



УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-3-3

**АПРЕТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ  
ВОЛОКОН-НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КАРБОПЛАСТИКОВ**

Э.Я. Бейдер

*кандидат технических наук*

Г.Н. Петрова

*кандидат технических наук*

М.И. Дыкун

**Октябрь 2014**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Э.Я. Бейдер<sup>1</sup>, Г.Н. Петрова<sup>1</sup>, М.И. Дыкун<sup>1</sup>

## АПРЕТИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН-НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КАРБОПЛАСТИКОВ

*Представлены результаты исследований по подбору аппретов для углеродных волокон при производстве карбопластиков на основе терmostойких термопластичных матриц – полиарилсульфонов марок ПСФ-Т1 и ПСФ-Т2.*

*Карбопластики обладают комплексом ценных свойств – низкой плотностью, высоким модулем упругости, прочностью, терmostойкостью, высокой износостойкостью, низким ТКЛР. Недостатком этих материалов является низкая прочность при сдвиге, что связано с недостаточной адгезией связующего к поверхности углеродных волокон.*

*Аппретирование углеродных волокон осуществлялось растворами эпоксидных смол, полиимидами, полиэфирными олигомерами, роливсаном, полисульфоном и др.*

*Показано влияние природы аппрета на механические свойства терmostойких термопластичных углепластиков при комнатной (20°C) и повышенных температурах (160 и 185°C). Приведены данные по прочностным характеристикам.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, термопластичные связующие, аппрет.

E.Y. Beyder, G.N. Petrova, M.I. Dykun

## DRESSING OF CARBON FIBERS – FILLERS OF THERMOPLASTIC CARBON REINFORCED PLASTICS

*This paper represents results of investigation on choosing coupling agents for carbon fibers for production of carbon fiber-reinforced plastics based on thermoplastic heat-resistant matrixes – polyarilsulfones PSF-T1 and PSF-T2.*

*Carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) have got a number of advanced properties – low density, high elasticity modulus, strength, heat resistance, high durability, low temperature linear expansion coefficient. The drawback of these materials is a low shear strength because of poor adhesion of binder to carbon fiber surface.*

*Dressing of carbon fibers were made by epoxy resins solutions, polyimides, polyether oligomers, rolivsan, polysulfone etc.*

*Influence of coupling agent nature on mechanical properties of thermoplastic heat-resistant CFRP at room (20°C) and high temperatures (160 and 185°C) is shown. Strength characteristics data are presented.*

**Keywords:** composite polymeric materials, thermoplastic binders, coupling agent.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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

## **Введение**

Карбопластики, обладающие комплексом ценных свойств – низкой плотностью, высоким модулем упругости, прочностью, термостойкостью, высокой износостойкостью, низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), – нашли широкое применение в авиакосмической технике [1–8]. К недостаткам карбопластиков как на основе терморезактивного, так и термопластичного связующих относится низкая прочность при сдвиге, что связано с недостаточной адгезией полимерных, особенно термопластичных, связующих к поверхности углеродных волокон (УВ). Адгезия на границе раздела «УВ–полимерная матрица» определяется наличием механических связей вследствие проникновения полимера в шероховатости поверхности УВ, химическими связями между поверхностью УВ и полимерной матрицей и взаимодействием, обусловленным действием сил Ван-дер-Ваальса [9, 10].

Необходимое для обеспечения хорошей адгезии возникновение химических связей в системе «УВ–полимер» может быть обеспечено формированием на поверхности УВ химически активных функциональных групп, способных реагировать с атомами и группами в цепочках полимера.

Для улучшения смачивания УВ полимерными связующими и повышения прочности соединения с ними УВ подвергают поверхностной воздушной обработке или электроокислению [11, 12].

При производстве из УВ лент, жгутов, тканей требуется применение замазливателей, в качестве которых обычно используют водорастворимые полимеры или олигомеры. Из-за трудностей удаления замазливателя с поверхности УВ он остается на волокнах при производстве углепластиков и выполняет роль аппрета. Большинство применяемых в Российской Федерации и за рубежом замазливателей-аппретов обладает низкой термоустойчивостью (~150–160°C), которая отрицательно проявляется при высокотемпературных испытаниях углепластиков.

Кроме того, необходимо учитывать, что замазливатель-аппрет не может быть универсальным и обеспечивать высокую совместимость с различными типами матриц.

## **Материалы и методы**

В данной статье приведены результаты исследований по подбору аппретов для УВ при производстве карбопластиков на основе термостойких термопластичных матриц. В качестве аппретов опробовали растворы эпоксидных смол, полиимиды, полиэфирные олигомеры, роливсан, фуриловый спирт, полисульфон и др. Образцы углеродной ленты ЭЛУР-0,08П, аппретированной фуриловым спиртом, подвергали термической обработ-

ке (т.о.) при температуре 160°C в течение 0,5 ч. Количество нанесенного аппрета составляет 3–6% (по массе). Влияние аппретов оценивали по прочности однонаправленных образцов термопластичного углепластика при межслоевом сдвиге ( $\tau_{сдв}$ ) по ГОСТ 24778–81, при сжатии ( $\sigma_{в.сж}$ ) – по ГОСТ 25.602–80 и изгибе ( $\sigma_{в.и}$ ) – по ГОСТ 25.604–82 при комнатной и повышенных температурах.

Изделия из углепластика можно получать разными способами: прессованием, пропиткой под давлением, интрузией и др. [13–15].

Образцы для испытаний получали по пленочной технологии путем послойной выкладки аппретированной ленты ЭЛУР-0,08П и полисульфоновых пленочных связующих ПСФ-Т1 и ПСФ-Т2 с температурой стеклования 180 и 220°C соответственно с последующим прессованием листа и вырезкой из него образцов.

Данные по входному контролю качества углеродной ленты ЭЛУР-0,08П приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Входной контроль углеродной ленты ЭЛУР-0,08П  
с использованием эпоксидного связующего ВС-2526**

Показатели	Значения показателей		
	по ТУ	по паспорту	полученные при контроле
Линейная плотность, г/м <sup>2</sup>	15±5	18	18±0,03
Толщина монослоя, мм	0,07±0,02	0,08±0,01	0,08±0,02
$\sigma_{в.сж}$ , МПа	900	980	1050
$\sigma_{в.и}$ , МПа	–	–	1340
$\sigma_{в}$ , МПа	700	980	–
Объемная доля наполнителя в углепластике, %	63±4	62,0	60
Плотность углепластика, г/см <sup>3</sup>	1,5±0,05	1,52	1,52
Пористость, %	3,5	3,0	3,4

**Результаты**

Данные по влиянию аппретов на свойства композиционных термопластичных углепластиков марок КТМУ представлены в табл. 2–5.

Таблица 2

**Влияние аппретов на прочность КТМУ при межслоевом сдвиге (связующее ПСФ-Т1)**

Аппрет	$\tau_{сдв}$ , МПа, при температуре, °С		Сохранение свойств, %
	20	160	
Без аппрета (в исходном состоянии)	51	38	75
Роливсан МБ-1	56	42	75
РТА	60	46	77
Раствор полисульфона ПСК	61	43	70
Олигоэфиракрилат АДМ-2	55	43	78
Фуриловый спирт (т.о.)*	53	49	92

\* Термическая обработка.

Таблица 3

**Влияние аппретов на механические свойства КТМУ\* (связующее ПСФ-Т1)**

Аппрет	$\sigma_{в.сж.}$ , МПа, при температуре, °С		Сохранение свойств, %	$\sigma_{в.из.}$ , МПа, при температуре, °С		Сохранение свойств, %	$E_{из.}$ , ГПа, при температуре, °С		Сохранение свойств, %
	20	160		20	160		20	160	
Без аппрета (в исходном состоянии)	550	440	80	1050	800	76	82	77	94
РТА	850	790	93	1250	1100	80	105	–	–
АДМ-2	940	730	77	970	830	86	97	83	86
Раствор ПСК	720	520	72	1140	850	73	92	–	–

\* Пористость КТМУ составляет  $\leq 3,0\%$ , содержание волокон  $62 \pm 3\%$ .

Таблица 4

**Влияние аппрета на прочность КТМУ при межслоевом сдвиге (связующее ПСФ-Т2)**

Аппрет	$\tau_{сдв.}$ , МПа, при температуре, °С			Сохранение свойств*, %
	20	160	180	
Без аппрета (в исходном состоянии)	52	48	38	92/74
Родивсан МБ-1	56	49	43	87/75
РТА	58	46	45	80/77
Раствор ПСК	60	51	43	85/41
Олигоэфиракрилат АДМ-2	71	56	38	80/54
Фуриловый спирт (т.о.)	53	51	49	96/92

\* В числителе – для 160°С, в знаменателе – для 180°С.

Таблица 5

**Влияние аппретов на механические свойства КТМУ (связующее ПСФ-Т2)**

Аппрет	$\sigma_{в.сж.}$ , МПа, при температуре, °С			Сохранение свойств*, %	$\sigma_{в.из.}$ , МПа, при температуре, °С		Сохранение свойств*, %
	20	160	185		20	185	
Без аппрета (в исходном состоянии)	340	–	320	94	860	560	65
РТА	830	720	630	76	950	–	–
АДМ-2	620	480	370	60	800	750	94
Фуриловый спирт (т.о.)	1100	870	790	72	–	–	–
Раствор ПСФ-Т2	740	630	540	73	740	–	–

\* При температуре 185°С.

**Обсуждение и заключения**

Как видно из полученных результатов испытаний под полисульфоное связующее, наносимое на УВ, может быть рекомендован аппрет РТА. Углепластик на данном аппрете обладает высокой прочностью при межслоевом сдвиге (60 МПа), сжатии (850 МПа) и изгибе (1250 МПа). Степень сохранения свойств углепластика при 160°С составляет 77–93%.

Хорошее сохранение прочности при сдвиге при температуре 160°С показал аппрет на основе фурилового спирта (т.о.).

Несомненный интерес представляет экологически чистый аппрет АДМ-2, жидким ингредиентом которого является вода. Степень сохранения свойств углепластика на аппрете АДМ-2 при 160°С составляет 77–86%.

Под теплостойкие связующие ПСФ-Т1 и ПСФ-Т2, наносимые на УВ, из исследованных аппретов лучшие результаты показал состав на основе фурилового спирта (т.о.).

Степень сохранения свойств углепластика при температуре 185°C с указанным аппретом достигает 92–96%.

Показано, что в качестве аппретов под термопластичные связующие могут быть использованы рецептуры РТА, АДМ-2 и фуриловый спирт (т.о.), позволяющие сохранять механические свойства термопластичных углепластиков при 160°C на уровне 80–90%.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Д.Н. Перфиловой, принимавшей участие в изготовлении образцов термопластичного углепластика и проведении их исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Малышенко С.В. Композиционные термопластичные материалы – способы получения и переработки //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №10. С. 10–17.
2. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 01 (viam-works.ru).
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Бейдер Э.Я., Малышенко С.В., Петрова Г.Н. Композиционные термопластичные материалы – свойства и способы переработки //Пластические массы. 2013. №7. С. 56–60.
5. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
6. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 277–286.
7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 30–40.
8. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. /Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с.
9. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 04 (viam-works.ru).
10. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ВИНТИ. 2005. 498 с.

11. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
12. Степашкин А.А., Чурков Д.Н. и др. Поверхностная обработка углеродных волокон //Материаловедение. 2013. №2. С. 44–50.
13. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Стеклопластики на термомоластичной матрице //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 03 (viam-works.ru).
14. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ для изготовления изделий из ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 35–39.
15. 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.

#### REFERENCES LIST

1. Petrova G.N., Bejder Je.Ja., Izotova T.F., Malysheok S.V. Kompozicionnye termoplastichnye materialy – sposoby poluchenija i pererabotki [Composite thermoplastic materials – methods of obtaining and processing] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocchnik. 2013. №10. S. 10–17.
2. Bejder Je.Ja., Petrova G.N., Izotova T.F., Gureeva E.V. Kompozicionnye termoplastichnye materialy i penopoliimidy [Thermoplastic composite materials and penopoliimidy] //Trudy VIAM. 2013. №11. St. 01 (viam-works.ru).
3. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Composite and thermoplastic materials penopoliimidy] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. Т. LIV. №1. S. 3–4.
4. Bejder Je.Ja., Malysheok S.V., Petrova G.N. Kompozicionnye termoplastichnye materialy – svojstva i sposoby pererabotki [Chemistry aviation materials] //Plasticheskie massy. 2013. №7. S. 56–60.
5. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace Materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocchnik. 2008. №3. S. 2–14.
6. Gunjaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunjaeva A.G. Konstrukcionnye ugleplastiki, modifitsirovannye nanochasticami [Structural carbon composites modified nanoparticles] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. S. 277–286.

7. Petrova G.N., Bejder Je.Ja. Konstrukcionnye materialy na osnove armirovannyh termoplastov [Structural materials based on reinforced thermoplastics] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 30–40.
8. Uglerodnye volokna i uglekompozity [Carbon fiber and uglekompozity]: Per. s ang. /Pod red. Je. Fitcera. M.: Mir. 1988. 336 s.
9. Guljaev I.N., Vlasenko F.S., Zelenina I.V., Raskutin A.E. Napravlenija razvitija termo-stojkih ugleplastikov na osnove poliimidnyh i geterociklicheskih polimerov [Directions of development of heat-resistant carbon-fiber-based polyimide polymers and heterocyclic] //Trudy VIAM. 2014. №1. St. 04 (viam-works.ru).
10. Varshavskij V.Ja. Uglerodnye volokna [carbon fiber]. M.: VINITI. 2005. 498 s.
11. Gunjaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.M. Modificirovanie konstrukcionnyh ugleplastikov uglerodnymi nanochasticami [Modification of structural carbon fiber with carbon nanoparticles] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 5–11.
12. Stepashkin A.A., Churkov D.N. i dr. Poverhnostnaja obrabotka uglerodnyh volokon [Surface treatment of carbon fibers] //Materialovedenie. 2013. №2. S. 44–50.
13. Bejder Je.Ja., Petrova G.N., Izotova T.F., Barbot'ko S.L. Stekloplastiki na termoplastichnoj matrice [Glass-reinforced on thermoplastic matrix] //Trudy VIAM. 2013. №7. St. 03 (viam-works.ru).
14. Doneckij K.I., Hrul'kov A.V., Kogan D.I., Belinis P.G., Luk'janenko Ju.V. Primenenie ob#emno-armirujushhih preform dlja izgotovlenija izdelij iz PKM [Application of space-reinforcing preforms for the manufacture of RMB] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №1. S. 35–39.
15. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Features manufacture of RMB by pressure impregnation] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S.18–26.