

УДК 678.83:620.178

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛОКНА НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ

Ткаченко Э. В., Толстенко Ю. В.

*Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия
E-mail: tkelly@rambler.ru*

Исследовано влияние содержания (5–20 масс. %) полиимидных волокон на степень кристалличности органопластиков на основе ароматического полиамида фенилона С-1. Показано, что с увеличением содержания волокна до 15 масс. % степень кристалличности возрастает. Показана хорошая корреляция между степенью кристалличности, твердостью, модулем упругости, пределом текучести при сжатии органопластиков.

Ключевые слова: полимерные композиты, полиамиды, наполнители, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время работами как отечественных, так и зарубежных исследователей убедительно показано широкое многообразие форм структурной упорядоченности в аморфных полимерных системах, начиная от простейших агрегатов цепей типа пачек и фибрилл и заканчивая весьма сложными элементами структур внешне правильной формы. Развитие различных форм надмолекулярных структур из одних и тех же макромолекул должно приводить к разным свойствам полимерного тела [1]. Особого внимания заслуживает нахождение связи между типом и размером надмолекулярных структур в полимерах и физико-механическими свойствами [2].

Известно, что степень кристалличности оказывает очень большое влияние на такие свойства полимеров, как плотность, модуль упругости, твердость, проницаемость и теплоемкость. В частично кристаллическом полимере его аморфные и кристаллические области будут иметь различные свойства несмотря на их одинаковую химическую природу [3].

Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния содержания волокна на степень кристалличности и прочностные свойства термостойких термопластичных органопластиков.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве связующего при создании органопластиков использовали фенилон С-1 (ТУ 6-05-226-72) – продукт поликонденсации *m*- и *p*-фенилендиамин и изофталевой кислоты. Структурная формула этого полимера следующая:

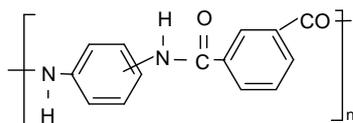


Рис. 1. Строение фенилона С-1.

Фенилон С-1 представляет собой порошок розового цвета с насыпной плотностью 0,2–0,4 г/см³. Удельная вязкость его 0,5%-ного раствора в ДМФА (с добавкой 5 % хлористого лития) не менее 0,75 [4].

В качестве армирующего наполнителя использовали полиимидное волокно марки ариמיד-Т, свойства которого представлены в таблице 2 [5]. Строение аримида-Т может быть выражено следующей формулой:

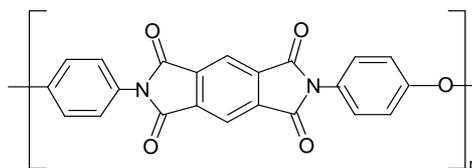


Рис. 2. Строение аримида-Т.

Приготовление композиций осуществляли методом сухого смешения в аппарате с вращающимся электромагнитным полем с помощью ферромагнитных частиц, впоследствии извлекаемых методом магнитной сепарации. Перерабатывались композиции в образцы методом компрессионного прессования.

Рентгенодифракционные исследования проводили на установке УРС-50ИМ. Данная установка применяется для решения большинства задач рентгеноструктурного анализа, в частности, для определения фазового состава, точного нахождения периодов решетки, блочной структуры, определения характеристических температур. Большим преимуществом является то, что она позволяет резко сократить время, затрачиваемое на получение рентгенограмм и фотометрических кривых. В опытах использовали $\text{MoK}\alpha$ -излучение (длина волн 0,710 Å).

Твердость материалов по Роквеллу ($\text{HR}_\text{в}$) определяли вдавливанием в поверхность испытуемого образца индентора, представляющего собой полированный закаленный стальной шарик. Измерение основано на общей глубине проникновения, которая вычисляется как общая глубина после снятия основной нагрузки минус упругое восстановление после снятия основной нагрузки и минус глубина проникновения при малой нагрузке. Число твердости по Роквеллу вычисляется: 130 минус глубина внедрения с шагом 0,002 мм.

Для определения модуля упругости при сжатии (E) по диаграмме определяли значение нагрузок, которые отвечают величинам относительной деформации 0,1 и 0,3% (ГОСТ 9550-81). Расчеты проводили по формуле (1):

$$E = \frac{(F_2 - F_1) \cdot h_0}{A_0 \cdot (\Delta h_2 - \Delta h_1)}, \quad (1)$$

где F_1 – нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,1%, Н;
 F_2 – нагрузка, которая отвечает относительной деформации 0,3 %, Н;
 h_0 – начальная высота образца, мм; A_0 – площадь поперечного сечения образца, мм;
 Δh_1 – изменение высоты, которая отвечает нагрузке F_1 , мм; Δh_2 – изменение высоты, которая отвечает нагрузке F_2 , мм.

Разрушающее напряжение при сжатии (σ) рассчитывали по формуле (2):

$$\sigma = P / F, \quad (2)$$

где P – нагрузка, МПа; F – минимальная площадь поперечного сечения образца, мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения степени кристалличности были зарегистрированы дифрактограммы для прессованного фенилона С-1 и композитов, содержащих 5, 10, 15 и 20 масс. % волокна ариamid-Т. Полученные дифракционные кривые представлены на рис. 3.

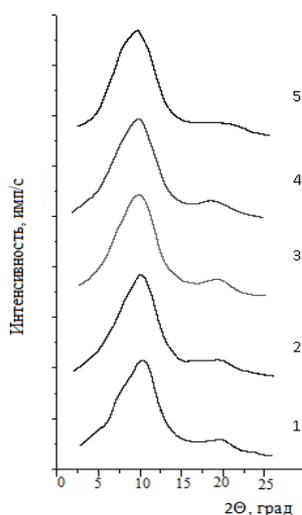


Рис. 3. Дифракционные кривые фенилона С-1 и композитов, содержащих 5, 10, 15 и 20 масс. % волокна (1–5 соответственно).

Степень кристалличности определяли по методике Германса и Вейдингера [6]. Поскольку явно видимых четких пиков кристаллической фазы на дифракционных кривых нет, мы предполагали, что величиной, пропорциональной содержанию кристаллической фазы можно считать разность площадей под экспериментальной дифракционной кривой и под кривой, аппроксимирующей аморфное гало

($S_{\text{эксп}} - S_{\text{гало}}$), тогда как величиной, пропорциональной содержанию аморфной фазы, является площадь под кривой, аппроксимирующей аморфное гало ($S_{\text{гало}}$).

Как видно из рис. 3, аморфное гало полимера имеет два максимума (2θ около 10 и 20°), поэтому его описывали как суперпозицию двух гауссовских кривых. Аппроксимацию и интегрирование кривых выполняли с помощью пакета прикладных математических программ Scilab, причем, поскольку степень кристалличности (судя по характеру дифрактограмм) невелика, то лучшей кривой считали такую, которая оптимально описывает экспериментальную дифрактограмму. Все кривые интегрировали в диапазоне 2θ от 3 до 24° .

Согласно [6] степени кристалличности x и y для пары образцов определяются по формулам (3):

$$x = \frac{A(1-B)}{A-B}; \quad y = \frac{1-B}{A-B}, \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{S_{\text{эксп}}^1 - S_{\text{гало}}^1}{S_{\text{эксп}}^2 - S_{\text{гало}}^2}; \quad B = \frac{S_{\text{гало}}^1}{S_{\text{гало}}^2}.$$

Дифрактограммы обрабатывали попарно. Из пяти образцов можно составить десять различных пар, причем каждый образец в этих парах встречается четыре раза, поэтому степень кристалличности каждого образца была определена четырежды и результаты усреднялись.

Полученные таким образом величины степени кристалличности исследованных образцов представлены на рис. 4 (кривая 4).

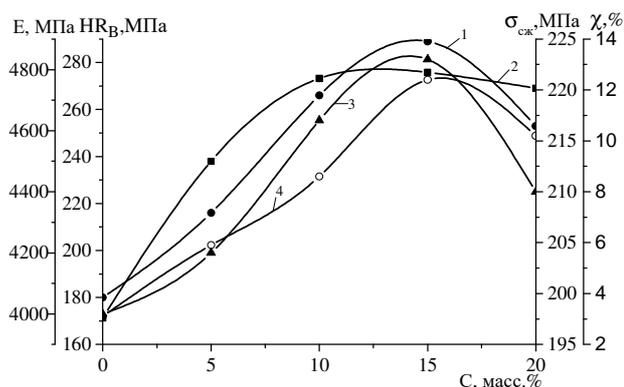


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности (4) и прочностных характеристик (твердость по Роквеллу (1), модуль упругости (2), предел текучести при сжатии (3) композитов на основе фенилона С-1 от содержания волокна ариמיד-Т.

С увеличением содержания волокна до 15 масс. % степень кристалличности полимерных композитов возрастает. Дальнейшее увеличение содержания волокна до

20 масс. % приводит к снижению степени кристалличности вследствие понижения сегментальной подвижности макромолекул на границе раздела полимер–волокно.

На рис. 4 также представлены и результаты измерений прочностных характеристик (твердости по Роквеллу (1), модуля упругости (2), предела текучести при сжатии (3)) исследованных материалов, которые хорошо коррелируют с найденными величинами степени кристалличности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По дифракционным кривым определено, что наполнение ароматического полиамида фенилона С-1 полиимидными волокнами до 15 масс. % приводит к увеличению степени кристалличности. Дальнейшее увеличение содержания волокна до 20 масс. % приводит к уменьшению степени кристалличности вследствие понижения сегментальной подвижности макромолекул на границе раздела полимер–волокно.
2. Показано, что увеличение степени кристалличности приводит к упорядочиванию структуры и, как следствие, к возрастанию прочностных свойств полимерных композитов.

Список литературы

1. Аскадский А.А. Введение в физико-химию полимеров / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 389 с.
2. Симонов-Емельянов Н.Д. Основы создания композиционных материалов / Н.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев. – М.: МИХМ, 1986. – 86 с.
3. Gowariker V.R. Polymer science / V.R. Gowariker, N.V. Viswanathan, J. Sreedhar. – New Delhi: Wiley Eastern Ltd, 1986. – 524 с.
4. Термостойкие ароматические полиамиды / Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
5. Юркевич В.В. Технология производства химических волокон / В.В. Юркевич, А.Б. Пакшвер. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
6. Hermans P.H. On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction / P. H. Hermans, A. Weidinger // Macromol. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 44, № 1. – P. 24–36.

THE STUDY OF THE INFLUENCE OF FIBER CONTENT ON THE DEGREE OF CRYSTALLINITY AND THE STRENGTH OF PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT ORGANOPLASTICS

Tkachenko E.V., Tolstenko Y.V.

*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia
E-mail: tkelly@rambler.ru*

Currently, the work of both domestic and foreign researchers convincingly shows a wide variety of forms of structural orderliness in amorphous polymer systems, ranging from the simplest aggregates of chains such as the study of the influence of the content of polyimide fibers on the degree of bundles and fibrils and ending with very complex elements of structures of externally regular shape. The development of various forms of supramolecular

structures from the same macromolecules should lead to different properties of the polymer body [1]. Of particular note is the determination of the relationship between the type and size of supramolecular structures in polymers and physicomechanical properties [2].

It is known that the degree of crystallinity has a very large influence on such properties of polymers as density, elastic modulus, hardness, permeability and heat capacity. In a partially crystalline polymer, its amorphous and crystalline regions will have different properties, despite their identical chemical nature [3].

Considering all of the above, the purpose of this work was to study the effect of fiber content on the degree of crystallinity and strength properties of heat-resistant thermoplastic organoplastics.

Phenilon C-1 (TU 6-05-226-72), a product of polycondensation of *m*- and *p*-phenylenediamine and isophthalic acid, was used as a binder in the creation of organoplastics. As a reinforcing filler polyimide fiber brand arimid-T was used.

In order to determine the degree of crystallinity, diffraction patterns were recorded for pure compressed phenilon C-1 and composites containing 5, 10, 15, and 20 wt. % fiber arimid-T.

The compositions were prepared by the method of dry mixing in a rotating electromagnetic field in the presence of ferromagnetic particles. Compositions were processed into samples by compression pressing.

The degree of crystallinity was determined by the method of Germans and Weidinger [6]. Since there are no clearly visible clear peaks of the crystalline phase on the diffraction curves, we assumed that the quantity proportional to the content of the crystalline phase can be considered the difference of areas under the experimental diffraction curve and under the curve approximating the amorphous halo ($S_{\text{exp}} - S_{\text{galo}}$), while phase, is the area under the curve that approximates an amorphous halo (S_{halo}).

With increasing fiber content up to 15 mass. % degree of crystallinity of polymer composites increases. A further increase in fiber content to 20 mass. % leads to a decrease in the degree of crystallinity due to a decrease in the segmental mobility of macromolecules at the polymer-fiber interface. In fig. 5 also presents the results of measurements of strength characteristics (Rockwell hardness (1), modulus of elasticity (2), yield strength under compression (3)) of the materials studied, which correlate well with the found values of the degree of crystallinity.

Keywords: polymer composites, polyamides, fillers, properties.

References

1. Askadsky A.A., Khokhlov A.R., *Introduction to the physics and chemistry of polymers*, 389 p. (Scientific world, Moscow, 2009). (*in Russ.*)
2. Simonov-Emelyanov N. D., Kuleznev V.N., *The basics of composite materials*, 86 p. (Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow, 1986). (*in Russ.*)
3. Gowariker V.R., Viswanathan N.V., Sreedhar J., *Polymer science*, 524 p. (Wiley Eastern Ltd, New Delhi, 1986).
4. Sokolov L.B., Gerasimov V.D., Savinov V.D., Belyakov V.K., *Heat-resistant aromatic polyamides*, 256 p. (Chemistry, Moscow, 1975). (*in Russ.*)
5. Yurkevich V.V., Pakshver A.B., *Chemical fiber production technology*, 304 p. (Chemistry, Moscow, 1987). (*in Russ.*)
6. Hermans P.H., Weider A., On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction, *Macromol. Chem. Phys.*, **44** (1), 24 (1961).