

## ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ T800, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОКРОЙ НАМОТКИ RESIN MATRIX FOR TEST-PIECES MADE OF COMPOSITE CARBON MATERIALS T800 BY WET WINDING

**Цуй Сюй** — магистр технических наук, доцент, замдекана факультета аэрокосмической техники Шэньянского авиационного технического института (Китай). E-mail: cuixug@163.com.

**Xui Sui** — Master of Engineering, Associate Professor, Vice-head of the Aero-space Department at the Sheng-Yang Technical Aviation Institute, China. E-mail: cuixug@163.com.

**Гао Юй** — доцент Шэньянского авиационного технического института (Китай)

**Gao Yui** — Associate Professor, Sheng-Yang Technical Aviation Institute, China.

**Гусева Роза Ивановна** — профессор кафедры «Технология самолетостроения», зам. декана самолетостроительного факультета Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. E-mail: r\_guseva@knastu.ru

**Ms. R. I. Gusseva** — Professor of the Department of Aircraft Building Technology, Vice-dead of the Department of Aircraft Engineering at Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Komsomolsk-on-Amur), e-mail: r\_guseva@knastu.ru

**Чжан Линюни** — профессор Китай, Шэньянский авиационный технический институт

**Xian Linyuni** — Professor, Sheng-Yang Technical Aviation Institute, China.

**Аннотация:** Исследуются особенности углеродных волокон (УВ) T800 и цилиндрических образцов, полученных мокрой намоткой, выбраны матричные материалы для углеродных волокон T800 для получения композиционных угольных материалов (КМУ), определены механические свойства, влагостойкость и теплостойкость КМУ на основе углеродных волокон T800. Полученные результаты позволяют заключить, что вязкость и срок хранения полимерных матриц соответствуют технологическим требованиям, КМУ T800 имеет хорошие адгезионные свойства, интерфейса сцепления матриц и волокон хорошая, сдвиговая прочность составляет 101 МПа, прочность на растяжение вдоль волокон более 2500 МПа; после выдержки в дистиллированной воде в течение 150 часов при температуре 95°C гигроскопичность КМУ T800 составила менее 1%, механические свойства, прочность на от-дир высоки, кроме того, отмечены отличные влагостойкость и теплостойкость.

**Summary:** Based on the properties of T800 carbon fibers and cylindrical test-pieces manufactured by wet winding, a type of resin matrix is developed to fit the wet winding in the use of T800 carbon fibers for the production of composite carbon materials. The mechanical behavior and resistance to damp and heat are tested for the composite materials manufactured by T800 carbon fibers and resin matrix. It is concluded that the viscosity and storage life of the polymeric matrixes are satisfactory and meet the wet winding process requirements. The T800 composite material has good adhesive mechanism and adhesion interphase, interlaminar stress as high as 101Mpa and tensile strength parallel to grain more than 2500Mpa. After 150 hours immersed in distilled water at 95°C, water absorbency is less than 1 % and mechanical behavior and resistance to damp and heat remain well.

**Ключевые слова:** углеродные волокна T800, метод мокрой намотки, связующие, пластификатор, цилиндрические образцы, механические характеристики.

**Keywords:** T800 Carbon fiber, composite material, wet winding, adhesives, plasticizing agent, cylinder items mechanical behavior, cylindrical test-pieces, epoxy-amine systems.

Композиционные материалы на основе углеродных волокон (УВ) имеют ряд преимуществ по механическим характеристикам, модулям упругости, значениям малой плотности, постоянствам размеров и широко применяются в авиакосмической и других отраслях промышленности [1, 2].

С разработкой новых перспективных КМУ следует особо отметить высокопрочностные и высокомодульные углеродные волокна T800.

Но углеродные волокна T800 имеют диаметры 6-7 микрон, обладают малым адгезионным сцеплением с полимерной матрицей вследствие природной полировки волокон, поэтому простые полимерные матрицы не дают возможность обеспечить высокую адгезионную прочность углеродных волокон T800 (например, КМУ T800 имеет меньшую прочность, чем КМУ T700), что ограничивает возможности формирования КМУ T800 методом мокрой намотки [3; 4].

В предыдущих исследованиях по полимерным матрицам для КМУ T800 показано, что применение ароматических полиаминов в качестве отвердителя обеспечивает требуемую прочность КМУ, но значительно снижает влагостойкость и теплостойкость [5; 6].

Чтобы обеспечить применение КМУ T800 в различных

средах, необходимо исследовать новые полимерные матрицы с отличными характеристиками по технологичности, по сцеплению с углеродным волокном, по механическим свойствам, влагостойкости и теплостойкости.

В работе анализируется влияние молекулярной структуры выбранных полимерных матриц на характеристики КМУ Т800 на цилиндрических образцах, полученных методом мокрой намотки и последующим отверждением связующего.

## Проведение экспериментов

### Используемые компоненты

Эпоксидное связующее TDE-85 (0,85% эпоксидной смолы); CYD-128 (51% эпоксидной смолы); отвердитель MeTHPA; пластификатор в различных пропорциях; углеродные волокна — Торейка Т800Н (12К), Т700, Т300.

### Формование образцов

Смешать связующее и отвердитель в соотношении 10:1. Обработать углеродные волокна Т800 в азотной кислоте для придания шероховатости поверхности волокнам. Пропитать углеродные волокна связующим, уложить, разгладить волокна, дать предварительное натяжение волокнам для ориентации, провести отверждение образцов по режимам: 1) температура отверждения 80 °С, время отверждения — 2 час; 2) температура отверждения 120 °С, время отверждения — 2 час; 3) температура отверждения 150 °С, время отверждения — 5 час. Полученные КМУ — однонаправленные, содержание углеродных волокон — 60%.

Изготовление цилиндрического образца: компаунд связующего залить в пропиточный бак; при постоянной температуре 35 °С и натяжении 20 N провести намотку на намоточном станке с ЧПУ (компания MAW2o-LSI-6, Mikrosam) и отформовать цилиндрический образец. Готовые образцы отсортировать по типам применяемых связующих.

### Определение гигроскопичности

Подсушить однонаправленный КМУ с размером 45×6×2 mm в ва-кууме, взвесить образцы сухие  $W_i$  (осреднение веса проводить по пяти образцам), уложить образцы в дистиллированную воду при температуре 95 °С, через определенное время  $t$  слить воду, встряхнуть от воды, взвесить мокрые образцы  $W_t$  (осреднение веса по пяти образцам). Рассчитать гигроскопичность материала  $M_t$  через следующую формулу:

$$M_t = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100\%$$

### Анализ и измерение

Измерить вязкость связующего вращательным вязкозиметром NDJ-8s.

На универсальной измерительной машине INSTRON-1185 измерить прочность образцов из КМУ на растяжение по государственному стандарту GB2568-1995; измерить изгибную прочность и прочность на межслоевой сдвиг по государственному стандарту GB3356-82 и JC/T773-1996; измерить прочностные характеристики NOL — кольца КМУ по государственному стандарту GB/T1458-1988; измерить теплостойкость горячим анализатором движения (Rheometric Sci-entific компания-DMTA V) при частоте 1 Hz и скорости нагрева 10 °С/мин.

## Анализ полученных результатов

### Конструкционные свойства полимерных матриц

В качестве полимерных матриц выбраны классические эпоксидные связующие TDE-85 и CYD-128, отвердитель- MeTHPA.

В таблице 1 представлены исследованные механические свойства полимерных матриц (прочность на растяжение, слоевой сдвиг (ILSS) односторонних КМУ Т800), и сравнение ILSS КМУ Т800 с КМУ Т300 и Т700.

Из таблицы 1 видно, что различные полимерные матрицы мало влияют на сдвиговую прочность (ILSS) КМУ Т300 и Т700, а больше влияют на сдвиговую прочность (ILSS) КМУ Т800. Сдвиговая прочность ILSS КМУ Т800/CYD-128 самая низкая, свойство интерфазы самое плохое.

После применения TDE-85 свойство интерфазы КМУ Т800 резко увеличивается.

Таблица 1

Механические свойства полимерных матриц и КМУ

Соотношение объемов матриц TDE-85/CYD-128	Прочность на растяжение полимерных матриц, МПа	Элонгация разрушения полимерных матриц, %	Модуль упругости при растяжении полимерных матриц, МПа	КМУ — ILSS/MPa		
				T300	T700	T800
0/100	59	2,3	1970	78	75	67
40/60	64	2,8	2413	80	74	88
60/40	71	3,9	2602	81	73	92
80/20	61	2,8	2014	77	69	77
100/0	65	2,7	2810	82	77	81

Также наблюдается, что ассоциативное применение двух связующих обеспечивает взаимосвязь между жесткостью и вязкостью, поэтому дальше необходимо исследовать механические свойства полимерных матриц и их влияние на КМУ при разных отношениях двух связующих.

При 60-процентном объеме TDE-85 и 40-процентном объеме CYD-128 значение сдвиговой прочности (ILSS) однонаправленного КМУ Т800 самое высокое, равное 92 МПа; дальнейшее увеличение доли связующего TDE-85 приводит к уменьшению ILSS.

С увеличением доли связующего TDE-85 (при ответственном увеличении количества отвердителя) уменьшается прочность полимерных матриц и соответственно КМУ. Но при этом можно добиться других лучших свойств связующего.

### Влияние модифицирования на увеличение вязкости полимерных матриц

Углеродное моноволокно Т800 имеет маленький унифилярный диаметр и полированную поверхность. Чтобы быстрее пропитать углеродные волокна Т800 полимерными матрицами во время формования КМУ, требуется малая вязкость полимерных матриц.

Кроме того, необходимо, чтобы у полимерной матрицы была нужная вязкость, чтобы избежать раннего разрушения полимерных матриц при нагружении КМУ Т800. Элонгация разрушения полимерных матриц с отвердителем MeTHPA составляет менее 4%, форма разрушения — хрупкий разрыв, поэтому необходимо увеличить пластичность матриц, что приведет к увеличению и прочности КМУ.

Уменьшение вязкости матриц можно добиться применением малоклейкого жидкого пластификатора, такой процесс одновременно увеличивает пластичность матриц.

**ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ T800, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОКРОЙ НАМОТКИ**

По результатам эксперимента представлена таблица 2, из которой видно, что пластификатор влияет на матрицы и материал КМУ T800 в целом. Эксперименты показали, что когда пластификатор составляет 10 долей в связующем, механические свойства матрицы и КМУ T800 повышаются, прочность на растяжение цилиндрического образца составляет 2513 МПа. При дальнейшем увеличении доли пластификатора прочность при растяжении и модуль упругости полимерных матриц уменьшаются, что ведет к уменьшению свойств и КМУ T800. Результаты эксперимента показывают, что значение (доля) пластификатора должно лежать в таких пределах, чтобы обеспечить элонгацию разрушения полимерных матриц в пределах 4-5%.

**Таблица 2**

Влияние пластификатора на матрицу и КМУ T800

Пла-сти-фика-тор; Phr	Вяз-кость при ка-меральной темпе-ратуре, Pa·s	Проч-ность при рас-тяжении, МПа	Моду-ль упру-гости при рас-тяже-нии, Па	Элон-гация раз-рушения поли-мерных матриц, %	ILSS, МПа	Проч-ность на рас-тяже-ние ци-линдра, МПа
0	0,538	68	2631	3,8	92	2328
10	0,454	82	2525	4,7	101	2513
20	0,395	79	1912	6,1	93	2466

**Вязкость и жизнестойкость полимерных матриц**

При формировании полимерных композиционных изделий из КМ, подготовленных к формированию методом мокрой намотки, требуются малая вязкость и достаточное время жизнеспособности полимерных матриц, также необходимо обеспечить стабильность вязкости полимерных матриц во время процесса формирования. Если жизнеспособность полимерных матриц (связующего) будет короткой, то происходит резкое увеличение вязкости полимерных матриц, что приводит к плохой пропитке углеродных волокон, что в конечном итоге влияет на качество КМУ.

**Анализ влагостойкости и теплостойкости для КМУ T800**

В работе проведены опыты на влагостойкость и теплостойкость для разных матриц КМУ T800, а также проведено сравнение с матрицей TDE-85 КМУ T800 в дистиллированной воде при 95 °C. На рис. 1 представлен график зависимости гигроскопичности от времени t для двух КМУ: после выдерживания в воде в течение 150 часов гигроскопичность КМУ со сливной матрицей равна 0,92%, что значительно меньше гигроскопичности КМУ с матрицей TDE-85.

После выдержки в воде матрица пластифицируется, прочность матрицы уменьшается, что ведет к уменьшению ILSS и прочности на изгиб.

В табл. 3 показано, что после 150 часов выдержки КМУ в дистиллированной воде при температуре 95 °C сохранение прочности при изгибе КМУ со смешанной матрицей составляет 71%, сдвиговой прочностью ILSS — 82% и модуля упругости — 89%. Эти экспериментальные результаты говорят об отличной влагостойкости и теплостойкости полимерных матриц.

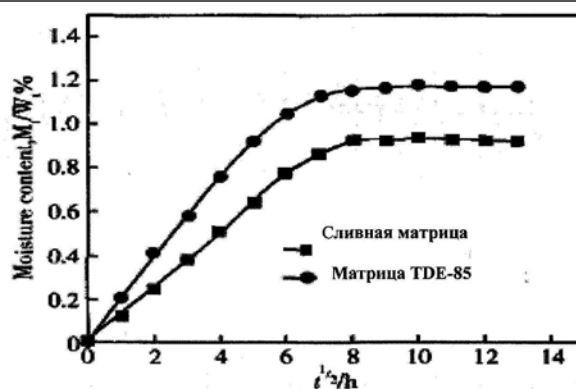


Рис. 1. График гигроскопичности двух КМ в дистиллированной воде при температуре 95 °C

**Таблица 3**

Механические свойства КМУ T800 после 150 ч. выдержки в воде

Условия проведения испытания	Прочность при изгибе; МПа	Модуль упругости при изгибе; GPa	Сдвиговая прочность ILSS; МПа
До погружения в воду	1562	159	102
После погружения в воду	1100	141	83
Сохранение свойств; %	72	88	82

**Вывод**

1. Материалы матриц оказывают существенное влияние на межслоевую сдвиговую прочность КМУ T800;
2. Некоторые пластификаторы могут увеличивать свойства интерфазы КМУ T800 со смешанными полимерными матрицами, доводить значения сдвиговой прочности ILSS до 101 МПа, прочности на растяжение цилиндрического образца до 2513 МПа.
3. Такая матрица имеет низкую вязкость и большую жизнеспособность при комнатной температуре.
4. После 150 часов выдержки в воде при температуре 95 °C гигроскопичность КМУ T800 мала и сохранение механических свойств высокая.
5. После 150 часов выдержки в воде при температуре 95 °C КМУ T800 имеет отличные характеристики влагостойкости и теплостойкости.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гусева Р. И. Вопросы технологии переработки полимерных композитов в изделиях: Учеб. пособие. — Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный техн. университет, 1998. — 115с.
2. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении/Научные редакторы А.Г. Братухин, В.С. Боголюбов, О.С. Сироткин. — М.: Готика, 2003. — 516 с.
3. Large tow carbon fiber benefits sporting goods [J]. Reinforced plastics, 1999, (3).—3 p.
4. Zeng Jinfang, Qiao shengru, Qiu Zheming, et al. Effect of fiber surface treatment on shear properties of carbon composites [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002.—5p
5. Guo Huiling, Zhong Weihong, Zhang Zuoguang, et al. Characterization and analysis on several carbon fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001.—8 p.
6. Chen Xiangbao. Development of advanced polymer composites [J]. Journal of Aeronautical Material, 2000. — 4p.
7. Ramosa J A, Paganib N, Riccardib C Cet al. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems [J]. polymer, 2005.—10 p.