффициенты диффузии и сорбционные параметры.

Для изучения диффузионно-сорбционных характеристик органо-пластиков на основе жгутов Армос и Русар-С был использован метод равновесного поглощения [1].

Для исследований из емкостей были вырезаны образцы органо-пластиков на основе жгутов Армос и Русар-С, имею-

щих одинаковую схему армирования. Учитывая анизотропию свойств органо-пластика, для получения достоверных влажностных характеристик образцы были изготовлены таким образом, чтобы в структуре присутствовали как минимум 2 спиральных слоя и 2 кольцевых.

Толщина образцов выбиралась из условия завершения процесса влагопоглощения, который можно записать через критерий Фурье [3]:

$$F_0 = D \frac{t}{\delta^2} \geq 0,2. \quad (1)$$

При этом время экспериментальных работ закладывалось не более одного года: $t = 365 \text{ сут.} = 3,1536 \cdot 10^7 \text{ с}$, коэффициент диффузии принимался ориентировочным – $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

При принятых условиях экспериментальных работ расчетная толщина образцов должна составлять $\delta = 2 \text{ мм}$.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1.

Расчетные кинетические кривые сорбции построены с использованием зависимости:

$$W = W_p \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4 \delta^2}\right) \right), \quad (2)$$

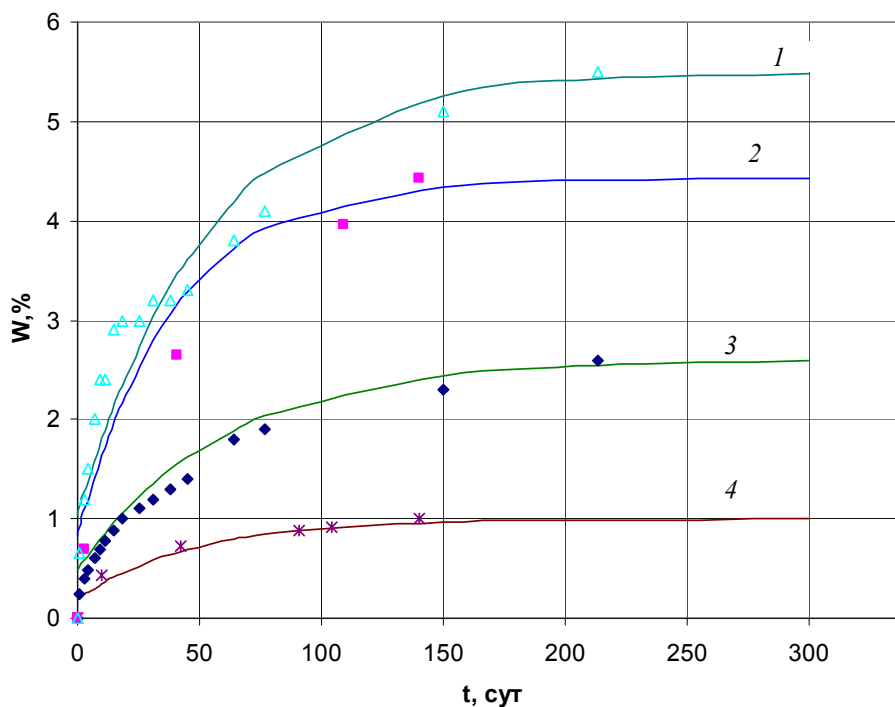


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции влаги органо-пластика на основе жгутов: Русар-С (1 – $\varphi = 98 \%$, 3 – $\varphi = 42 \%$), Армос (2 – $\varphi = 98 \%$, 4 – $\varphi = 42 \%$): маркеры – опыт, линии – расчет

где W и W_p – текущее и предельное значение удельного влагосодержания, г/г; δ – половина толщины образца, см; τ – текущее время увлажнения, для которого рассчитывается текущая величина влагосодержания; D – коэффициент диффузии влаги образца органопластика, см²/с.

Коэффициенты диффузии влаги рассчитывались с использованием уравнения Эндрюса–Джонсона [1]:

$$\frac{D \cdot \tau_i}{\delta^2} = -0,0851 - 0,933 \cdot \lg \left(1 - \frac{W_{\tau_i}}{W_p} \right) \quad (3)$$

W_{τ_i} – удельное влагосодержание образца, г/г (при времени увлажнения τ_i , с).

Время увлажнения τ_i (с) бралось из графика $W_{\tau_i} = f(\tau)$ для отношения

$$W_{\tau_i} / W_p = 0,6.$$

Предельное (равновесное) значение удельного влагосодержания W_p определялось по зависимостям (4), (5):

$$W_p = \frac{W_{\tau_1}}{1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot z} \quad (4)$$

$$z = \frac{W_{\tau_2}}{2W_{\tau_1}} - \sqrt{\left(\frac{W_{\tau_2}}{2W_{\tau_1}} \right)^2 - \frac{\pi^2 (W_{\tau_2} - W_{\tau_1})}{8W_{\tau_1}}}, \quad (5)$$

где W_{τ_1} , W_{τ_2} – удельное влагосодержание образца (г/г), в момент времени увлажнения τ_1 и τ_2 , при этом $\tau_2 = 2 \cdot \tau_1$.

При выборе τ_1 должны выполняться следующие условия:

$$W_{\tau_2} / W_{\tau_1} \leq 1,4;$$

$$F_0 = D \cdot \frac{t}{\delta^2} \geq 0,2 \text{ – критерий Фурье.}$$

Результаты определения диффузионно-сорбционных характеристик органо-пластиков на основе арамидных волокон Армос и Русар-С приведены в таблице 1.

Исследования показали, что органо-пластик, как конструкционный материал, обладает относительно высоким коэффициентом диффузии влаги.

Известно, что введение в связующее (матрицу полимера) химически не взаимодействующих с ним мелкодисперсных инородных частиц органической или неорганической природы может вызвать в полимере появление собственных зародышей структурообразования, располагающихся на границе раздела между частицей и полимером. Такие наполнители могут привести к ускорению структурообразования и возникновению более однородной надмолекулярной структуры, что позволит устранить пористость структуры композита, повысить коэффициент упаковки матрицы в композиционном материале.

Было рассмотрено четыре вида мелкодисперсных фракций (наполнителей):

– *усиливающего типа*:

1) органический порошкообразный тонкодисперсный наполнитель – технический углерод с дисперсностью $\sim 2,4 \cdot 10^{-4}$ м,

2) неорганический порошкообразный нанодисперсный наполнитель – кремнезем (диоксид кремния повышенной дисперсности) $\sim 10^{-9}$ м;

3) металлический высокодисперсный наполнитель – диоксид титана дисперсностью $\sim 2,7 \cdot 10^{-5}$ м;

– *активного типа*:

4) высокодисперсный наполнитель – цинк дисперсностью $\sim 10^{-7}$ м.

При выборе наполнителей руководствовались известными эффектами, достигающимися применением указанных наполнителей:

– при введении технического углерода в матрицу композита увеличивается его теплостойкость;

– введение цинка может снизить диффузию влаги в пластике за счет вступления в химические реакции активного металла с водой;

Таблица 1

Диффузионно-сорбционные характеристики органо-пластиков на основе жгутов Армос, Русар-С и эпоксидного связующего

Материал	Относительная влажность среды испытания, %			
	42		98	
	D·10 ⁹ , см ² /с	W _p , %	D·10 ⁹ , см ² /с	W _p , %
Армос	1,25	1,05	0,22	4,4
Русар-С	3,5	2,8	0,34	5,5

– пассивный высокодисперсный наполнитель диоксид титана (TiO_2), за счет адсорбционного поглощения связующего может способствовать выравниванию напряжений в полимерной матрице, уменьшать пористость пластика, тем самым снижая «вакансии» для диффузионного и капиллярного влагопереноса;

– основным достоинством кремнезема при введении в жидкие эпоксидные смолы является загущающий эффект в результате образования водородных связей между силановыми группами соседних частиц диоксида кремния и амино- или иминогруппами отвердителей эпоксидных композиций.

Для оценки эффективности применения рассмотренных наполнителей были проведены исследования на водопоглощение. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 2.

де в течение 96 часов. Исследования проводились на кольцевых образцах диаметром 150 мм. В табл. 3 приведены результаты проведенных исследований.

Анализ представленных в таблице результатов показывает, что ФМХ органо-пластиков зависят от концентрации влаги. Введение высокодисперсного цинка в количестве 5 % от массы связующего приводит к снижению упруго-прочностных характеристик композита на 7–9 %, при этом значительного ухудшения ФМХ после влагонасыщения не происходит. Введение 5 % нанодисперсного кремнезема не приводит к ухудшению ФМХ органо-пластиков как в исходном (не насыщенном влагой) состоянии, так и после выдержки в воде в течение 96 часов.

Исследование влияния мелкодисперсных наполнителей на структурообразование органо-пластиков на основе арамидно-

Таблица 2

Влагосодержание в образцах органо-пластика с различными схемами протекторной влагозащиты

№ п/п	Протекторный наполнитель	Исходное влагосодержание W, %	Увеличение влагосодержания при набухании в воде за 24 часа, ΔW , %
1	Базовый органо-пластик без наполнителя	1,10	0,80
2	5 % нанодисперсного кремнезема	0,94	0,47
3	5 % высокодисперсного цинка	0,91	0,57
4	5 % тонкодисперсного технического углерода	0,96	0,86
5	5 % высокодисперсного диоксида титана	0,96	0,75

Анализ проведенных исследований показывает, что введение мелкодисперсных наполнителей приводит к снижению начального влагосодержания в композите. Наибольшим протекторным эффектом защиты от влаги обладают органо-пластики с введением кремнезема и цинка.

Были проведены исследования по влиянию нанодисперсного кремнезема и высокодисперсного цинка на ФМХ органо-пластиков. Одновременно исследовалось изменение физико-механических характеристик органо-пластика с введенными наполнителями после выдержки в во-

го волокна Русар-С и эпоксидного связующего проводилось методом оптической микроскопии. На рис. 2, 3 можно отметить заполнение пор, структурирование композита при введении нано-наполнителей.

Таким образом, экспериментально подтверждено предположение, что введение в полимер мелкодисперсных наполнителей приводит к структурной модификации граничащих с этими частицами слоев полимера, измененные свойства которых влияют на свойства композита в целом, уменьшая пористость пластика,

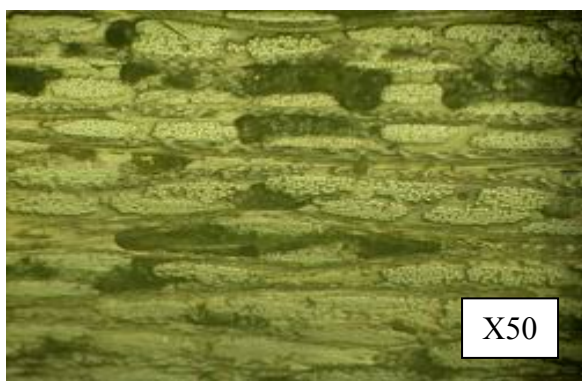


Рис. 2. Базовый органоластик без протекторного наполнителя

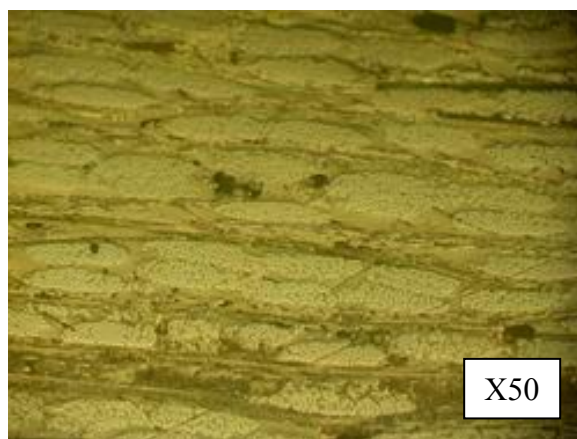


Рис. 3. Органоластик с нанодисперсным протекторным кремнеземом (5 %)

снижая количество «вакансий» для влагопереноса.

На рис. 4 приведены изотермы сорбции модифицированного нанодисперсным кремнеземом органоластика и базового при температуре +20°C в диапазоне

относительных влажностей 0–98 %.

Следует отметить, что вид изотермы сорбции модифицированного органоластика изменился. Из нормального вида изотерма сорбции приобрела S-образную форму, характерную при введении в со-

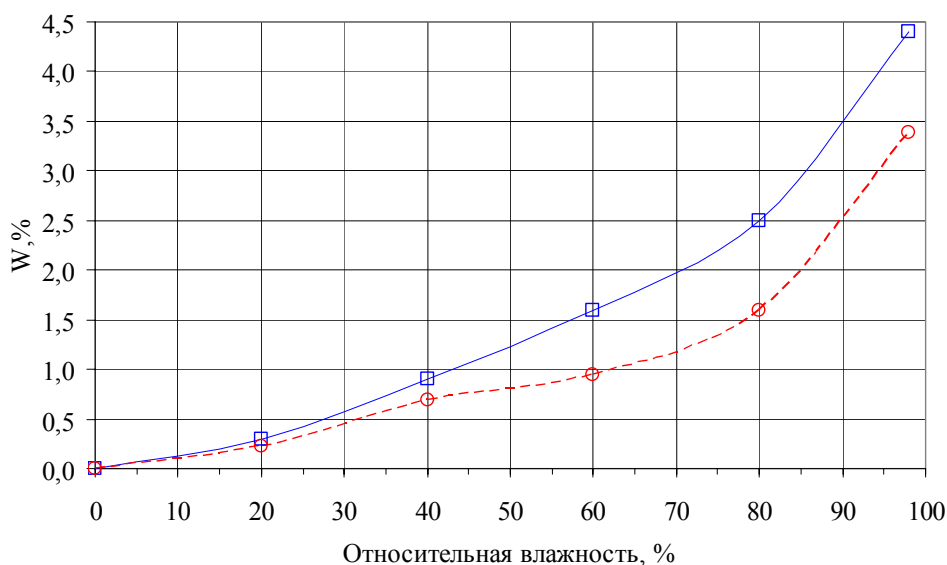


Рис. 4. Изотерма сорбции органоластика: --- модифицированного, – базового

Таблица 3

Изменение физико-химических характеристик органоластиков, модифицированных кремнеземом и цинком

Протекторный наполнитель	ФМХ органоластиков, полученные на кольцевых образцах			
	до выдержки в воде		после выдержки в воде	
	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Базовый органоластик без наполнителя	2,5	130	2,3	118
5 % нанодисперсного кремнезема	2,6	133	2,6	130
5 % высокодисперсного цинка	2,4	124	2,3	122

став полимеров веществ, сорбционные свойства которых характеризуются Лэнгмюровской изотермой сорбции.

Полученные результаты показывают, что введение нанодисперсных наполнителей позволяет значительно снизить сорбционную способность органопластика.

При этом разработанный органопластик обладает уменьшенным коэффициентом диффузии влаги в 4–7 раз относительно базового.

Выводы

1. Микроструктурными исследованиями установлено, что в органопластике всегда имеются микро- и макротрещины в виде расслоений вдоль границы раздела фаз армирующего материала и связующего.

2. Показано, что в процессе длительного контакта с атмосферной влагой органопластик способен сорбировать влагу, которая, диффундируя во внутренние слои, может выступать в роли пластификатора и способствовать ухудшению физико-механических характеристик.

3. Введение мелкодисперсных наполнителей приводит к снижению начального влагосодержания в композите. Наибольшим протекторным эффектом защиты от влаги обладают органопластики с введением кремнезема и цинка.

4. Модификация органопластиков 5 % нанодисперсного кремнезема позволяет обеспечить ФМХ органопластиков как в исходном (не насыщенном влагой) состоянии, так и после длительного воздействия влажной среды.

Библиографический список

1. *Анискевич А.Н.* Сорбция влаги однонаправленным ОП в стационарных температурно-влажностных условиях // *Механика композиционных материалов*. – 1986. – № 3. – С. 524–530.
2. *Лузенин А.Ю., Шайдунова Г.И., Ощепкова М.Ю.* Перспективные направления совершенствования корпусов двигательных установок из ПКМ // *Материалы и технологии XXI века: М.: ЦЭИ «Химмаш»*, 2005. – С. 8–10.
3. *Степанов Р.Д., Шленский О.Ф.* Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. – М.: Машиностроение, 1981. – 54 с.