

УДК 678:539.4

Нешпор А.В., Вишняков Л.Р., Мазная А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Украина, Киев

УДАРОПРОЧНЫЕ СЛОИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Анотація

Досліджені механізми руйнування полімерних композиційних матеріалів на основі арамідних тканин. Визначено, що особливості руйнування ПКМ залежать від типу зв'язуючого. Для композитів з термопластичною матрицею характерно фібрилярне розшарування волокон, а для високоміцних ПКМ на термореактивному зв'язуючому – руйнування композиту в цілому. Показано, що для підвищення стійкості до ударного навантаження та зниження позаперешкодної деформації доцільно використання градієнтних полімерних композитів.

Abstract

Fracture mechanisms in polymer composite materials based on aramide fibbers have been studied. The fracture features of PCMs have been found to be in dependence on the type of binder. For composites with thermal plastic matrix, a fibrillar delamination of fibers is characteristic, and for high strength PCMs with thermal reaction binder, a destruction of the composite as a whole is observed. It was shown that gradient polymer composites might be preferably used to increase the impact load resistance and decrease the after-backing deformation.

Армированные волокнами полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в технике в качестве конструкционных материалов, в том числе ударопрочных. Важными показателями таких ПКМ являются низкая плотность, повышенные удельная прочность и модуль упругости, возможность снижения материалоемкости изделий.

В качестве армирующего волокнистого наполнителя ударостойких ПКМ чаще всего используют высокомодульные арамидные, полиэтиленовые, стеклянные волокна, а также волокна на основе ароматических полиэфиров и другие [1]. Среди перечисленных волокон наибольшее практическое значение приобрели органические высокопрочные высокомодульные волокна, которые применяют в защитных изделиях от динамического удара и, в частности, арамидные волокна и ткани: Kevlar ("Dupont"), Tvaron ("Akzo Nobel") и СВМ (Россия). В качестве связующих ударопрочных ПКМ используют эпоксидные, фенолоформальдегидные, полиамидные и другие смолы, а также эфиры поливинилового спирта (поливинилбутираль, поливинилбутират), а также каучуки и полиуретановые матрицы, которые также обладают высокими впитывающими способностями.

Известно, что состав, структура, определенное чередование слоев и адгезионное взаимодействие составляющих ПКМ на межфазных границах существенно влияют на эксплуатационные харак-

теристики ударозащитных конструкций [2]. Поэтому с целью более полной реализации свойств волокнистого наполнителя и прогнозирования поведения композитов в условиях эксплуатации в последнее время все больше внимания уделяется исследованию особенностей и механизмов разрушения ПКМ. Например, в работах [3–6] наиболее полно были изучены закономерности разрушения ПКМ на основе стеклянных и углеродных волокон, для которых характерно разрушение по границе раздела волокно-матрица или непосредственно по материалу матрицы. Следует также учесть, что высокомодульные органические волокна обладают высокой анизотропией свойств, которая во многом определяет особенности поведения ПКМ в процессах эксплуатации.

В настоящей работе для исследования особенностей разрушения в результате действия импульсных нагрузок были выбраны образцы ПКМ на основе арамидных тканей типов ТСВМ и Кевлар и нескольких видов связующих- фенолоформальдегидного (лак ЛБС-1) и термопластичного – поливинилбутирала (ПВБ) и полипропилена (ПП).

В результате исследования образцов методом оптической микроскопии было установлено, что при импульсных нагрузках для ПКМ с различными связующими наблюдается разный характер разрушения. На рис. 1 показана зона разрушения композитов на основе арамидных тканей ТСВМ (а) и Кевлар (б) с фенолоформальдегидным связующим.

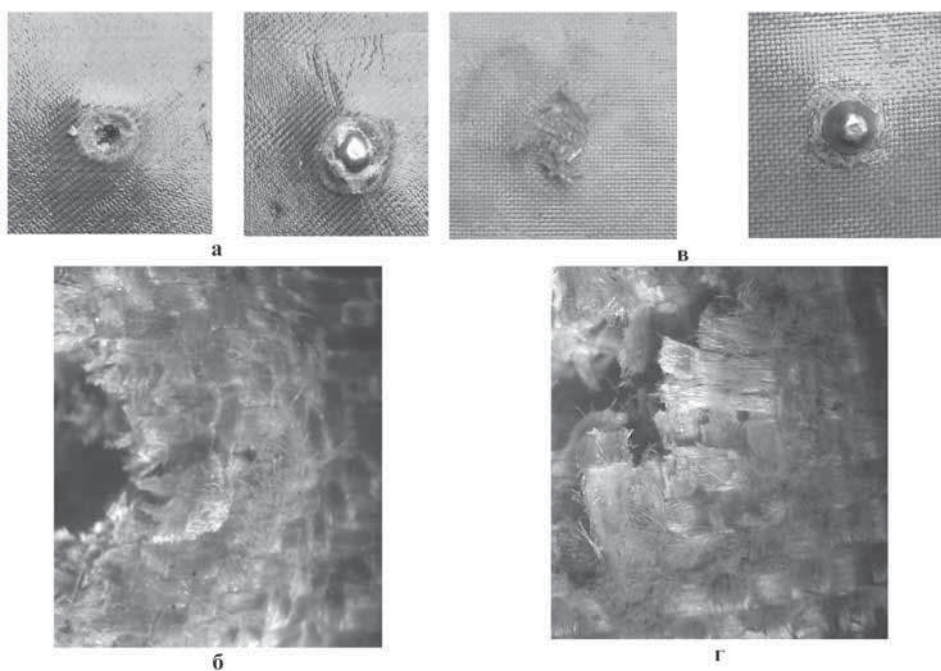


Рис. 1. Разрушение под действием индентора композитов на основе фенолоформальдегидного связующего и арамидных тканей:

а – ТСВМ (фронтальная и тыльная стороны), б – увеличенное изображение;

в – Кевлар (фронтальная и тыльная стороны), г – увеличенное изображение

Было установлено, что независимо от вида армирующей ткани композиты имеют похожий характер разрушения. При этом зона разрушения локализована непосредственно в месте действия высокоскоростного индентора. Наблюдается также незначительное нарушение текстуры ткани (ориентации волокон), в зоне разрушения волокна оказались оборванными (срезанными) без характерной фибрилляции есть участки сплавления волокон между собой с образованием фрагментов разной формы и размеров. Это может свидетельствовать о возможном химическом взаимодействии арамидных волокон с терморезактивным связующим [1] и подтверждает адгезионный характер разрушения по границе волокно-матрица, что характерно для пластиков на основе волокон СВМ [7].

Разрушение композитов на основе термопластичных связующих отличается от выше описанного и имеет другой характер. Так, под действием индентора при испытании ПКМ со связующим из поливинилбутирала, нити основы и утка вытягиваются, при этом наблюдается протяженная зона со структурой ткани отличающейся от первоначальной, а также происходит нарушение ориентации волокон. Заметим, что с тыльной стороны этих образцов ткань расслаивается на пучки нитей различной длины и степени фибрилляции (рис. 2), что свидетельствует о слабой адгезии волокон к матрице.

Таким образом, в отличие от ПКМ с терморезактивным связующим, разрушение ПКМ на основе термопластичного связующего сопровождается характерным расслоением на отдельные нити или группы нитей, в которых происходит также фибрилляция самих волокон. При этом интенсивность процесса фибрилляции волокон зависит от содержания связующего и становится более заметной в ПКМ, когда объемная доля связующего невелика (рис. 3).

Следует отметить, что количество нитей в пучке, которые вытягиваются под действием индентора, и размеры зоны деформации с нарушенной структурой увеличиваются, если при одинаковом содержании связующего пористость образцов повышена (рис. 4). Отметим, что подобный эффект влияния пористости на зону деформации образца описан также в работе [8].

Было установлено, что увеличение плотности ПКМ хоть и приводит к локализации зоны разрушения и уменьшению деформированного объема, однако при этом образуются менее выгодные схемы напряженного состояния, и в результате — снижается ударная стойкость материала.

Таким образом, если главной особенностью разрушения арамидных волокон в композите с термопластичной матрицей является процесс фибриллярного расслоения отдельных волокон, то для высокопрочных материалов на основе терморезактивного связующего определяющим является разрушение композита в целом.

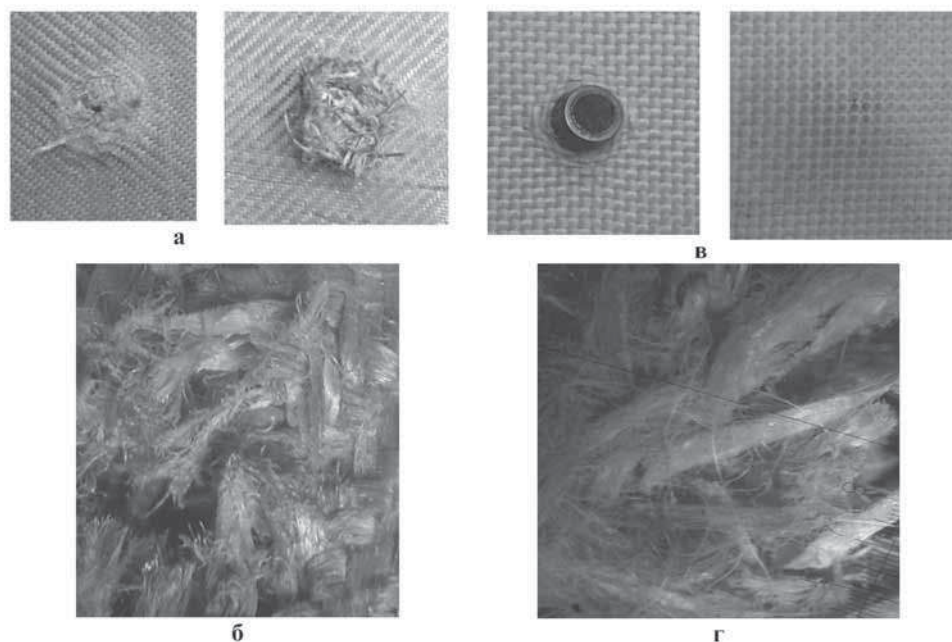


Рис. 2. Разрушение под действием индентора композитов на основе связующего ПВБ и арамидных тканей:

а — ТСВМ (фронтальная и тыльная стороны), в — увеличенное изображение;
б — Кевлар (фронтальная и тыльная стороны), г — увеличенное изображение

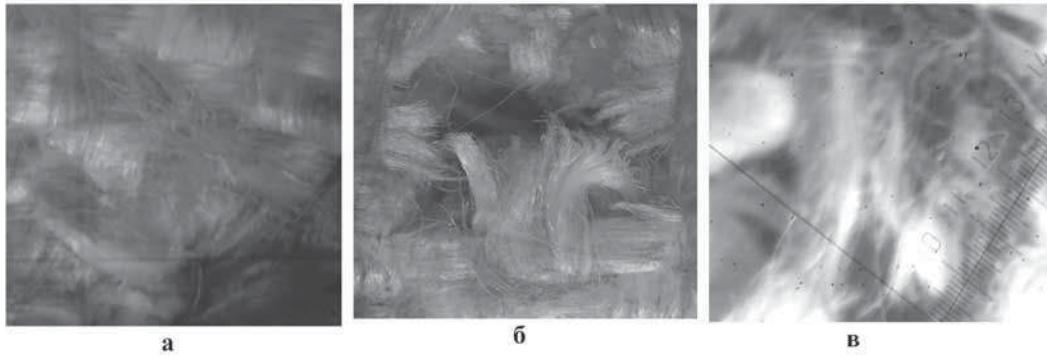


Рис. 3. Разрушение ПКМ Кевлар-ПП с различным содержанием связующего:
a – 35%; *б* – 26%, *в* – 19%

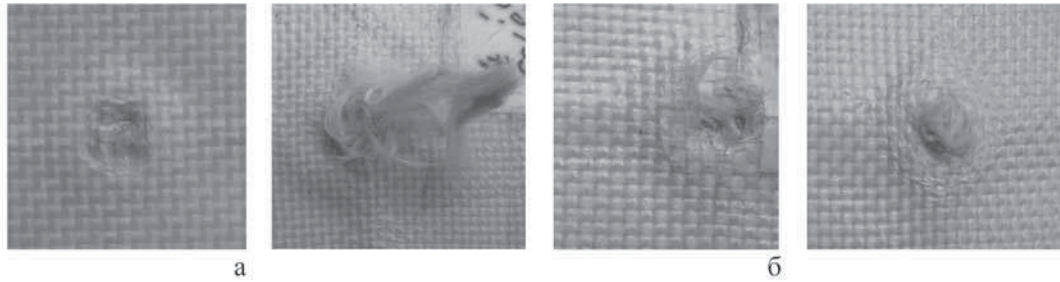


Рис. 4. Разрушение ПКМ на основе Кевлара и ПП:
a – пористость 28%, *б* – пористость 4,8%

Результаты приведенных исследований позволили учесть особенности разрушения ПКМ с различным видом связующего, а также разработать градиентные слоистые композиты, состоящие из "жестких" и "мягких" слоев, за счет использования разных видов связующего — терморективного или термопластичного, что дает возможность получить схему ПКМ на основе арамидных волокон с большей адаптацией к высокоинтенсивной нагрузке.

Оценку стойкости ПКМ к действию высокоскоростных инденторов проводили на модельных образцах с определением запреградной деформации, количественной характеристикой которой служил приведенный объем вмятины в поддерживающем образце материале (в нашем случае, пластине), который рассчитывался по формуле:

$$V' = V \frac{v_{um}}{v_d},$$

где V' — приведенный объем вмятины, см³; V — измеренный объем вмятины, см³; $v_{шт}$ — заданная скорость индентора, м/с; v_d — действительная скорость индентора, м/с.

$$V = \pi h^2 \left(\frac{1}{2} h + \frac{d^2}{8h} - \frac{1}{3} h \right),$$

где h — глубина вмятины, см; d — диаметр вмятины, см.

Результаты испытаний ПКМ с разными видами полимерных матриц показаны в таблице 1.

Из таблицы видно, что наименьшую запреградную деформацию в наших экспериментах имеют модельные образцы в которых были использовано термопластичное связующее (ПВБ и ПВБ+ФФС). Исходя из полученных результатов, можно предположить, что подобные полимеры целесообразно использовать для изготовления в ПКМ "мягкого" демпферного слоя. В тоже время для реализации жесткого высокопрочного слоя лучшие характеристики показали композиты на основе терморективных связующих. При этом прочность ПКМ, в которых армирующей тканью является ТСВМ (~380 МПа) оказалось выше, чем прочность ПКМ на основе Кевлара (~150 МПа).

Влияние пористости ПКМ на ударопрочность при высокоскоростном нагружении определяли на образцах, в которых фронтальный и тыльные слои имели различную пористость. В образцах первой группы на основе ткани Кевлар с фенолоформальдегидным связующим пористость фронтального и тыльного слоев составила 8% и 18%, соответственно, при одинаковой толщине слоев (5 мм). Для образцов второй группы на основе

Таблица 1

Стойкость ПКМ к действию импульсной нагрузки в зависимости от типа связующего

Армирующая ткань	Связующее	Глубина вмятины, см	Диаметр вмятины, см	Скорость индентора, м/с	Приведенный объем вмятины, см ³
ПКМ с термопластичной матрицей					
Кевлар	ПП	1,0	5,5	320	12,2
Кевлар	ПЭ	1,7	6,5	319	30,4
ТСВМ	ПВБ+ФФС	0,7	4,0	311	4,6
ТСВМ	ПВБ	1,5	5,5	314	16,6
Кевлар	ПВБ	0,9	3,0	320	3,5
ПКМ с матрицей из реактопласта					
Кевлар	ЛБС	1,0	3,5	316	5,3
ТСВМ	ЛБС	0,9	3,5	310	4,8

Примечание: ПП – полипропилен, ПЭ – полиэтилен, ПВБ+ФФС – поливинилбутираль, модифицированный фенолоформальдегидной смолой, ЛБС – бакелитовый лак

ткани ТСВМ с фенолоформальдегидным связующим пористость этих же слоев составила 5% и 16%, при такой же толщине слоев. Были также испытаны образцы, в которых фронтальный и тыльный слои с указанной пористостью меняли местами. Для сравнения также были испытаны образцы ПКМ на термопластичном связующем (ПВБ, модифицированном фенолоформальдегидной смолой) с одинаковой во фронтальном и тыльном слоях пористостью 42%.

Результаты этих испытаний (рис. 5) показали, что градиентные ПКМ с фронтальным слоем, обладающим меньшей пористостью, чем тыльный слой, имеют меньшие показатели запреградной деформации, а соответственно, – и лучшую стойкость к действию импульсной нагрузки.

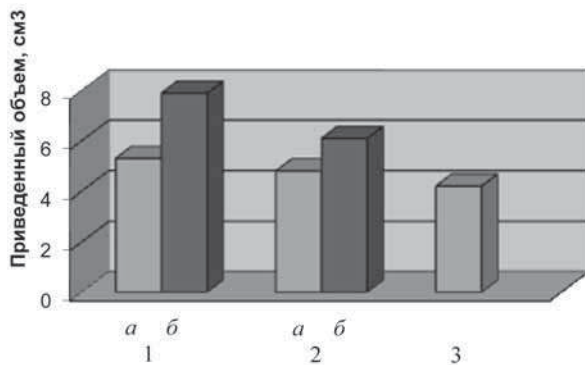


Рис. 5. Запреградная деформация в зависимости от пористости и расположения слоев по отношению к индентору:

- образцы первой группы Кевлар - ЛБС с пористостью: а) 8% – 18%; б) 18% – 8%;
- образцы второй группы ТСВМ с пористостью: а) 5% – 16%; б) 16% – 5%;
- образцы на основе ТСВМ с термопластичным связующим ПВБ + ЛБС с пористостью 42%

Выводы

1. Основной особенностью разрушения арамидных волокон в композите с термопластичной матрицей является процесс фибриллярного расслоения отдельных волокон, а для высокопрочных материалов на основе терморезактивного связующего определяющим является разрушение композита в целом.

2. ПКМ с фронтальным слоем, обладающим меньшей пористостью, чем тыльный слой, имеют меньшие показатели запреградной деформации, а соответственно, – и лучшую стойкость к действию импульсной нагрузки.

3. С целью повышения стойкости к высокоскоростному действию индентора и снижения запреградного действия целесообразно использовать полимерный градиентный слоистый материал, в котором фронтальный слой представляет собой высокоплотный ПКМ на основе терморезактивного связующего, а тыльный слой – на основе термопластичного связующего. Исходя из полученных результатов, такое расположение слоев учитывает особенности работы и разрушения ПКМ и способствует сохранению целостности конструкции.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Т.В. Грудиной и м.н.с. В.Н. Морозовой за участие в изготовлении образцов полимерных композитов.

Литература

- Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Часть 1. Основные компоненты волокнистых композитов, их взаимодействие и взаимовлияние//Химические волокна, 2005. – № 4. – С. 7–22.
- Вишняков Л.Р., Мазна О.В., Нешпор О.В., Коханий В.О., Олексюк О.Н. Дослідження конст-



руктивно-технологічних факторів для розробки високоенергостійких бронееlementів на основі кераміки// Проблемы прочности, 2004. — № 6. — С. 43–46.

3. *J.E.L. da Silva, S. Paciornik, J.R.M. d'Almeida.* Determination of the post-ballistic impact mechanical behavior of a ± 450 glass-fabric composite/ *Polymer Testing*, 2004. — V. 23. — P. 599–604.

4. *L.M. Nunes, S. Paciornik, J.R.M. d'Almeida.* Evaluation of the damaged area of glass-fiber-reinforced epoxy-matrix composite materials submitted to ballistic impacts/*Composites Science and Technology*, 2004. — V. 64. — P. 945–954.

5. *Fisher S.* An experimental and theoretical investigation of the strains developed in a unidirectional

Aramid fibre composite beam/*J. of Materials Science Letters*, 1985. — V.4. — P. 659–661.

6. *N.K. Naik, P. Shrirao, B.C.K. Reddy.* Ballistic impact behaviour of woven fabric composites/*International Journal of Impact Engineering*, 2006. — V. 32. — № 9. — P. 1521–1552.

7. *Кузьмин В.Н., Андреев А.С., Добровольская И.П.* и др. Особенности разрушения композиционных материалов на основе арамидных волокон/ *Механика композиционных материалов на основе арамидных волокон*, 1985. — № 4. — С. 736–738.

8. *Склярков Н.М., Кобеца Л.П., Деев И.С., Мостовой Г.Е.* Особенности баллистической стойкости тканевой брони/ *Пластические массы*, 2003. — № 10. — С. 8–14.