

УДК 678.747.2

С.И. Мишкин¹, С.С. Малаховский¹, А.Г. Гуняева¹, И.Н. Гуляев¹**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО
В УГЛЕПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ
УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-59-66

Представлены результаты исследований по определению массового содержания связующего методом выжигания в конструкционных углепластиках на основе углеродного среднемодульного жгутового наполнителя, тканых углеродных наполнителей из высокопрочных волокон и эпоксидной полимерной матрицы. Показано, для каких углеродных композиционных материалов применим метод выжигания с целью определения содержания связующего, а также возможность выжигания углепластика в инертной среде. Проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: углепластик, выжигание, углеродный наполнитель, содержание связующего в углепластике, терморезактивное связующее, термопласт, муфельная печь.

S.I. Mishkin¹, S.S. Malakhovskiy¹, A.G. Gunyaeva¹, I.N. Gulyaev¹**FEATURES OF DEFINITION THE RESIN CONTENT IN CARBON
FIBER REINFORCED PLASTICS BASED ON VARIOUS
TYPES OF CARBON FILLERS BY THERMO-OXIDATIVE
DESTRUCTION METHOD**

Research results on definition the mass content of the resin by thermo-oxidative destruction method in constructional CFRP based on the carbon medium-modulus carbon fillers, woven carbon fillers from high-strength fibers and epoxy polymeric matrix are presented. It is shown, which carbon composite materials the thermo-oxidative destruction method is applicable to determine the resin content and possibility application thermo-oxidative method in inert environment is tested. The analysis of the received results is carried out.

Keywords: CFRP, thermo-oxidative destruction, carbon filler, resin content in CFRP, thermosetting resin, thermoplastic, muffle furnace.

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

Введение

Углеродные полимерные композиционные материалы (ПКМ) нового поколения на основе терморезактивных полимерных матриц с легкостью конкурируют с известными традиционными металлическими материалами благодаря высоким механическим, физическим и эксплуатационным характеристикам. Уникальный комплекс свойств позволяет применять и внедрять углепластики при создании новых высокотехнологичных конструкций для космической, авиационной и машиностроительной отраслей [1, 2]. Изделия из углепластика могут выдерживать статические и динамические нагрузки, высокий уровень вибрации, истирание и трение в широком диапазоне температур, воздействие различных агрессивных сред и климатических факторов [3].

Стабильность физико-механических показателей в большей степени зависит от равномерного распределения связующего в процессе изготовления препрега из сухого наполнителя на пропиточной машине.

Содержание связующего в препреге при отработанной технологии пропитки варьируется в диапазоне ± 3 или даже $\pm 4\%$ (по массе) от заданного показателя [4]. Это связано не только с конструктивными особенностями современных пропиточных машин, но и с постоянно изменяющимися реологическими параметрами связующего в процессе пропитки, а также с непостоянством поверхностной плотности используемого наполнителя.

Содержание связующего в углепластике зависит не только от его изначального содержания в препреге, но и в большей степени от технологии изготовления углепластика. При автоклавном формовании главную роль играют температура и продолжительность, при которых прикладывается давление на отвакуумированный пакет препрега. При несвоевременном приложении давления связующее может вытечь в дренажный слой, что приведет к снижению объемной доли полимерной матрицы в углепластике, а это в свою очередь отразится на физико-механических характеристиках материала [5]. Поэтому для оценки свойств конечного изделия необходимо знать не только содержание связующего в препреге, но и соотношение основного компонентного состава (матрица–наполнитель) в готовом материале. Контроль параметров при производстве изделий является неотъемлемой частью технологического процесса, поэтому определение массового (или объемного) содержания связующего в углепластике является важным показателем качества продукции [6].

Наиболее распространенными методами определения связующего в углепластике, которые применяют на практике [7–9], являются:

- расчетный метод;
- травление в агрессивных средах;
- выжигание.

Каждый из методов обладает своими преимуществами и недостатками [10]. Расчетный метод является наименее точным и имеет большую погрешность, так как не учитывает возможные пустоты (поры) в пластике. Существуют также погрешность в средствах измерения геометрических форм образцов и вариативность значений плотности исходных компонентов (полимерной матрицы и наполнителя), которые присутствуют в формуле расчета. Преимуществами метода являются простота расчета, скорость получения результата и отсутствие потребности в использовании специального оборудования и химических реактивов.

Травление в агрессивных средах [7, 8] основано на химическом разложении полимерной матрицы. Определение объемного содержания армирующего наполнителя по данному методу предполагает, что полимерная матрица полностью разрушается под действием чаще всего минеральных кислот (например, серной кислоты) при отсутствии их разрушающего воздействия на армирующий наполнитель [11–13]. В действительности армирующий наполнитель в незначительной степени подвергается разложению со стороны кислоты, что приводит к погрешности в результате испытаний. Травление – более достоверный метод определения, чем выжигание, и не требует дорогостоящего оборудования. Однако необходимы химическая посуда, реактивы и соответствующая квалификация испытателя.

Метод травления лучше всего подходит для определения содержания связующего в углепластике, в полимерной матрице которых отсутствует термопласт. Это довольно простые связующие на основе различных видов смол и отвердителей. Однако современные тенденции показывают, что термореактивные связующие нового поколения

представляют собой сложные системы [14], в которых присутствует растворенный в смоле или введенный в качестве дисперсного наполнителя термопласт. Содержание термопласта может достигать 25–30% (по массе). Это приводит к тому, что связующие плохо растворяются в кислотах, а остатки термопласта могут оседать на волокнах, что в свою очередь приводит к недостоверным результатам [15]. Таким образом, для каждой сложной полимерной матрицы требуется разработка методики травления с учетом ее состава.

Выжигание [9] является одним из самых распространенных методов, используемых для определения объемного содержания компонентов в ПКМ. Чаще всего данный метод рекомендуется для определения содержания связующего в композиционных материалах на основе стеклянных и керамических волокон. Согласно ГОСТ 28006–88 допускается определение содержания связующего в углепластике при температуре 395 ± 5 °С. Данный стандарт разработан для углепластиков на основе углеродных наполнителей марок ЛУ, ЛУ-П, ЭЛУР различных модификаций. Преимуществами метода выжигания являются простота, доступность оборудования, относительная точность определения и невысокие требования к квалификации испытателя. Продолжительность испытания до нескольких дней – один из его недостатков.

Цель данной работы – исследование возможности применения метода выжигания для определения содержания связующего в конструкционных углепластиках на основе различных видов наполнителей и высокодеформативного расплавленного модифицированного связующего. Особенностью связующего является высокое содержание термопласта – до 25% (по массе).

Материалы и методы

Аппаратура

Выжигание углепластиков производили в атмосфере воздуха и инертной среде.

Выжигание в атмосфере воздуха выполняли в муфельной печи L5/11 фирмы Nabertherm (Германия).

Выжигание в атмосфере азота производили в печи для термообработки в контролируемой атмосфере Bertoncello Gamma HT фирмы G.B. F.Lli Bertoncello (Италия).

Взвешивание осуществляли на аналитических весах ViBRA HT/HTR-220CE с ценой деления 0,0001 г.

Объекты исследования

Объектами исследования выступали углеродные композиционные материалы на основе высокодеформативного эпоксидного связующего с высоким содержанием термопласта (до 25% (по массе)) и углеродных армирующих наполнителей, таких как:

– среднемодульный углеродный жгутовой наполнитель марки SYT55(S)-12K (типа T-800);

– углеродная однонаправленная ткань полотняного плетения с термопластичным утком марки ВТкУ-3 из высокопрочного волокна марки SYT49(S)-12K (типа T-700);

– углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения марки ВТкУ-2.200 из высокопрочного волокна марки SYT45(S)-3K (типа T-300).

В таблице приводятся свойства углеродных волокон производства КНР, задействованных в работе.

Используемые в работе плиты углепластика изготавливали толщиной не более 1 мм по ступенчатому режиму автоклавным методом формования, при этом в процессе формования обеспечивалось сохранение связующего в формируемом материале без его

вытекания. Автоклавный метод является традиционным и широко используемым способом формования в авиационной отрасли.

Свойства углеродных волокон

Свойства	Среднее значение свойств углеродного волокна марки		
	SYT45(S)-3K	SYT49(S)-12K	SYT55S-12K
Содержание аппрета, % (ASTM C613–14)	0,7	1,1	1,3
Линейная плотность, текс (ASTM D3776)	196	800	447
Плотность волокна, г/см ³ (ASTM D792)	1,79	1,79	1,80
Предел прочности при растяжении, МПа (ASTM D4018)	4450	5100	5900
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ASTM D4018)	230	240	300
Относительное удлинение, % (ASTM D4018)	1,9	2,1	2,0

Методы исследования

Массовую долю наполнителя и связующего определяли в муфельной печи при температуре 395±5 °С согласно ГОСТ 28006–88.

Выжигание в атмосфере воздуха производили по следующему режиму:

- нагрев до температуры 395±5 °С;
- выжигание при температуре 395±5 °С с циклом по 6 ч в сутки.

Выжигание в атмосфере азота производили по следующему режиму:

- нагрев до температуры 320±5 °С;
- выдержка при заданной температуре 2 ч;
- нагрев до температуры 395±5 °С;
- выжигание при температуре 395±5 °С с циклом по 6 ч в сутки.

Для определения массового содержания связующего из плит углепластика вырезали образцы массой не менее 1,0 г. Количество образцов для каждой серии испытаний составляло не менее 6 шт.

Образец помещали в предварительно взвешенный тигель. Тигель с образцом взвешивали. Массу образца определяли по формуле

$$m_{\text{образца}} = m_{\text{тигля+образца}} - m_{\text{тигля}}$$

Выжигание в атмосфере воздуха и азота производили до тех пор, пока масса тигля с образцом не станет постоянной и процент потери массы будет <1%. Один цикл выжигания составлял от 6 ч. После каждого цикла тигель помещали в эксикатор, где он остывал до комнатной температуры, а затем его взвешивали.

Для исключения влияния влаги на результаты эксперимента все образцы перед контрольным взвешиванием просушивали в шкафу в течение 40 мин при температуре 108 °С.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследования изготовили плиты и подготовили по 6 образцов каждого материала. Расчетное содержание связующего в углепластике составляло от 34 до 39% (по массе). На рис. 1 приведены графики изменения массы каждого образца для различных углепластиков.

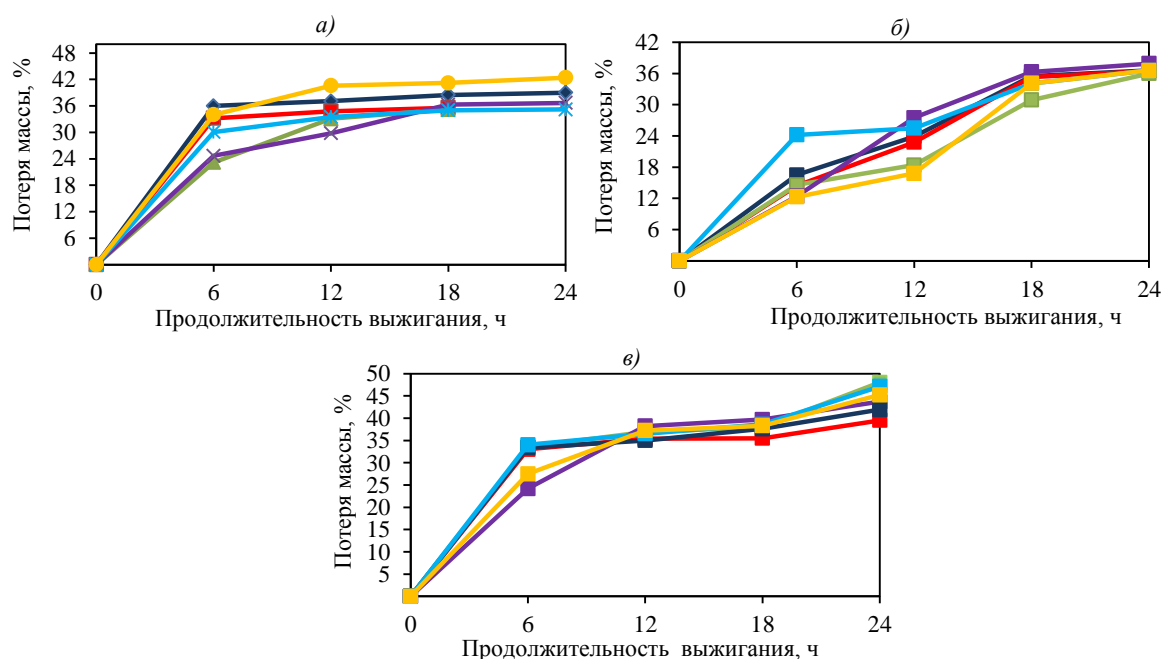


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов углепластика на основе волокна марки SYT55(S)-12K (а), однонаправленной ткани марки ВТкУ-3 (б) и равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (в) от продолжительности выжигания в атмосфере воздуха

На рис. 1, а показано, что потеря массы образцов углепластика на основе углеродного среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K в первый цикл (6 ч) выжигания составила 22–36% (по массе). Второй цикл выжигания показал потерю массы образцов 30–38% (по массе) от исходного значения, что требует дополнительного цикла выжигания, так как процесс проводится до стабилизации массы (изменение массы образцов между циклами не должно превышать 1%). При третьем цикле выжигания некоторые образцы углепластика практически не изменили свою массу, а часть образцов продемонстрировала ее потерю на 2–3% (по массе). Четвертый цикл выжигания показал, что все образцы углепластика изменили массу менее чем на 1% (по массе), что соответствует требованиям ГОСТ 28006–88, а также показывает выход на плато и завершение процесса выжигания связующего. Содержание связующего в углепластике на основе волокна марки SYT55(S)-12K составило от 36 до 41% (по массе), что с учетом погрешности подтверждает расчетные значения.

При выжигании образцов углепластика на основе однонаправленной ткани марки ВТкУ-3 (рис. 1, б) наблюдается постепенное увеличение потери массы после каждого цикла выжигания. К третьему циклу интервал потери массы образцов сужается от 30 до 35% (по массе), а при четвертом цикле составляет от 35 до 37% (по массе), что соответствует расчетному значению. Однако ни один образец не показал изменения массы между циклами <1%. Опыт выжигания образцов углепластика на основе среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K продемонстрировал, что эпоксидное связующее, модифицированное термопластом, практически полностью выгорает после 3 циклов. Потеря массы в образцах после третьего цикла указывает на протекающую термоокислительную деструкцию углеродного волокна, что приводит к погрешности в определении содержания связующего в углепластике на основе высокопрочного волокна марки SYT49(S)-12K.

Более выраженная закономерность наблюдается при выжигании образцов углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (рис. 1, в). Из-за более

рыхлой структуры тканого наполнителя отмечают сходимость результатов после второго цикла выжигания на уровне 35–37% (по массе), что соответствует расчетному значению содержания связующего в углепластике. Проведение третьего цикла выжигания, которое должно показать стабилизацию значения потери массы образцов, наоборот, показало продолжение изменения массы на ~2% (по массе). Четвертый цикл подтвердил данную тенденцию. Таким образом, началась активная термоокислительная деструкция углеродного волокна марки SYT45(S)-3K. При выжигании в углепластике на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 добиться изменения потери массы образцов <1% (по массе) также не удалось.

На основании полученных результатов с целью уменьшения влияния кислорода воздуха на углеродное волокно проведено выжигание углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 в инертной среде (рис. 2). В атмосфере азота при аналогичных температурах после первого цикла выжигания потеря массы образцов составила от 16 до 19% (по массе). Дальнейшие циклы выжигания показали неизменность массы образцов. Продемонстрировано, что низкомолекулярные продукты эпоксидного связующего, модифицированного термопластом, в течение первого цикла выжигания разлагаются. При этом высокомолекулярные фракции без доступа кислорода не выгорают, а образуют коксовый остаток, который можно наблюдать на образцах. Оставшиеся продукты горения удаляли из камеры посредством вакуума. Сами волокна в бескислородной среде также не подвергаются деструкции, поэтому масса образцов стабильна даже после четвертого цикла выжигания.

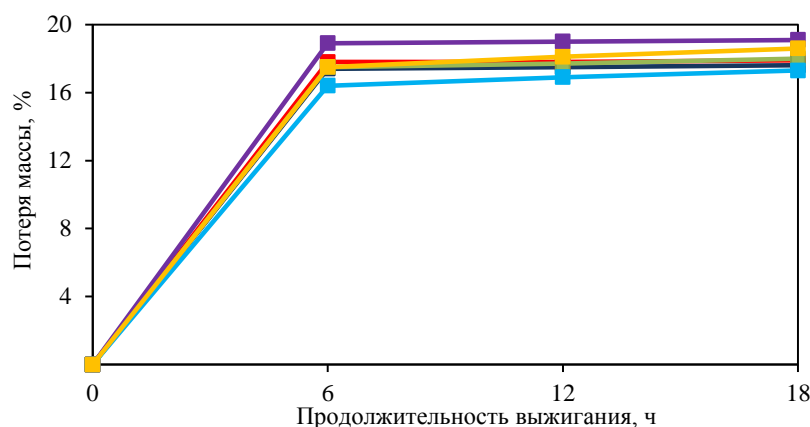


Рис. 2. Зависимость потери массы образцов углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 от продолжительности выжигания в инертной среде

Проведенные испытания по выжиганию в инертной среде доказали, что основной вклад в погрешность измерений по определению содержания связующего вносит деструкция углеродного волокна. Выжигание в данных условиях не позволяет определить содержание связующего, так как масса коксового остатка на волокнах зависит от количества матрицы в изначальном образце, и прямой перерасчет сделать не получится.

Заключения

Для определения содержания связующего в углепластике возможно применение метода выжигания, но только для углепластиков на основе определенных видов углеродных наполнителей. Установлено, что выжигание на воздухе позволяет достаточно точно определить массовое содержание связующего в углепластике на

основе среднемодульного углеродного волокна типа Т-800. Так, изменение массы <1% наблюдалось у углепластика на основе среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12К уже после четырех циклов по 6 ч при температуре 395 ± 5 °С, и результат соответствовал расчетному значению, основанному на данных о содержании связующего в исходном препреге.

Для углепластиков на основе наполнителей из высокопрочных волокон марок SYT45(S)-3К (типа Т-300) и SYT49(S)-12К (типа Т-700) определение содержания связующего методом выжигания на воздухе имеет существенную погрешность, так как в присутствии кислорода при повышенных температурах данные виды углеродных волокон подвержены термоокислительной деструкции. Необходимо учесть следующее: многокомпонентность связующего и высокое содержание термопласта в его составе приводит к увеличению времени деструкции полимерной матрицы (~18 ч), что подвергает углеродные волокна бóльшим температурным воздействиям.

Показано, что ГОСТ 28006–88 для определения содержания связующего действительно применим только к углепластикам на основе тех волокон, которые в процессе производства подвергаются высокотемпературным воздействиям, приобретая в своей структуре графитизированную часть и более плотную упаковку внутри волокна. К таким волокнам относят среднемодульные углеродные волокна типа Т-800, а также углеродные наполнители марок ЛУ, ЛУ-П, ЭЛУР, для которых и разработан данный стандарт.

Дополнительно опробовано выжигание углепластика в атмосфере азота. Анализ данных показал, что при выжигании в инертной среде при температуре 395 ± 5 °С изменения массы образцов не происходит уже после двух циклов по 6 ч. Связующее полностью не сгорает и переходит в коксовый остаток, что не позволяет определить массовое содержание связующего в углепластике.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. ГОСТ Р 56682–2015. Композиты полимерные и металлические. Методы определения объема матрицы, армирующего наполнителя и пустот. М.: Стандартинформ, 2016. 26 с.
8. ASTM D3171-11. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. 2011. P. 1–11.
9. ГОСТ 28006–88. Лента углеродная конструкционная. Технические условия. М.: Госстандарт СССР, 1989. 15 с.

10. Ogin S.L., Brondsted P., Zangenberg J. Composite materials: constituents, architecture, and generic damage // *Modeling Damage, Fatigue and Failure of Composite Materials*. 2016. P. 3–23. DOI: 10.1016/B978-1-78242-286-0.00001-7.
11. Pavia J., Santos A., Rezende M. Mechanical and morphological characterizations of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites used in aeronautical field // *Materials Research*. 2009. Vol. 12. No. 3. P. 367–374. DOI: 10.1590/S1516-14392009000300019.
12. Zhiqiang H., Sookhyun J., Jackyou N., Daekyum O. Comparative study of glass fiber content measurement methods for inspecting fabrication quality of composite ship structures // *Applied Sciences*. 2020. No. 10. P. 1–17. DOI: 10.3390/app10155130.
13. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
14. Диков И.А., Бойчук А.С. Способы определения объемной доли пор в полимерных композиционных материалах с помощью ультразвуковых методов неразрушающего контроля // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2017. №2 (50). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-10-10.
15. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.09.2020).