

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2010 Н.А. Юшкова, В.М. Бастраков, А.Г. Забродин

Марийский государственный технический университет, г. Йошкар-Ола

Поступила в редакцию 16.11.2010

Рассмотрена классификация основных материалов для матриц композитов. Проанализированы основные физические состояния фенолформальдегидной смолы. Получена зависимость значений вязкости смолы от температуры нагрева и ее аппроксимированная кривая, а также графики зависимости вязкости смолы от времени ее хранения.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, матрица композиционного материала, вязкость смолы, температура нагрева

В настоящее время перспективы прогресса в авиационной технике и машиностроении в основном связаны с разработкой и широким применением полимерных композиционных материалов. Одним из способов создания новых материалов на сегодняшний день является комбинирование различных веществ. Качество изделий из полимерных композиционных материалов зависит от их состава и технологии изготовления. Важнейшим компонентом композита является матрица (связующее). Требования, предъявляемые к матрицам, можно подразделить на эксплуатационные и технологические. К ним относятся требования, обусловленные механически-

ми и физико-химическими свойствами материала матрицы, которые обеспечивают работоспособность композиции при действии различных эксплуатационных факторов [1]. Природа матрицы определяет уровень рабочих температур композита, характер изменения его свойств при действии атмосферных и других факторов. Матрица также характеризует устойчивость композита к воздействию внешней среды, химическую стойкость, частично теплофизические, электрические и другие свойства. Для изделий из полимерных композиционных материалов в качестве матриц используются материалы [1-3], представленные на схеме рис. 1.

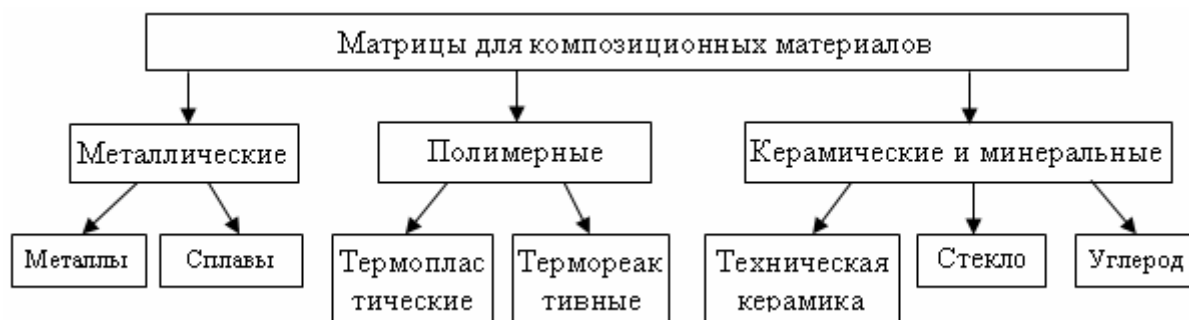


Рис. 1. Классификация материалов для матриц

Фенолформальдегидная смола как матрица для композиционного материала. В процессе производства изделий методом порошковой металлургии проявляется нестабильность основных параметров деталей: твердости и прочности [4, 5]. В качестве матрицы для многих изделий используется фенолформальдегидная

смола СФЖ-3031, которая по приведенной классификации относится к полимерным термореактивным материалам, поэтому для целенаправленного регулирования характеристик твердости и прочности с целью обеспечения заданных требований к параметрам изделий и стабильности процессов их изготовления возникла необходимость исследовать изменение свойств данной смолы в зависимости от состава, температуры нагрева и времени хранения. Основные требования к характеристикам смолы СФЖ-3031 согласно ГОСТ 20907-75: плотность раствора ρ^{20} (при 20°C) – 1,18-1,22 г/см³; вязкость раствора η

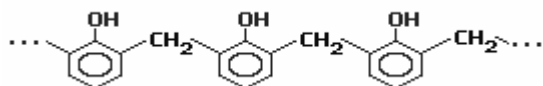
Юшкова Наталья Александровна, старший преподаватель кафедры машиностроения и материаловедения. E-mail: yushkova-natalia@mail.ru

Бастраков Валентин Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры машиностроения и материаловедения. E-mail: tim@marstu.net

Забродин Андрей Геннадьевич, аспирант. E-mail: az0728@gmail.com

– 250-350, сП; гарантийный срок хранения – 1,5 месяца со дня изготовления.

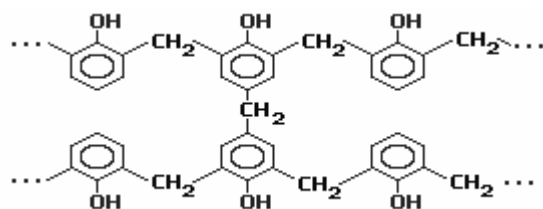
Смола жидкая СФЖ-3031 ГОСТ 20907-75 $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n-$ продукт поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$. При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида в начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи **резола**:



Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Такие смеси, содержащие до 35% воды, называются эмульсионными смолами. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с влажностью не больше 20%) называют жидкими смолами. При нагревании смола СФЖ-3031 переходит из резольного состояния в резитол и изменяется ее масса. При этом возможны 3 состояния смолы:

- на стадии А (*резол*) при нагревании плавится и находится в вязкотекучем состоянии;
- на стадии В (*резитол*) образуется из резола при его нагреве до 90-100°C и находится в вязкоэластическом состоянии.
- на стадии С (*резит*) образуется из резитола при нагреве до температуры выше 100°C и переходит в твердое состояние.

При дополнительном нагревании линейные цепи резола "сшиваются" между собой за счет групп CH_2OH , находящихся в паре-положении фенольного кольца, с образованием трехмерного полимера – резита:



Таким образом, резолы являются терморезактивными полимерами, которые при повышенной температуре приобретают пространственную (сетчатую) структуру, становятся неплавкими и нерастворимыми.

Наиболее важным показателем резольной смолы является вязкость [3]. Динамическая (абсолютная) вязкость η смолы СФЖ-3031 определялась по ГОСТ 20907-75 с использованием вискозиметра ВПЖ-2. Числовое значение вязкости в сантипуазах (сП) вычисляют по формуле:

$$\eta = c \cdot \tau \cdot \rho^{20} \quad (1)$$

где c — постоянная вискозиметра (для ВПЖ-2 $c = 1 \text{ мм}^2/\text{с}^2$); τ – среднее арифметическое время истечения раствора смолы, с.

Определение изменения вязкости смолы СФЖ-3031 в зависимости от температуры.

Исходные характеристики образца смолы при температуре 20°C: динамическая (абсолютная) вязкость $\eta = 243,68 \text{ сП}$; плотность раствора смолы $\rho^{20} = 1,2184 \text{ г/см}^3$. Образец смолы массой 100 г подвергали постепенному нагреванию от 20°C до 100°C и наблюдали ее переход из стадии резола в следующую стадию – резитол, при этом вязкость определялась по методике ГОСТ 8420-74. Температура измерялась термометром лабораторным с пределами измерения от 0 до 350°C, с погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Полученные значения времени истечения смолы и динамической вязкости при различных температурах нагрева приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость значений вязкости смолы СФЖ-3031 от температуры

№ измерения	Температура, °С	Время истечения смолы, с	Динамическая вязкость, сП
1	20	49,77	243,68
2	35	41,38	207,13
3	40	29	158,39
4	45	22,32	103,56
5	55	19,5	85,29
6.	65	16,38	52,39
7.	80	15,47	40,21
8.	100	14,7	32,90

Аппроксимация полученных экспериментальных значений динамической вязкости в зависимости от температуры имеет вид:

$$\eta = 23723,3 \cdot T^{-1,42} \quad (2)$$

На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные кривые данной зависимости, которые показывают хорошую сходимость. При увеличении температуры до 65°C вязкость смолы уменьшается существенно, но при дальнейшем нагреве она уменьшается незначительно. При нагревании смолы до температуры 75-80°C начинается испарение воды и постепенный переход смолы на стадию В (резитол). После достижения температуры 100°C проба охлаждалась до нормальной температуры, при этом вязкость возрастала примерно по той же закономерности, как и уменьшалась при нагревании, но с большими значениями в связи с уменьшением содержания воды.

При достижении 20°C по методике ГОСТ 20907-75 с использованием вискозиметра ВПЖ-2 определены значения вязкости и плотности смолы. Эти характеристики той же пробы были определены через неделю ее хранения при нормальной температуре. Полученные значения

приведены в табл. 3. После охлаждения смолы до температуры 20°C определялось изменение массы образца: масса образца смолы до эксперимента $m_1=100$ г, масса образца смолы после эксперимента $m_2=98,05$ г. Таким образом, масса содержащейся (растворенной) воды: $m_b=m_1 - m_2=1,95$ г, что оставляет 1,95% от исходной массы смолы.

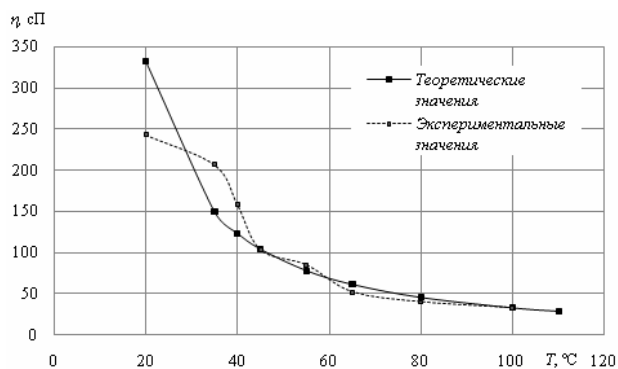


Рис. 2. Зависимость теоретических и экспериментальных значений динамической вязкости от температуры

Определение влияния времени хранения смолы на вязкость. Эксперимент проводился с двумя партиями смолы, полученными от поставщика в разное время. Значения вязкости и плотности пробы в первой партии определялись в течение 4 недель, а первой пробы второй партии – в течение 6 недель. Пробы обеих партий

хранились при нормальных условиях (температура +20°C). Проба 2 из второй партии с момента поступления от поставщика 2 недели хранилась при температуре 0-5°C (в специальном помещении), после чего её характеристики определялись с дальнейшим хранением при нормальных условиях. Проба 3 второй партии хранилась в течение четырех недель при температуре 0-5°C, после чего характеристики определялись при хранении в нормальных условиях. Измерения осуществлялись по методике ГОСТ 20907-75 с использованием вискозиметра ВПЖ-2. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Таблица 3. Динамическая вязкость и плотность смолы СФЖ-3031 при переходе из реологического состояния в резитол

Смола СФЖ-3031	Динамическая (абсолютная) вязкость η , сП	Плотности раствора смолы ρ^{20} , г/см ³
на стадии А (резол)	236,479	1,218
на стадии В (резитол)	524,678	1,235
на стадии В (резитол) через 7 дней (переход на стадию С)	2320,296	1,263

Таблица 4. Определение изменения вязкости смолы в зависимости от времени ее хранения

Период времени	1 неделя		2 недели		3 недели		4 недели		5 недель		6 недель	
	η , сП	ρ^{20} , г/см ³	η , сП	ρ^{20} , г/см ³	η , сП	ρ^{20} , г/см ³	η , сП	ρ^{20} , г/см ³	η , сП	ρ^{20} , г/см ³	η , сП	ρ^{20} , г/см ³
партия 1	170,63	1,206	212,99	1,208	214,63	1,209	227,0	1,222				
партия 2 (проба 1)	212,99	1,209	213,90	1,210	226,14	1,218	326,99	1,224	347,27	1,228	377,57	1,231
партия 2 (проба 2)					216,48	1,214	236,48	1,218	287,40	1,220	338,78	1,227
партия 2 (проба 3)									223,84	1,216	261,63	1,219

В течение месяца динамическая вязкость η пробы в партии 1 увеличилась от 170,63 до 227,0 сП, т.е. на 33%, но не достигла наименьшего значения, указанного в требованиях ГОСТ 20907-75. Значение плотности смолы ρ^{20} за это время увеличилось незначительно (на 1,32%), достигнув наибольшего значения, указанного в требованиях стандарта. Вязкость образца смолы этой же партии, хранившийся при температуре 0-5°C, через месяц оказалась равной 171,369 сП, что превышает начальное значение на 0,74 сП. При хранении второй партии смолы (проба 1) при нормальных условиях динамическая вязкость η за время гарантийного срока (6 недель)

изменилась от 212,99 до 377,57 сП (на 77,27%), превысив наибольшее значение по ГОСТ 20907-75 через 5 недель. Значение плотности смолы ρ^{20} увеличилось на 1,82%, превысив через 4 недели наибольшее допустимое значение. Смола пробы 2 во 2-й партии достигла требуемого нижнего уровня вязкости через месяц и оставшиеся 2 недели удовлетворяла требованиям стандарта. Проба 3 в партии 2 после хранения в течение 5 недель в складском помещении, имела вязкость меньше допустимой. Соответствие требованиям стандарта было достигнуто через 4 дня хранения при нормальных условиях. Плотность осталась в пределах требований (рис. 3).

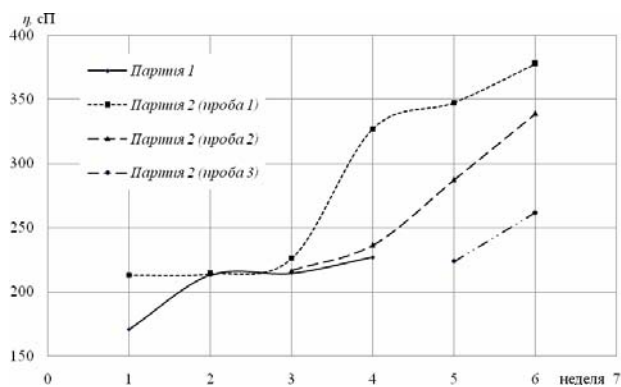


Рис. 3. Изменение вязкости смолы в зависимости от времени ее хранения

Выводы:

1. Представлена классификация существующих материалов для матриц композитов. Получены экспериментальные зависимости значений вязкости от температуры и ее аппроксимированная кривая. При повышении температуры смолы до 65°C наблюдается значительное уменьшение вязкости (с 243,68 до 52,39 сП), но при дальнейшем нагревании до 100°C уменьшение незначительно (до 32,9 сП). Испарение воды при таком нагревании также незначительно (1,95% от массы пробы). При нагревании смолы до 110°C и выдержке при этой температуре в течение 1 часа происходит необратимый переход фенолформальдегидной смолы на стадию С.

2. Исследованы зависимости вязкости смолы от времени ее хранения. При хранении смолы в нормальных условиях вязкость в течение трех недель увеличивается незначительно (с 213 до 226 сП), но на четвертой неделе и далее происходит резкое увеличение вязкости (к концу гарантийного срока до 377,57 сП).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Композиционные материалы. Справочник / Л.Р. Вишняков, Т.В. Грудина, В.Х. Кадыров и др. – Киев: Наукова Думка, 1985. 592 с.
2. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2007. 367 с.
3. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
4. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: изд. НГТУ, 2002. 384 с.
5. Буланов, И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: Учеб. для вузов / И.М. Буланов, В.В. Воробей. М.: изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 1998. 516 с.

RESEARCH OF MATRIX PROPERTIES FOR POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS

© 2010 N.A. Yushkova, V.M. Bastrakov, A.G. Zabrodin

Mari State Technical University, Ioshkar- Ola

Classification of the basic materials for matrixes of composites is considered. The basic physical conditions of phenolformaldehyde resin are analysed. Dependence of values of resin viscosity on heat temperature and its approximated curve, and also graphs of dependence of resin viscosity on time of its storage is received.

Key words: *polymeric composite materials, matrix of composite material, resin viscosity, heat temperature*

Nataliya Yushkova, Senior Teacher at the Department of Machine Industry and Materials Technology. E-mail: yushkova-natalia@mail.ru
 Valemtin Bastrakov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Machine Industry and Materials Technology. E-mail: mim@marstu.net
 Andrey Zabrodin, Post-graduate Student. E-mail: az0728@gmail.com