

ПОВЫШЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ ВВЕДЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ ФАЗЫ В ЭПОКСИДНУЮ МАТРИЦУ

© И. В. Кутовая, А. А. Алексанова, Э. М. Эрдни-Горяев, Я. В. Липатов,
Е. С. Афанасьева, О. С. Морозов, А. В. Бабкин, А. В. Кепман

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: kutovayairina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2023 г.
После доработки 27 сентября 2023 г.
Принята к публикации 2 ноября 2023 г.

Изучено влияние модифицирующих добавок полифениленсульфона или полиамидного нетканого материала на термические и механические свойства полимерных композитных материалов состава углеродная ткань/эпоксидная смола, полученных методом вакуумного формования и вакуумной инфузией. Показано, что при добавлении 10 мас% полифениленсульфона наблюдается незначительное улучшение механических свойств композитного материала, в то время как введение нетканого материала приводит к снижению прочности при сжатии на 15% и при межслоевом сдвиге на 6%. Удельная работа расслоения при этом повышается на 15 и 270% для композитов, модифицированных полифениленсульфоном и нетканым полотном соответственно. Введение в состав 4 мас% нетканого материала позволяет повысить трещиностойкость полимерного композиционного материала в 3.7 раза.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; эпоксидные смолы; трещиностойкость композиционных материалов; термопласты; нетканые материалы

DOI: 10.31857/S0044461823040114; EDN: OGKXFX

Эпоксидные смолы ввиду антикоррозионных свойств, термической и химической устойчивости, а также высокой прочности широко используются при изготовлении разнообразных композиционных материалов [1, 2] и особенно востребованы в авиакосмической отрасли и машиностроении [3]. Эксплуатация конструктивных элементов из таких материалов в жестких условиях приводит к их деформационным изменениям, в том числе расслоению, разрушению волокон, отслоению волокна/матрицы, поперечному растрескиванию [4, 5]. Низкая ударопрочность и трещиностойкость эпоксидных композитов существенно ограничивает их область применения. В некоторых случаях (например, в случае эксплуатации основных силовых элементов авиационных конструкций) это может являться критическим фактором. Именно поэтому остается актуальным поиск методов улучшения ударной вязкости и трещиностойкости композитов, содержащих эпоксидную смолу, с сохранением механических свойств [6, 7].

Ударо- и трещиностойкость композитных материалов преимущественно определяется химическим составом и микроструктурой полимерной матрицы, поэтому классические подходы к изменению этих механических характеристик заключаются во введении различного рода добавок в полимерную фазу. Современные методы упрочнения эпоксидных матриц в большинстве своем основаны на использовании термопластичных добавок [8, 9]. Введение модификатора и выбор параметров технологического процесса получения материала позволяют сохранить необходимые эксплуатационные характеристики композитного материала, повысив при этом его устойчивость к ударному воздействию. Наиболее хорошо изученными термопластичными модификаторами эпоксидных смол являются полифениленсульфон [10], полиэфиримиды [11], полиимиды [12] и полиэфирэфиркетон [13].

Другой метод упрочнения композитных материалов основан на дополнительном армировании карка-

са неткаными материалами. Такие материалы хорошо сочетаются с различными типами полимерных матриц, что расширяет возможности варьирования состава композита и создания конструкционных материалов с новыми свойствами [14]. Выбор нетканых материалов определяется простотой их переработки, что способствует снижению нагрузки на окружающую среду [15]. Кроме того, применение таких материалов не ограничивает выбор методов формования композитов и позволяет производить изделия безавтоклавными способами (посредством вакуумной инфузии и вакуумного формования), что снижает расходы на их производство.

Цель работы — исследование возможности повышения трещиностойкости композитов состава углеродная ткань/эпоксидная смола путем введения модифицирующих добавок в виде растворимого полифениленсульфонового термопласта и нетканого полиамидного полотна.

Экспериментальная часть

При изготовлении композитных материалов были использованы следующие материалы: эпоксидное связующее Т26 (ООО «ИТЭКМА»); полиамидный нетканый материал ПА 12 плотностью 6 г·м⁻² (АО «ИНУМиТ») и высокомолекулярный полифениленсульфон марки ПСФ-150-В-ВД (АО «Институт пластмасс»); углеродная ткань 22502 саржевого переплетения 2 × 2 (ООО «ИТЭКМА») из волокна 3к UMT42S (АО «Юматекс»); хлористый метилен (х.ч., ООО ТД «Химмед»).

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H регистрировали на приборе Bruker Avance II 600 при 600 МГц. Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Ультразвуковой контроль осуществляли при 25°C согласно стандартной методике¹ на лазерно-ультразвуковом дефектоскопе УДЛ-2М с преобразователем ПЛУ-6П-02 (4 образца 60 × 10 мм). Для контроля использовали продольно-поперечную схему сканирования (скорость сканирования ≤ 50 мм·с⁻¹) с шагом ≤ 4 мм и частотой 2.7–13.6 МГц.

Динамический механический анализ выполняли согласно стандартной методике² на динамо-ме-

ханическом анализаторе TA Instruments DMA Q800 путем сканирования образцов (55 × 5 × 2 мм) при температуре 50–400°C, с частотой 1 Гц, в атмосфере N₂ (скорость потока 100 мл·мин⁻¹), скорость нагрева 5 град·мин⁻¹. Образцы вырезали под углом 45° относительно оси армирования.

Предел прочности при межслоевом сдвиге определяли на приборе Tinius Olsen 50ST по методике³ при 25°C (6 образцов 20 × 10 мм). Прочность при сжатии и растяжении изучали на приборе Instron 5985 по методикам^{4,5} при 25°C.

Ударную вязкость по Шарпи определяли путем испытания на маятниковом копере ИТ 504 с энергией удара 2.3414 Дж в соответствии с методикой.⁶ Ударная вязкость по Изоду определялась посредством испытания на маятниковом копере ИТ 504 с энергией удара 6.31 Дж в соответствии с методикой.⁷ Межслоевую вязкость разрушения композитов определяли по моде I согласно стандартной методике⁸ (6 образцов 45×25×4.7 мм). Тестирование образцов проводили на универсальной испытательной машине НхК-S/U, модификация Н5К-S, полученные результаты обрабатывали на персональном компьютере с программным обеспечением Horizon.

Для приготовления связующего с добавлением термопласта полифениленсульфон (40 г для введения 5%, 80 г — 10% связующего и 120 г для введения 15% термопласта) растворяли в хлористом метиле (500 мл) при комнатной температуре, после чего при постоянном перемешивании добавляли эпоксидное связующее Т26 (720 г). Полученную смесь перемешивали в течение 16 ч до полной гомогенизации, затем отгоняли растворитель сперва при атмосферном давлении, а после этого при пониженном давлении с применением масляного насоса до полного удаления хлористого метилена (мониторинг по ¹H ЯМР).

³ ГОСТ 32659–2014. Композиты полимерные. Методы испытаний. Определение кажущегося предела прочности при межслоевом сдвиге методом испытания короткой балки.

⁴ ГОСТ Р 56812–2015. Композиты полимерные. Метод определения механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке.

⁵ ГОСТ 56785. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов.

⁶ ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

⁷ ГОСТ Р 57715–2017. Композиты полимерные. Определение ударной вязкости по Изоду.

⁸ ГОСТ Р 56815–2015. Композиты полимерные. Метод определения удельной работы расслоения в условиях отрыва G_{IC}.

¹ ГОСТ Р 56787–2015. Композиты полимерные. Неразрушающий контроль. Эхо-импульсный метод.

² ГОСТ Р 57739–2017. Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа.

Были изучены механические свойства (модуль упругости при сжатии, предел прочности при сжатии, предел прочности при межслоевом сдвиге, динамо-механический анализ) образцов композитов трех видов: контрольного образца, не содержащего модификаторов Т26, композитного материала, содержащего полиамидное нетканое полотно Т26-NW, и композитного материала, содержащего термопластичный полифениленсульфон Т26-ПСФ10%. Ультразвуковой контроль подтвердил отсутствие пористости и дефектов во всех образцах. Для получения композитных материалов Т26-ПСФ10% из связующего Т26 с добавлением 10 мас% полифениленсульфона при помощи гидравлического пресса горячего прессования было сформировано по 11 пленок массой по 8.6 г, после чего путем чередования с 10 слоями углеродной ткани 30 × 30 см была собрана заготовка с общим содержанием связующего 34.9%. Полимерный композитный материал изготавливали методом вакуумного формования без пресса, в ходе которого на рабочей поверхности при помощи вакуумной ленты последовательно закрепляли оснастку, преформу толщиной 10 слоев, цулагу, мембрану, распределительный дренаж и вакуумный пакет. Отверждение образцов Т26-ПСФ10% проводили при давлении 1 мбар в следующем температурном режиме: 6 ч при 30°C, 6 ч при 120°C и 3 ч при 180°C, скорость нагрева 2 град·мин⁻¹.

Образцы композитов Т26 и Т26-NW были приготовлены методом вакуумной инфузии, содержание связующего составило 34.2 и 35.7% соответственно. Для этого собирали вакуумный пакет, снабженный двумя трубками, в который помещали заготовку из 10 слоев углеродной ткани, содержащую между каждым слоем ткани два слоя нетканого полотна. Готовый вакуумный пакет пропитывали связующим в течение 15 мин при 115°C, затем нагревали до 120°C, выдерживали 6 ч при этой температуре, под-

нимали температуру до 180°C со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹ и выдерживали при 180°C еще 3 ч.

Изготовление образцов для оценки трещиностойкости композитов Т26, Т26-NW и Т26-ПСФ10% проводили аналогично вышеописанной методике. Пластины размером 300 × 300 мм состояли из 24 слоев углеродной ткани (и 48 слоев нетканого полотна в случае Т26-NW), при этом между 12-м и 13-м слоями помещалась тефлоновая пленка толщиной 10 мкм для создания искусственного дефекта, длина которого составила 150 мм (рис. 1).

Для оценки трещиностойкости и склонности к расслоению композитов проводили исследование интенсивности высвобождения энергии в композитах Т26, Т26-NW и Т26-ПСФ10% в соответствии с методикой.¹ В рамках данного испытания определению подлежало критическое значение интенсивности высвобождения энергии по моде I методом модифицированной калибровки податливости. Удельную работу расслоения G_{1C} (кДж·м⁻²) рассчитывали по данным, полученным для шести образцов, по стандарту метода модифицированной калибровки податливости согласно уравнению

$$G_{1C} = \frac{3P_c^2 C^{3/2}}{2A_1 b h}, \quad (1)$$

где P_c — критическая нагрузка (Н); C — податливость образца, рассчитывается как отношение раскрытия трещины (δ , мм) к прикладываемой нагрузке (P , Н); b — ширина образца (мм); h — высота образца (мм); A_1 — тангенс угла наклона линейной зависимости экспериментальных данных от $C^{1/3}$.

¹ ГОСТ Р 56815–2015. Композиты полимерные. Метод определения удельной работы расслоения в условиях отрыва G_{1C} .

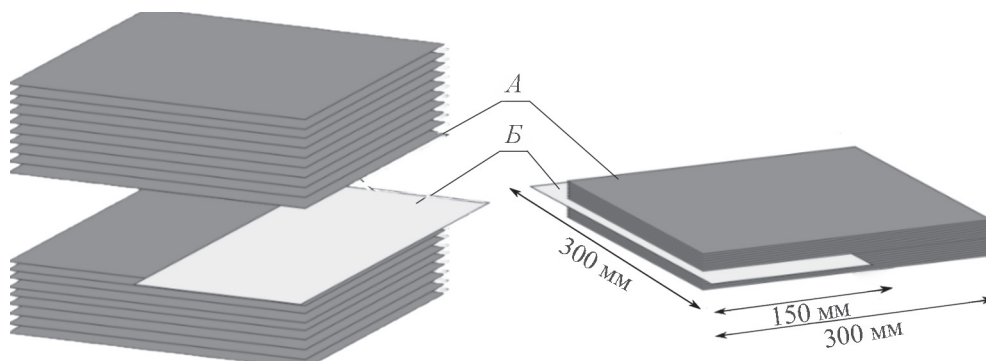


Рис. 1. Композитная пластинка.

A — поочередно уложенные листы связующего и углеродной ткани (24 шт), *B* — тефлоновая пленка для создания заложеного дефекта.

Обсуждение результатов

Существует два принципиальных метода внедрения в композит термопластичной фазы: растворение полимера в связующем и добавление листов нетканого полотна между слоями углеродной ткани [16, 17]. Для эффективного повышения трещиностойкости конечного композита необходимо образование в объеме шитого реактопласта отдельной фазы, препятствующей распространению трещин [18, 19]. Введение 5 мас% термопласта не оказывает никакого влияния на морфологию пластика: формирование отдельной фазы термопласта не наблюдалось (рис. 2, *а*). При содержании полифениленсульфона 10 мас% термопластичная фаза выпадает равномерно в виде отдельных шарообразных частиц (рис. 2, *б*), а при повышении количества модификатора до 15 мас%, вероятно, в реактопластичной матрице образуется сетка термопласта (рис. 2, *в*), что приводит к резкому падению жесткости и прочности. Таким образом, для повышения трещиностойкости оптимальное содержание полифениленсульфона в эпоксидном связующем Т26 составляет 10 мас%.

Из оптимального состава Т26-ПСФ10% были получены образцы пластика и проведен ряд механических испытаний для сравнения его свойств со свойствами пластика, полученного из эпоксидного связующего Т26 (табл. 1). Анализ полученных данных показал, что внедрение термопластичной фазы снижает прочностные характеристики на 8–11% при сохранении модуля упругости на том же уровне.

Растворение термопласта в эпоксидном связующем существенно влияет на вязкость, поэтому для оценки возможности переработки Т26-ПСФ10% инфузионными методами изготовления композитных материалов был получен его профиль вязкости (рис. 3). Добавление полифениленсульфона значительно увеличило вязкость связующего, что сократило его технологическое окно переработки. Поскольку время жизни Т26-ПСФ10% при 140°C составляет менее 2 ч, можно сделать вывод, что такой состав не может быть использован при изготовлении композитов методом вакуумной инфузии. Исходя из полученных данных для изготовления композитов на основе Т26-ПСФ10% был использован метод вакуумного формования.

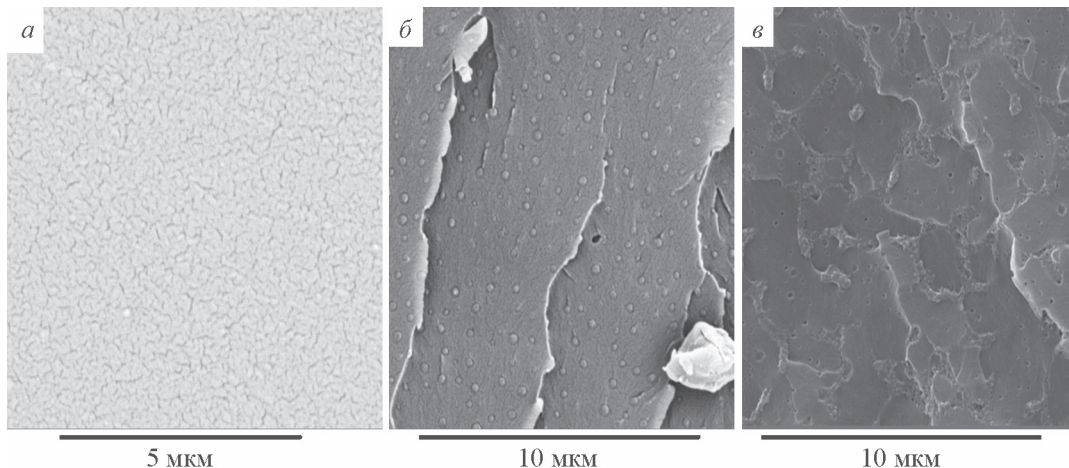


Рис. 2. Микрофотографии образцов пластиков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Эпоксидное связующее Т26-ПСФ с содержанием полифениленсульфона (мас%): *а* — 5, *б* — 10, *в* — 15.

Таблица 1

Значения показателей механических характеристик образцов пластиков на основе эпоксидного связующего Т26

Состав	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи, кДж·м ⁻²	Ударная вязкость по Изоду, кДж·м ⁻²	Удлинение при разрыве, %
Эпоксидное связующее Т26	95 ± 12	152 ± 7	3.10 ± 0.02	3.73 ± 0.95	4.40 ± 0.80	7
Эпоксидное связующее Т26-ПСФ10%	71 ± 12	139 ± 6	3.05 ± 0.03	2.57 ± 0.16	2.56 ± 0.30	6

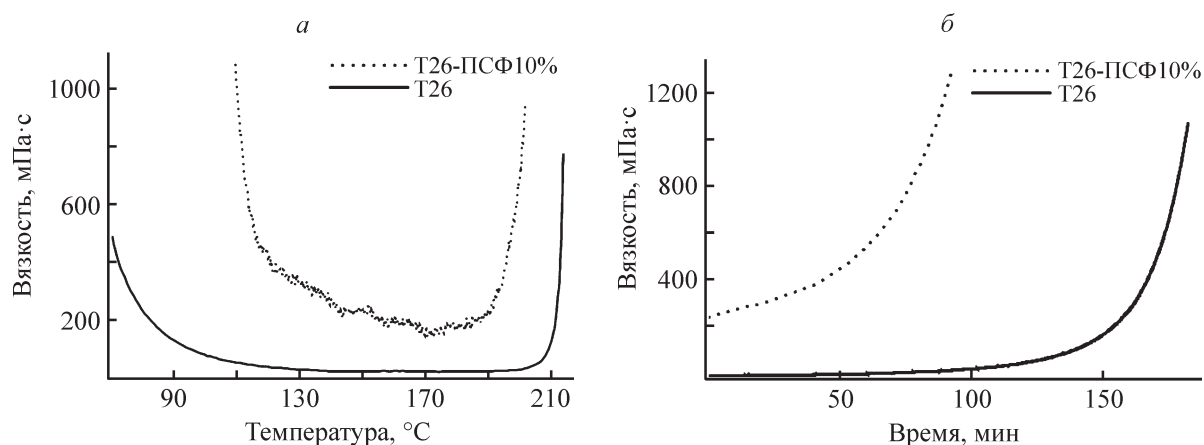


Рис. 3. Кривые вязкости эпоксидного связующего T26 и эпоксидного связующего T26 с добавкой 10% полифениленсульфона.

a — профиль вязкости, *б* — изотерма вязкости при 140°C.

Динамо-механический анализ композитов показал, что температура стеклования всех трех образцов одинакова ($T_g = 199\text{--}201^\circ\text{C}$, рис. 4), значения модуля упругости и тангенса угла механических потерь также близки. На кривой динамо-механического анализа T26-ПСФ10% (рис. 4, *в*) присутствует перегиб, соответствующий температуре стеклования полифениленсульфона ($T_g = 178^\circ\text{C}$), однако поскольку эксплуатация изучаемого материала предполагается при более низких температурах (до 150°C), модификатор не будет оказывать влияния на механические свойства материала в соответствующем диапазоне температур.

Анализ микрофотографий образцов композитных материалов T26 и T26-NW (рис. 5) подтвердил отсутствие дефектов. Полиамидный термопласт в T26-NW представляет собой отдельную фазу (рис. 5, *б* и 5, *в*, обведено красным), локализованную между слоями углеродной ткани. Поскольку разрушение материала при нагрузках в первую очередь происходит именно между слоями, можно ожидать, что распространение трещин в остальном объеме матрицы будет ограничено, и трещиностойкость композитного материала будет выше.

Введение модификатора, как полифениленсульфона, так и нетканого полотна, снижает прочность при сжатии по сравнению с контрольным образцом T26 (табл. 2). Значение модуля упругости падает на 13% для T26-NW и на 10% для T26-ПСФ10%, при этом предел прочности этих композитов понижается на 15 и 11% соответственно. Ухудшение механических характеристик в случае T26-NW может быть связано с тем, что нетканое полотно является сплошной фазой и сохраняет свою форму в объеме композита, в результате чего разлом при испытании происходит вдоль слоев нетканого материала, в то время как фаза полифениленсульфона диспергирована в реактопласте и препятствует разрушению при межслоевом сдвиге. Предел прочности при межслоевом сдвиге T26-ПСФ10% относительно T26 практически не изменяется, при этом для T26-NW наблюдается снижение значений этой механической характеристики на 6%.

При оценке трещиностойкости композитных материалов T26, T26-NW и T26-ПСФ10% по моде I ожидалось, что для последнего микротрещины, возникающие у поверхности волокна, будут развиваться вглубь полимерной матрицы до областей с

Таблица 2

Механические характеристики образцов композитных материалов на основе эпоксидного связующего

Состав композитного материала	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа
Эпоксидное связующее T26	68.0 ± 1.6	801 ± 40	74.2 ± 3.1
Эпоксидное связующее T26-полиамид	59.0 ± 1.5	682 ± 23	69.8 ± 1.2
Эпоксидное связующее T26-ПСФ10%	61.5 ± 3.2	710 ± 33	74.1 ± 1.6

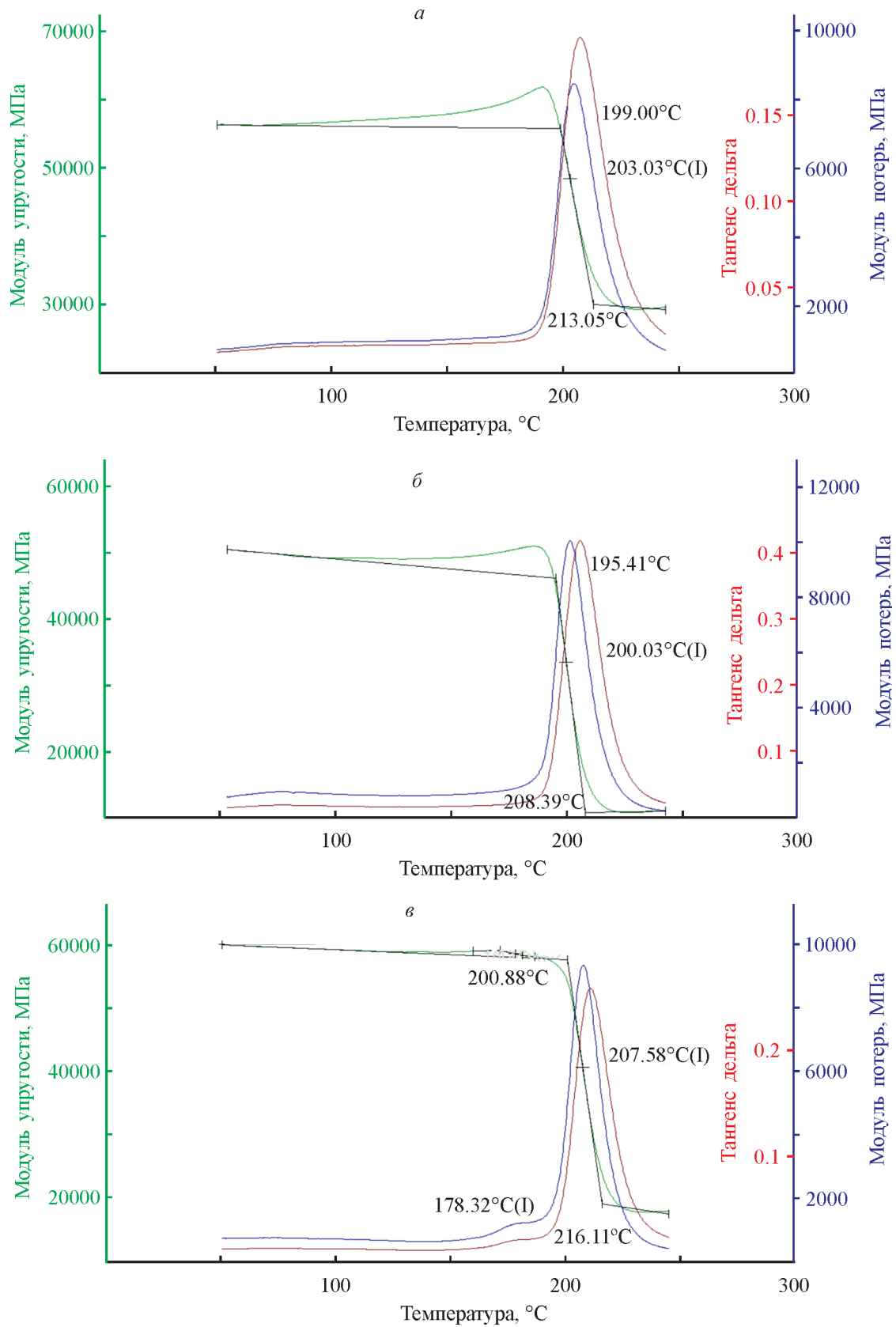


Рис. 4. Динамический механический анализ образцов композита.

а — эпоксидное связующее Т26, *б* — эпоксидное связующее Т26-полиамид, *в* — эпоксидное связующее с добавкой 10% полифениленсульфона.

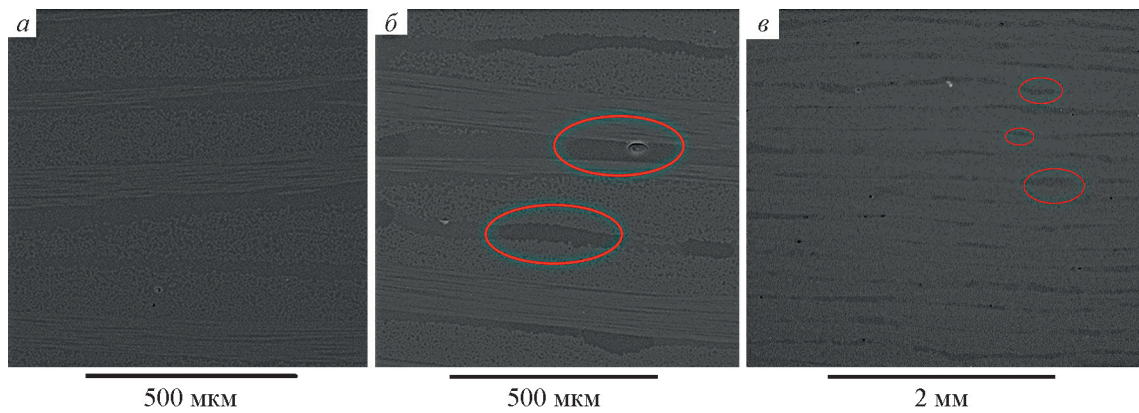


Рис. 5. Микрофотографии образцов композита, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.
 а — эпоксидное связующее Т26; б, в — эпоксидное связующее Т26-полиамид.
 Красные овалы — зоны, в которых определяется полиамид.

непрерывной фазой термопласта, а при дальнейшем продвижении трещины в фазу полифениленсульфона начнется пластическая деформация, и области эпоксидного реактопласта не будут искажаться, в

результате чего показатели G_{1C} будут существенно выше, чем в случае немодифицированного композита [20]. Материал Т26-ПСФ10% действительно оказался более устойчивым к деформации вдоль оси армирова-

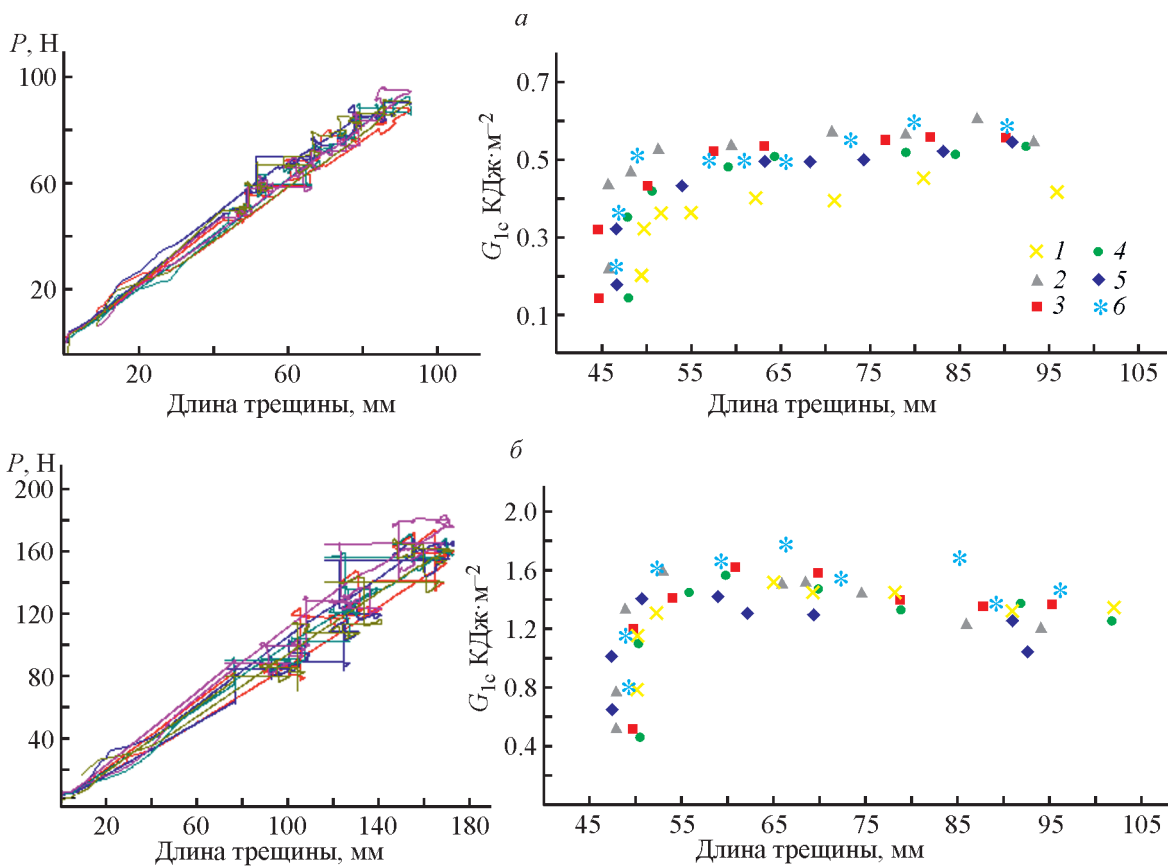


Рис. 6. Данные испытаний по моде I композитов.

а — эпоксидное связующее Т26, б — эпоксидное связующее Т26-полиамид, в — эпоксидное связующее Т26 с добавкой 10% полифениленсульфона.

Слева — кривые смещения нагрузки, каждая кривая соответствует отдельному образцу; справа — кривая сопротивляемости к расслаиванию: 1–6 — образцы 1–6 соответственно.

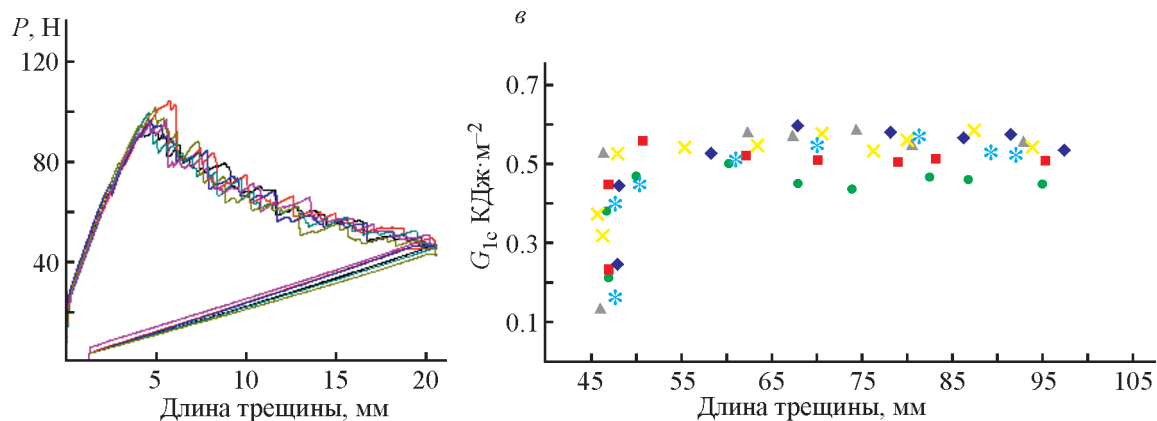


Рис. 6. Продолжение.

ния, чем Т26, не содержащий полифениленсульфона, минимальная нагрузка, достаточная для начала роста трещины, оказалась на 18% выше (0.217 ± 0.064 и 0.184 ± 0.036 кДж·м⁻² соответственно, рис. 6, а, б). Значения удельной работы расслоения для композитов Т26 и Т26-ПСФ10% составили 0.458 ± 0.064 и 0.528 ± 0.084 кДж·м⁻² соответственно, что в целом характерно для эпоксидных композитов [21]. Рост удельной работы расслоения на 15%, вероятно, связан с тем, что происходят пластическая деформация частиц модификатора и изменение направления распространения трещины [22, 23].

В случае Т26-ПСФ10% при достижении трещиной длины свыше 0.50 мм G_{1c} выходит на плато, что может свидетельствовать об отсутствии микротрещин и иных дефектов производства. Для композитного материала Т26-NW, содержащего полиамидное нетканое полотно, минимальная нагрузка для начала роста трещины составила 0.626 ± 0.146 кДж·м⁻², что на 240% выше, чем в случае Т26. Трещиностойкость Т26-NW оказалась выше более чем на 270% по сравнению с немодифицированным композитом (рис. 6, в, $G_{1c} = 1.441 \pm 0.225$ кДж·м⁻²). Такой результат частично может быть обусловлен некоторым утолщением пластинки композита за счет включения полиамидного полотна, а также тем, что нетканый материал, имея относительно высокую адгезию к эпоксидам, выступает в роли вторичного армирующего материала. Поперечное армирование композита в данном случае происходит за счет частичного распределения волокон нетканого полотна в направлении, перпендикулярном укладке слоев углеродной ткани, таким образом образуется градиент концентрации вокруг слоев армирующего наполнителя, и энергия распространяющейся трещины дополнительно расходуется на растяжение микроволокон [24].

Выводы

Включение полиамидного нетканого полотна в структуру композитов на основе эпоксидного связующего способно увеличивать их устойчивость к расслоению более чем в 3 раза по сравнению с немодифицированными образцами. Ограничением при использовании данного метода является то, что резкое повышение трещиностойкости сопровождается ухудшением механических свойств композитов, в том числе пределов прочности при сжатии и межслоевом сдвиге. Модификация композитов состава эпоксидная смола/углеродная ткань путем введения в связующее термопластичного полифениленсульфона повышает трещиностойкость материала на 15%, но при этом менее губительно сказывается на его упругих характеристиках. Введение термопласта в состав эпоксидного связующего приводит к росту его вязкости, что не позволяет использовать метод вакуумной инфузии для формования композитов. Таким образом, применение термопластичных модификаторов может служить эффективным способом повышения ударо- и трещиностойкости эпоксидных композитов, особенно в случае необходимости локального повышения устойчивости к образованию трещин отдельных участков проектируемых деталей.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения соглашения о предоставлении субсидии от 6 апреля 2022 г. № 075-11-2022-010.