

УДК 678.029.434

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОРОШКАМИ ТЕРМОПЛАСТОВ

П. Д. ПЕТРАШЕНКО<sup>1</sup>, С. Ф. МЕЛЬНИКОВ<sup>2+</sup>, И. А. ЛЕВИН<sup>2</sup><sup>1</sup> Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, пр. Октября, 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.<sup>2</sup> Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

*В работе исследуется взаимодействие порошкообразных термо- и реактопластов при нагреве. Результатом взаимодействия является загущение реактопластов и снижение времени их отверждения на 30%. Модифицирование терморективных композитов на основе ФФС порошками термопластов повышает их текучесть и способствует увеличению прочности материалов в 1,5–2 раза при низких удельных давлениях прессования.*

### Введение

Существенным недостатком композиционных материалов на основе реактивных связующих (реактопластов) является их низкая текучесть при формировании изделий. Это ограничивает возможность получения сложнопрофильных тонкостенных изделий либо требует применения высоких удельных давлений прессования для обеспечения требуемого качества изделий.

Одним из традиционных путей увеличения текучести волокнистых реактопластов (стекло – органопластики) является введение в их состав смазочных веществ [1], в качестве которых могут быть использованы и порошки термопластов [2 – 4]. При выборе последних важную роль играют физико-химические взаимодействия компонентов. Содержание термопласта в композиции определяет формостабильность изделия, извлечение которого из пресс-формы должно производиться без его охлаждения.

Цель данной работы – исследование взаимодействия компонентов в системе термопласт-реактопласт и выбор структурных модификаторов для терморективных композитов на основе фенолоформальдегидных смол.

### Объекты и методика исследования

Объектами исследования служили измельченные до порошкообразного состояния фенолоформальдегидные смолы (ФФС) СФ-342 А и СФП-011Л (ГОСТ 18694-80, ТУ 6-05-1370-90), композиционные материалы на основе бакелитового лака марки ЛБС-1 (ГОСТ 901-78), наполненные ор-

ганическими волокнами (лигнопластик), и пресс-материал АГ-4В (ГОСТ 10087-82). В качестве термопластичных модификаторов использовали порошки полиэтилена низкой плотности (ПЭ) (ГОСТ 16338-85), поливинилхлорида эмульсионного (ПВХ) (ГОСТ 14039-88) и поливинилбутирала (ПВБ) (ГОСТ 9439-83). Выбор указанных термопластов обусловлен близостью температуры переработки к аналогичному показателю ФФС. Термический анализ (ДТА) модельных смесей полимеров проводили на дериватографе типа ОД-102 при скорости нагрева – 20 °/мин. Твердость образцов ФФС оценивали косвенно по глубине вдавливания плоского индентора (игла Вика) диаметром 1 мм при нагрузке 10 Н на приборе для измерения теплостойкости полимеров. Текучесть материалов оценивали методом сжатия между плоскопараллельными плитками при температуре 428 К. Стандартные образцы для испытания физико-механических свойств модифицированных композитов получали при давлениях прессования от 0,5 до 20,0 МПа и температуре формы 428 К. Выдержку задавали из расчета 1 мин на 1 мм толщины образца. Прочность образцов оценивали по соответствующим ГОСТам.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты ДТА порошкообразных смесей ФФС и термопластов свидетельствуют об активном влиянии компонентов друг на друга. Даже введение в смолу 13 мас.% наименее активного ПЭ и последующее отверждение смеси не выявляет в ней наличия свободной фазы термопласта (отсутствует пик плавления на кривой ДТА в об-

+ Автор, с которым следует вести переписку.

ласти 383 – 403 К), хотя в процессе отверждения смеси он проявляется четко. Основываясь на этих результатах экспериментов, говорить о химическом взаимодействии термо- и реактопластов тем не менее сложно, особенно в отношении ПЭ. Во-первых, отсутствуют активные группы у термопластов за исключением ПВБ, во-вторых, переход ФФС в текучее состояние происходит при более низких температурах (393 – 413 К), чем температура текучести полимеров, в-третьих, соединения фенола являются антиоксидантами, например, для ПЭ, и поэтому ожидать окисление последнего и повышение его адгезионной способности маловероятно. Более того аналогичное поведение кривой ДТА в области 383 – 403 К наблюдается и для смеси ПВХ – ПЭ, однако, отсутствие свободной фазы ПЭ (на кривой ДТА) оплавленного образца не является признаком химического взаимодействия компонентов, поскольку смесь ПВХ – ПЭ относят к несовместимым полимерам [5]. Допускается возможность сшивки макромолекул ФФС и, например, ПВХ или ПВБ [6]. Но при этом отмечают наличие чистой фазы этих термопластов, образующих сплав со смолой.

Тем не менее следствием активного влияния порошков термопласта на ФФС является загущение расплава смолы и уменьшение времени отверждения почти на 30% при 10 – 13 мас.% содержании термопласта. При этом твердость модифицированной ФФС выше, а с повышением температуры образцов до 443 К разница в твердости увеличивается (рис. 1).

По-нашему мнению, модификация порошкообразной ФФС небольшим количеством термопластичного порошка приводит к образованию более упорядоченной отвержденной структуры с преимущественно физическим взаимодействием между компонентами. Во-первых, частицы термопласта являются естественным препятствием для сшивки метилольных групп отдельных олигомеров. Наталкиваясь на препятствие, эти группы взаимодействуют с себе подобными в верхних либо нижних плоскостях (на других уровнях), в результате чего образуется, по-видимому, более жесткая многоуровневая структура (рис. 2). Подтвер-

ждением этому может служить тот факт, что количество таких взаимодействий, приводящих к образованию воды, а значит и потере массы отверждаемой смолы. [5], практически одинаково (в пересчете на массу смолы) для модифицированной и исходной ФФС. В последней вероятность многоуровневого взаимодействия метилольных групп меньше, так как ничто не препятствует им в образовании более длинных и, соответственно, гибких метильных связей. По-видимому, это является причиной снижения твердости исходной ФФС по сравнению с модифицированной. Предлагаемая структура отвержденной модифицированной ФФС объясняет и ее более высокую твердость при температурах, превышающих температуру плавления термопласта. Испытывая объемное расширение при нагреве, частицы термопласта снижают пористость смеси, тем самым, увеличивая сопротивление индентору при измерении твердости.

Обнаружено неоднозначное влияние структурной модификации на текучесть материалов. Модифицирование ФФС снижает текучесть смолы по сравнению с исходной порошкообразной смолой. Однако, введение активных наполнителей и использование в качестве связующего растворов смолы приводит к изменению взаимодействия термо- и реактопласта. При взаимодействии с наполнителем (стекло- и лигноцеллюлозные волокна) снижается скорость поликонденсации связующего, что, по-видимому, связано со снижением химической активности метилольных групп. Скорость взаимодействия между ними возрастает с ростом давления прессования, вследствие чего увеличивается отжим смолы в зону действия максимальных нормальных напряжений, т. е. к межфазным границам наполнителя.

Значительно меньшие давления нужны для того, чтобы добавки термопласта, не «захватываемые» в структуру ФФС и сохраняющие самостоятельную фазу, вели себя в качестве внутренней смазки композита, обеспечивая сближение наполнителя и взаимодействие олигомеров смолы, находящихся на поверхности наполнителя. По-

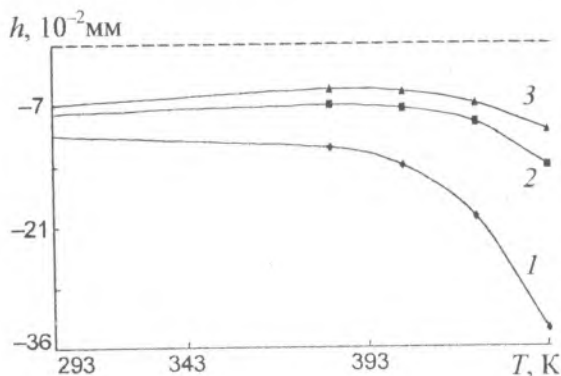


Рис. 1 Температурная зависимость глубины внедрения  $h$ : 1 – ФФС немодифицированная; 2 – ФФС + 13% ПВХ; 3 – ФФС + 9% ПВБ

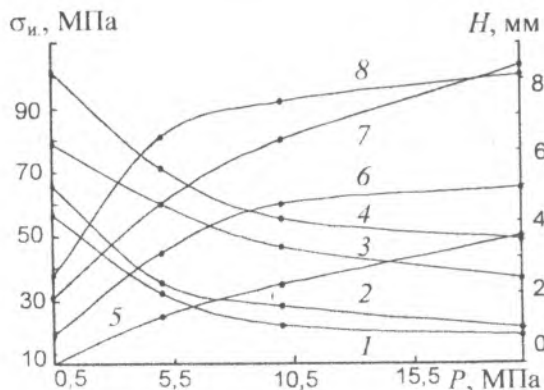


Рис. 2 Влияние давления прессования  $P$  на текучесть  $H$  (1–4) и прочность при изгибе  $\sigma_n$  (5–8) композитов, модифицированных термопластами: 2, 7 – АГ-4В, 1, 8 АГ-4В + 5 мас.% ПЭ; 4, 5 – лигнопластик, 3, 6 – лигнопластик + 15 мас.% ПВХ.

этому при малых добавках термопластов прессованное изделие сохраняет свою форму при горячей выемке из пресс-формы, а текучесть композита и естественно его свойства при низких давлениях формования существенно выше (рис. 2).

### Заключение

Показано, что модификация ФФС порошкообразными термопластами приводит к снижению текучести, времени отверждения, повышению твердости связующего. Однако, в присутствии активных наполнителей (стекло- и лигноцеллюлозные волокна) термопластичные модификаторы выступают в качестве внутреннего смазочного материала, снижая структурную вязкость композита.

Добавка 10% термопласта (для ПВХ до 50%) от массы ФФС не приводит к потере формоста-

бильности изделий при изготовлении и способствует снижению удельных давлений прессования, что обусловлено повышенной текучестью модифицированных композитов.

### Литература

1. Делюхин В. Г., Ставров В. П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия (1976)
2. Композиция термореактивная: патент 3546157 США. МКИ СО8L, РЖ 14С 557 П (1971).
3. Композиция для горячего прессования: заявка № 54-64578 Япония, МКИ СО8L, РЖ 2Т 250 П (1990).
4. Композиция на основе фенольной смолы: патент 273641 ГДР. МКИ СО8L, РЖ 9Т 123П (1990)
5. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.Химия, (1981).
6. Петров Г. С., Левин А. Н. Термореактивные смолы и пластические массы. М.: ГосНТИ ХМИ Лит (1959).

---

Petrashenko P. D., Melnikov S. F., Levin I. A.

**Modification of thermosetting components by thermoplastic powders**

Interaction of powdery thermoplasts and thermosets have been investigated. As a result of interaction, viscosity of thermoset melt increases while setting time decreases by 30%. It has been found out that modification of thermosetting composites based on phenol phormaldehyde resins by thermoplastic powders leads to elevated fluidity and ensures increased 1.5–2 times strength of materials obtained at low specific molding pressures.

*Поступила в редакцию 12.01.2001*

© П. Д. Петрашенко, С. Ф. Мельников, И. А. Левин, 2001