

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ КОМБИНИРОВАННОГО НАПОЛНЕНИЯ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин

Сочетание в материале связующего, модифицированного углеродными наночастицами и углеродных волокон с обработанной поверхностью, позволяет увеличить реализационную прочность волокнистых композитов. Создание композитов с комбинированным наполнителем является перспективным направлением разработок новых наполненных полимерных материалов. Композиты комбинированного наполнения можно применять в качестве основных конструктивных элементов в самолетостроении для военной авиационной техники и для гражданской авиации, т.е. в тех областях, где требуется оптимальное сочетание прочности, стойкости к разрушению и веса.

При введении углеродных наночастиц в диапазоне массового содержания от 0,1 до 0,25 увеличиваются следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность при сжатии (на 11-55 %), ударная прочность (на 30-50 %), динамический модуль сдвига (на 27-48 %). Комбинированное наполнение (углепластик на основе эпоксидного связующего модифицированного углеродными наночастицами и углеродные волокна приводит к увеличению свойств композита: прочности углепластика на растяжение в 1,5 раза, ударной прочности на 18 %, сдвиговой прочности до 40 %. Наблюдается изменение динамического модуля сдвига, степени структурной однородности и диссипативных характеристик композиционного материала.

Ключевые слова: наночастицы, композитные материалы.

К материалам, применяемым в авиакосмической технике, предъявляется повышенный комплекс требований. Они должны одновременно сочетать в себе высокую прочность и жесткость, хорошую стойкость к динамическим нагрузкам и малую массу, обладать высокими значениями длительной прочности и обеспечивать повышенную надежность конструкции. Материалами, наиболее полно отвечающими данным требованиям являются углепластики на основе терморезистивных матриц.

Несмотря на то, что углепластики применяются для изготовления конструктивных элементов в современных военных самолетах, космических аппаратах, применение композиционных материалов в конструкциях гражданских авиалайнеров ограничено. Это связано в первую очередь с тем что, обладая высокой стабильностью размеров, термостойкостью и стойкостью к различным внешним воздействиям окружающей среды углепластики относятся к хрупким материалам, с невысокими значениями трансверсальной и сдвиговой прочности.

Таким образом, разработка новых, экономически эффективных и технологически целесообразных, методов модификации по-

верхности углеродного волокна и полимерного связующего с целью улучшения механических и других специфических свойств композитов на их основе является актуальной задачей материаловедения в области конструирования и производства изделий из композиционных материалов.

Одним из перспективных вариантов решения данной задачи является создание углепластиков комбинированного наполнения, в которых непрерывное углеродное волокно сочетается со связующим, в объеме которого равномерно распределены ультрадисперсные углеродные частицы. Выбор углеродных ультрадисперсных частиц не случаен. В ходе исследования полимерных материалов содержащих ультрадисперсные частицы замечено, что [1]: путь движения трещины в композите с малыми включениями требует больших затрат энергии; ультрадисперсные частицы не являются концентраторами напряжений в отличие от более крупных частиц; введение частиц приводит к упорядочению морфологической структуры полимера; ультрадисперсные частицы могут служить в качестве центров сшивки полимерной сетки (т.е. способны залечивать дефекты сетки); частицы могут агломерировать, образуя простран-

ственный каркас в объеме полимерного композиционного материала (ПКМ).

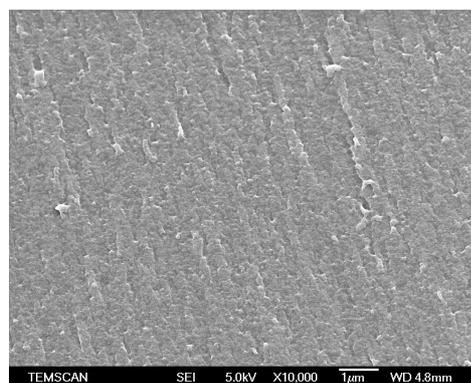
Модифицирующая способность углеродных ультрадисперсных частиц обусловлена их большими энергетическим потенциалом [2,3], который связан с высокой концентрацией атомов на поверхности частицы (по сравнению с концентрацией в объеме) и удельной поверхностью (до 600 м²/г). Большинство исследований посвящено изучению таких упорядоченных форм углерода как фуллерены, астралены и нанотрубки. В то же время «простым» не упорядоченным наночастицам углерода не уделяется столько внимания. Главное их отличие от фуллеренов и нанотрубок состоит в том, что они представляют собой не замкнутую, а открытую по краям π-электронную систему. Данный факт позволяет ожидать от углеродных наночастиц высокой активности и необычных свойств.

Модифицирующее влияние порошков ультрадисперсного алмаза (УДПА) и алмазографита (УДПА-АГ) оценивается при исследовании структуры и свойств эпоксидного связующего и однонаправленного углепластика на его основе. В настоящее время разработано две технологических схемы модификации: модификация связующего и формирование на его основе углепластика; обработка суспензией из углеродных ультрадисперсных частиц с эпоксидными олигомерами поверхности углеродных волокон, с последующим формированием углепластика методом отдельного нанесения компонентов.

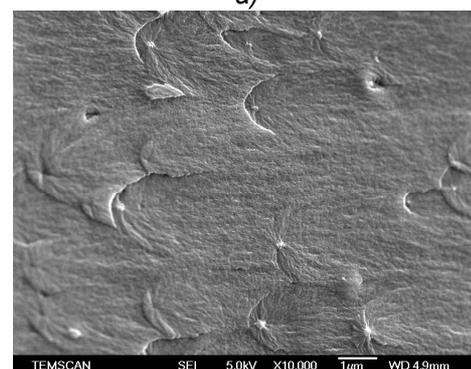
Влияние углеродных ультрадисперсных частиц проявляется уже на технологических свойствах полимерного связующего. Высокая удельная поверхность частиц приводит к их активному взаимодействию с исходными компонентами матрицы, как на стадии совмещения компонентов, так и в процессе формирования. Введение частиц УДПА и УДПА-АГ снижает динамическую вязкость, как самого эпоксидного олигомера, так и всей полимерной композиции в целом, а также существенно влияет на процесс отверждения композиции.

Анализ и сопоставление данных различных экспериментов показал, что все типы исследуемых частиц эффективно влияют на трещиностойкость (критический коэффициент интенсивности напряжений возрастает в 1,5 – 2 раза) эпоксидной матрицы. Но при этом, в зависимости от дисперсности частиц, основными являются различные структурные механизмы. Для более крупных частиц (размер агрегатов от 60 до 100 нм) основным яв-

ляется механизм задержки фронта трещины прилегающими к агрегатам структурированными областями полимера (рисунок 1). Для более мелких – преобладает механизм сопротивления образованию трещин на счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы.



а)



б)

Рисунок 1 - Поверхность разрушения (x10000), не модифицированного эпоксидного связующего (а) и модифицированного ультрадисперсными частицами УДПА-АГ 0,025 %

Для модифицированной матрицы наблюдается смена механизма разрушения при ударном воздействии (по Шарпи образцов без надреза) с хрупкого до псевдопластичного, который обусловлен образованием фрактала структурной поврежденности (рисунок 2). Структурные изменения в эпоксидном связующем, возникающие при наполнении ультрадисперсными углеродными частицами приводят к изменению механических свойств (таблица 1).

Величина изменения ударной прочности композита составляет 18 %, что в принципе входит в диапазон погрешности метода применительно к однонаправленным композитам, однако при прочих равных условиях в

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ КОМБИНИРОВАННОГО НАПОЛНЕНИЯ В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

рамках проведения эксперимента этот результат можно считать существенным. Это прослеживается и по характеру разрушения образцов (изменение угла распространения трещины, образование зон расслоения).

Для композиционного материала на основе углеродных волокон УКН-П-5000, при реализации первой технологической схемы изготовления композита с комбинированным наполнением, в ходе сравнительных испытаний получены следующие результаты.



а)



б)

Рисунок 2 – Поверхность разрушения образцов при ударе не модифицированного эпоксидного связующего (а) и модифицированного ультрадисперсными частицами УДП-АГ 0,025 %

Таблица 1
Результаты исследования образцов отвержденного эпоксидианового связующего различного компонентного состава ($\varphi_n=0,125$)

Состав композиции	Чистое связующее	связующее + УДП-А	связующее + УДП-АГ
Ударная вязкость, кДж/м ²	11	15	22
Предел прочности на растяжение, МПа	99	80	70
Предел прочности на изгиб, МПа	75	85	85
Предел текучести на сжатие, МПа	180	200	250
Динамический модуль упругости, ГПа	2,8	2,5	3,0
Температура стеклования, °С	124	126	135

Таблица 2

Зависимость прочности углепластиков при межслоевом сдвиге, растяжении (получены на образцах микропластиков при $\varphi_n=0,125$)

Состав композиции	Чистое связующее	связующее + УДП-А	связующее + УДП-АГ
Предел прочности при межслоевой сдвиге, МПа	54	50	75
Предел прочности на растяжение, МПа	841	1644	1364

Величина изменения ударной прочности композита составляет 18 %, что в принципе входит в диапазон погрешности метода применительно к однонаправленным композитам, однако при прочих равных условиях в рамках проведения эксперимента этот результат можно считать существенным. Это прослеживается и по характеру разрушения образцов (изменение угла распространения трещины, образование зон расслоения).

В образцах углепластиков, изготовленных по второй технологической схеме наблюдается существенный рост адгезионной и сдвиговой прочностей композита (до 120 МПа). Решающее влияние на уровень адгезии модифицированного связующего к углеродному волокну оказывает состав поверхности углеродных ультрадисперсных частиц. Исследования показали, что введение алмазографитных частиц приводит к росту адгезии связующего к волокну (выражается в росте прочности при межслоевом сдвиге, разрушение идет по волокну, а не по матрице). В то же время для алмазных частиц подобных изменений не замечено. Существенно, что алмазографитные частицы имеют в своем составе как алмазную, так и графитную фазу. Кроме того, их поверхность, в отличие от алмазных частиц, содержит большое количество различных функциональных групп. Очевидно, именно данное свойство обуславливает образование прочной связи алмазографитных частиц с функциональными группами на поверхности волокна. И хотя, в процессе совмещения связующего с волокном, абсолютно все типы частиц мигрируют из граничного слоя к поверхности волокна, алмазные частицы не способны образовать устойчивую связь с поверхностью волокна. Следовательно, алмазографитные частицы

целесообразно использовать в случаях недостаточной адгезии матрицы к углеродному волокну. Это отражается на смене механизме разрушения однонаправленных образцов при растяжении и сдвиге (рисунок 3).

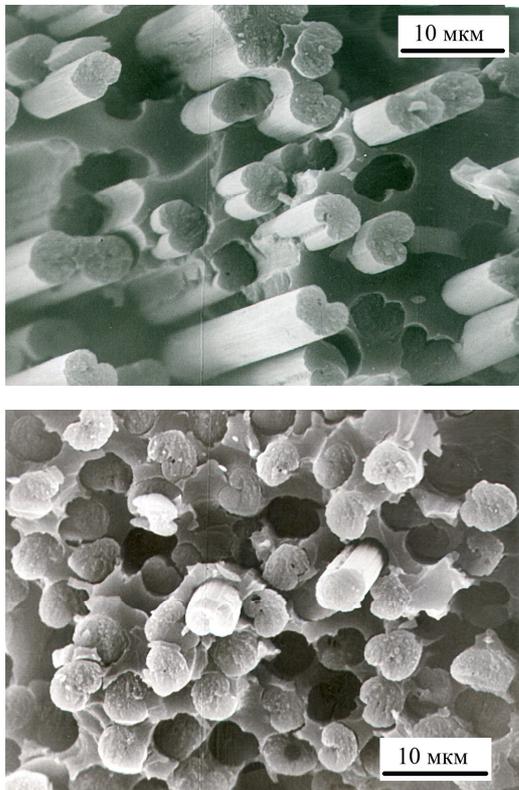


Рисунок 3 – Поверхность разрушения однонаправленного углепластика без модификации (а) и модифицированного АДП-АГ

На рисунке 3 видно изменение механизма разрушения от хрупкого до комбинированного (в котором сочетается и механизм вытягивания волокна, и возникновение областей расслоения).

Таким образом, применение углеродных ультрадисперсных частиц не упорядоченной

структуры позволяет улучшить морфологию полимерных матриц и микроструктуру границы раздела фаз композита, способствуя повышению механических свойств материала. Сочетание в композите ультрадисперсного наполнителя с непрерывным волокном приводит к возникновению синергетической системы. Важно заметить, что аналогичные результаты (по механизму влияния углеродных ультрадисперсных частиц на структуру и свойства композита) характерны и для углепластиков на основе полиимидных связующих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мошев В.В., Свистков А.Л., Гаришин О.К. и др. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 508 с.
2. Chiganova G.A., Chiganov A.S. Structure and properties of ultrafine diamond powder produced by detonation synthesis // *Inorganic Materials*, vol. 35, No. 5, (1999), P. 480–484.
2. Puzyr A.P., Bondar V.S., Bukayemsky A.A., Selyutin G.E., Kargin V.F. Physical and chemical properties of modified nanodiamonds. In: *Syntheses, Properties and Applications of Ultrananocrystalline* NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, Springer (Ed. Dieter Gruen), Kluwer Academic Publishers B.V. vol.192, (2005), P.261-270.
3. Суворов Ю.В., Сорина Т.Г., Гуняев Г.М. и др. Влияние деформационных свойств матрицы на реализацию прочности волокон в композите // *Механика композитных материалов*. – 1987. № 7. – С. 630 – 634
4. Калашникова В.Г., Малинский Ю.М. Повышение ударной прочности пластических масс путем введения в них жестких порошкообразных наполнителей (обзор) // *Пласт. массы*. – 1996. № 6. – С. 999 – 1006.
5. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Влияние ультрадисперсного наполнителя на физико-механические характеристики полимерных матриц эпоксидной группы // *Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии»*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т.1. – С. 503 – 506.

Ананьева Е.С., к.т.н, доц., АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: eleana2004@mail.ru, **Маркин В.Б.**, д.т.н., проф., АлтГТУ им. И.И. Ползунова