

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ТУРБОСТРАТНОЙ СТРУКТУРОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Губанова Г.Н.*, Балик К⁽¹⁾., Черный М⁽¹⁾., Гойхман М.Я., Суханова Т.Е.,
Григорьев А.И., Кудрявцев В.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Большой пр. В.О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

⁽¹⁾Институт структуры и механики горных пород Чешской Академии наук,
V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic

*Факс: +7 (812) 328 68 69; E-mail: medvedll@online.ru

Введение

Углерод-углеродные композиционные материалы, благодаря своим уникальным свойствам находят применение во многих областях науки и техники: от авиакосмической, триботехнической до медицинской.

Полиимиды (ПИ) являются перспективным полимером для получения углерод-углеродных материалов [1], т.к. они обладают рядом преимуществ перед традиционно используемыми полимерными связующими - высокой термической стабильностью и высоким коксовым остатком при пиролизе в инертной атмосфере (до 70%), что позволяет сократить количество стадий «уплотнений». Введение мезоморфного пека в ПИ позволяет одновременно удешевить материал и повысить коксовый остаток связующего, снизить пористость и повысить физико-механические характеристики полученных углерод-углеродных (УУКМ) композиционных материалов [2].

Целью работы являлось изучение влияния карбонизации и графитизации на структуру, физико-механические и триботехнические свойства УУКМ на основе полиимидных связующих ИТА (БЗФ-ДАДФЭ), ПМ-ДАДФЭ с добавкой мезоморфного пека, разработанных в Институте высокомолекулярных соединений РАН.

Результаты и обсуждение

Полученные на основе связующих ИТА и ПМ-ДАДФЭ с добавкой пека углепластики обладали прочностью на изгиб соответственно 970 МПа и 800 МПа, трещиностойкостью 215 Дж/м² и 240 Дж/м², теплостойкостью, определяемой по температуре стеклования на уровне 340°C. По данным динамических механических испытаний связующие ИТА +40 вес.% пека и ПМ-ДАДФЭ + 40 вес.% пека

образуют однофазную систему, т.е. совместимы на молекулярном уровне. В табл. 1 приведены физико-механические характеристики углепластиков и полученных на их основе УУКМ.

Табл. 1

Образец Пористость, % G, (ГПа) E, (ГПа)

После прессования при 300°C/1 час
и пост.отверждения 350°C/5 час.

ИТА+пек	5,85	4,83	126,0
Новая ИТА	-	2,59	101,1
+пек			

После карбонизации при 1000°C, азот

ИТА+пек	15,75	6,203	140,0
Новая ИТА	27,23	3,481	114,9
+пек			

После графитизации, 2200°C, аргон

ИТА+пек	16,34	5,36	203,5
Новая ИТА	28,19	2,71	149,4
+пек			

G - модуль Юнга на сдвиг;

E - модуль Юнга на растяжение.

Структура УУКМ, определяющая их эксплуатационные свойства, формируется в процессе карбонизации и графитизации. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на образцах трех видов: исходные углепластики (после прессования при температуре 300°C/1 час и дополнительного отверждения 350°C/час), карбонизованные (1000°C/1 час осушенного азота), графитизированные (2200°C/1 час в атмосфере аргона). В работе использовались углеродные волокна Элур-П01 (Россия), которые подверглись карбонизации (до 1500°C).

На основе анализа данных широкоугольной рентгеновской дифракции показано, что углеродное волокно в исходном и карбонизованном образцах обладает турбостратной упаковкой гексагональных

слоев, а связующее находится в аморфном состоянии. После графитизации углерод-углеродных образцов на основе матрицы ИТА и матрицы ПМ-ДАДФЭ на дифрактограммах, снятых при установке образца с вертикально расположенными волокнами, рефлексы с межплоскостным расстоянием $d = 3.5 \text{ \AA}$ становились более узкими и интенсивными, что указывает на дальнейшее совершенствование структуры УУКМ.

Отличительной чертой дифрактограмм графитизированных образцов на основе матрицы ИТА и ПМ-ДАДФЭ, снятых при установке образца с горизонтально расположенными волокнами, являлось появление на них рефлексов с межплоскостным расстоянием $d = 3.5 \text{ \AA}$ (более интенсивных для образцов на основе матрицы ПМ-ДАДФЭ), которые отсутствовали на дифрактограммах исходного и карбонизованного образцов. Данный факт указывает на переход связующих в турбостратное состояние при графитизации. Размеры упорядоченных областей (кристаллитов), определенные по методу Шеррера [3] дали следующие результаты: для исходных и карбонизованных образцов они составляли $\sim 20 \text{ \AA}$, для графитизированных образцов на основе матрицы ИТА $\sim 25\text{-}30 \text{ \AA}$ и для графитизированных образцов на основе матрицы ПМ-ДАДФЭ $\sim 30\text{-}40 \text{ \AA}$.

Данные РСА хорошо согласуются с результатами механических испытаний УУКМ (табл. 1). Падение модуля упругости на сдвиг после графитизации УУКМ, особенно заметное для образцов на основе матрицы ПМ-ДАДФЭ, обусловлено переходом матрицы в графитоподобное состояние. Рост модуля упругости на растяжение по мере термообработки образцов объясняется не столько изменением структуры самой матрицы сколько графитизацией волокон.

Изменение структуры волокон и матрицы в процессе термообработок УУКМ определяет изменение их трибологических свойств. Коэффициенты трения скольжения падают по мере проведения карбонизации и графитизации от 0.4 до 0.2. Графитизация обеспечивает стабильную работу УУКМ в условиях длительных испытаний (до 30 мин.) и высоких нагрузок (до 1000Н): разогрев трибоконтакта прекращается через 10 мин, после начала испытаний, достигнув температуры 270°C (рис.1).

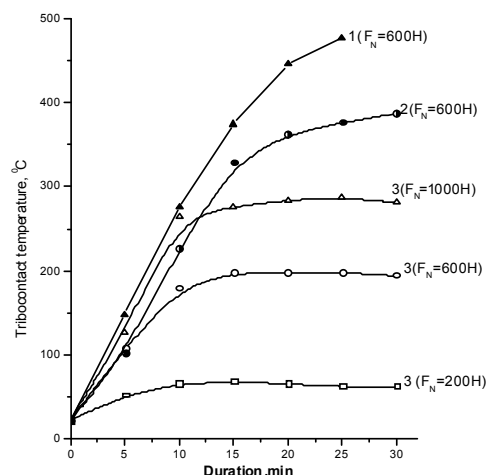


Рис.1 Зависимость температуры трибоконтакта от времени испытания: 1 – углеродный пластик, 2 – карбонизованный, 3 – графитизированный образцы.

Выводы

1. Полиимиды ИТА и ПМ-ДАДФЭ с добавкой 40 вес.% мезоморфного пека являются перспективными связующими для получения УУКМ с высокими физико-механическими показателями и высоким коксовым остатком (до 84%).
2. Методом широкоугольной рентгеновской дифракции впервые показан переход матрицы УУКМ на основе разработанных связующих в структуру турбостратного графита после графитизации при температуре 2200°C в атмосфере аргона.
3. Трибологические испытания полученных УУКМ показали высокие антифрикционные и износостойкие свойства, улучшающиеся при карбонизации и графитизации.

Литература

1. Hatori H., Yamada Y., Shraishi M., Yoshihara M., kimura T. Carbon 1998; 34: 201.
2. Takeichi M., Eguchi Y., Kaburagi Y., Hishiyama Y., Inagaki M. Carbon 1998; 34: 117
3. Yudin V.E., Goykman M.Ya., Balik K., Glogar P., Polivka P., Gubanova G.N., Kudryavtsev V.V. Carbon/carbon composites based on a polyimide matrix with coal tar pitch. Carbon 2002; 40: 1427-1433.
4. Вильсон А. Оптика рентгеновских лучей ИЛ, 1951.