

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 91, 429 - 432 (1997)

IMPREGNACE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ UHLÍK-UHLÍK

MARTINA KLUČÁKOVÁ^a a KAREL BALÍK^{b*}

^aVysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav struktury a mechaniky hornin, Akademie věd České republiky, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

Došlo dne 10.X.1996

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
3. Výsledky a diskuse
4. Závěr

1. Úvod

Významné místo mezi vláknovými kompozitními materiály zaujímají materiály tvořené uhlíkovou maticí vyztuženou uhlíkovými vlákny, tzv. kompozity uhlík-uhlík, které mají některé mimořádné vlastnosti. Předně je to jejich vysoká tahová pevnost, lomová houževnatost a pseudoplasticita, přičemž mechanické vlastnosti stejně jako stupeň a prostorovou orientaci jejich anizotropie lze cílevědomě ovlivňovat. Dále je to jejich dobrá tepelná a elektrická vodivost, vysoká teplotní a chemická odolnost v neoxidačním prostředí, malá tepelná roztažnost, odolnost vůči tepelnému šoku a biokompatibilita. Tyto vlastnosti jsou důsledkem struktury materiálu, při jejímž popisu je nutno rozlišovat superstrukturu kompozitu složeného z různých fází (vlákna, matrice a plynná fáze), infrastrukturu těchto fází (prostorové uspořádání vyztuže, morfologie a textura matrice, konfigurace pórů) a mikrostrukturu materiálu fází (stavba vláken a matrice na molekulární a atomové úrovni,

chemické složení plynu v pórech). Mechanické vlastnosti vláknových kompozitních materiálů jsou značně ovlivněny intenzitou vzájemného působení mezi vláknovou vyztuží a maticí. Pokud vlákna nejsou v matici uložena příliš pevně, je možné, aby se při mechanickém namáhání vytahovala (pull out) z matrice a nesla dále zatížení materiálu. Toto pseudoplastické chování umožňuje využít až 80 % pevnosti vláken. Naopak při silné vzájemné vazbě vlákna s maticí má porušení kompozitního materiálu charakter katastrofického selhání (křehký lom)^{1,3}.

V současné době jsou kompozitní materiály uhlík-uhlík vyráběny především technologií předimpregnovaných polotovarů, tzv. prepregů. Prepreg je monovrstva jednosměrně uložených uhlíkových pramenců nasycených syntetickou pryskyřicí, nebo dvourozměrná tkanina ze stejně upravených pramenců. Jednotlivé různě orientované vrstvy se skládají na sebe do dosažení požadované tloušťky. Vzniklý meziprodukt se vytvrdí za tlaku a zkarbonizuje v inertní atmosféře¹. Během karbonizace se uvolňují pyrolyzní plyny a objem matrice se zmenšuje. Protože vláknová vyztuž smrštění matrice brání, jsou pórovitost a množství trhlinek karbonizovaného kompozitního materiálu poměrně vysoké. Možnosti snížení pórovitosti úpravou prepregové technologie jsou omezené, ale je možno snížit obsah trhlin a pórů dodatečnou impregnací, protože porézní systém je do značné míry otevřený, tzn. většina trhlin a pórů je propojena s povrchem tělesa.

Impregnační proces se skládá ze tří částí. První je vlastní impregnace kapalným impregnačním činidlem, následuje vytvrzení a rekarbonizace. Celý cyklus bývá několikrát opakován (až 6krát) a lze jej doplnit grafitací. Proces plynule navazuje na výrobu kompozitů prepregovou technologií a lze dokonce říci, že se stal její součástí - viz obr. 1.

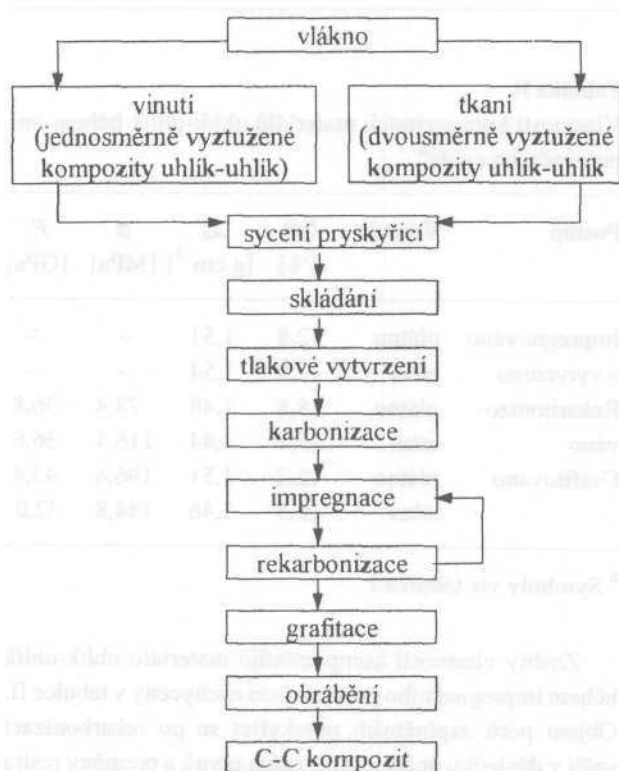
Jako impregnační činidla jsou používány kapalné prekurzory matrice, z nichž se jako nejvhodnější jeví teplem tvrditelné fenolformaldehydové pryskyřice, tzv. resoly. Obecně jsou resoly vyráběny alkalicky katalyzovanou polykondenzací fenolů za nadbytku formaldehydu. Jejich charakteristickým znakem je schopnost přecházet působením tepla v zesíťovaný polymer - nerozpustný a netavitelný resit^{4,5}.

Před impregnací je nutno pryskyřici nejprve roztavit nebo naředit ethanolem na vhodnou viskozitu. Viskozita

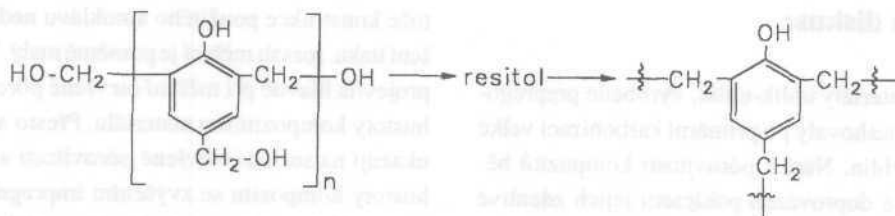
* Zaslání korespondence

taveniny pryskyřice je ovlivňována dvěma protichůdnými faktory. Zvyšování teploty vede ke snížení viskozity, současně však vzrůstá střední molekulová hmotnost polymeru, což naopak viskozitu zvyšuje a pryskyřice ztrácí schopnost pronikat do složitého systému pórů v materiálu. Viskozita roztoku pryskyřice v ethanolu klesá s poklesem koncentrace roztoku, zároveň ale klesá i objemový výtěžek uhlíku po karbonizaci. Volba teploty a koncentrace resolu představuje tedy vždy kompromis mezi protichůdnými požadavky a vyššího výtěžku uhlíku lze dosáhnout pouze opakovaním impregnačního cyklu⁶⁷.

Kapalný impregnant je pak při zvolené teplotě infil-



Obr. 1. Schéma přípravy kompozitních materiálů uhlík-uhlík



Obr. 2. Schéma přeměny fenol-formaldehydové pryskyřice (resolu) na třírozměrně zesíťovaný resit při tepelném vytvrzování

trován do systému pórů v materiálu. Materiál musí být před impregnační zbařen vlhkosti a veškerý plyn z otevřených pórů musí být evakuován. Pokud se pro impregnaci použije čistá neředěná pryskyřice, je při evakuaci plynu z pórů v pevném stavu a vzorky kompozitu jsou nanejím povrchu umístěny v kovové kleci. Při následném tavení jsou pak vzorky tíhou klece vtaheny do objemu pryskyřice. Při impregnaci roztokem pryskyřice, jsou vzorky od počátku ponořeny a při vyšších koncentracích pryskyřice je vhodné prodloužit dobu evakuace. Impregnační tlak a časová výdrž výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu. Obecně je prodloužená impregnace za zvýšeného tlaku účinnější, ale prodloužování impregnační doby je při použití čisté neředěné pryskyřice omezeno z důvodu nárůstu rychlosti kondenzace jejích makromolekul.

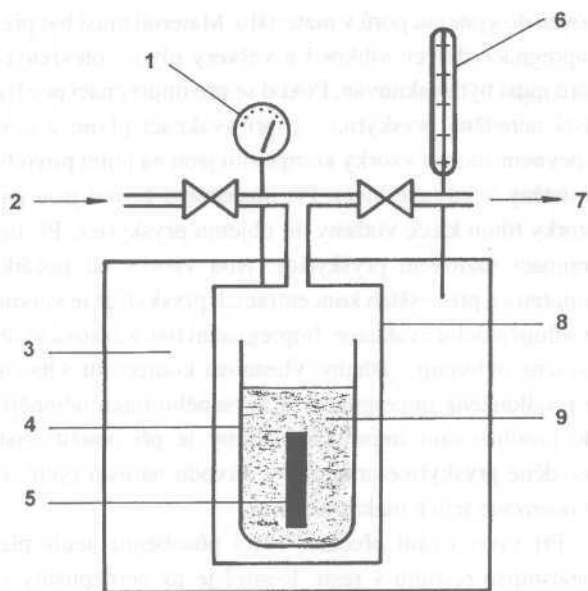
Při vytvrzování přechází resol působením tepla přes mezistupeň resitolu v resit. Resitol je již nerozpustný ve vodných roztocích alkálií a v rozpouštědlech, avšak působením rozpouštědel botná. Resit je pak konečným stadiem vytvrzování. Jedno stadium přechází v druhé a není mezi nimi ostrých mezí. Zjednodušeně si lze tedy vytvrzování představit jako postupnou změnu poměrně nízkomolekulárních polykondenzátů v třírozměrně zesíťovaný resit - viz obr. 2.

Při karbonizaci v inertní atmosféře se resit přetvoří na izotropní sklu-podobný uhlík. Tento uhlík je obtížně grafitovatelný s nízkou objemovou hmotností (1,5 g.cnr³). Pokud se pro impregnaci použije impregnant odlišný od původního prekurzoru matrice, vzniká po karbonizaci třetí fáze kompozitního materiálu (druhá fáze uhlíkové matrice)¹.

2. Experimentální část

Pro přípravu kompozitů byly použity uhlíkové tkaniny s plátěnou a atlasovou vazbou připravené z uhlíkového vlákna Torayca T800.

Kompozity složené z pěti vrstev tkanin nasycených fenolformaldehydovou pryskyřicí UMAFORM LE (SYN-PO Pardubice) a tlakově vytvrzené byly karbonizovány v inertní atmosféře dusíku na teplotu 1000 °C.



Obr. 3. Schéma impregnační aparatury

1 - manometr, 2 - přívod dusíku, 3 - temperovaná vodní lázeň, 4 - skleněná květa, 5 - vzorek C-C kompozitu, 6 - teploměr, 7 - rotační vývěva, 8 - tlaková nádoba, 9 - kapalná pryskyřice

Impregnace pryskyřicí UMAFORM LE byla prováděna v autoklávu znázorněném na obr. 3. Vzorky kompozitu zbavené vlhkosti byly uloženy do skleněné květy s resolem, umístěné v tlakové nádobě. Tlaková nádoba byla těsně uzavřena a evakuována po dobu 10 minut. Po následné temperaci na 90 °C byl do tlakové nádoby přiveden plynný dusík. Tlak dusíku byl po celou dobu impregnace udržován na konstantní hodnotě. Impregnované vzorky byly uloženy mezi separační a odsávací tkaniny a tlakově vytvrzeny. Po rekarbonizaci na 1000 °C byly vzorky „grafitovány“ na teplotu 2200 °C v prostředí argonu. Otevřená pórovitost a zdánlivá hustota byly měřeny pomocí penetrační vodou dle ASTM C-20. Mechanická pevnost v tahu za ohybu a modul pevnosti v tahu za ohybu byly měřeny třibodovým uspořádáním na přístroji MINIMAT (Polymer Laboratories Ltd., U.K.).

3. Výsledky a diskuse

Kompozitní materiály uhlík-uhlík, vyrobené prepregovou technologií, obsahovaly po primární karbonizaci velké množství pórů a trhlin. Nárůst pórovitosti kompozitů během karbonizace je doprovázen poklesem jejich zdánlivé hustoty - viz tabulka I.

Tabulka I

Vlastnosti kompozitních materiálů uhlík-uhlík po vytvrzení a po karbonizaci (OP otevřená pórovitost, d_a zdánlivá hustota, σ pevnost v tahu za ohybu, E modul pružnosti v tahu za ohybu)

Postup	Výztuha	OP [%]	d_a [g.cm ⁻³]	σ [MPa]	E [GPa]
Po vy tvrzení	plátno	7,4	1,49	-	-
	atlas	4,9	1,52	-	-
Po karbonizaci	plátno	23,0	1,43	104,9	35,8
	atlas	23,1	1,39	92,2	28,7

Tabulka II

Vlastnosti kompozitních materiálů uhlík-uhlík během impregnačního cyklu^a

Postup	Výztuha	OP [%]	d_a [g.cm ⁻³]	σ [MPa]	E [GPa]
Impregnováno a vytvrzeno	plátno	12,8	1,51	-	-
	atlas	7,9	1,54	-	-
Rekarbonizováno	plátno	18,8	1,48	78,4	36,8
	atlas	15,7	1,44	116,4	36,6
Grafitováno	plátno	12,2	1,51	196,4	43,4
	atlas	12,5	1,46	144,8	32,0

^a Symboly viz tabulka I

Změny vlastností kompozitního materiálu uhlík-uhlík během impregnačního procesu jsou zachyceny v tabulce II. Objem pórů zaplněných pryskyřicí se po rekarbonizaci snížil v důsledku úniku pyrolyzních plynů a přeměny resitu na skelný uhlík (uhlíkový zbytek po karbonizaci je 50–60 %). Následná grafitace výrazně zlepšuje hlavně mechanické vlastnosti kompozitu.

V tabulce III je uveden vliv impregnačního tlaku na vlastnosti uhlíkového kompozitu s atlasovou vazbou. Protože konstrukce použitého autoklávu nedovolila další zvýšení tlaku, rozsah měření je poměrně malý. Tato skutečnost se projevila hlavně při měření otevřené pórovitosti a zdánlivé hustoty kompozitního materiálu. Přesto naměřené hodnoty ukazují na snížení otevřené pórovitosti a zvýšení zdánlivé hustoty kompozitu se zvýšením impregnačního tlaku, což je v souladu s výše uvedenými teoretickými předpoklady.

Tabulka III

Změny v otevřené pórovitosti OP a zdánlivé hustotě d_a a zvýšení pevnosti v tahu za ohybu $\Delta\sigma$ a modulu v tahu za ohybu ΔE oproti karbonizovaným vzorkům bez impregnace v závislosti na impregnačním tlaku u kompozitu s atlasovou vazbou výztuže; impregnováno při 90 °C po 60 min neředěným resolem UMAFORM LE, tlakově vytvrzeno a rekarbonizováno

Impregnační tlak [MPa]	OP [%]	d_a [g.cm ⁻³]	$\Delta\sigma$ [%]	ΔE [%]
Bez impregnace	23,3	1,37	–	–
0,2	17,6	1,45	3	3
0,3	17,5	1,45	23	19
0,4	17,3	1,42	38	80

Zlepšení mechanických vlastností kompozitu s rostoucím impregnačním tlakem oproti karbonizovanému C-C kompozitu (viz tab. I) je uvedeno v tabulce III. Prodloužení doby impregnace mělo na vlastnosti kompozitů stejný vliv jako zvýšení tlaku. Při použití čisté neředěné pryskyřice bylo její další prodlužování omezeno nárůstem viskozity resolu. Při teplotě 90 °C, která odpovídá bodu tání UMAFORM LE, je rychlost chemických reakcí vedoucích k síťování makromolekul pryskyřice již tak vysoká, že po 60 minutách je impregnant ve formě resitolu a naprosto ztrácí schopnost pronikat do póru v materiálu - viz tabulka IV. Tento jev nebyl pozorován při impregnacích 34 % roztokem UMAFORM LE v ethanolu - viz tabulka IV. V silně zředěném roztoku byly pravděpodobně jednotlivé makromolekuly UMAFORM LE natolik vzdálené, že rychlost vytvrzovacích reakcí byla nízká a neměla výrazný vliv na průběh a kvalitu impregnace.

4. Závěr

Impregnace kompozitních materiálů uhlík-uhlík je složitý proces, který je ovlivňován řadou často protichůdných faktorů. Nicméně, přes tuto složitost lze jeho aplikací výrazně zlepšit vlastnosti kompozitních materiálů a jeho opakováním tento účinek ještě zvýšit. Studium tohoto problému a nalezení vhodných impregnačních podmínek by měly vést ke zjednodušení a zlevnění celé technologie výroby kompozitních materiálů uhlík-uhlík.

Tabulka IV

Změny otevřené pórovitosti OP a zdánlivé hustoty d_a u kompozitu s plátňovou vazbou výztuže v závislosti na impregnační době t_i při impregnaci neředěným resolem UMAFORM LE nebo 34 % roztokem resolu v ethanolu při 90 °C tlakem 0,4 MPa a po tlakovém vytvrzení a rekarbonizaci

Parametr	Neředěný resol				Roztok resolu		
	t_i [min]	20	30	50	60 ^a	60	120
OP [%]	22,7	21,8	21,1	20,5	20,0	18,8	18,3
d_a [g.cm ⁻¹]	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,48	1,49

^a Dochází k částečnému vytvrzení resolu

Tato práce byla realizována za podpory grantu GAČR č. 106/96/1066.

LITERATURA

- Balík K., Glogar P., Hájek M., Tomanová A.: *Ceramics-Silikáty* 36, 163(1992).
- Savage G.: *Carbon-Carbon Composites*. Chapman and Hall, London 1993.
- Agarwal B. D., Broutman L. J.: *Vláknové kompozity*. SNTL, Praha 1987.
- Knop A., Scheib W.: *Chemistry and Application of Phenolic Resins*. Springer-Verlag, Berlin 1979.
- Mleziva I.: *Výroba polymerů*. Skriptum VŠCHT, Pardubice 1990.
- Klučáková M.: *Ceramics-Silikáty* 40 (2), 41 (1996).
- Fitzer E.: *Carbon* 25, 163 (1987).

M. Klučáková^a and K. Balík^b (^aInstitute of Chemical Technology, ^bInstitute of Rock Structure and Mechanics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Impregnation of Carbon-Carbon Composites**

Carbon-carbon composites reinforced with a plain-woven and satin-woven fabrics (Torayca carbon fibre T 800) were prepared with thermosetting resin UMAFORM LE. These composites were reimpregnated under different conditions with UMAFORM LE after carbonization. The influences of impregnant density, pressure, and impregnation time on open porosity, apparent density, flexural strength, and flexural modulus of composites were tested and compared.