

Влияние добавок углеродных наночастиц и способов их совмещения с эпоксидной матрицей на свойства полимерных композиционных материалов

The effect of the addition of carbon nanoparticles and methods for combining them with an epoxy matrix on the properties of polymeric composite materials

В.П. КАСИЛОВ¹, К.С. ПАХОМОВ², Н.В. ПИМЕНОВ²

V.P. KASILOV¹, K.S. PAKHOMOV², N.V. PIMENOV²

¹ Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)
Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN)

² АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»)
JSC Central Scientific Research Institute of Special Engineering (JSC TsNIISM)
pahomov_kirill_sp@mail.ru

Проведена оценка влияния способов введения углеродных наночастиц в эпоксидное связующее и их количества на комплекс физико-механических характеристик однонаправленных органо- и углепластиков. Показано увеличение разрывной нагрузки в микропластиках из углеродной нити до 86% за счет ввода наночастиц. Установлено увеличение прочности при сжатии однонаправленных образцов углепластиков, модифицированных наночастицами с помощью волновой машины, до 32% в сравнении с немодифицированными.

Ключевые слова: наночастицы, эпоксидные связующие, углеродные волокна, арамидные волокна, волновой аппарат, физико-механические характеристики

The influence of the methods of introducing carbon nanoparticles into the epoxy binder and their amount on the complex of physicomechanical characteristics of unidirectional organic and carbon plastics was evaluated. An increase in the breaking load in microplastic made of carbon filaments up to 86% due to the introduction of nanoparticles is shown. An increase in the compressive strength of unidirectional carbon-fiber specimens modified with nanoparticles using a wave machine, up to 32% in comparison with unmodified, has been established.

Keywords: nanoparticles, epoxy binders, carbon fibers, aramid fibers, wave apparatus, physicomechanical characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-34-37

В работе рассмотрено влияние добавок наночастиц технического углерода, вводимых различными способами в композиции на основе органических и углеродных наполнителей и эпоксидного связующего на физико-механические свойства получаемых полимерных композиционных материалов (ПКМ).

В качестве объектов исследований использовали эпоксидное связующее марки ЭДТ-10 (ТУ ВЗ-779-2010), представляющее собой продукт совмещения эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с эпоксидной алифатической смолой ДЭГ-1 и отвердителем – триэтаноламинотитанатом (ТЭАТ-1). В качестве модификатора использовали углеродные наночастицы, полученные путем пиролиза метана над поверхностью специального катализатора при температуре 700–850°C. В качестве армирующих наполнителей использовали углеродную нить УКН-5000 (ГОСТ 28008-88) производства «Аргон», арамидный жгут Русар-С600-А (ТУ 2272-006-18059169-2007) производства НПП «Термотекс».

Основные технические характеристики армирующих волокнистых материалов приведены в табл. 1 и 2.

Углеродные наночастицы смешивали с компонентами связующего двумя способами:

1) механическим перемешиванием компонентов связующего и наночастиц в течение 10–15 минут с помощью якорной мешалки;

2) перемешиванием наночастиц и эпоксидных олигомеров с использованием разработанного в центре нелинейной волновой механики (ИМАШ РАН) волнового аппарата для обработки многофазных сред, создающего в жидкой среде мощные вихревые кавитационные потоки [1].

Полученную смесь эпоксидных олигомеров с наночастицами использовали для приготовления связующего. Для сравнения были использованы четыре варианта связующих:

1 – связующее ЭДТ-10, приготовленное по стандартной технологии согласно технологической инструкции (ЭДТ-10 шт);

2 – связующее ЭДТ-10, приготовленное по штатной технологии согласно технологической инструкции с добавлением 0,01 масс.% наночастиц, вводимых при перемешивании механической мешалкой с якорной насадкой (ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%);

3 – связующее ЭДТ-10, приготовленное в центре нелинейной волновой механики при воздействии волновой аппаратуры (ЭДТ-10 ИМАШ);

4 – связующее ЭДТ-10, приготовленное в центре нелинейной волновой механики с добавлением 0,01 масс.% наночастиц технического углерода (ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%).

Таблица 1. Основные характеристики углеродной нити УКН-5000.

Наименование показателей	
Номинальная линейная плотность, текс	410
Модуль упругости, ГПа	210±30
Разрушающее напряжение элементарной нити при растяжении, ГПа, не менее	2,5
Удельная разрывная нагрузка нити при разрыве петлей, сН/текс, не менее	7,0
Массовая доля аппрета, %	2,0–6,0
Плотность нити, г/см ³	1,75±0,04

Таблица 2. Основные характеристики арамидного жгута Русар-С600-А.

Наименование показателей	
Номинальная линейная плотность, текс	600
Разрывная нагрузка жгута, кН, не менее	1500
Разрушающее напряжение комплексной нити при растяжении в микропластике, МПа, не менее	5886
Динамический модуль упругости комплексных нитей, ГПа, не менее	157
Фактическая влажность жгута, %, не более	3

С использованием указанных четырех вариантов связующих в одинаковых условиях были изготовлены образцы микропластиков и однонаправленных ПКМ. Однонаправленные образцы для испытаний получали путем разрезки плоских заготовок, полученных методом «мокрой» намотки и отвержденных в прессе по стандартному температурно-временному режиму с максимальной температурой 160°C.

Результаты испытаний микропластиков и однонаправленных пластиков представлены в таблицах и на рисунках ниже.

Таблица 3. Результаты испытания углеродных микропластиков на основе нитей УКН-5000 и 4 вариантов связующих.

Среднее значение параметра испытания	УКН-5000 + ЭДТ-10 шт	УКН-5000 + ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	УКН-5000 + ЭДТ-10 ИМАШ	УКН-5000 + ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	66,8	124,4	80,8	75,9

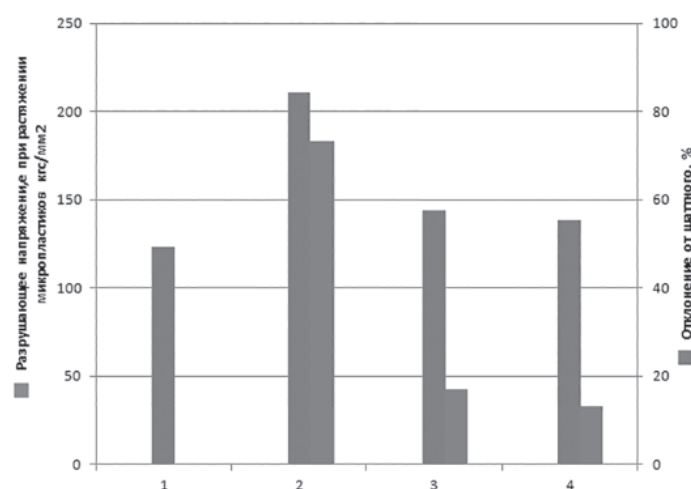


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при испытании микропластиков на основе углеродного волокна УКН-5000 на растяжение от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%.

Из табл. 3 видно, что добавление наночастиц механическим способом (мешалкой с якорной насадкой) привело к увеличению прочностных показателей почти вдвое, а волновое смещение штатного связующего повысило на 16%. Введение в связующее добавки наночастиц волновым способом привело к снижению прочности по сравнению со связующим без нанодобавок.

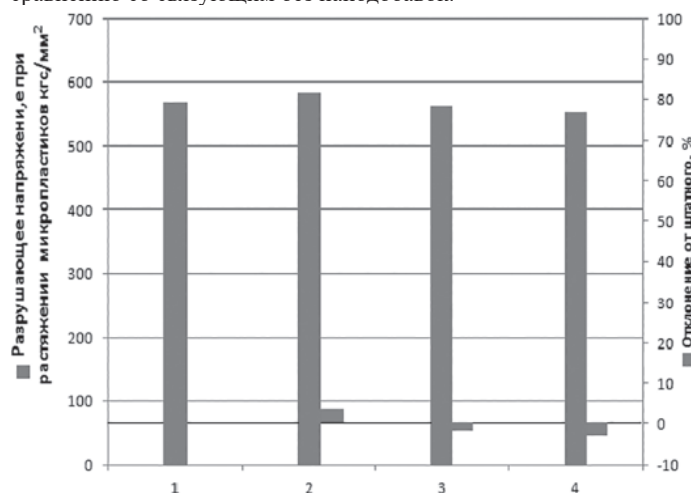


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при испытании микропластиков на основе арамидного волокна Русар-С600 на растяжение от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%.

На физико-механических характеристиках образцов микропластика из Русар С600-А введение наночастиц практически не отразилось.

Таблица 4. Результаты испытания микропластиков на основе нитей Русар С600-А и 4 вариантов связующих.

Среднее значение параметра испытания	Русар С600-А + ЭДТ-10 шт	Русар С600-А + ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	Русар С600-А + ЭДТ-10 ИМАШ	Русар С600-А + ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%
Прочность при растяжении, кгс/мм ²	272,7	274,5	253,9	261,5

Таблица 5. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на основе УКН-5000 и 4 вариантов связующих [2–4].

Определяемая характеристика, размерность	Вид связующего			
	ЭДТ-10 (штатный)	ЭДТ-10 + НЧ 0,01	ЭДТ-10 ИМАШ	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	109,6	110,5	112,9	117,2
Модуль упругости при растяжении, ГПа	153	147	173	157
Разрушающее напряжение при сжатии, кгс/мм ²	75,1	61,1	60,9	80,2
Разрушающее напряжение при изгибе, кгс/мм ²	155,1	130,6	161,6	156
Модуль упругости при изгибе, ГПа	144	132	151	152
Плотность, г/см ³	1,53	1,50	1,57	1,57

Исходя из данных табл. 4 и рис. 2 было принято решение дальнейшие исследования проводить на образцах пластиков, изготовленных на основе углеродной нити УКН-5000.

Прочность при растяжении плоских однонаправленных образцов углепластиков, с применением при изготовлении связующего волнового метода, незначительно отличается от прочности пластиков на штатном связующем.

Углепластики из связующего, обработанного в ИМАШ, увеличили модуль упругости при растяжении на 13%.

Разрушающее напряжение при сжатии снизилось более чем на 18%, изгибные характеристики остались неизменными.

Для сравнения с вариантом, где вводимая доля наночастиц составляла 0,01 масс.%, были изготовлены образцы однонаправленных углепластиков на основе связующего ЭДТ-10 с введенным техническим углеродом в количестве 0,1 масс.%.

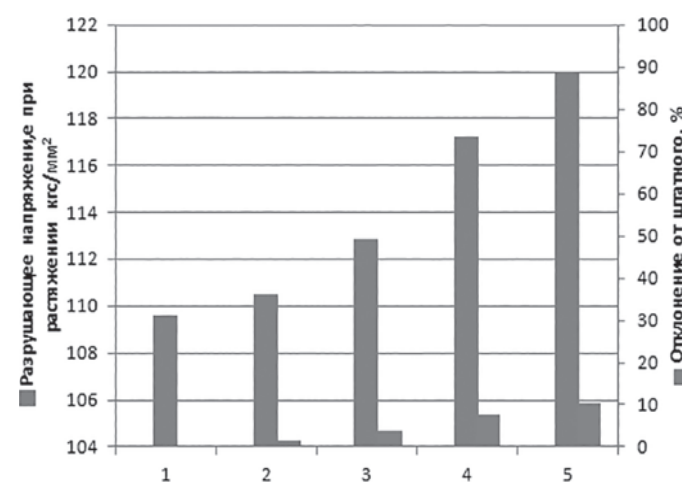


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

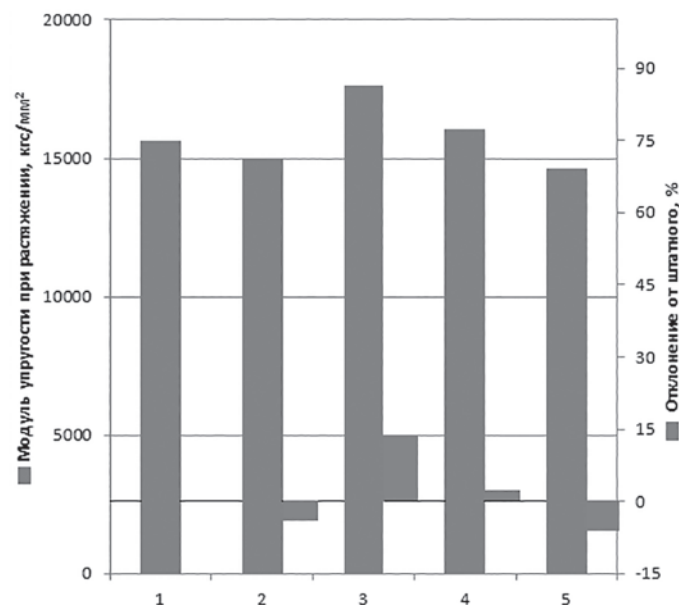


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при растяжении образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

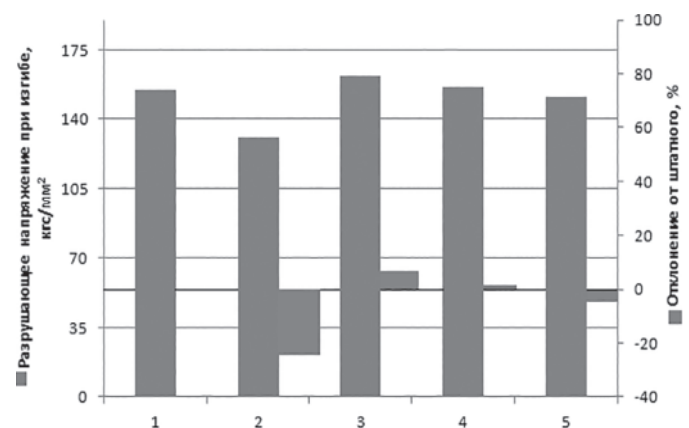


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

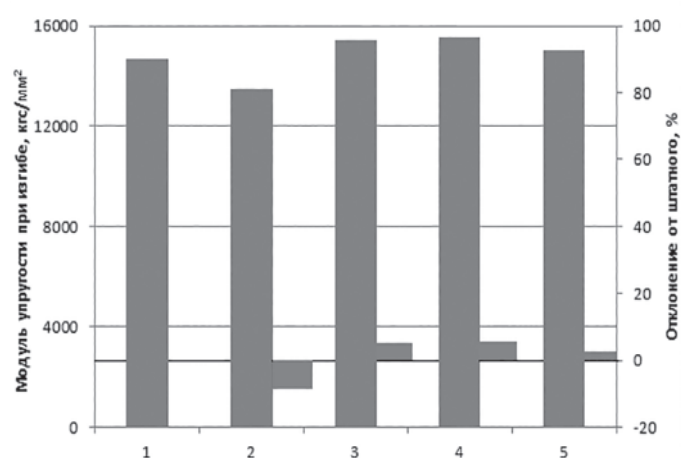


Рис. 6. Зависимость модуля упругости при изгибе образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

Данные по физико-механическим показателям углепластиков представлены в таблицах 6, 7, 8.

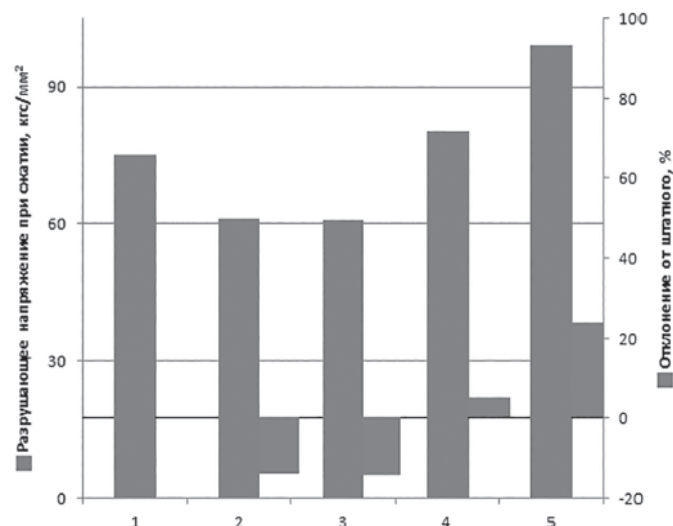


Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов однонаправленного углепластика из нити УКН-5000 от типа связующего и способа приготовления. 1 – ЭДТ-10 шт, 2 – ЭДТ-10 шт + НЧ, 3 – ЭДТ-10 ИМАШ, 4 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%, 5 – ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%.

По данным таблиц видно, что увеличение концентрации частиц технического углерода с 0,01 до 0,1 масс.% не дало явного повышения прочности, а модуль даже несколько снизился.

Таким образом, при испытаниях образцов микропластиков на основе модифицированных наночастицами связующих и углеродных волокон показатель разрушающего напряжения при растяжении в пластике возрос на 86% относительно немодифицированных образцов.

В то же время на разрывные нагрузки микропластиков, полученных с использованием арамидного жгута Русар-С, введение углеродных наночастиц не повлияло.

Таблица 6. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на растяжение из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания наночастиц технического углерода [2].

Определяемая характеристика, размерность	Вид связующего	Средн. значение
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм²	ЭДТ-10 шт	109,6
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	110,5
	ЭДТ-10 ИМАШ	112,9
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	117,2
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	120
Модуль упругости при растяжении, ГПа	ЭДТ-10 шт	153
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	147
	ЭДТ-10 ИМАШ	173
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	157
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	144

Таблица 7. Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на изгиб из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания добавки наночастиц технического углерода [3].

Определяемая характеристика, размерность	Вид материала	Средн. значение
Разрушающее напряжение при изгибе, кгс/мм²	ЭДТ-10 шт	155,1
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	130,6
	ЭДТ-10 ИМАШ	161,6
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	156
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	151
Модуль упругости при изгибе, ГПа	ЭДТ-10 шт	144
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	132
	ЭДТ-10 ИМАШ	151
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,01%	152
	ЭДТ-10 ИМАШ + НЧ 0,1%	148

Таблица 8 Результаты испытания образцов однонаправленного углепластика на сжатие из нити УКН-5000 на основе 4 вариантов связующих и различного содержания добавки наночастиц технического углерода [4].

Определяемая характеристика, размерность	Вид материала	Средн. значение
Разрушающее напряжение при сжатии, кгс/мм ²	ЭДТ-10 шт	75,1
	ЭДТ-10 шт + НЧ 0,01%	61,1
	ЭДТ-10 ИМАШ	60,9
	ЭДТ-10 ИМАШ +НЧ 0,01%	80,2
	ЭДТ-10 ИМАШ+НЧ 0,1%	99

Разрушающие напряжения при растяжении, изгибе и сжатии однонаправленных образцов углепластиков, изготовленных на основе связующего ЭДТ-10 с добавкой 0,01% наночастиц, введенных в связующее с помощью волнового аппарата, возросли на 6–7%.

Однонаправленные образцы углепластика с концентрацией углеродных наночастиц 0,1%, полученные тем же способом, при испытании на сжатие оказались прочнее немодифицированных на 32%.

Таким образом, показана перспективность модифицирования эпоксидных связующих наночастицами с использованием волнового аппарата.

Литература

1. Ганиев Р.Ф. Волновые машины и технологии (введение в волновую технологию). – М.: Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. – 192 с.
2. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
3. ГОСТ 4648-71 Пластмассы. Метод испытаний на статический изгиб.
4. ГОСТ 4651-82 Пластмассы. Метод испытания на сжатие.