

УДК 678.742.2

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-61-66

В.А. Большаков¹, С.В. Кондрашов¹, Ю.И. Меркулова¹,
Т.П. Дьячкова², Г.Ю. Юрков¹, А.В. Ильичев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ ДО И ПОСЛЕ ТЕРМОВЛАЖНОСТНОГО СТАРЕНИЯ

В настоящее время в РФ детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного назначения изготавливаются автоклавным методом. За рубежом используются в основном безрастворные технологии на расплавленных связующих. Безавтоклавные методы формования, например, такие как инфузионные (пропитка под давлением и вакуумная пропитка), позволяют существенно снизить себестоимость изделий из ПКМ. Вакуумная пропитка представляет особый интерес, так как в этом случае не требуется применение сложного технологического оборудования. Для обеспечения работоспособности материала модификация его функционализированными углеродными нанотрубками представляется особенно интересной.

Ключевые слова: углепластики, инфузионное формование, остаточная прочность при сжатии после удара, функционализированные углеродные нанотрубки.

At present, the aircraft components of polymer composite materials (PCM) are usually manufactured by an autoclave solvent polymer impregnation processing method in the Russian Federation. Foreign companies use mainly nonsolvent processing on melt binders. Out-of- autoclave methods (for example infusion molding or vacuum and pressure impregnation) sufficiently decreases the PCM production costs. Vacuum impregnation is the matter of the particular interest because there is no need to use sophisticated equipment. Material modification by functionalized carbon nanotubes to ensure its operability is appearing especially interesting.

Keywords: carbon, infusion molding, residual compressive strength after impact, functionalized carbon nanotubes.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» [Federal State Educational Institution of Higher Professional Education «Tambov State Technical University»] E-mail: nach_umu@nnn.tstu.ru

Введение

Малая стойкость углекомполитов к воздействию механического удара существенно снижает область их возможного применения [1, 2]. Стандартный способ увеличения трещиностойкости состоит во введении в эпоксидную матрицу растворимого в ней термопластичного полимера (например – полисульфона) [3, 4]. Существенное увеличение трещиностойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ) может быть достигнуто тогда, когда его концентрация превышает 20% (по массе) [5, 6]. Однако в этом случае вязкость связующего становится крайне высокой, что делает данный способ неприемлимым для изготовления ПКМ методами инфузии.

Одним из возможных способов увеличения трещиностойкости углекомполитов, которые изготавливаются методом инфузии связующего, является разработка гибридных ПКМ – где наряду с армирующим наполнителем используются наночастицы, которые обеспечивают дополнительное армирование в плоскости, перпендикулярной укладке армирующего наполнителя [7–9].

Так, в работе [10] модификация связующего проведена с использованием двухслойных углеродных нанотрубок (УНТ), функционализированных аминогруппами; ПКМ на основе стекловолокна изготовлен методом РТМ. Проведенные механические испытания показали, что использование модифицированного таким образом связующего приводит к увеличению коэффициента трещиностойкости на 40%, а прочность межслойного сдвига увеличилась на 20%. При этом характеристики ПКМ (модуль упругости и предел прочности при растяжении), которые определяются свойствами армирующего наполнителя, практически не изменились.

Увеличение модуля упругости и прочности при растяжении ПКМ (на 20 и 11% соответственно) на основе стеклоткани установлено в работе [11], авторы которой в качестве модификатора использовали нативные (немодифицированные) и функционализированные карбоксильными группами при концентрации 1% УНТ.

Материалы и методы

Объектами исследования в данной работе являются ПКМ, изготовленные методом инфузион-

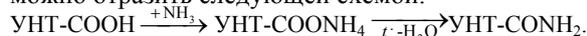
ного формования, на основе углеродного наполнителя и эпоксидного низковязкого связующего, модифицированного функционализированными нанотрубками.

Для получения ПКМ на основе модифицированного связующего использован способ VM (vacuum molding) – вакуумное формование [12]. Связующее, перерабатываемое по VM технологии, должно обладать требуемыми реологическими характеристиками, а именно – вязкость связующего не должна превышать 0,5 Па·с при температуре переработки и гарантировано сохранять это значение в течение заданного времени. Полимерная матрица на основе такого рода низковязкого связующего должна обеспечивать приемлемый уровень прочностных и деформационных свойств.

В данной работе использовалось связующее на основе эпоксиаминной смолы и аминного отвердителя. Для регулирования реологических свойств связующего использован модификатор на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и инициатора радикальной полимеризации. Модификация химической структуры происходит по типу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Первая сетка образуется по реакции радикальной полимеризации полиэфирной смолы с перекисью бензоила, вторая – по реакции полиприсоединения эпоксидной смолы с аминным отвердителем.

Для приготовления модифицированного связующего использован концентрат углеродных нанотрубок «Таунит-М», ковалентно функционализированный амидными группами (УНТ-CONH₂). Для получения амидированных углеродных нанотрубок карбоксилированные УНТ (0,6 ммоль/г COOH-групп) помещали в камеру лабораторного трубчатого реактора из кварцевого стекла, находящегося внутри вертикальной электропечи. В реакционную камеру подавался газообразный аммиак при температуре 250°C в течение 10 ч.

Происходящие при этом процессы упрощенно можно отразить следующей схемой:



В результате обработки окисленных УНТ в парах аммиака получены амидированные нанотрубки. Качественный состав поверхностных функциональных групп определен с помощью ИК спектров (рис. 1), на которых отсутствует полоса поглощения, соответствующая наличию гидроксильной группы, но появляются пики, характерные для связей C—N (1286 и 1125 см⁻¹) и N—H (1464 и 742 см⁻¹).

Модифицированное связующее получали путем смешения концентрата с эпоксиаминной смолой в соотношении 1:1 с последующим смешением полученной смеси с аминным отвердителем и модифицирующей добавкой. Конечная концентрация УНТ-CONH₂ в модифицированном связующим составляла 0,75% (по массе).

Принципиальная схема использованной технологической оснастки приведена на рис. 2 [13–17].

Технологический процесс изготовления углепластика методом вакуумной инфузии состоит из следующих операций:

- подготовка технологической оснастки;
- раскрой и комплектование пакета наполнителя;
- сборка пакета наполнителя;
- сборка технологического пакета наполнителя;
- проверка собранного технологического пакета на герметичность;
- подготовка связующего;
- пропитка технологического пакета наполнителем связующим;
- формование ПКМ;
- механическая обработка;
- контроль ПКМ.

Слой армирующего наполнителя фирмы Toqay (плетение – саржа, толщина жгута 3к (3 тыс. филаментов)) укладывали в вакуумный мешок, который помещали в термошкаф. Для равномерной пропитки по поверхности образца – между мембраной вакуумного мешка и наполнителем – прокладывался распределительный слой. Пропитку и прессование образца осуществляли под действием вакуума, который создавал вакуумный насос. Отверждение ПКМ происходило по режиму: 100°C, 2 ч+160°C, 4 ч.

Из отформованных плит ПКМ вырезали образцы, часть из которых подвергали термовлажностному старению в течение ~1 мес. Затем образцы испытывали на определение остаточной прочности при сжатии, при сжатии после удара (энергия удара 6,67 Дж на 1 мм толщины), прочности при межслойном сдвиге, температуры стеклования при двухточечном изгибе, а также на определение остаточного теплового эффекта отверждения методом ДСК. Образцы после ударного воздействия испытывали ультразвуковым методом неразрушающего контроля для определения площади поражения (расслаивания) в результате удара.

Испытание образцов на сжатие производили по ГОСТ 25.602–80 на испытательной машине Тиратест-2300. Нанесение удара с энергией 6,67 Дж на 1 мм толщины по поверхности образцов ПКМ копром Instron CEAST 9350 и испытание на сжатие после удара производили по ASTM D 7136. Проводили испытания по определению:

- степени влагонасыщения образцов по ГОСТ 4650 (ASTM D 5229) в камере Climats с автоматическим поддержанием заданных параметров режима (температура 60°C, влажность 50%);
- температуры стеклования при трехточечном изгибе на установке DMA 242 C фирмы Netzsch по стандарту DIN 53545;
- остаточного теплового эффекта образцов ПКМ на установке фирмы Mettler DSC 1 по MM 1.595-11-421–2010.

Результаты

Как видно из данных (рис. 3), полученные образцы ПКМ в исходном состоянии и модифициро-

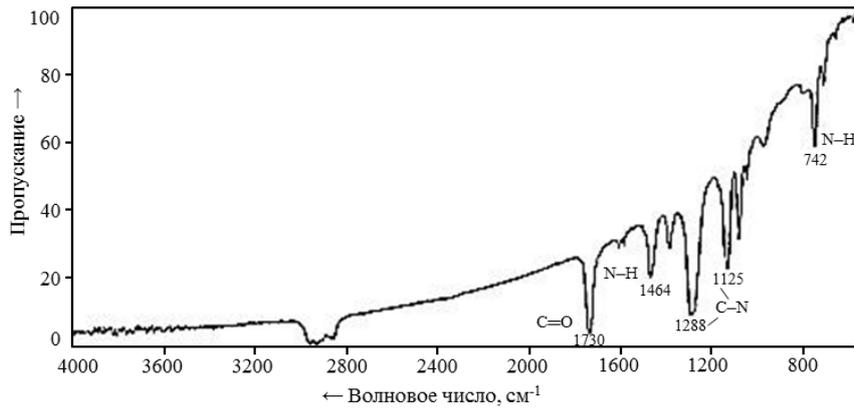


Рис. 1. ИК спектр амидированных УНТ «Таунит-М» в эпоксиаминной смоле при концентрации 1,5% (по массе)

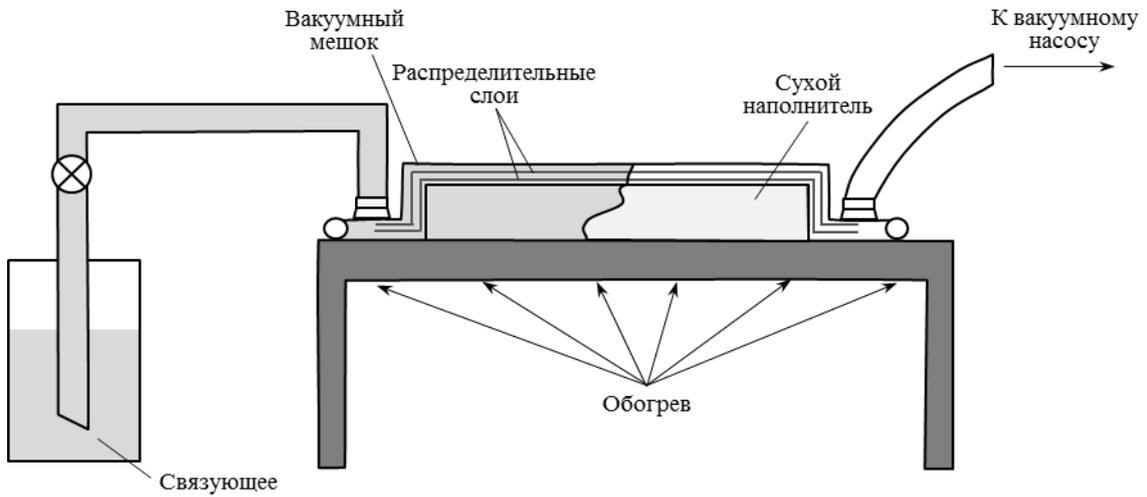


Рис. 2. Принципиальная схема технологической оснастки для получения ПКМ методом инфузии

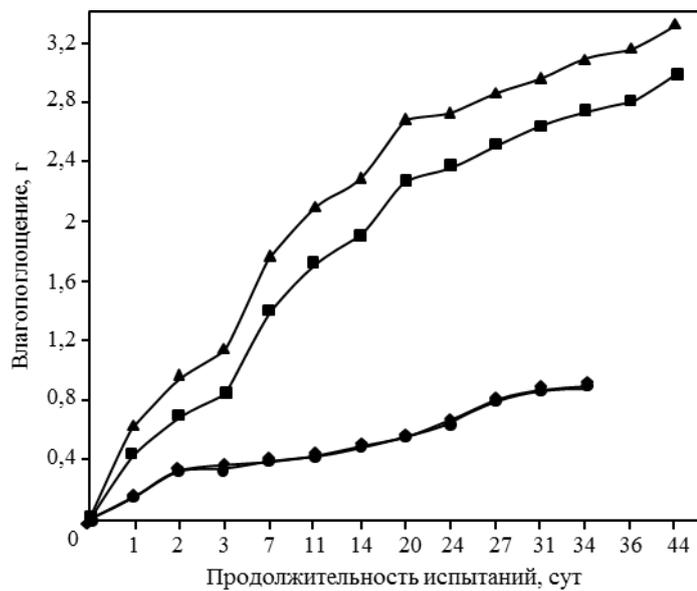


Рис. 3. Влагопоглощение образцов из исходного (♦) и модифицированного (●) ПКМ в течение 42 сут и образцов отливок из исходного (▲) и модифицированного (■) связующего в течение 44 сут

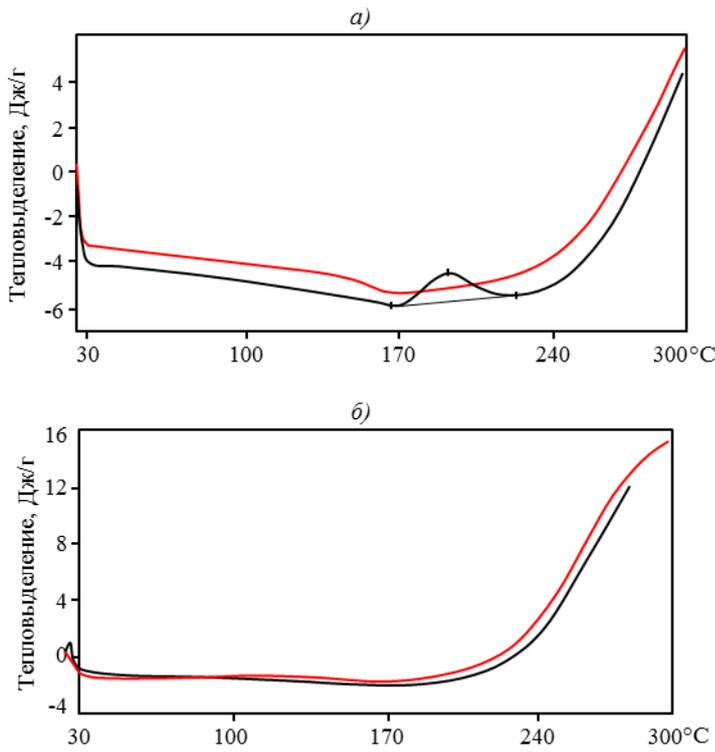


Рис. 4. Температурная зависимость скорости теплового потока (кривая ДСК) образцов отвержденного связующего (а) и ПКМ (б) в исходном состоянии (—) и после модифицирования (—)

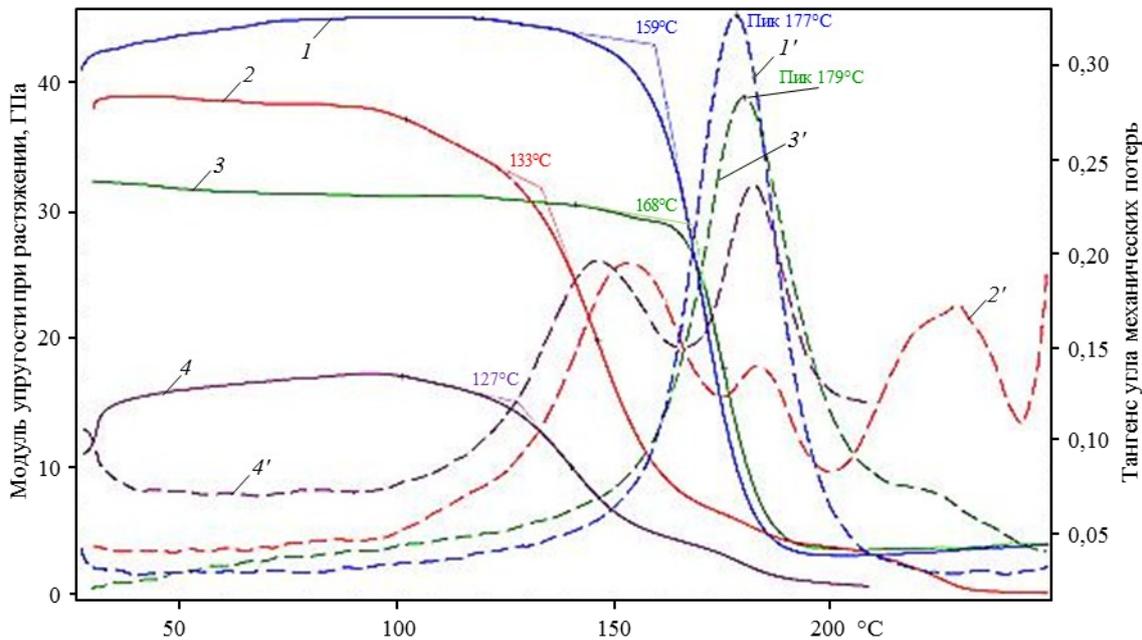


Рис. 5. Температурная зависимость модуля упругости (1–4) и тангенса угла механических потерь (1'–4') (испытания на определение температуры стеклования методом трехточечного изгиба на анализаторе ДМА 242С) для исходных (2, 2', 3, 3') и модифицированных образцов (1, 1', 4, 4') до (1, 1', 3, 3') и после (2, 2', 4, 4') термо-влажностного старения в течение 42 сут

ванные функционализированными УНТ обладают приблизительно равным влагопоглощением в течении 42 сут. Однако отливки исходного отвержденного связующего и модифицированного функционализированными УНТ имеют разное влагопоглощение.

На рис. 4, а видно, что присутствует остаточный тепловой эффект после отверждения отливки связующего исходного образца, однако на модифицированном – он отсутствует [18, 19].

Испытанные образцы ПКМ на основе исходного и модифицированного связующих (рис. 4, б) не по-

Значения уровней прочности при сжатии и при сжатии после ударного воздействия (энергия удара 6,67 Дж на 1 мм толщины) после испытаний полученных образцов

Состояние и вид образца из ПКМ	Предел прочности, МПа		
	при сжатии	при сжатии после удара	при межслойном сдвиге
Без термостарения (исходный)	595	185	48
После термовлажностного старения в течение 44 сут	605	190	49
Модифицированный УНТ-CONH ₂ *	510	165	47
Модифицированный УНТ-CONH ₂ * после термовлажностного старения в течение 44 сут	505	199	47

* Функционализованные углеродные нанотрубки.

казали остаточных тепловых эффектов в отличие от ранее испытанных отливок связующих. Теплопередача при охлаждении образца пластика после формования происходит менее интенсивно из-за тепловой инерции углеродного наполнителя и компонентов технологического вакуумного пакета, поэтому ПКМ медленнее остывает после процесса формования и, соответственно, имеет возможность доотверждения.

Из данных рис. 5 видно, что образцы ПКМ, модифицированные функционализованными нанотрубками, изначально имеют больший модуль упругости при температуре 25°C и меньшую температуру стеклования [20]. После термовлажностного старения происходит повышение модуля упругости у образцов из исходного ПКМ и сильное понижение – у образцов из модифицированного ПКМ.

Обсуждение и заключения

Таким образом, введение функционализованных наночастиц для модификации полимерной матрицы несколько ускоряет процесс химического отверждения. Такой вывод можно сделать исходя из данных, представленных на рис. 4, а, на котором виден остаточный тепловой эффект при испытании отливки отвержденного немодифицированного связующего и отсутствие его на кривой модифицированного образца. Этот же эффект наблюдается на рис. 5, где температура расстекловывания образца модифицированного ПКМ составляет 159°C, а исходного 168°C.

При анализе зависимостей (см. рис. 5) видно, что повышение значений модуля упругости исходного образца после термовлажностного старе-

ния свидетельствует об увеличении подвижности полимерной сетки в результате ее пластификации под действием влаги. Затем происходит релаксация и снятие внутренних напряжений, в результате чего увеличивается начальный модуль упругости. Благодаря пластификации образца после термовлажностного старения температура стеклования уменьшается со 168 до 132°C, однако влагонасыщение образцов из исходного ПКМ не приводит к значительному изменению механических характеристик (см. таблицу). Для модифицированных образцов из ПКМ значения модуля упругости при 25°C образца, подвергнутого термовлажностному старению, заметно снизились по сравнению со значениями для исходного образца модифицированного ПКМ. По-видимому, это происходит вследствие того, что функционализованные нанотрубки, введенные в состав полимерной матрицы, агрегировали и образовали клубки непропитанных областей за счет относительно высокой вязкости полимерной матрицы. Эти непропитанные области в процессе термовлажностного старения абсорбировали влагу, попадающую в ПКМ, в основном объеме, по границе раздела фаз «волокно–матрица» [21]. Разные значения влагонасыщения модифицированного и исходного образцов отвержденного связующего наблюдаются (см. рис. 3) на образцах из ПКМ, где этот эффект практически незаметен вследствие того, что массовая доля связующего в ПКМ составляет 30–36%. Об этом же могут свидетельствовать и испытания по определению остаточной прочности при сжатии после ударного воздействия (см. таблицу).

Работа поддержана грантом РФФИ №13-03-12039.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генералов А.С., Мурашов В.В., Далин М.А., Бойчук А.С. Диагностика полимерных композитов ультразвуковым реверберационно-сквозным методом //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 42–47.
2. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств пре-прегов и углепластиков //Приложение к журналу Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 18–28.
3. Черепанов Г.П. Механика разрушения композиционных материалов. М.: Наука. 1983. С. 32–37.
4. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ

- //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
5. Rachmadini Y., Tan V.B.C., Tay T.E. Enhancement of Mechanical Properties of Composites through Incorporation of CNT in VARTM //Journal of reinforced plastics and composites. 2010. V. 29. №18. P. 2782–2807.
 6. Florian H. Gojnya, Malte H.G. Wichmanna, Bodo Fiedlera, Wolfgang Bauhoferb, Karl Schulte. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites //Composites: Part A. 2005. V. 36. P. 1525–1535.
 7. Jingjing Qiu, Chuck Zhang, Ben Wang, Richard Liang. Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites //Nanotechnology. 2007. V. 18. 275708 (11 p).
 8. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В. Развитие методов термического анализа в исследованиях полимерных композиционных материалов /В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич сб. 2007. С. 245–249.
 9. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб: Научные основы и технологии. 2009. С. 171–185.
 10. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
 11. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
 12. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
 13. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
 14. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №10. С. 2–9.
 15. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
 16. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 03 (viam-works.ru).
 17. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
 18. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
 19. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
 20. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1. С. 3–11.
 21. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.