

УДК 620.168+ 539.4

В. А. Лотоцкая, Л. Ф. Яковенко, Е. Н.Алексенко,
П. Н. Желтов, Н. А. Мальный, А. М. Гавриленко, Г. П. Богатырева

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗАМИ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 77–373 К

Досліджено вплив температури на напругу руйнування та модуль пружності комбінованих склопластиків, у яких безперервна армуюча склотканина поєднується з епоксидним сполучним, в об'ємі якого розподілені наночастки (вуглецеві нанотрубки або наноалмази). Показано, що концентраційні залежності механічних характеристик склопластиків, що модифіковані наночастками, мають немонотонний характер. Максимальне підвищення розглянутих характеристик модифікованих композитів не перевищує 12% від вихідних значень. При зниженні температури значення обох характеристик зростають, а їх концентраційні залежності зміщуються у бік менших значень вихідного склопластику.

Ключові слова: наномодифіковані полімерні композити, напруга руйнування, модуль пружності, низькі температури, вуглецеві нанотрубки, наноалмази.

Введение

В настоящее время все большее применение в различных областях техники, а, особенно, в аэрокосмической, находят слоистые полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные углеродными и стекловолокнами, благодаря высоким физико-механическим характеристикам.

После появления теоретического предсказания о возможности значительного улучшения механических характеристик полимерных связующих за счет введения в них очень малых добавок наномодификаторов [1], большой интерес вызвала модификация полимерного связующего ПКМ углеродными наночастицами, такими как нанотрубки (УНТ), фуллерены, астралены, наноалмазы, алмазо-графит и т.п. Отмечено [2–4], что благодаря большому энергетическому потенциалу и огромной удельной поверхности фуллероидные наномодификаторы могут приводить к упорядочению морфологической структуры полимера, служить центрами сшивки полимерной сетки, быть барьерами на пути развития трещин в полимер-

© Лотоцька Вікторія Олександрівна, канд. фіз.-мат. наук, завідувач відділу Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Яковенко Леонід Федорович, Алексенко Євген Миколайович — співробітники цього ж інституту; Желтов Павло Миколайович, перший заступник директора ВАТ “Український науково-дослідний інститут технології машинобудування”, Малий Микола Андрійович, Гавриленко Агата Мікоєлівна — співробітники цього ж інституту, Богатирьова Галина Павлівна, доктор фіз.-мат. наук, була завідувачем лабораторії дисперсних надтвердих матеріалів Інституту надтвердих матеріалів ім. В. Н. Бакуля НАН України.

ной матрице, способствовать повышению адгезионной прочности на границе раздела волокно-матрица.

В настоящее время имеются публикации [5–11] о положительном (от 20% до порядка величины) влиянии добавок наночастиц различной природы, в частности углеродных нанотрубок и наноалмазов, на механические свойства полимерных смол. В качестве матрицы в таких полимерных композициях используются как термореактивные, так и термопластичные смолы, применяемые в промышленных полимерных композитах. В то же время в работе [12] показано, что введение фуллеренов практически не оказывает влияния на механические свойства термореактивной эпоксидной смолы. В [4] также установлено снижение механических характеристик при растяжении эпоксидной смолы, модифицированной ультрадисперсными алмазами, хотя при этом наблюдался рост пределов текучести при сжатии и прочности на изгиб.

В работах [13–14] отмечают также сложности с передачей повышенных механических свойств наномодифицированной матрицы всему композиту при создании промышленных слоистых композитов, армированных стекло- и углеволокном. Факторами влияния могут быть: агломерация наночастиц и неравномерность их распределения, уровень межфазного взаимодействия между волокном и нанокompозитной матрицей, вязкость матрицы и повышенная доля свободного объема. В результате повышение механических характеристик слоистых композитов с введенными в связующее наномодификаторами в разных работах колеблется от 10 до 50% [2, 4, 13, 15].

Все экспериментальные данные в указанных работах получены при комнатной температуре, в то время как для изделий, применяемых в аэрокосмической технике, необходимо знать характер изменения механических свойств материала в интервале температур 77–373 К (эксплуатационные температуры космических аппаратов на околоземных и геостационарных орбитах). В настоящее время такие данные для указанного класса материалов отсутствуют.

В данной работе изучено влияние изменения температуры в интервале 77–373 К на напряжение разрушения и модуль упругости при растяжении стеклопластика, модифицированного двумя типами наночастиц разной концентрации.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являются — исходный многослойный (8 слоев) ортогонально-армированный стеклопластик со связующим на основе эпоксидной диановой смолы КДА-2 (отвердитель ТЭАТ) и такие же стеклопластики с матрицей, модифицированной одним из двух типов наночастиц с концентрацией 2, 4 и 6%. Армирующим компонентом служила стеклоткань Т-13 (ГОСТ 19170-73). Объемные содержания связующего и армирующего компонента составляют 35% и 65%, соответственно. В качестве модифицирующих наночастиц были выбраны детонационные наноалмазы (ДНА) со средним размером частиц 8–10 нм и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). Наноалмазы и углеродные нанотрубки изготовлены в лаборатории дисперсных сверхтвердых материалов Института сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины.

Заготовки всех типов стеклопластиков изготавливали в ПАО «УкрНИИТМ» методом пропитки тканевого наполнителя наномодифицированным связующим с последующим вакуумным формованием пластика. Было изготовлено по две партии (две плиты) каждого материала.

Определение механических свойств ПКМ проводили в соответствии с ГОСТ 11262-80, 25.601-80, и 11.004-74. Исследование напряжения разрушения всех материалов выполняли в условиях одноосного растяжения со скоростью движения штока 5 мм/мин на разрывной машине FPZ-100/1 при температурах 77, 291 и 373 К. Погрешность измерения нагрузки составляла +0,2%. Установка оснащена собственной климатической камерой для испытаний при повышенных температурах и низкотемпературной приставкой конструкции ФТИНТ НАН Украины [16]. При проведении испытаний в жидком азоте и при температуре 373 К образцы предварительно выдерживали при температуре испытания не менее 30 минут. Для определения значения напряжения разрушения каждого материала при выбранной температуре были испытаны образцы обеих партий с выборкой образцов, вырезанных из разных мест каждой плиты стеклопластика, — всего по 6–12 образцов.

Модуль упругости определяли стандартным статическим методом в условиях одноосного напряжения с измерением деформации с помощью тензометра, установленного непосредственно на рабочей части образца [17]. Измерения модуля при разных температурах проводили на одном образце с одной установки. Скорость движения штока составляла 0,5 мм/мин. Погрешность измерения деформации тензометром составляла +3%. Модуль упругости в каждой температурной точке измеряли на 2–4 образцах.

Разброс значений обеих характеристик по каждой плите укладывался в интервал +5%.

Результаты и их обсуждение

Механические свойства. На рис. 1 и 2 представлены зависимости средних значений напряжения разрушения σ_r и модуля упругости E стеклопластика от концентрации наноалмазов (рис. 1, а и 2, а) и многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1, б и 2, б), полученные при температурах 373, 291 и 77 К.

Концентрационные зависимости обеих характеристик при температурах испытания носят, в общем, немонотонный характер, отклоняясь от исходных значений, соответствующих нулевой концентрации наномодификаторов (обозначены реперными горизонтальными линиями), как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, не превышая приблизительно 12% от исходных значений. При этом характер концентрационных зависимостей определяется как природой наномодификатора, так и температурой.

Как в исходном стеклопластике, так и в стеклопластике, модифицированных ДНА и УНТ, наблюдаются значительное повышение напряжения разрушения и модуля упругости с понижением температуры от 373 до 77 К, что определяется сильной температурной зависимостью характеристик как армирующей ткани, так и матрицы [18, 19].

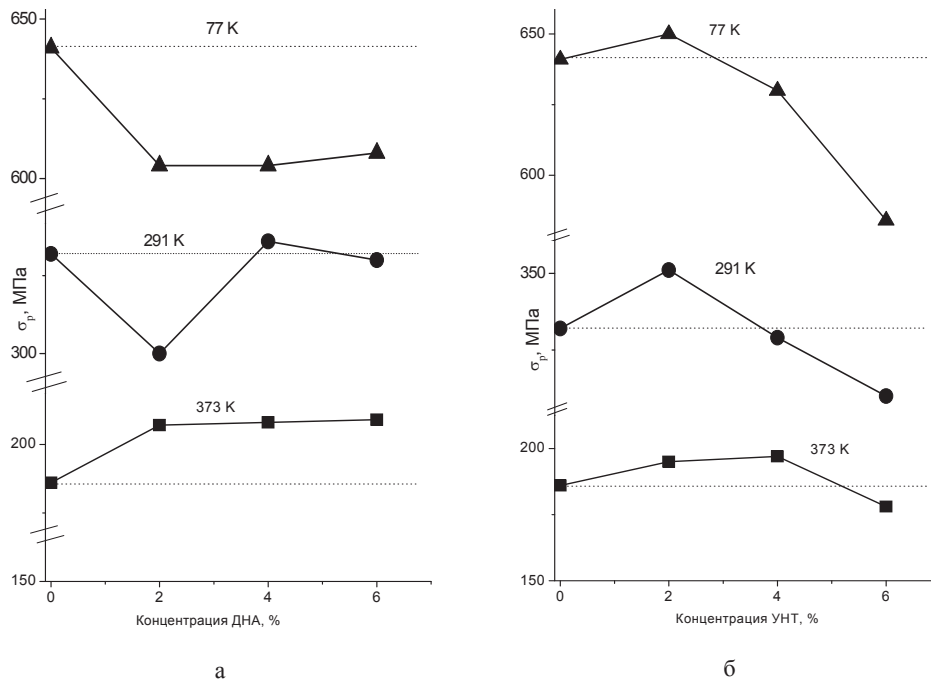


Рис. 1. Концентрационные зависимости напряжения разрушения σ_p стеклопластиков, модифицированных ДНА (а) и УНТ (б) при различных температурах

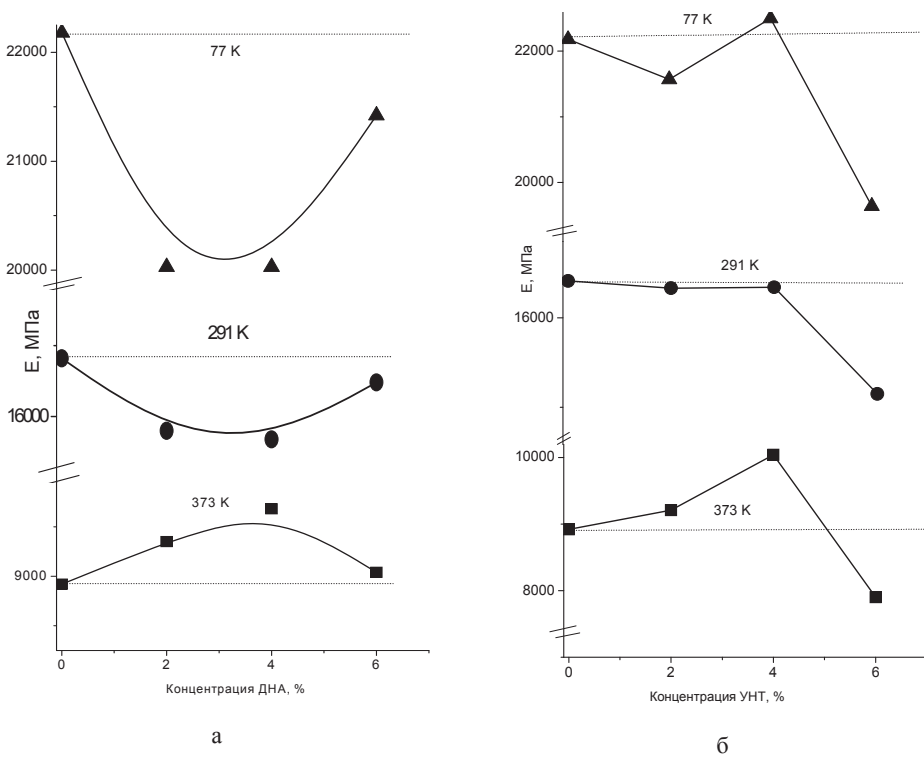


Рис. 2. Концентрационные зависимости модуля упругости E стеклопластиков, модифицированных ДНА (а) и УНТ (б) при различных температурах

По мере понижения температуры концентрационные зависимости механических свойств смещаются относительно соответствующих реперных линий в сторону меньших значений. И хотя для отдельных значений концентрации нанодобавок это происходит не одинаково, в целом такая закономерность прослеживается. Особенно наглядно это видно при использовании в качестве модификатора наноалмазов (рис. 1, а и 2, а). Так, при 373 К все точки концентрационных зависимостей предела прочности и модуля упругости находятся выше соответствующих реперных линий. Максимальное увеличение напряжения разрушения наблюдается в стеклопластике с 6% ДНА и составляет 12%. Но уже при комнатной температуре наблюдается частичное (для напряжения разрушения) или полное (для модуля упругости) смещение концентрационных зависимостей ниже соответствующих реперных линий, а при 77 К обе концентрационные зависимости смещаются ниже реперных линий.

Применение в качестве модифицирующей добавки углеродных нанотрубок приводит к менее выраженному влиянию температуры, но указанная выше тенденция сохраняется.

Анализируя полученные концентрационные зависимости, можно говорить о том, что применение углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки для стеклопластика является более предпочтительным, чем наноалмазов. Так, при концентрации 2% УНТ наблюдается увеличение значения напряжения разрушения σ_p при всех температурах испытания, однако с понижением температуры прирост среднего значения σ_p уменьшается от 5,6% при 373 К до 1,4% при 77 К. Максимальное увеличение модуля упругости на 12% по сравнению с со значением исходного стеклопластика наблюдается при 373 К в стеклопластике с концентрацией 4% УНТ. При понижении температуры приращение модуля упругости снижается немонотонно, при комнатной температуре практически отсутствует, однако при 77 К составляет 1,4%.

Характер разрушения образцов стеклопластиков определяется только температурой и не зависит от концентрации модифицирующих добавок. При 373 и 77 К разрушение при осевом растяжении сопровождается появлением на всей рабочей части образца протяженных макрорасслоений (рис. 3, а, в, г, е, ж, и). При этом слои стеклоткани фактически становятся свободными от смолы, которая буквально осыпается с них. При 291 К небольшие локальные расслоения наблюдаются непосредственно вблизи излома (рис. 3, б, д, з). Заметим, что в использованной технологической схеме стеклоткань не обрабатывали раствором ашпрега, содержащего наночастицы. Согласно [2, 4] такая обработка может привести к образованию более устойчивой связи волокна с матрицей. Следовательно, введение модификаторов только в связующее не приводит к росту прочности связи на границе волокно-матрица.

Отсутствие макрорасслоений при разрушении стеклопластика при комнатной температуре может быть связано с тем, что при этой температуре эпоксидное связующее сохраняет адгезию со стекловолокном в процессе роста напряжения, приходящегося на условное волокно, вплоть до быстрого перехода от разрыва отдельных волокон в локальном объеме к массовому разрыву волокон стеклоткани в макрообъеме и разрушению образца. При понижении температуры до 77 К матрица переходит в состояние стекла и охрупчивается, что может сопровождаться уменьшением ее адгезии со стекловолокном, что, в свою очередь, приводит к достижению критического напряжения расслоения на границе раздела волокно-матрица раньше, чем происходит массовый разрыв волокон. При этом матрица теряет возможность к передаче и перераспределению внешнего усилия между волокнами и прочность стеклопластика при

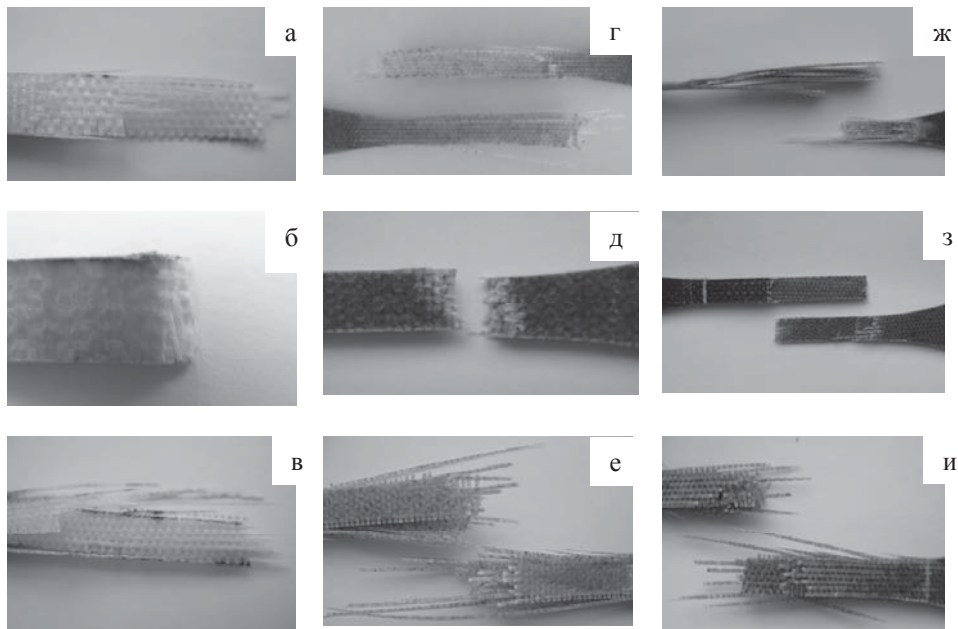


Рис. 3. Характерные виды изломов стеклопластика, исходного (а, б, в), содержащего 4% ДНА (г, д, е) и 2% УНТ (ж, з, и) при температурах 373 К (а, г, ж), 291 К (б, д, з) и 77 К (в, е, и)

77 К не реализуется в полном объеме. Схожий механизм разрушения стеклопластика может реализовываться и при 373 К, когда переход смолы в состояние высокой эластичности также может сопровождаться уменьшением ее адгезии со стекловолокном.

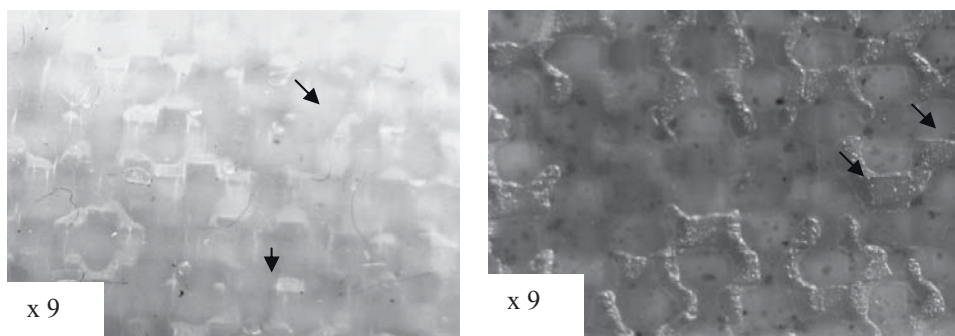


Рис. 4. Поверхность недеформированного исходного стеклопластика (а) и содержащего 2% ДНА (б) Стрелками указаны воздушные полости (а) и включения (б)

Вклад в расслоение могут вносить и замкнутые воздушные полости (зоны свободного объема) в связующем (рис. 4, а), которые были обнаружены при исследовании поверхности исходного стеклопластика методом оптической микроскопии, давление в которых при повышении температуры будет возрастать.

Исследование поверхности образцов стеклопластика, модифицированного нанодобавками, показало (рис. 4, б), что в матрице, допированной частицами нанодобавок, наблюдаются сравнительно крупные включения, неравномерно распределенные по объему, которые, по-видимому, можно идентифицировать как агломераты наночастиц.

В нашем случае полимерная композиция, являющаяся связующим, не служила объектом исследования. Вероятность агломерации модифицирующих наночастиц в процессе изготовления не контролировалась. Результаты исследования поверхности готовых композитов дают основание (рис. 4) предполагать возможность протекания процесса агломерации наночастиц на каком-то из этапов изготовления слоистого композита и рассматривать ее как одну из причин отсутствия заметного возрастания значений механических характеристик исследованных модифицированных композитов и немонотонности концентрационных зависимостей механических характеристик. Агломерация наночастиц может также препятствовать увеличению адгезии волокно-матрица.

Выводы

Показано, что стеклопластики как в исходном состоянии, так и модифицированные наночастицами ДНА и УНТ, имеют сильную температурную зависимость механических свойств. Модуль упругости при понижении температуры от 373 до 77 К возрастает приблизительно в два раза, напряжение разрушения — почти в три раза.

Концентрационные зависимости напряжения разрушения и модуля упругости для каждой температуры испытания носят немонотонный характер. Отклонение значений этих характеристик в стеклопластиках с разными концентрациями модификаторов от значений в исходном стеклопластике не превышает 12% как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

При понижении температуры концентрационные зависимости обеих характеристик модифицированных стеклопластиков смещаются в сторону меньших значений по сравнению со значениями соответствующих характеристик исходного стеклопластика. Только в стеклопластиках, модифицированных УНТ, напряжение разрушения (при концентрации 2%) и модуль упругости (при концентрации 4%) превышают значения характеристик исходного материала во всем исследованном интервале температур.

Исследовано влияние температуры на напряжение разрушения и модуль упругости комбинированных стеклопластиков, в которых непрерывная армирующая стеклоткань сочетается с эпоксидным связующим, в объеме, которого распределены наночастицы (углеродные нанотрубки или нанодиамамы). Показано, что концентрационные зависимости механических характеристик стеклопластиков, модифицированных наночастицами, имеют немонотонный характер. Максимальное повышение рассматриваемых характеристик модифицированных композитов не превышает 12% от исходных значений. При понижении температуры значения обеих характеристик возрастают, а их концентрационные зависимости смещаются в сторону меньших значений исходного стеклопластика.

Ключевые слова: наномодифицированные полимерные композиты, напряжение разрушения, модуль упругости, низкие температуры, углеродные нанотрубки, нанодиамамы.

The influence of temperature on a rupture stress and the module of elasticity of the combined fibreglasses based on continuous reinforcing fiberglass fabric in combination with epoxy binder in volume of which are distributed nanodimensional particles (carbon nanotubes or nanodimensional particles of diamond) is investigated. It is shown, that concentration dependences of mechanical characteristics of the fibreglasses modified nanoparticles, and have nonmonotonic character. The

maximal increase of examined characteristics of the modified composites does not exceed 12 % from reference values. At temperature downturn the values of both characteristics are increased, and their concentration dependences are displaced aside smaller values concerning of initial fiberglass.

Keywords: *nanomodified polymeric composites, rupture stress, module of elasticity, low temperature, carbon nanotubes, nanodimensional particles of diamond.*

1. Treacy M. M. Nanoparticles as reinforced agents / M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson // Nature (London). – 1996. – Vol. 381. – P. 678–680.
2. Гуняев Г. М. Структурная модификация полимерных и композиционных материалов углеродными наночастицами / Г. М. Гуняев, Е. Н. Каблов, С. И. Ильченко и др. // Тр. Междунар. конф. “Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов”, (27–30 августа 2003, Москва). – М.: Знание, 2004. – С. 82–89.
3. Пономарев А. Н. Астралены — углеродные наномодификаторы фуллероидного типа / А. Н. Пономарев, В. А. Никитин, Б. А. Шахматкин и др. // Там же. – С. 147–154.
4. Ананьева Е. С. Перспективы применения углепластиков комбинированного наполнения в авиакосмической промышленности / Е. С. Ананьева, В. Б. Маркин // Ползуновский вестник. – 2009. – № 4. – С. 223–226.
5. Kang M. Polyamide 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization / M. Kang, S. J. Myung, H-J. Jin // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 3961–3966.
6. Zeng H. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: mechanical properties and crystallization behaviour / H. Zeng, C. Gao, Y. Wang et al. // Ibid. – 2006. – Vol. 47. – P. 113–122.
7. Chen G-X. Multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites / G-X. Chen, H-S. Kim, B. H. Park, J-S. Yoon // Ibid. – 2006. – Vol. 47. – P. 4760–4767.
8. Subhranshu S. S. Role of Temperature and Carbon Nanotube Reinforcement on Epoxybased Nanocomposites // J Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2009. – Vol. 8, No. 1. – P. 25–36.
9. Goiny F. H. Influence of different carbon nanotubes on mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study / F. H. Goiny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte // Comp. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 65. – P. 2300–2313.
10. Шокри М. М. Обзор публикаций по изучению механических свойств углеродных нанотрубок и композитов на их основе / М. М. Шокри, Р. Рафни // Механика композитных материалов. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 229–252.
11. Цзянь Г. Ч. Влияние углеродных волокон и нанотрубок на механические свойства полиимидного композита // Там же. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 633–638.
12. Зуев В. В. Влияние фуллероидных наполнителей на механические свойства полимерных нанокомпозитов / В. В. Зуев, С. В. Костромин, А. В. Шлыков // Там же. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 219–228.
13. Zhiqi Shen. The effect of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites / Zhiqi Shen, Stuart Bateman, Dong Yang Wu et al. // Comp. Sci. Techn. – 2009. – Vol. 69. – P. 239–244.
14. Вичманн М. Х. Г. Композиты, состоящие из многостенных углеродных нанотрубок и эпоксидного связующего, изготовленные методом маточной смеси / М. Х. Г. Вичманн, Я. Самфлет, Б. Фидлер, Ф. Х. и др. // Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 567–582.