

УДК 691.175.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ СТЕРЖНЕВЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ 3D УГЛЕПЛАСТИКА «ГРАНИ»

© А. Р. Гареев, Д. А. Малинкин, А. Г. Борисова, С. А. Колесников¹*Статья поступила 3 декабря 2014 г.*

Описан технологический прием сборки многомерных структур на основе стержней круглого сечения, получаемых из синтетического волокна методом пултрузии, который позволяет варьировать схемы армирования и изготавливать композиционные материалы с заданными свойствами пространственной анизотропии. Спецификой этого приема является разделение операций пултрузионного формирования микроструктуры углепластика в объеме армирующего стержня и последующее совмещение собранного из стержней армирующего каркаса с полимерным составом, образующим матрицу материала. Таким образом, первоначальное смачивание поверхности филаментов и вовлечение в процесс образования границы раздела фаз происходят при контакте с функциональным полимером, применяемым для изготовления стержня. В настоящее время технология изготовления армирующих стержней основана на использовании водного раствора поливинилового спирта. В работе показана возможность применения низковязких эпоксидных компаундов в качестве альтернативы поливинилового спирту (ПВС). Рассмотрены вопросы выбора связующих, обеспечивающих взаимодействие на границе раздела матрица — поверхность стержня, а также влияния различных видов полимеров, применяемых для изготовления стержней, на свойства матрицы. Практическая значимость работы заключается в рассмотрении возможности увеличения прочностных свойств композита с учетом технологических возможностей метода сборки армирующих стержневых структур.

Ключевые слова: объемно-армированный полимерный композиционный материал; трехмерно-армированный углепластик; взаимодействие на границе раздела фаз; микроструктура углепластика; реализация прочности; стержневой армирующий наполнитель.

Технологический прием сборки многомерных структур на основе стержней круглого сечения, получаемых из синтетического волокна методом пултрузии, позволяет варьировать схемы армирования и изготавливать композиционные материалы с заданными свойствами пространственной анизотропии. В ОАО «НИИГрафит» накоплен многолетний опыт производства многомерно-армированных углерод-углеродных и углерод-керамических композитов по данной технологии. С 2013 г. на основании опыта изготовления стержневых армирующих наполнителей разрабатывается технология изготовления трехмерно-армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ). В настоящее время в серийных изделиях применяется трехмерно-армированный углепластик «Грани», проводятся работы по расширению номенклатуры изделий и созданию композитов на основе гибридных армирующих структур, состоящих из стержней диаметром от 0,67 до 1,31 мм. По сравнению с широко исследуемыми многомерными ПКМ на основе текстильных наполнителей [1, 2] стержневые армирующие структуры при совмещении с полимерной матрицей

образуют меньшую эффективную площадь взаимодействия наполнителя и связующего.

При образовании границы раздела фаз между поверхностью наполнителя и матрицей наибольшая площадь взаимодействия достигается при условии смачивания поверхности каждого отдельно взятого филамента нитей. Спецификой технологического приема изготовления композитов на основе стержневых армирующих структур является разделение операций пултрузионного формирования микроструктуры углепластика в объеме армирующего стержня и последующего совмещения собранного из стержней армирующего каркаса с полимерным составом, образующим матрицу материала. Таким образом, первоначальное смачивание поверхности филаментов и вовлечение в процесс образования границы раздела фаз происходят при контакте с функциональным полимером (далее — межфиламентная матрица или связующее), применяемым для изготовления стержня. Степень однородности микроструктуры стержней после их пултрузионного изготовления зависит от вязкости, режима отверждения, условий полимеризации применяемого для образования межфиламентной матрицы полимера, а также от условий смачивания поверхности филаментов с учетом присутствия на ней

¹ ОАО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия; e-mail: gareyev@niigrafit.org

нанесенного замасливателя. Последующее инфузионное формирование матрицы композита и образование границ раздела фаз происходят на поверхности стержней, входящих в состав армирующей структуры. При этом степень однородности структуры стержней определяет площадь прямого взаимодействия филаментов, формирующих стержень с полимерным компаундом матрицы.

В данной работе показана целесообразность внесения изменений в отработанный технологический процесс изготовления армирующих структур с применением в качестве межфиламентной матрицы водного раствора поливинилового спирта (ПВС). С целью обеспечения прочности наполнителя в углепластике в качестве альтернативного для изготовления стержней полимера рассмотрен эпоксидный компаунд.

Наиболее актуальными в работе являлись следующие:

влияние связующих, применяемых для изготовления стержней, на свойства эпоксидных компаундов, формирующих матрицу;

обеспечение взаимодействия компонентов композита на границе раздела фаз;

применение методов косвенной оценки адгезионного взаимодействия;

подбор оптимальных составов взаимодействующих полимеров исходя из технологических возможностей метода сборки армирующих стержневых структур и требований к проведению процесса формирования матрицы методом инфузии;

выбор оптимальных технологических режимов изготовления углепластиков на основе многомерных сборных каркасов.

Объекты исследования:

водный раствор поливинилового спирта (ПВС) в качестве межфиламентных матриц с учетом сложившейся ранее практики изготовления армирующих стержней и как альтернатива — эпоксидный компаунд типа 2 (табл. 1);

эпоксидные компаунды (тип 1, 2, 3) (табл. 1) в качестве формирующих матрицу полимеров;

образцы углепластиков, полученные с применением различных межфиламентных матриц и низковязких эпоксидных компаундов (см. табл. 1) в качестве матрицы.

Методики исследования

1. Определялись модуль упругости, предел прочности при сжатии образцов углепластика и образцов отвержденных полимерных компаундов. Испытания проводились на машине Zwick/Roell Z250, максимальная нагрузка — до 250 кН, класс точности датчика силы в диапазоне нагрузок — 0,5 по ISO 7500-1, ошибка измерения деформации при 20° С — менее 1,0 %. Оптимальной была принята цилиндрическая форма образца с соотношением высоты и диаметра $H/D = 2$, допускаемая по ASTM D695 Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. Цилиндрические образцы высотой 40 мм и диаметром 20 мм с предельным отклонением размеров до 0,2 мм изготавливались механической обработкой из исходных заготовок. При этом не допускалось отклонение армирующих стержней, расположенных по оси симметрии образцов более чем на 2°.

Для связующих определяли прочностные характеристики на образцах диам. $20 \pm 0,2$ мм и высотой $40 \pm 0,2$ мм. Образцы изготавливали с применением несмазываемой формообразующей оснастки, которая заполнялась предварительно подготовленным полимерным составом.

Особенности микроструктуры армирующих стержней определяли с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 с разрешением до 30 нм (ускоряющее напряжение 15 кВ, режим низкого вакуума). Обработка изображений проводилась в программном пакете 3D-View.

Определение основных функциональных групп связующих, а также оценка взаимодействия в композициях осуществлялись методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar 1000 (США). Подготовка проб осуществлялась из отвержденных композиций. Для работы с

Таблица 1. Свойства полимерных компаундов

Тип компаунда	Плотность после отверждения, г/см ³	Условия отверждения	Вязкость при 25 °С, мПа · с (измерение в соответствии с ГОСТ 25271–93)	Полное время отверждения, ч (в соответствии с паспортом)	Технические условия	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент вариации, %	Основные функциональные группы	
								компонент А	компонент Б
1	1,11	Нормальные	613	48	ТУ 2257-3570-18826195–03	88,44	3,18	Бисфенола А (диан) и эпихлоргидрин	Первичный амин
2	1,33	Отверждение при температуре 120 °С	640	4	—	108,66	2,43		Производные тетро- или гексагидрофталевого ангидрида
3	1,23	При 80 – 90 °С	620	4	ТУ 2225-047-17411121–2011	62,30	0,60		4,4-метилена-бис-циклогексиламинна

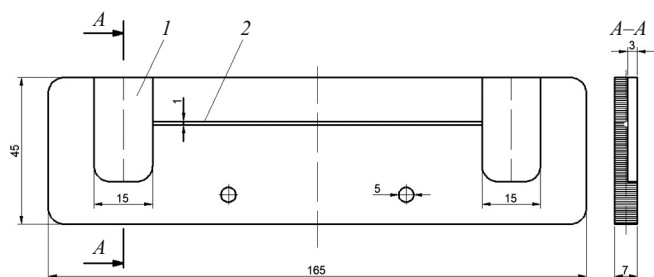
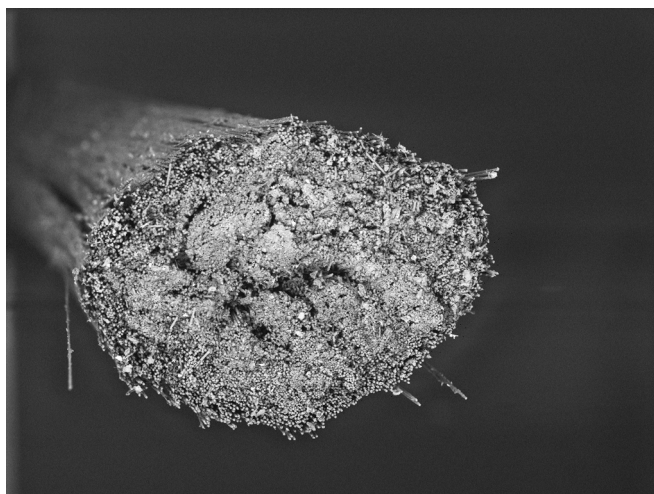


Рис. 1. Эскиз оснастки для изготовления образцов: 1 — емкости для формирования захватов из эпоксидного компаунда; 2 — цилиндрическая направляющая поверхность для установки и центрирования стержня



Рис. 2. Смещение стержня в месте заделки после нагружения образца: L_0 — начальная длина стержня в захватной части

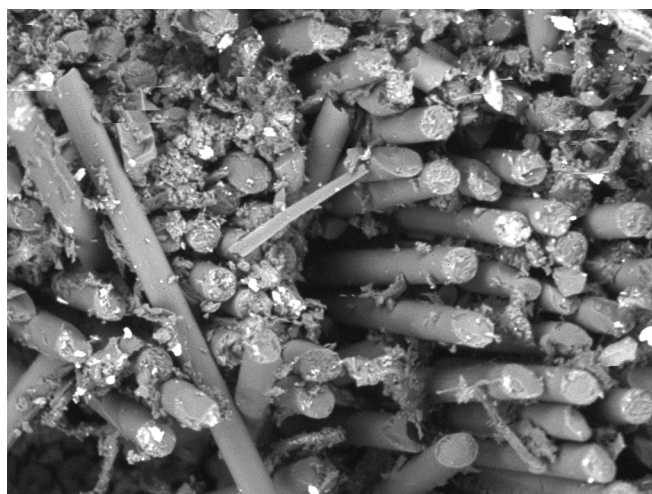


TM3000_2583 2014-05-13 16:06 F D4.2 x120 500 um

Рис. 3. Поперечное сечение армирующего стержня, полученного СЭМ (структура внутри стержня имеет уплотнения и поры размером до 200 мкм)

полимерными составами без специальной пробоподготовки дополнительно применялся фотоакустический детектор.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический (ДСК-ТГ) анализ исходных эпоксидных компаундов и совмещенных с ПВС композиций выполнялся с целью определения завершенности отверждения полимерных композиций. Качественный термический анализ проводили на приборе STA 449 F1 Jupiter. Образцы исходных эпоксидных компаундов типов 1–3, прошедшие отверждение (см. табл. 1), на первом этапе выдерживались при тем-



TM3000_2622 2014-05-14 10:14 FL D4.4 x2.0k 30 um

Рис. 4. Увеличенный фрагмент стержня (СЭМ)

пературе 25 °С в течение 1 ч и далее при постепенном нагревании от 25 до 120 °С с последующей выдержкой при верхней температуре в течение 30 мин. Масса навесок составляла не более одного грамма. На основании полученных зависимостей изменения энтальпии образцов устанавливалось наличие либо отсутствие протекания эндо- или экзотермических процессов, указывающих на химическую стабильность полимера в заданном температурном диапазоне после завершения отверждения.

Для оценки взаимодействия на границе раздела фаз применялась методика вытягивания единичного армирующего стержня из полимерной матрицы под действием статически приложенной нагрузки с последующим расчетом $\tau_{\text{сдвига}}$. Образцы изготавливали с помощью сборной оснастки, состоящей из двух симметричных формообразующих (рис. 1).

При сборке двух симметричных формообразующих в направляющую поверхность предварительно помещался стержень, далее заливался компаунд. Одна сторона стержня была углублена в емкость не более 9 мм, другая — до 15 мм. Под нагрузкой в месте заделки армирующего стержня происходило смещение (рис. 2), при этом испытательной машиной фиксировали максимальную нагрузку F . Расчетная площадь контактной поверхности $S = \pi d_{\text{стержня}} L_0$, напряжение сдвига $\tau_{\text{сдвига}} = F/S$.

В работе [3] исследованы структура стержней и технологические факторы, обеспечивающие минимальный уровень дефектов в структуре армирующих стержней и материала при формировании матрицы методом инфузии. Водный раствор ПВС после потери массы при испарении водной основы имеет локализованный, неравномерный характер распределения по поверхности филаментов внутри стержня (рис. 3, 4). На рис. 4 видны скопления полимера в виде образований на поверхности филаментов, наблюдаются также неоднородные участки склеивания филаментов.

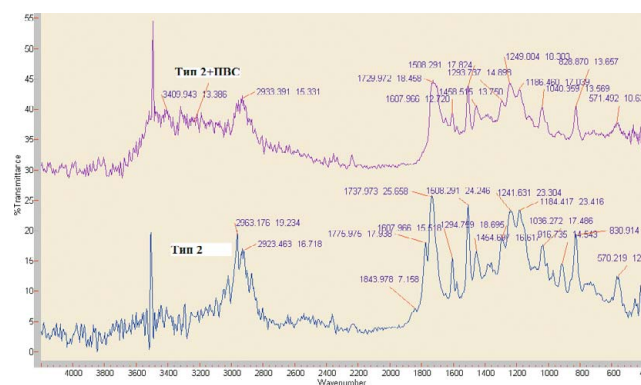


Рис. 5. Эталонный спектр связующего (тип 2) и спектр композиции в присутствии ПВС

Применение водного раствора ПВС в качестве межфиламентной матрицы не позволяет получить в стержне непрерывную полимерную фазу. Неоднородная структура армирующих стержней допустима при выполнении последующих циклов высокотемпературного совмещения стержневого наполнителя с коксообразующими составами и термообработкой до получения углеродной матрицы. В случае совмещения стержневого наполнителя с полимерной матрицей методом инфузии пористость в структуре стержней сохраняется.

Для формирования матрицы углепластика применялись выбранные по критериям минимальной вязкости и высокой механической прочности компаунды отечественного производства (см. табл. 1).

Основные функциональные группы связующих компонентов А, Б определяли на основании ИК-спектров. Полученные спектры применялись как эталонные для последующего входного контроля состава партий эпоксидных связующих перед изготовлением углепластиков и для выявления возможных химических взаимодействий между полимерными составами, образующими межфиламентную матрицу и матрицу углепластика. В армирующих стержнях со средним эквивалентным диаметром $0,90 \pm 0,019$ мм, изготовленных из углеродного волокна 12К в одно сложение, доля образующего межфиламентную матрицу полимера составляет $2,17 \pm 0,35$ % в случае применения водного раствора ПВС и $18,53 \pm 0,63$ % — при использовании эпоксидного компаунда типа 2. Среднее значение доли армирующего наполнителя в трехмерно-армированных углепластиках «Грани» — 53 %, предельное — 58,9 % [4]. С учетом приведенных значений предельные доли межфиламентной матрицы в углепластиках на основе стержневых армирующих структур «Грани» в случае применения водного раствора ПВС и эпоксидного связующего составляют не более 1,5 и 10 % соответственно. Подготовка проб для оценки влияния водного раствора ПВС 16/1 на эпоксидную матрицу выполнялась смешением компонентов в жидкой фазе в массовом соотношении 1:10. По результатам сравнения спектров изготовленных проб



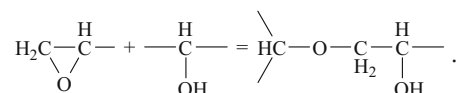
Рис. 6. Эталонный спектр связующего (тип 3) и спектр композиции в присутствии ПВС

и эталонных спектров установлена потенциальная возможность взаимодействия компаундов типов 2, 3 с ПВС, что подтверждается изменением интенсивностей характеристических пиков на спектрах (рис. 5).

Для связующего типа 2 после взаимодействия с ангидридным отвердителем заметны полосы поглощения ангидрида. В случае присутствия в компаунде ПВС характерная интенсивная полоса групп С–ОН поливинилового спирта с максимумом 1090 см^{-1} в ИК-спектре отсутствует, одновременно не наблюдаются остатки ангидрида, полоса метиленовых групп ПВС 2930 см^{-1} вырастает по сравнению с поглощением метильных групп до 2900 см^{-1} .

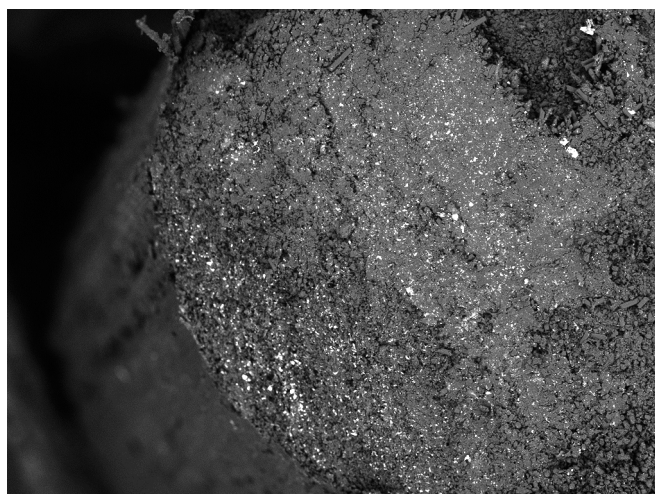
Для связующего типа 3 с аминным отвердителем в присутствии ПВС не наблюдается полос, характерных для остатков отвердителя (рис. 6). При этом не возрастает характерная для введенного поливинилового спирта полоса поглощения 1107 см^{-1} [5].

В случае смолы (типа 1) взаимодействия не наблюдается как при нормальных условиях, так и при температурах 45, 70 °С. Предположительно взаимодействие между компаундами (типов 2, 3) и поливиниловым спиртом осуществляется по схеме



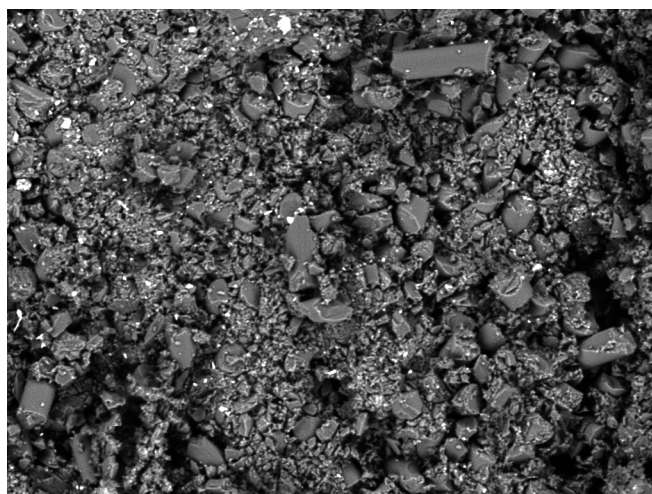
Косвенная оценка не показала энергетической значимости взаимодействия эпоксидных компаундов и применяемого для формирования стержней ПВС. Оценка адгезионного взаимодействия проводилась на основании методики вытягивания единичного стержня из полимерной матрицы под действием статически приложенной нагрузки для образцов, изготовленных с применением компаундов типов 1 – 3 (табл. 2).

Как показано выше, взаимодействие ПВС, нанесенного на поверхность армирующих стержней, с компаундами типов 2, 3 происходит в случае повышенной реакционной способности олигомера, связанной с наличием избыточного количества свободных эпоксидных групп. Поэтому наличие ПВС оказывает



TM3000_3323 2014-11-28 14:12 F D4.0 x300 300 um

Рис. 7. СЭМ поперечного сечения армирующего стержня; дефект структуры в верхней части сечения стержня является следом от препарирования образца



TM3000_3318 2014-11-28 14:04 F D4.0 x1.8k 50 um

Рис. 8. СЭМ фрагмента стержня; полимерная фаза распределена по сечению, в том числе в полостях между филаментами

влияние на процесс полимеризации связующего и завершенность химических процессов отверждения эпоксидной матрицы.

Определение влияния ПВС на процесс отверждения, времени полного технологического цикла изготовления изделий и входной контроль достоверности, указанных производителем условий и времени отверждения эпоксидных компаундов, выполняли с применением ДСК-ТГ анализа. На основании анализа образцов связующих, отвержденных в соответствии с указанным режимом, оценка завершенности химических процессов в полимерной композиции проводилась по признаку отсутствия протекания эндо- или экзотермических тепловых эффектов. Результаты анализа при изотермическом режиме 25 °С не показали каких-либо тепловых эффектов, что указывало на завершенность химических реакций в полимерных композициях. По итогам проведения ДСК-ТГ анализа образцов, полученных при введении в эпоксидные связующие 1:10 части ПВС, были получены аналогичные графики.

На практике при инфильтрации в армирующий каркас эпоксидной матрицы ПВС присутствует в стержнях в твердом состоянии. В таком случае возможное влияние ПВС на процессы полимеризации связующего может наблюдаться в случае пластифика-

ции ПВС при температурном режиме отверждения матрицы.

Зависимости, полученные в условиях повышения температуры от 25 до 120 °С, также показали отсутствие протекания каких-либо процессов.

Таким образом, наличие до 10 % ПВС в составе эпоксидных компаундов, формирующих матрицу, не приводит к изменению параметров отверждения связующего. ПВС не оказывает также влияние на работоспособность материала в долгосрочной перспективе, что подтверждается проведенными ускоренными климатическими испытаниями образцов материала «Грани».

Образование химических связей в поле межфазного контакта эффективно способствует адгезии [6]. В этой связи при взаимодействии с рассмотренными выше эпоксидными матрицами наиболее эффективным полимерным составом для изготовления армирующих стержней углепластика был признан эпоксидный компаунд типа 2 (рис. 7, 8).

Параметры вязкости и смачивания углеродной поверхности филаментов, обеспечиваемые эпоксидным компаундом типа 2, позволили получить более однородную микроструктуру стержня в сравнении со стержнями на ПВС. Размер поровых дефектов в сечении стержня не превышает 20 мкм.

Таблица 2. Результаты оценки взаимодействия на границе раздела армирующий стержень — матрица и механических испытаний образцов углепластика

Тип межфиламентной матрицы и матрицы углепластика	Количество образцов, шт.	$\tau_{\text{сдвига}}$ при вытягивании армирующего стержня из матрицы, МПа	Среднее значение предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Модуль упругости $E_{\text{сж}}$, ГПа
Водный раствор ПВС, эпоксидный компаунд типа 1	285	12,62 (12,3)	401,1 (3,5)	30,2 (4,1)
Водный раствор ПВС, эпоксидный компаунд типа 2	50	15,85 (8,73)	440,4 (2,2)	28 (4,8)
Водный раствор ПВС, эпоксидный компаунд типа 3	10	13,93 (9,83)	323,5 (2,4)	28,3 (6,1)
Эпоксидный компаунд типа 2	10	14,13 (7,49)	503,4 (2,8)	29,1 (9,4)

Примечание. В скобках даны коэффициенты вариации соответствующих величин.

В процессе сборки армирующих многомерных структур к стержням предъявляются требования по устойчивости и, учитывая наличие контактного взаимодействия, качеству поверхности. Поверхность стержня не должна быть липкой при тактильном контроле, должна быть гладкой и обеспечивать целостность граничных филаментов стержня при скольжении по нему смежных стержней. Указанные свойства стержней, изготовленных с применением эпоксидной межфиламентной матрицы, достигаются после отверждения связующего.

Реакционная способность межфиламентной матрицы при последующем совмещении с матрицей прямо пропорциональна количеству неизрасходованных функциональных групп, число которых стремится к нулю в процессе отверждения. Для достижения высокого адгезионного взаимодействия на границе раздела поверхности стержня и матрицы проводился выбор компаунда, который при достижении свойств отвержденного полимера способен проявлять реакционную способность. На основании приведенных данных ДСК-ТГ анализа для компаунда типа 2, в котором после выполнения режима отверждения наблюдалась остаточная химическая активность, данный тип связующего применялся при изготовлении стержней. Полученные стержни использовали для сборки армирующих каркасов. Для получения заготовок из углепластика формирование матрицы осуществляли с применением аналогичного компаунда типа 2.

По итогам испытаний серии из 10 образцов применение сборных армирующих наполнителей из стержней с эпоксидной межфиламентной матрицей привело к увеличению предела прочности углепластика при сжатии. Косвенная оценка адгезионного взаимодействия стержней, изготовленных с применением эпоксидного компаунда типа 2, с аналогичной матрицей, не показала значимых различий с поведением стержней, изготовленных с применением ПВС (см. табл. 2).

Представленные значения $\tau_{\text{сдвига}}$ демонстрируют повторяемость выборок и соизмеримы с приводимыми данными работы [7], что позволяет считать достоверной описанную методику оценки взаимодействия на границе армирующего стержня и матрицы. Применение эпоксидного связующего для изготовления армирующих стержней не показало своей эффективности с точки зрения увеличения адгезионного взаимодействия в условиях существующего многостадийного процесса изготовления углепластиков. Для достижения энергетического эффекта от химического взаимодействия матрицы углепластика и межфиламентной матрицы необходимо определить технологические режимы, обеспечивающие качество по-

верхности стержней и реакционной способности межфиламентной матрицы при совмещении с матрицей.

Таким образом, по итогам экспериментов установлена возможность химического взаимодействия ПВС и эпоксидных компаундов, содержащих в отвердителях производные тетра- или гексагидрофталяевого ангидрида, 4,4-метилена-бисциклогексилламина. Наличие данного взаимодействия не является значимым с точки зрения повышения адгезионного взаимодействия. Присутствие до 10 % ПВС в составе рассмотренных эпоксидных компаундов не оказывает влияние на процесс отверждения эпоксидных связующих и свойства углепластиков на их основе. Применение ПВС в качестве функционального полимера для изготовления армирующих стержней позволяет при вариации прочностных характеристик связующего реализовать в трехмерно-армированном углепластике значения пределов прочности и модуля упругости 440,4 МПа и 28,1 ГПа соответственно, что подтверждается результатами испытаний более чем 57 заготовок материала. Структурная неоднородность армирующих стержней, полученных с применением ПВС, не является критичным аспектом технологии изготовления материала.

Применение низковязких эпоксидных компаундов в качестве межфиламентной матрицы позволяет получать армирующие стержни однородной микроструктуры. В этой связи использование данных стержней повышает коэффициент реализации прочности в трехмерно-армированных углепластиках. В то же время необходимо продолжить работы, направленные на создание технологических подходов к изготовлению армирующих каркасов, которые позволят реализовать возможность совместной полимеризации функционального межфиламентного связующего и матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tong L., Mouritz A. P., Bannister M. K. 3D Fibre Reinforced Polymer Composites. — Oxford: Elsevier Science Ltd, 2002. P. 241.
2. Stig Fredrik. 3D-woven Reinforcement in Composites: PhD. — Stockholm, 2012. — 38 p.
3. Гареев А. Р., Малинкин Д. А., Колесников С. А. Исследование структурных дефектов 3D углепластика «Грани» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 12. С. 23.
4. Торнопольский Ю. М., Жигун И. Г., Поляков В. А. Пространственно-армированные композиционные материалы. — М.: Машиностроение, 1987. — 224 с.
5. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных / Под ред. В. М. Чулановского. — Ленинградское отделение «Химия», 1969. — 356 с.
6. Краузе С. Полимерные смеси. Т. 1 / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. — М.: Мир, 1981. — 552 с.
7. Кербер М. Л., Головкин Г. С., Горбаткина Ю. А. и др. Полимерные композиционные материалы. — СПб.: изд. «Профессия», 2008. — 460 с.