

<sup>1</sup>Шкодич В.Ф., <sup>1</sup>Темникова Н.Е., <sup>1</sup>Бойко И.И., <sup>1</sup>Стойнов О.В.,  
<sup>2</sup>Касперович А.В.  
<sup>1</sup>(ФГБОУ ВО

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»)

<sup>2</sup>(Белорусский государственный технологический университет)

**ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО  
В ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДНОЙ БУМАГИ**

В полимерной химии интенсивно ведутся работы, направленные на создание наноструктурированных полимерных композиций с углеродными наночастицами [1]. Для улучшения распределения наночастиц в матрице применяется направленная химическая модификация поверхности углеродных наночастиц, физические воздействия, например, твердофазная непродолжительная высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО). В качестве наночастиц наиболее широкое распространение получили углеродные нанотрубки, детонационные наноалмазы, алмазная шихта [1]. Они являются мощными и доступными структурирующими элементами эпоксидных, фенолформальдегидных [2], уретановых [1] олигомеров.

Значительная часть общего потребления таких полимерных композиционных материалов приходится на долю современной авиации и ракетно-космической техники (преперги, сотовые наполнители).

Препреги представляют собой сложные системы, состоящие из армирующих волокон и связующего. Ключевую роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет адгезионная прочность соединения «волокно-матрица» в элементарной ячейке композита. От неё в значительной степени зависит и то, насколько будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность полимерного композиционного материала.

Важность прогнозирования адгезионных и когезионных свойств приводит к необходимости исследования поверхностных явлений. К числу наиболее распространенных химико-физических явлений, происходящих на границе раздела фаз, относится смачивание. Хорошее смачивание поверхности субстрата - одно из необходимых условий получения полимерного композиционного материала, обладающего высокой функциональной активностью.

С этой целью в работе было изучено влияние углеродных нанобъектов, таких как: наноалмазы (НА), алмазная шихта (АШ), а также

наноалмазы, подвергнутые высокоэнергетической механической обработке на адгезионные характеристики связующего и физико-механические характеристики препрегов на его основе.

Были использованы бакелитовый фосполиол оксипропилированный состав (БФОС) и полиамидная бумага Nomex<sup>®</sup> 1150. Углеродные нанообъекты были подвергнуты предварительной ВЭМО в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 10 минут. ИК - спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфраЛИУМ ФТ-08». Измерение углов смачивания проводили на приборе Easy Drop Kruss. Определение тепловых характеристик фазовых превращений осуществлялось методом ДСК на приборе марки DSC 1 STAR °System. Физико-механические испытания осуществлялись по ASTM D 5467.

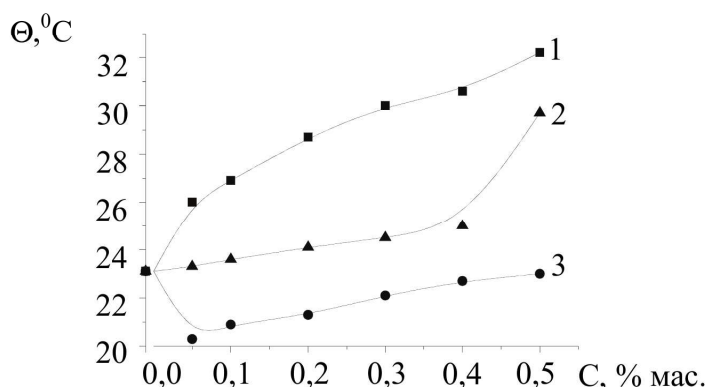
Качественный анализ ИК-спектров БФОС с АШ позволяет сделать вывод об образовании внутримолекулярных Н-связей с участием  $\pi$  электронов бензольного кольца. Появление новой полосы  $1014\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов с АШ, обусловлены валентными колебаниями простой эфирной связи (-С-О-С-). С ростом интенсивности полосы  $1014\text{ см}^{-1}$  происходит исчезновение плечей в области  $1099\text{--}1068\text{ см}^{-1}$ , характерные для пара- и ортозамещенных фенолов. Наблюдаемые изменения в спектре позволяют сделать вывод о протекании реакции образования соединений с диметиленэфирной связью.

В области валентных колебаний  $=\text{C}=\text{C}=\text{}$ , при введении обработанных НА, в ароматическом кольце при  $1459\text{ см}^{-1}$  происходит расщепление полосы в дублет, что свидетельствует о вовлечении  $\pi$ -электронов бензольного кольца в образование Н-связи. Наблюдаемые изменения можно объяснить взаимодействием метилольных групп, что ведет к образованию диметиленэфирной связи.

Таким образом, изменения в ИК-спектрах, наблюдаемые в образцах, модифицированных углеродными нанообъектами, в первую очередь обусловлены структурой и величиной удельной поверхности частиц, что может сказаться на изменении смачивания поверхности и водопоглощении.

Измерение углов смачивания (рис. 1) показало, что не все углеродные нанообъекты, введенные в связующее БФОС, улучшают смачивание поверхности полиамидной бумаги. Так, в случае использования АШ и НА в качестве структурирующих объектов происходит рост краевого угла смачивания. Наибольший эффект смачивания обеспечивается использованием НА, подвергнутых ВЭМО. Наблюдаемое улучшение смачивания в случае использования обработанных НА можно объяснить изменением конформации олигомерных цепей и образованием из них более плотного ориентированного слоя на границе

раздела фаз. Это позволяет увеличить число контактов олигомерных цепей с поверхностью полиамидной бумаги и усилить адсорбционное взаимодействие в системе.



**Рисунок 1 – Концентрационная зависимость изменения краевого угла смачивания связующего БФОС, структурированного углеродными нанообъектами, полиамидной бумаги Nomex®: 1 – НА, 2 – АШ, 3 – обработанные НА.**

На основании полученных результатов исследований зависимостей краевого угла смачивания и поверхностного натяжения от концентраций углеводородных объектов, были рассчитаны показатели, характеризующие адгезионное взаимодействие в исследуемых системах, представленные в табл. 1: работа адгезии ( $W_a = \gamma_l(1 + \cos\Theta)$ ), работа когезии, относительная работа адгезии ( $Z_a = W_a / W_k$ ).

**Таблица 1 – Адгезионные характеристики связующего БФОС, структурированного углеродными объектами:**

НЧ, % мас	$\gamma_l$ , мН/м			$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>			$W_k$ , мДж/м <sup>2</sup>			$Z_a$		
	АШ	НА	НА <sub>обр.</sub>	АШ	НА	НА <sub>обр.</sub>	АШ	НА	НА <sub>обр.</sub>	АШ	НА	НА <sub>обр.</sub>
0	18,8	18,8	18,8	36,1	36,1	36,1	37,6	37,6	37,6	0,96	0,96	0,96
0,05	18,7	20,6	16,9	35,9	39,1	32,8	37,4	41,2	33,8	0,96	0,95	0,97
0,1	18,5	20,5	17,5	35,5	38,8	33,8	37,0	41,0	35,0	0,96	0,95	0,97
0,2	18,3	20,3	18,1	35,0	38,1	34,9	36,6	40,6	36,2	0,96	0,94	0,96
0,3	18,1	20,1	18,6	34,6	37,5	35,8	36,2	40,2	37,2	0,96	0,93	0,96
0,4	17,7	20,4	19,2	33,8	38,0	36,9	35,4	40,8	38,4	0,95	0,93	0,96
0,5	17,5	20,6	20,3	32,7	38,0	38,9	35,0	41,2	40,6	0,93	0,92	0,96

Поскольку обработанные НА в низких концентрациях способствуют снижению поверхностного натяжения связующего БФОС, что приводит к снижению работы адгезии.

Относительная работа адгезии всех исследуемых композиций составляет от 0,92 до 0,97, что приближается по значению к единице; следовательно, силы сцепления между молекулами полиамидной бумаги и структурированным связующим приближаются по величине к силам сцепления молекул самого олигомера.

Повышение физико-механических характеристик в препрегах обусловлено и структурными факторами формирующейся полимерной матрицы в процессе отверждения.

Во всех исследуемых системах наблюдается значительное влияние наночастиц на параметры отверждения препрегов на основе полиамидной бумаги Nomex<sup>®</sup>. Введение наночастиц в связующее БФОС приводит к снижению температуры отверждения. При этом наибольшие изменения наблюдаются для системы, содержащей 0,05% АШ. Температура отверждения для данной концентрации составляет 141°С, что на 20°С ниже показаний контрольного образца (табл. 2).

**Таблица 2 – Характеристики препрега на основе Nomex<sup>®</sup>**

t, ВЭМО, мин	C, % мас	$\sigma_{растяж}$ , МПа		$E_{растяж}$ , МПа		$\sigma_{сжатие}$ , МПа		$E_{сжатие}$ , МПа		Водо- погло- щение, %	Пик $T_{отв}$ , °С
		0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°		
НА											
-	0	125	59	4929	3438	47,5	37,2	2660	1550	8,1	161
	0,1	104	53	5433	3880	51,8	37,9	4219	3322	7,9	–
0	0,4	102	57	5444	3828	48,6	43,2	3905	3472	7,5	–
	0,6	117	57	5495	4113	49,1	48,3	4320	3554	–	–
	0,1	115	57	5347	3954	61,8	54,9	4362	4074	7,8	–
10	0,4	110	57	5547	3983	64,5	45	4722	4547	7,8	–
	0,6	108	57	5455	4216	65	45	4647	4584	–	–
АШ											
	0,1	116	59	5598	3830	62,9	45,5	4605	4594	7,6	–
0	0,4	112	58	5433	3885	55	41,5	4331	3491	8,1	84
	0,6	108	53	5496	3540	50,8	42,7	3989	2539	8,3	157

Сопоставляя результаты физико-механических исследований и дифференциальной сканирующей калориметрии можно сделать вывод: введение наномодификаторов в связующий состав приводит к большей подвижности олигомерных цепей и, как следствие, доступности функциональных групп. Это способствует облегчению протекания процесса отверждения связующего с формированием более плотной пространственной полимерной сетки, что сказывается на увеличении прочност-

ных характеристик композита при растяжении. С другой стороны, увеличение количества узлов пространственной полимерной сетки приводит к некоторому охрупчиванию материала, что подтверждается ростом модуля упругости в исследуемом концентрационном диапазоне углеродных наночастиц. Максимальное увеличение основного функционального показателя - прочности при сжатии наблюдается при использовании обработанных НА. С увеличением времени активирования частиц данный показатель возрастает (таблица 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dolmatov, V Yu. *Russ. Chem. Rev.* 2007, 76(4), pp. 339–360.
2. Md. Rezaur Rahman, Sinin Hamdan, Md. Saiful Islam, Abu Saleh Ahmed *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 14, pp. 1481–1487.