

УДК 673.632

DOI: 10.25140/2411-5363-2017-2(8)-82-88

*Александр Буря, Ли Минг-занг, Елена Липко, Анна-Мария Томина, Ольга Кузнецова*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

**Актуальность темы исследования.** На сегодняшний день современная техника немыслима без широкого применения волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ), прочно занявших место в таких областях техники как авто -, судо – и приборостроение. ВПКМ в сочетании с удобством переработки, позволяют снизить массу изделий, уменьшить трудоемкость их изготовления, материалоемкость, повысить конкурентноспособность.

**Постановка проблемы.** Эксплуатационные характеристики исходных полимеров, не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкционным пластмассам. Поэтому часто их заменяют органоволоконными (изотропные материалы), состоящими из на основе термореактивных связующих хаотично армированных дискретными волокнами, в частности – фенолформальдегидной смолы (ФФС), получившей широкое использование благодаря давно налаженному производству, малой стоимости, сочетанию таких ценных свойств, как термостойкости и относительно высокой адгезии к армирующим компонентам.

**Анализ последних исследований и публикаций.** ФФС в процессе переработки дают возможность при взаимодействии с другими веществами получать изделия минуя стадии полимеризации или поликонденсации. В отличие от ряда различных видов армированных и наполненных изделий, характеристики которых формируются непосредственно в процессе изготовления, полуфабрикаты из органоволоконитов на основе ФФС готовятся заранее и могут храниться до 3-4 месяцев без ухудшения технологических и эксплуатационных характеристик.

**Определение не решенных частей общей проблемы.** В настоящей работе представлены результаты исследований физико-механических и теплофизических свойств органопластиков, наполненных органическими волокнами Русар и Танлон, отличившимися от типичных представителей органических волокон, соответственно высокими прочностными показателями и термостойкостью.

**Постановка задачи.** Исследование влияния термостойких органических волокон на свойства органоволоконитов на основе фенолформальдегидной смолы.

**Изложение основного материала.** Для определения физико-механических и теплофизических показателей были изготовлены и изучены композиции содержащие органические волокна длиной 7 мм.в количестве 60 (Русар) и 60-70 (Танлон) мас. %.

**Выводы.** Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что органопластик армированный 60 мас. % волокна Русар, превышает по прочностным свойствам материал содержащий полисульфонамидное волокно в 1,76-2,5 раза, но по термостойкости уступает композиту с 70 мас. % ПСА в 1,4-2,3 раза.

**Ключевые слова:** органопластик; волокно; фенолформальдегидная смола.

**Постановка проблемы.** Перспективы развития новой техники в настоящее время связывают с широким использованием полимерных волокнистых композиционных материалов (ВПКМ) [1], обладающих высокими прочностными характеристиками при малом удельном весе. ВПКМ уже давно вытеснили стандартные материалы и технологии в таких отраслях техники, как авиа-, машино-, судо- и ракетостроение. Использование изделий с бронзы, стали, баббита и др. в высоконагруженных узлах трения транспортных машин, работающих в самых различных условиях работы (например, нефтеперекачивающей станции, гидроэлектростанции, металлургического прокатного стана), приводит к их отказам, сопровождаемых аварийными ситуациями, катастрофами и значительными экономическими потерями. Полимерные композиционные материалы позволяют увеличить ресурс механизмов, повысить их надежность, снизить затраты при ремонте и эксплуатации [2].

**Анализ последних исследований и публикаций.** Особый интерес вызывают органоволокониты содержащие термостойкие органические волокна типа СВМ, Русар, Кевлар и др. [3], пропитанные фенолформальдегидными смолами (ФФС), которые являются наиболее широко распространенной группой конструкционных композитов [4]. Благодаря сочетанию достаточно высоких физико-механических и теплофизических свойств, хорошей совместимости с различными по виду и количеству наполнителями, технологичности, а также сравнительно низкой стоимости они применяются для изготовления деталей общего технического назначения, работающих на изгиб и кручение (рукоятки, стойки, направляющие втулки, шкивы, маховики и т. д.). ФФС являются наиболее подходящими материалами для защиты ракет и космических спутников от действия высо-

ких температур, так как они образуют при этом оболочку из кокса, устойчивую к действию высоких температур [5; 6].

**Выделение не решенных ранее частей общей проблемы.** В настоящей работе представлены результаты исследований физико-механических и теплофизических свойств органопластиков, наполненных органическими волокнами Русар и Танлон, что отличаются от типичных представителей органических волокон, соответственно, высокими прочностными показателями и термостойкостью.

**Цель работы.** Исследование влияния термостойких органических волокон на свойства композитов на основе фенолформальдегидной смолы.

В качестве связующего использовали фенолформальдегидную смолу ЛБС-1 (ГОСТ 901-78), представляющую собой спиртовой раствор резольной (фенольной или крезольной) смолы. Применяется для покрытий и пропитки различных материалов. Покрытия из бакелитового лака стойки к действию растворов кислот, солей и ряда органических растворителей, нестойки к действию щелочей и окислителей [7].

В качестве наполнителей выбрали:

- органическое параарамидное волокно Русар – С (производство Россия), которое является бесспорным лидером по прочности и другим физико-химическим характеристикам среди арамидных волокон (табл. 1). При равном весе Русар – С оказывается прочнее стали в пять раз [8];

- органическое полисульфонамидное (ПСА) волокно Танлон Т700 (производство Шанхай), следующего строения (табл. 1):

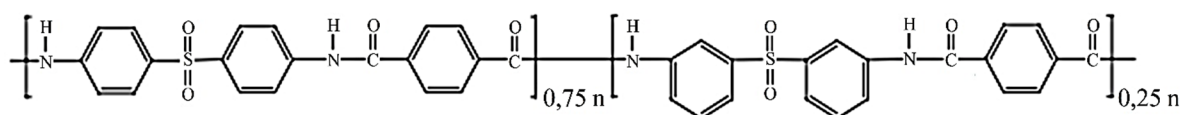


Таблица 1

Свойства волокон

Показатель	Русар - С	Танлон Т 700
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,45	1,42
Модуль упругости при растяжении, ГПа	170	7,45
Относительное удлинение при разрыве, %	3,3	20-25
Прочность при разрыве, сН / дтекс	5,5-6,5*	>3
Температура размягчения, К	700-755	640
Температура эксплуатации, К:		
-длительной;	433-453	523
-кратковременной	573	573
Кислородный индекс	35	33

\*при испытании микропластика.

Джерело: [1; 9].

Композиции из фенолформальдегидной смолы марки ЛБС-1 (ГОСТ 901-78) 30–40 мас. % и хаотически расположенного в нем волокнистого наполнителя: параарамидного Русар-С (60 мас. %) и полисульфонамидного Танлон Т700 (60–70 мас. %) готовили по такой технологической схеме:

- приготавливали раствор фенолформальдегидного связующего для пропитки – бакелитовый лак разводили ацетоном до концентрации 30–35 % (в пересчете на сухой олигомер);

- пропитку связующего волокнистым наполнителем проводили механическим смешением (хаотическое армирование);

- феноорганопрепрег сушили 24 часа на воздухе при комнатной температуре и при 353 К в термошкафу до обеспечения оптимальных технологических параметров: содержание летучих в фенопрепреге 6,0–6,5 %;

- прессование образцов органопластиков проводили при удельном давлении 35–40 МПа и температуре 433 К, температура загрузки пресс-материала в пресс-форму и температура выгрузки – 353 К, скорость подъема температуры 2 град/мин [10].

Разрушающее напряжение и относительную деформацию при сжатии определяли согласно ГОСТ 4651-78 на испытательной машине FP-100. Плотность образцов находили аддитивным и гидростатическим методом согласно ГОСТ 15139-69. Исследование микротвердости полученных органопластиков проводили при помощи прибора ПМТ-3М. Изучение термостойкости и кинетики термолиза органопластиков проводили методом ТГА с использованием дериватографа Q – 1500Д системы Паулик – Паулик – Эрдей венгерской фирмы MOM в интервале температур 298–1273 К со скоростью подъема температуры – 283 К/мин, масса образца составляла 200 мг.

Термостойкость является одной из важных характеристик полимерных материалов, работающих в экстремальных условиях, основным методом определения которой является термогравиметрический анализ (рис. 1).

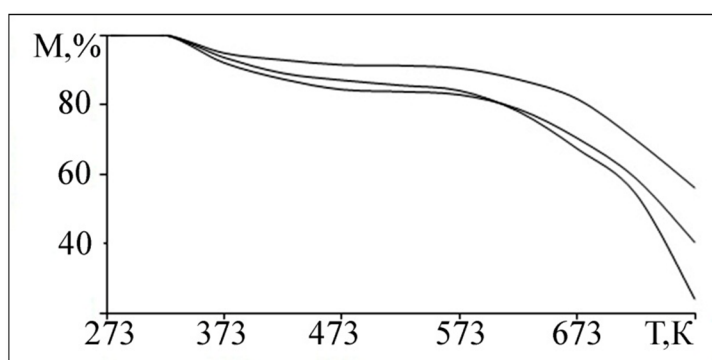


Рис. 1. ТГА кривые органопластиков, содержащих: 60 мас. % волокна Русар (1), 60 (2) и 70 (3) мас. % волокна Танлон

Как видно из рис. 1 на первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 273–373 К наблюдается уменьшение массы на 2–7% за счет удаления влаги. Интенсивная деструкция органопластиков, сопровождаемая значительной потерей массы, начинается после 573 К. Судя из данных термогравиметрического анализа, максимальное значение термостойкости наблюдается в ОП содержащего 70 мас. % ПСА (табл. 2), что объясняется высокой термоокислительной устойчивостью волокна Танлон.

Таблица 2

Термостойкость органопластиков на основе ЛБС-1

Т, К	Содержание волокна мас. %		
	60 мас. % Русар	60 мас. % ПСА	70 мас. % ПСА
273	100	100	100
323	100	100	100
373	93,5	92	94,8
423	89	87,3	92,8
473	87	84,3	91,4
523	85,5	83,7	91,2
573	84	82,8	90,4
623	78	78,7	87,2
673	67,3	70,3	81,6
723	54,2	58,7	69,8
773	24	40,3	56

Кривые полученных органопластиков (рис. 2), согласно классификации Херцберга [11] относятся к кривым II типа – характеризующим упругое гомогенно-пластическое поведение: на кривых помимо прямолинейного участка, соответствующего упругой де-

формации образцов, наблюдается параболический участок кривой, описывающий гомогенно – пластическую деформацию, которая приводит к необратимым изменениям формы рис. 3. Пластическая деформация возникает в результате необратимого перемещения дислокаций: одна часть кристалла перемещается относительно другой, что приводит к деформационному упрочнению. В результате, кривая в своей параболической части поднимается до значения некоторого максимального напряжения, за счет возрастающего сопротивления со стороны материала наращиванию пластической деформации.

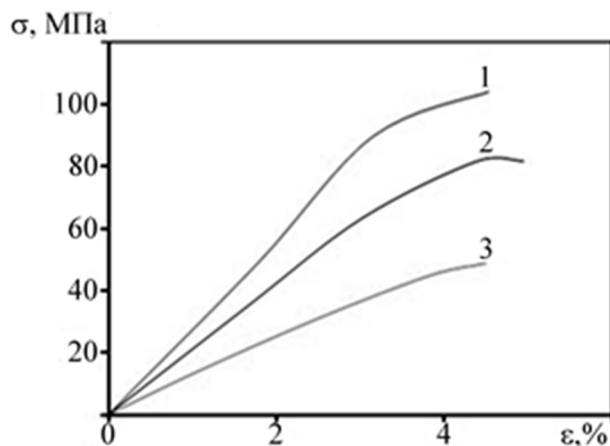


Рис. 2. Кривые сжатия органопластиков на основе смолы ЛБС-1, содержащих: 60 мас. % волокна Русар (1), 60 (2) и 70 (3) мас. % Танлон



Рис. 3. Характер разрушения композитов, содержащих: 60 мас. % волокна Русара (а), 60 (б) и 70 (в) мас. % Танлона

Таблица 3

*Прочностные характеристики органопластиков*

Композиция	Модуль упругости E, МПа	Предел текучести $\sigma_t$ , МПа	Относительная деформация $\epsilon$ , %	Микротвердость, МПа
ЛБС-1+60% ПСА	2152	82	4,9	317
ЛБС-1+70% ПСА	1419	49	4,5	291
ЛБС-1+60% Русар	2820	104	4,6	200

Что касается механических характеристик, то, как видно из табл. 3, максимальные показатели наблюдаются в ОП, содержащего 60 мас. % волокна Русар - С. При введении такого же количества полисульфонамидного волокна прочность значительно ниже, что объясняется более низкой прочностью самого волокна по сравнению с Русаром (табл. 1), и продолжает снижаться при дальнейшем увеличении содержания данного волокна до 70 мас. %.

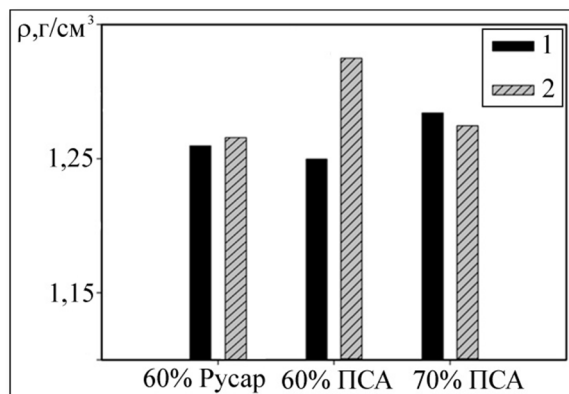


Рис. 4. Расчетная (1) и экспериментально определенная гидростатическим методом (2) плотность органоластиков

Подтверждением сказанного служит тот факт, что экспериментальная плотность ОП, содержащего 70 мас. % ПСА, меньше расчетной (рис. 4), упаковка макромолекул в поверхностном слое становится более рыхлой: в силу затруднения протекания релаксационных процессов при формировании органоластика.

**Выводы.** Из полученных данных видно, что ОП, армированный 60 мас. % волокна Русар, превышает по прочностным свойствам материал, содержащий полисульфонамидное волокно, в 1,76–2,5 раза, но по термостойкости уступает композиту с 70 мас. % ПСА в 1,4–2,3 раза.

#### Список использованных источников

1. Черкасова Н. Г. Реактопласты, хаотически армированные химическими волокнами / Н. Г. Черкасова, А. И. Буря. – Днепропетровск : ИМА–пресс, 2011. – 234 с.
2. Нелюб В. А. Применение полимерных композиционных материалов в судостроении для ремонта корабельных надстроек / В. А. Нелюб // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2013. – № 5. – С. 21–24.
3. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К. Е. Перепелкин. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 379 с.
4. Юскаев В. Б. Композиционные материалы : учебное пособие / В. Б. Юскаев. – Суммы : СумДУ, 2006. – 199 с.
5. Гаврилов Г. Н. Материаловедение. Неметаллические материалы / Г. Н. Гаврилов, В. К. Сорокин. – Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т, 2008. – 46 с.
6. Справочник по пластическим массам / под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова. – М. : Химия, 1967. – 462 с.
7. Коршак В. В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак. – М. : Наука, 1969. – 411 с.
8. Шебанов С. М. Увеличения прочности нити Русар – С при обработке суспензией углеродного наноструктурного материала «Таунит» / С. М. Шебанов, В. Г. Бова, И. К. Новиков // Композитный мир. – 2016. – № 1. – С. 67–69.
9. Шебанов С. М. Увеличение прочностных характеристик арамидного волокна Русар при электромагнитной обработке / С. М. Шебанов, И. К. Новиков // Наука и мир. – 2014. – Т. 1, № 10. – С. 81–83.
10. Пат. 2374279 С2 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/10, 61/20, С 08 J 5/14. Полимерная композиция конструкционного назначения / А. И. Буря, Н. Г. Черкасова, Н. Т. Арламова, И. В. Тихонов, В. Н. Сугак ; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Термотекс». – № 2005113831/04 ; заявл. 10.11.06 ; опубл. 27.11.09, Бюл. № 33.
11. Херцберг Р. В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов / Р. В. Херцберг ; [пер. с англ. ; под ред. М. Л. Бернштейна, С. П. Ефименко]. – М. : Металлургия, 1989. – 576 с.

### References

1. Cherkasova, N.G. & Burya, A.I. (2011). *Reaktoplasty, khaoticheski armovannyye khimicheskimi voloknami [Thermosets, chaotically reinforced by chemical fibers]*. Dnepropetrovsk: IMA-press (in Russian).
2. Neliub, V.A. (2013) Primenenie polimernykh kompozitsionnykh materialov v sudostroenii dlia remonta korabelnykh nadstroek [The use of polymer composite materials in the shipbuilding industry for the repair of ship superstructures]. *Remont. Vosstanovlenie. Modernizaciya – Repairs. Recovery. Modernization*, no. 5. pp. 21–24 (in Russian).
3. Perepelkin, K.E. (2009). *Armirushshie volokna i voloknistyye polimernyye kompozity [The reinforcing fibers and fibrous polymer composites]*. Saint Petersburg: Scientific basis and technology (in Russian).
4. Iuskaev, V.B. (2006). *Kompozitsionnye materialy [Composite materials]*. Sumy: SumDU (in Russian).
5. Gavrilov, G.N., & Sorokin, V.K. (2008). *Materialovedenie. Nemetallicheskie materialy [Materials Science. Non-metallic materials]*. Nizhny Novgorod: Nizhegorod. gos. tehn. un-t (in Russian).
6. Garbara, M.I., Akutina, M.S., Egorova, N.M. (eds.) (1967). *Spravochnik po plasticheskim masam [Guide to plastic masam]*. Moscow: Himiia (in Russian).
7. Korshak, V.V. (1969). *Termostoikiye polimery [Resistant polymers]*. Moscow: Nauka (in Russian).
8. Shebanov, S.M. & Bova, V.G., Novikov, I.K. (2016). Uvelicheniia prochnosti niti Rusar – S pri obrabotke suspenziei uglernodnogo nanostrukturnogo materiala «Taunit» [Increase strength thread Rusar – With the processing of the suspension “Taunit” carbon nanostructured material]. *Kompozitnyi mir – Composite world*, no. 1, pp. 67–69 (in Russian).
9. Shebanov, S.M., Novikov, I.K. (2014). Uvelichenie prochnostnykh kharakteristik aramidnogo volokna Rusar pri elektromagnitnoi obrabotke [Increase strength characteristics of aramid fiber with the electromagnetic treatment Rusar]. *Nauka i mir – Science and peace*, vol. 1, no. 10, pp. 81–83 (in Russian).
10. Burya, A.I., Cherkasova, N.G., Arlamova, N.T., Tihonov, I.V., Sugak, V.N. (2006). *Polimernaia kompozitsiia konstrukcionnogo naznacheniia [The polymer composition construction purposes]*. Patent RF No. 2374279.
11. Herberg, R.V. (1989). *Deformatsiia i mehanika razrusheniia konstruktsionnykh materialov [Deformation and fracture mechanics structural materials]* (Bernshtein, M.L., Efimenko, S.P., Trans.). Moscow: Metallurgiya (in Russian).

Oleksandr Burya, Mingzhang Lee, Elena Lipko, Anna-Mariia Tomina, Olga Kuznetsova

### INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ORGANOPLASTICS BASED ON PHENOL FORMALDEHYDE RESIN

**Research topicality.** Today modern technology is unthinkable without the extensive use of fibrous polymer composite materials (FPCM) that have firmly taken their place in such areas of technology as auto-, ship - and instrument construction. FPCM combined with ease of processing, allow to reduce product weight, reduce the work capacity of their manufacture and material consumption, as well as to improve competitiveness.

**Problem setting.** Exploitation characteristics of the initial polymers do not always meet the requirements to engineering plastics. Therefore, they are often replaced with organic fibrites (isotropic materials) composed of thermoreactive binders randomly reinforced with discrete fibers, in particular, with phenol-formaldehyde resin (PhFR), which has become widespread due to long-established production, low cost, the combination of valuable properties such as heat resistance and relatively high adhesion to reinforcing components.

**Analysis of recent research and publications.** During processing PhFR allow to obtain products avoiding the stage of polymerization or polycondensation in case of interaction with other substances. Unlike a number of different types of reinforced and filled products whose characteristics are formed directly in the manufacturing process, semifinished products made of organic fibrites based on PhFR are prepared in advance and can be stored up to 3-4 months without deterioration of technological and exploitative properties.

**The definition of unsolved parts of a general problem.** This paper presents the investigation results concerning physico-mechanical and thermophysical properties of organic plastics filled with organic fibers Rusar and Tanlon, different from the typical organic fibers by their high strength indices and thermal stability correspondingly.

**Task setting.** Investigation of the effect of heat-resistant organic fibers on the properties organic fibrites based on phenol formaldehyde resin.

**The main material delivery.** In order to determine the physico-mechanical and thermophysical indices, compositions containing organic fibers 7 mm long in the amount of 60 (Rusar) and 60-70 (Tanlon) wt.% have been produced and investigated.

**Conclusions.** The results of the held tests testify to the fact that organic plastics reinforced with 60 wt. % of Rusar fiber are advantageous over the material containing polysulfonamide fiber by 1.76-2.5 times in terms of mechanical properties, but are inferior to composites containing 70 wt. % of PSA by 1.4-2.3 times in terms of heat resistance.

*Олександр Буря, Лі Минг-занг, Олена Липко, Анна-Марія Томіна, Ольга Кузнецова*  
**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ  
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ**

*У статті розглянуто вплив органічних волокон на фізико-механічні та теплофізичні властивості фенолформальдегідної смоли. Встановлено, що найкращим комплексом механічних характеристик володіє органопластик, що містить 60 мас. % волокна Русар-С, а найбільшою термостійкістю – органопластик, наповнений 70 мас. % волокна Танлон.*

**Ключові слова:** органопластик, волокно, фенолформальдегідна смола.

**Буря Олександр Іванович** – кандидат технічних наук, професор, професор кафедри фізики конденсованого стану, Дніпропетровський державний технічний університет (ул. Дніпропетровська, 2, г. Кам'янське, 51918, Україна).

**Буря Олександр Іванович** – кандидат технічних наук, професор, професор кафедри фізики конденсованого стану, Дніпропетровський державний технічний університет (вул. Дніпропетровська, 2, м. Кам'янське, 51918, Україна).

**Burya Oleksandr** - PhD in Technical Sciences, Professor, Professor of Department of the Condensed Matter Physics, Dneprodzerzhinsk State Technical University (2 Dniprobudivska Str., 51918 Kamianske, Ukraine).

**E-mail:** ol.burya@gmail.com

**Лі Минг-занг** – директор, Харбінська Тондаска компанія автоматизації промисловості та охорони навколишнього середовища, Лтд (Китай).

**Лі Минг-занг** – директор, Харбінська Тонданська компанія автоматизації промисловості та охорони навколишнього середовища, Лтд (Китай).

**Mingzhang Lee** – general manager, Harbin TongDa Industrial Environment Protection Automation Co., Ltd (China).

**Липко Елена Анатольевна** – старший научный сотрудник, Украинский государственный химико-технологический университет (просп. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина).

**Липко Елена Анатоліївна** – старший науковий співробітник, Український державний хіміко-технологічний університет (просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна).

**Lipko Elena** – Senior Researcher, Ukrainian State University of Chemical Technology (8 Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine).

**Томіна Анна-Марія Вадимівна** – аспірант кафедри фізики конденсованого стану, Дніпропетровський державний технічний університет (ул. Дніпропетровська, 2, г. Кам'янське, 51918, Україна).

**Томіна Анна-Марія Вадимівна** – аспірант кафедри фізики конденсованого стану, Дніпропетровський державний технічний університет (вул. Дніпропетровська, 2, м. Кам'янське, 51918, Україна).

**Tomina Anna-Mariia** – Phd student of Department of the Condensed Matter Physics, Dneprodzerzhinsk State Technical University (2 Dniprobudivska Str., 51918 Kamianske, Ukraine).

**E-mail:** an.mtomina@gmail.com

**Кузнецова Ольга Юрьевна** – кандидат технических наук, доцент, старший преподаватель кафедры эксплуатации машинно-тракторного парка, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет (ул. Сергея Ефремова, 25, г. Днепр, 49600, Украина).

**Кузнецова Ольга Юрієвна** – кандидат технічних наук, доцент, старший викладач кафедри експлуатації машинно-тракторного парку, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет (вул. Сергія Єфремова, 25, м. Дніпро, 49600, Україна).

**Kuznetsova Olga** – PhD in Technical Sciences, Associate Professor, senior lecturer Department Operating Tractor Fleet, Dniprovskii State Agrarian and Economic University (25 Sergey Efremov Str., 49600 Dnipro, Ukraine).

**E-mail:** juko@3g.ua