

Свойства пресс-волоконитов на основе вискозного углеродного волокна и фенолформальдегидных смол разных типов

Properties of fiber-filled molding material based on viscose carbon fiber and phenolformaldehyde resin of various types

В.М. САМОЙЛОВ^{1,2}, Д.А. БУДНИК^{1,2}, К.А. ТАРАСОВ^{1,2}, М.А. ФАТЕЕВА¹,

Н.Н. ГОНЧАРОВА¹, А.В. НАХОДНОВА¹, В.А. ЕЛЬЧАНИНОВА¹, А.А. КОНЮШЕНКОВ¹

V.M. SAMOYLOV^{1,2}, D.A. BUDNIK^{1,2}, K.A. TARASOV^{1,2}, M.A. FATEEVA¹,

N.N. GONCHAROVA¹, A.V. NACHODNOVA¹, V.A. ELCHANINOVA¹, A.A. KONUSCHENKOV¹

¹ Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ Research Institute of Structural Materials Based on Graphite "NIIGraphite", Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

Vsamoylov54grafit@yandex.ru

Приведено сравнительное исследование характеристики двух пресс-волоконитов, в состав которых входит дискретное углеродное вискозное волокно в качестве наполнителя и фенолформальдегидные смолы новолачного или резольного типа в качестве связующего. Определяли характеристики ДТА-ДТГ исходных смол и физико-механические свойства заготовок углепластика, полученных из пресс-волоконитов указанных типов путём горячего компрессионного формования. Установлено, что вне зависимости от типа фенолформальдегидной смолы, плотность, прочностные характеристики, ударная вязкость и теплопроводность углепластиков на основе различных смол практически одинаковы. Сравнение микроструктуры полученных углепластиков на основе различных смол показало, что в случае использования фенолформальдегидной смолы новолачного типа достигается более высокая степень ориентации филаментов волокон параллельно плоскости прессования, что связано с большей текучестью исходного пресс-волоконита. В направлении, перпендикулярном оси прессования, реализуется хаотическая ориентация филаментов волокон.

Ключевые слова: углепластик, фенолформальдегидная смола, вискозное углеродное волокно

A comparative study of the characteristics of two fiber-filled molding materials, which include a discrete carbon viscose fiber as a filler and phenol-formaldehyde resins of the novolac or resol type as a binder, is given. The DTA-DTG characteristics of the initial resins and the physico-mechanical properties of carbon fiber blanks obtained from fiber-filled molding materials of these types by hot compression molding were determined. It has been established that, regardless of the type of phenol-formaldehyde resin, the density, strength characteristics, toughness and thermal conductivity of carbon fiber plastics based on various resins are practically the same. A comparison of the microstructure of the obtained carbon fiber plastics based on various resins showed that in the case of using phenol-formaldehyde resin of the novolac type, a higher degree of orientation of the fiber filaments parallel to the pressing plane is achieved, which is associated with greater fluidity of the initial fiber-filled molding material. In the direction perpendicular to the pressing axis, the chaotic orientation of the fiber filaments is realized.

Keywords: carbon fiber, phenol-formaldehyde resin, viscose carbon fiber

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-26-29

Введение

Одним из типов полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко применяемых в различных отраслях промышленности, являются материалы на основе дискретно армированных вискозных УВ и фенолформальдегидных смол (углепластики). Изделия из таких пресс-волоконитов применяются в качестве антифрикционных материалов и используются для изготовления деталей химически стойкой аппаратуры, рассчитанной на работу в жидких агрессивных средах [1–4]. Кроме того, изделия из этих пресс-волоконитов нашли широкое применение в системах абляционной теплозащиты при высоких температурах, применяемых в ракетных двигателях [5, 6]. В последнем случае углепластик должен иметь низкую теплопроводность [7], что обеспечивается применением в качестве наполнителя УВ на основе вискозы, не обладающего высокой текстурированностью даже после графитации, что отличает вискозные УВ от УВ на основе полиакрилонитрила или мезофазных пеков [8, 9]. Необходимо также, чтобы материал обладал формоустойчивостью, даже после частичного выгорания связующего, что обеспечивается применением в качестве связую-

щих фенолформальдегидных смол из-за присущих им высоких значений коксовых чисел после воздействия высоких (1000°C и более) температур [10].

Несмотря на выбранный тип наполнителя, тип связующего оказывает существенное влияние на свойства углепластиков [2].

Целью данной работы было исследование и сравнение характеристик пресс-волоконитов, изготовленных с применением в качестве связующего фенолформальдегидных смол новолачного или резольного типа.

Материалы и методы исследования

В качестве наполнителя применяли углеродную ткань на основе вискозы типа «Урал» ГОСТ 28005-88, («Сохим», Беларусь), с плотностью 1,45 г/см³, с прочностью филаментов на разрыв 500–1200 МПа и модулем упругости 50 ГПа.

В качестве связующего использовали фенолформальдегидные смолы новолачного и резольного типов с характеристиками, приведенными в таблице 1.

Массовое содержание компонентов в исходных пресс-волоконитах было фиксированным и одинаковым.

Таблица 1. Свойства используемых смол.

Характеристика	РФН-60 (резольного типа)*	СФП-012А2 (новолачного типа)**
Плотность	1,2	1,2
Доля свободного фенола, %	10	4,9

* Сертификат качества. Смола фенолформальдегидная РФН-60. СТО 86272452-1-2017.

** ТУ 2257-074-05015227-2002. Технические условия. Связующее фенольное порошкообразное СФП-012А2

Помимо основных компонентов пресс-волокнита, для оптимизации процесса формования изделий в состав композиции вводили до 7,9% добавок (талк, магnezия и пр.)

Определение термических свойств смолы проводили с помощью ТГА и ДСК анализа. В данной работе испытания проводили с использованием прибора синхронного термического анализа (дери- ватограф) модели STA 449 F1 Jupiter® NETZSCH на образцах массой 10 мг в атмосфере аргона.

На образцах полученного пресс-волокнита определяли текучесть по методу Рашига в соответствии с ГОСТ 28804-90. Сущность метода заключается в определении длины отпрессованного стержня исследуемого материала, выдавливаемого через коническую фильеру.

Образцы для исследования физико-механических свойств получали путём горячего прессования в матрицу при температуре 155°C, удельном давлении 45 МПа и временем выдержки под

тенсу в соответствии с ГОСТ 21341-2014. Сущность данного метода заключается в определении температуры, при достижении которой консольно-закреплённый образец под нагрузкой ($5 \pm 0,5$) МПа, изгибается до определенной величины деформации – ($6 \pm 0,1$) мм. Скорость нагрева образца составляла 50 градусов в час. Коэффициент теплопроводности определялся методом стационарного теплового потока на образцах размером 15×10 мм, вырезанных вдоль и поперёк оси прессования.

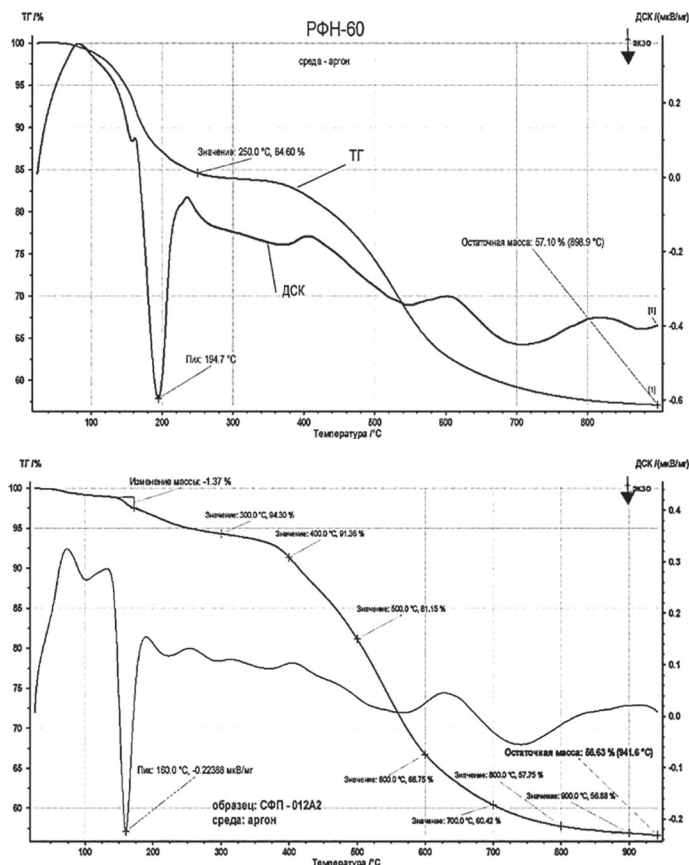
Определение микроструктуры образцов углепластика с помощью оптического электронного микроскопа Renishaw Ramon на образцах, вырезанных вдоль и поперёк оси прессования, при 20-кратном увеличении.

Потерю массы при обжиге определяли путём термообработки отпрессованных образцов, помещённых в муфельную печь, разогретую до температуры 900°C на воздухе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты термогравиметрического анализа резольной ФФС марки РФН-60 (используется при производстве материала ЭПАН-2Б) и новолачной ФФС марки СФП-012А2 (используется при получении материала ЭПАН-3Б). Анализ проводили в среде аргона.

На рис. 1 (а и б) приведены данные ДСК, на которых наблюдаются как эндотермические, так и экзотермические пики. Наблюдаемые пики при 75°C и при 194,7°C для резольной смолы марки РФН-60 (рис.1 а) и пики при 77°C и при 160°C для новолачной смолы марки СФП-012А2 (рис.1 б) являются пиками температур стеклования и температур сшивки соответственно [11–13]. Таким образом, процесс поликонденсации пресс-волокнита на основе ФФС новолачного типа марки СФП-012А2 проходит при более низких температурах, чем для пресс-волокнита на основе смолы марки РФН-60. Однако из данных, представленных на тех же рисунках, видно, что смолы обладают близкими значениями выхода коксового остатка: для смолы РФН-60 значение составляет 57,1 масс.%, для смолы СФП-012А2 – 56,63 масс.% при 900°C в

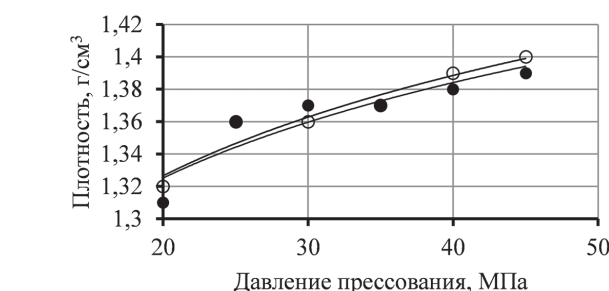


давлением 15 минут в форме с размерами $120 \times 15 \times 10$ мм.

Рис. 1. ТГА/ДСК диаграмма: (а) для смолы РФН-60 резольного типа; (б) для смолы СФП-012А2 новолачного типа.

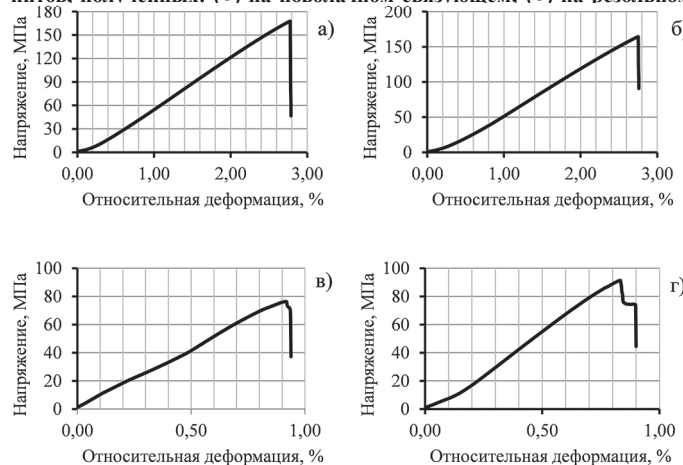
На полученных образцах углепластика методом обмера и взвешивания определяли плотность в соответствии с ГОСТ 15139-69. Далее, с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z-250, при скорости нагружения 10 мм/мин определяли разрушающее напряжение при изгибе в соответствии с ГОСТ Р 4648-2014 и прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ 4651-2014.

Ударную вязкость образцов углепластика определяли согласно ГОСТ 4647-2015 с помощью копра Zwick/Roell 5113 с энергией молота 50 Дж. На образцах углепластика с геометрическими размерами $120 \times 15 \times 10$ мм определяли теплостойкость по Мар-



среде аргона, что соответствует литературным данным [14].

Рис. 2. Зависимости плотности углепластика на основе пресс-волокнитов, полученных: (●) на новолачном связующем; (○) на резольном



связующем.

Рис. 3. Кривые разрушения образцов углепластика при сжатии и изгибе: а и б – кривые разрушения образцов при сжатии на основе новолачной и резольной смолы соответственно; (в и г) кривые разрушения образцов углепластика при изгибе на новолачной и резольной смоле соответственно.

Зависимости плотности углепластика на основе пресс-волок-

нитов, полученных на смолах различных типов, от величины приложенного давления приведены на рис. 2. Очевидно, что полученные зависимости практически одинаковы и не зависят от типа применяемой фенолформальдегидной смолы. Полученные при давлении 45 МПа образцы имеют плотность, практически равную теоретической: значения плотности вязкого углеродного волокна составляют 1,45 г/см³, плотность смолы – 1,2 г/см³. С учетом плотностей остальных компонентов пресс-волоконитов, перечисленных выше, имеем расчётное значение плотности углепластика порядка 1,4 г/см³.

В таблице 2 приведены основные характеристики ПКМ на основе смол новолачного и резольного типов.

Таблица 2. Характеристики углепластика на основе смол новолачного и резольного типов.

Характеристика	Тип фенолформальдегидной смолы	
	Резольный	Новолачный
Плотность, г/см ³	1,38	1,38
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,2	4,0
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	91,13	73,11
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	162,2	163,1
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140	150
Текущность по Рашигу, мм	90	110
Теплопроводность ПКМ, Вт/м·К, 300 К		
Параллельно оси прессования	0,92	1,35
Перпендикулярно оси прессования	0,87	0,95

Из представленных в таблице 2 данных видно, что физико-механические свойства углепластиков, полученных с применением смол различного типа, имеют схожие характеристики. На рис. 3 приведены кривые разрушения исследованных углепластиков, которые, очевидно, также имеют похожий характер и указывают на хрупкий характер разрушения исследуемых углепластиков.

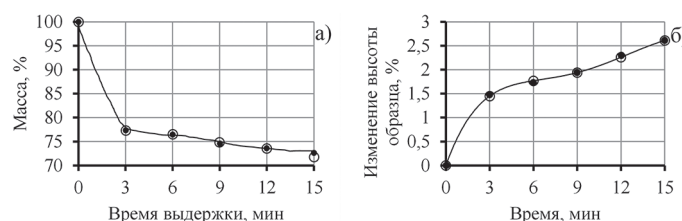
Однако пресс-волоконит на основе смолы новолачного типа обладает большей текущостью по сравнению с пресс-волоконитом на основе смолы резольного типа (табл. 2.): 90 и 110 мм соответственно. Такое различие вполне существенно и может оказать влия-

ниях образцов параллельно и перпендикулярно оси прессования.

Микрофотографии, приведённые на рис. 4, показывают, что для обоих типов связующих ориентация волокнистого наполнителя в направлении, перпендикулярном оси прессования, приближается к хаотической. Напротив, в направлении, параллельном оси прессования, видна преимущественная ориентация дискретных волокон, в большей степени выраженная для углепластика на основе связующего новолачного типа. Очевидно, что это также связано с большей текучестью исходного пресс-волоконита.

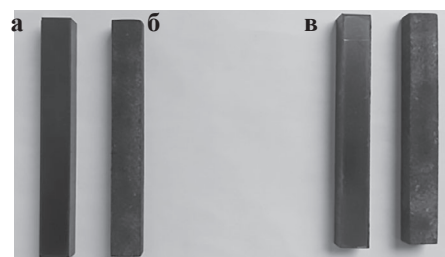
Теплопроводности пресс-волоконитов на основе фенолформальдегидных смол различных типов имеют значения порядка 1 Вт/м·К, в связи с низкой теплопроводностью смол (порядка 0,2 Вт/м·К) [15]. При этом для образцов углепластика на основе связующего новолачного типа видна незначительная анизотропия теплопроводности, связанная, по-видимому, с уже отмеченными выше эффектами ориентации дискретных УВ.

Для оценки возможных различий в потере массы и формоизменениям, пресс-волокониты на основе фенолформальдегидных смол различного типа были подвергнуты обжигу на воздухе при



температуре 900°С

Результаты измерения потери массы и формоизменения при



обжиге представлены на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость потери массы и формоизменения после обжига при 900°С от времени пребывания образцов углепластика: (●) на новолачном связующем; (○) на резольном связующем.

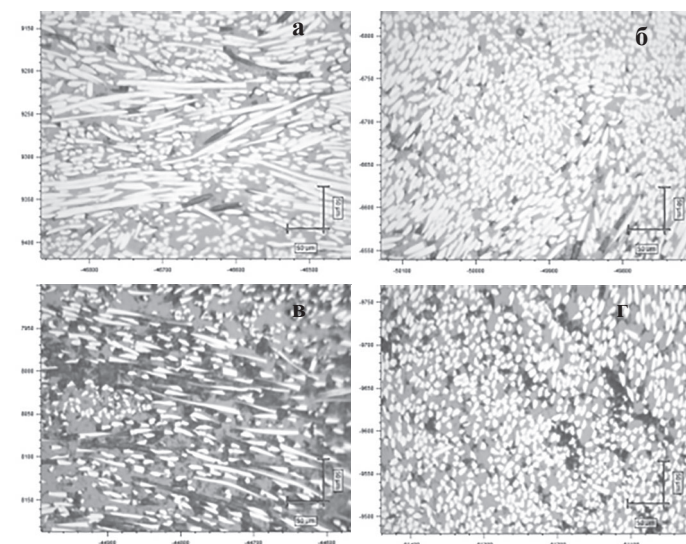
Рис. 6. Внешний вид образцов углепластика до и после обжига при 900°С: до обжига (а и в) на резольном связующем и новолачном связующем соответственно; после обжига (б и г) на резольном и новолачном связующем соответственно.

Очевидно, что относительные потери массы и формоизменения для углепластиков на основе фенолформальдегидных смол различных типов практически одинаковы, что дает нам возможность предполагать сходное поведение исследуемых углепластиков и при более высоких температурах. Не было найдено и существенных различий в формоизменениях образцов после обжига (рис. 5 б). Несмотря на нагрев, выполненный в режиме «термоудара», образцы сохранили свою форму, как это показано на фотографиях, приведённых на рис. 6.

Таким образом, в результате проведённых исследований не было выявлено существенных различий между углепластиками, полученными на основе вязкого углеродного волокна и фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типа. По-видимому, это объясняется схожестью химического строения резитов, образующихся после отверждения этих смол [14]. Следует сделать вывод о том, что получаемые на основе фенолформальдегидных смол различных типов пресс-волокониты, а также получаемые из них углепластики являются эквивалентными и взаимозаменяемыми материалами, по крайней мере, для существующих в настоящее время областей их применения.

Литература

1. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе /



ние на структуру получаемых из пресс-волоконитов углепластиков.

Рис. 4. Микроструктура образцов углепластика на основе вязкого углеродного волокна и фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типа. а, б – образец углепластика на основе фенолформальдегидной смолы новолачного типа; в, г – образец углепластика на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа; а, в – перпендикулярно оси прессования; б, г – параллельно оси прессования.

На рис. 4 представлены микрофотографии шлифов углепластика на основе фенолформальдегидных связующих различных типов, полученных после прессования в глухую матрицу. Исследовались шлифы изготовленных в двух взаимно перпендикулярных поверх-

- А.С. Фиалков – М.: Аспект пресс, 1997. – 718 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др., под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2011. – 560 с.
 3. Усовершенствование технологии изготовления детали «корпус-насоса» из композиционного материала ЭПАН, упрочненного наноразмерными углеродными волокнами / В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева, Н. М. Ниткин, Г.Х. Шарипзянова, Д.Н. Слюта // Известия МГТУ «МАМИ». Серия Технология машиностроения и материалы. 2014. Вып. 4(22). С. 16–20.
 4. Механические свойства композиционного материала углерод-углеродное волокно, модифицированного нанотрубами / В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева, Д.Н. Слюта // Актуальные проблемы порошкового материаловедения: материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В.Н. Анциферова: [редакционная коллегия: Анциферова И.В. и др.]. – Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2018. – 551 с.
 5. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин – СПб.: Науч. Основы и технологии, 2008. – 563с.
 6. Теория внутрикамерных процессов и проектирование РДТТ / Б.Т. Ерохин. – М.: Машиностроение, 1991 – 560 с.
 7. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / А.М. Губертов, В.В. Миронов, Д.М. Борисов и др. – М.: Машиностроение, 2004. – 512 с.
 8. P. Morgan. Carbon fibers and their composites/ Taylor and Francis group. – 2005. 1147p.
 9. Углеродные волокна / В.Я. Варшавский. – М.: изд. Варшавский, 2005. – 496 с.
 10. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – С. 19.
 11. Экспериментальное исследование процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров / В.Л. Страхов, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, И.А. Кузьмин, Г.В. Малков // Вопросы оборонной техники. Сер.15. Композицион. неметалл. материалы в машиностроение. 2019. Вып. 2(193). С. 63–70.
 12. Экспериментальное исследование высокотемпературного пиролиза полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного и эпоксидного связующих / В.Л. Страхов, В.О. Каледин, Ю.М. Атаманов, О. С. Водолазский, Г.Г. Конкина, // Вопросы оборонной техники. Сер.15. Материалы. Технология. Экспериментальные исследования. 2020. Вып. 2(193). С. 47–53.
 13. Термический анализ полимеров. Примеры применения. – URL: <https://www.mt.com/int/ru/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-of-polymers.html> (дата обращения 13.04.2022)
 14. A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knopp. Phenolic resins / Springer. – 2000. 584 p.
 15. Claucherty S. Sakaue H. Phenol-Formaldehyde Resin for Optical-Chemical Temperature Sensing. / S. Claucherty, H. Sakaue // Sensors. – 2018 Vol. 18. – N6. – PP. 1756–1765.