

Исследование ударного разрыва полимер-тканевых композитов, армированных углеродными нанотрубками

В. А. Кобзев^{1,2,*}, Н. Г. Чеченин^{2,†}, К. А. Бакунов², Е. А. Воробьева², А. В. Макунин², В. Ю. Лагутин²

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 2

(Статья поступила 25.03.2020; подписана в печать 26.03.2020)

Нанокompозиты — новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокompозитов являются углеродные нанотрубки.

В работе проведено изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол, армированных углеродными нанотрубками. Изучена ударная стойкость при высокоскоростных воздействиях многослойных композитов, представляющих из себя многослойные структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол.

PACS: 62.20.M

УДК: 53.043

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композитные материалы, полимерные композиты, УНТ, численное моделирование, малопараметрические модели, ударная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач материаловедения является создание материалов, устойчивых к воздействию скоростных частиц. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются полимер-тканевые композиты, сочетающие в себе свойства различных компонентов и эффективно противостоящие ударным нагрузкам.

Нанокompозиты — новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Нанокompозиты способны реализовать высокий уровень как специальных свойств материалов, (электропроводность, магнитная проницаемость, теплопроводность) так и механических свойств (прочность, ударная вязкость, твёрдость). Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокompозитов являются углеродные нанотрубки. В работе изучено изменение свойств композитных материалов при введении УНТ в матрицу полимера.

Настоящая работа является естественным продолжением предыдущих работ, где было изучено низкоскоростное воздействие на многослойные композиты, армированные нанокompозитами, изучены свойства таких конструкций при воздействии на скоростях порядка нескольких метров в секунду. В данной работе расширен диапазон скоростей до сотен метров в секунду. Кроме того, в данной работе проводится численное моделирование процессов низко- и высокоскоростного воздействия.

1. ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования в данной работе являются синтезируемые в лабораторных условиях полимерные композитные материалы. В ходе работ изготавливалось два вида образцов для исследования:

1. целиком полимерные образцы с различным содержанием углеродных нанотрубок в матрице полимера;
2. слоистые структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол, армированные нанокompозитами.

Цель: Изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол с добавлением углеродных нанотрубок. Изучение ударной стойкости многослойных композитов.

Поставленная цель требует решения следующих задач:

- Разработка методики синтеза образцов;
- Выбор основного оценочного параметра качества получаемых образцов (в данной работе в качестве количественного показателя выбрана ударная вязкость);
- Изучение влияния введения МУНТ в матрицу полимера на ударную вязкость образцов;
- Проведение серий экспериментов с целью изучения ударной вязкости многослойных композитов, армированных нанокompозитами.

*E-mail: va.kobzev@physics.msu.ru

†E-mail: chechenin@sinp.msu.ru

2. СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ

Разработано два метода синтеза образцов для исследований:

1. целиком полимерные образцы с различным содержанием углеродных нанотрубок в матрице полимера;
2. слоистые структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол.

Для изготовления образцов первого вида использовалось полимерное связующее из эпоксидной смолы марки L и отвердителя 285. В матрицу полимера вводились предварительно обработанные углеродные нанотрубки марки «Таунит». Как уже отмечалось во Введении, углеродные нанотрубки выполняют армирующие функции в полимерной матрице композита. Основная сложность в синтезе образцов с дисперсными УНТ состоит в обеспечении равномерного распределения УНТ в полимерной матрице. Анализ литературных источников показал, что оптимальными параметрами обработки полимера, для равномерного распределения нанотрубок в матрице, является обработка раствора ультразвуком при температуре 30°C в течение 10 минут [1, 2, 3]. Полимерное связующее с введенными УНТ формируется в тонкие диски заданного диаметра и толщины. Изготовленные образцы полимеризуются в течении 24 часов при комнатной температуре.

Процесс синтеза позволяет контролируемо варьировать содержание УНТ в матрице полимера. На рисунке представлены изготовленные образцы с процентным содержанием по массе УНТ: 0%, 1%, 3%, 5%.

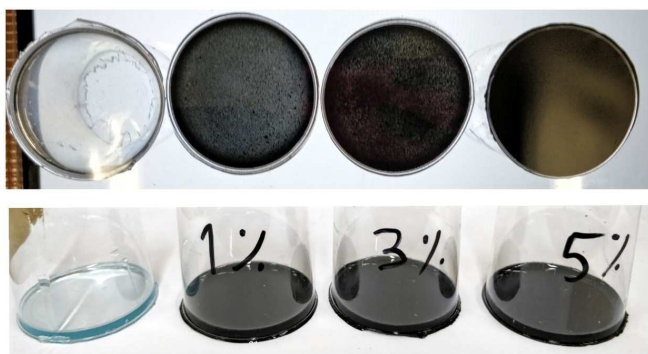


Рис. 1: Опытные образцы первого типа с процентным содержанием по массе УНТ: 0%, 1%, 3%, 5% (слева направо)

Для изготовления опытных образцов ПКМ второго вида (слоистые структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, армированные нанокремнеземом) была разработана методика, включающая в себя несколько этапов:

- Подготовка листов стеклоткани;
- Подготовка подложки, для синтеза композитов [4];
- Подготовка полимерной матрицы из эпоксидной смолы L и отвердителя 285;
- Подготовка УНТ для введения в полимерную матрицу [5, 6];
- Нанесение полимерного связующего на листы стеклоткани.

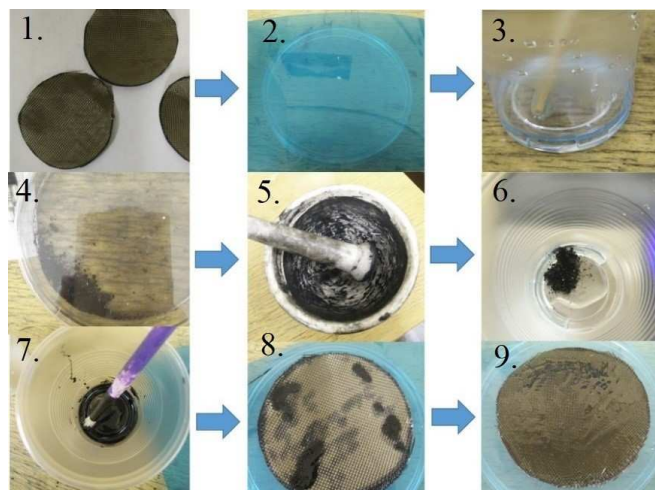


Рис. 2: Фотографии стадии процесса синтеза композитов с УНТ «Таунит»: 1 — подготовка базальтовой ткани, 2 — подложка для синтеза, 3 — подготовка полимера, 4 — УНТ «Таунит», 5 — подготовка УНТ, 6 — смешивание полимера и УНТ, 7 — готовый полимер, 8 — нанесение полимера на ткань, 9 — готовый образец до затвердевания полимера

3. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ

Для определения ударной вязкости синтезируемых образцов применяется специально разработанная установка.

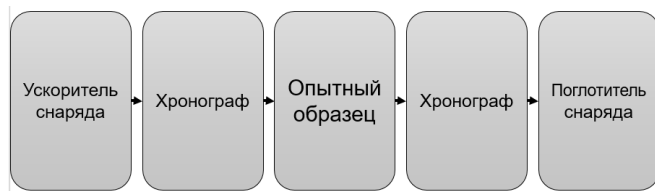


Рис. 3: Блок-схема экспериментальной установки

Ускоряющий прибор разгоняет снаряд до скоростей 90 – 110 м/с. Снаряд представляет из себя медный шар радиусом $r = (2.00 \pm 0.05)$ мм и весом

$m = (0.355 \pm 0.005)$ г. Скорость снаряда измеряется до и после взаимодействия с образцом при помощи хронографов. Хронограф — прибор, предназначенный для измерения скорости снаряда. В данной установке используются оптические хронографы, фиксирующие любое тело, прошедшее в чувствительной зоне прибора.

Начальная скорость пули определяет запас начальной кинетической энергии K_0 . После удара и затраты энергии на деформацию и разрушение образца, энергия снаряда K_1 уменьшается.

$$K_0 = \frac{mV_0^2}{2}$$

$$K_1 = \frac{mV_1^2}{2}$$

Хронографы фиксируют изменение скорости снаряда, а значит могут быть вычислены значения K_0 и K_1 . Работа снаряда на деформацию и разрушение образца определяется как $A = K_0 - K_1$.

Значение ударной вязкости a [Дж/мм²] рассчитывается как отношение работы разрушения на площадь сечения снаряда:

$$a = \frac{A}{\pi r^2},$$

где r — радиус снаряда, мм.

Таким образом, финальная формула, для расчёта ударной вязкости:

$$a = \frac{m(V_0 - V_1)^2}{2\pi r^2}, \quad (1)$$

где a — ударная вязкость, Дж/мм²; m — масса снаряда, г; $V_{0,1}$ — скорость снаряда до и после разрушения образца, м/с; r — радиус снаряда, мм.

4. ИСПЫТАНИЯ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОБРАЗЦОВ ПЕРВОГО ТИПА

Для проведения испытаний были изготовлены образцы полимерного композитного материала, армированного нанотрубками с концентрациями 0%, 1%, 3%, 5%, 7% и 10% УНТ по массе. Испытания проводились на специализированной установке. Во время испытаний проводилась видеозапись экспериментов с частотой 120 кадров в секунду.

Качественные результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Количественный анализ результатов экспериментов представлен в таблице ниже. Напомним, что работа A , затраченная снарядом на разрушения образца определяется как $a = \frac{m}{2}(V_0 - V_1)^2$ Дж, где m — масса снаряда, г.

По результатам экспериментов был построен график (рис. 5).



Рис. 4: Опытные образцы первого типа (слева направо сверху вниз: 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%) после ударного воздействия ускоренного снаряда

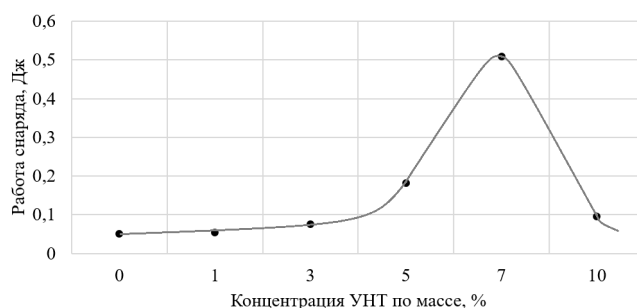


Рис. 5: Зависимость потерь энергии снаряда от концентрации УНТ в матрице полимера

Качественный и количественный анализ результатов эксперимента показывает, что увеличение концентрации нанотрубок в матрице полимера ведет к улучшению стойкости к трещинам композитного материала. Кроме того, образцы с 7%-ой концентрацией углеродных нанотрубок показывают пиковые значения поглощения энергии снаряда при высокоскоростных воздействиях. Таким образом наилучшая конфигурация для образцов первого типа соответствует 7%-ому содержанию УНТ в матрице полимера.

5. ИСПЫТАНИЯ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ОБРАЗЦОВ ВТОРОГО ТИПА

В качестве образцов второго типа было изготовлено несколько вариантов слоистых полимерных композитов на основе смолы L и отвердителя 285:

- Ткань 1. Стеклоткань, плотность: 220 г/м², плетение: плейн, волокна: 1.6 мм;
- Ткань 2. Стеклоткань, плотность: 105 г/м², плетение: сатин, волокна: 1 мм;

Таблица 1: Зависимость потерь энергии снаряда от концентрации УНТ в матрице полимера

N	V_0 , м/с	V_1 , м/с	M , г	a , Дж	A (среднее), Дж
0%					
1	111.4	94.5	0.355	0.050	0.051
2	111.7	95.6	0.355	0.046	
3	110.9	93.3	0.355	0.054	
1%					
1	110.1	88.8	0.355	0.080	0.055
2	106.2	94.3	0.355	0.025	
3	104.5	86.2	0.355	0.059	
3%					
1	102.2	80.7	0.355	0.082	0.077
2	93.2	74.1	0.355	0.064	
3	104.1	82.5	0.355	0.082	
5%					
1	101.4	70.2	0.355	0.172	0.181
2	103.2	69.7	0.355	0.199	
3	102.1	71	0.355	0.171	
7%					
1	125.4	72.8	0.355	0.491	0.510
2	127.3	72.3	0.355	0.536	
3	126.4	73.3	0.355	0.500	
10%					
1	125.3	99.1	0.355	0.121	0.095
2	119.2	97.4	0.355	0.084	
3	121.3	100.1	0.355	0.079	

- Ткань 3. Базальтовая ткань, плотность: 200 г/м², плетение: плейн, волокна: 1 мм.

Пометка «нет данных» в таблице говорит о том, что, либо образец не был пробит снарядом, либо хронограф не смог зафиксировать снаряд после воздействия на образец.

Экспериментальные результаты показывают наивысшее значение ударной вязкости для образцов на основе ткани 3.

При пробе в образцах наблюдались разрыв волокон, значительное расслоение и вытягивание нитей. Слабая связь между матрицей и волокнами позволяла вытягиваться нитям, находящимся в прямом контакте со снарядом.

Композит на основе ткани 2, несмотря минимальную степень искривления волокна (сатиновое переплетение), имел «рыхлую» структуру. Снаряд небольшого размера разрывал лишь несколько центральных волокон, а остальные раздвигал в сторону, не нарушая их целостности. Кроме того, мало искривлённая структура приводила к низкому сопротивлению вытягиванию волокон. Следует также отметить, что структуры переплетения в тканях 1 и 3 были идентичными, и ожидалось, что для образцов из ткани 2 ударная вязкость

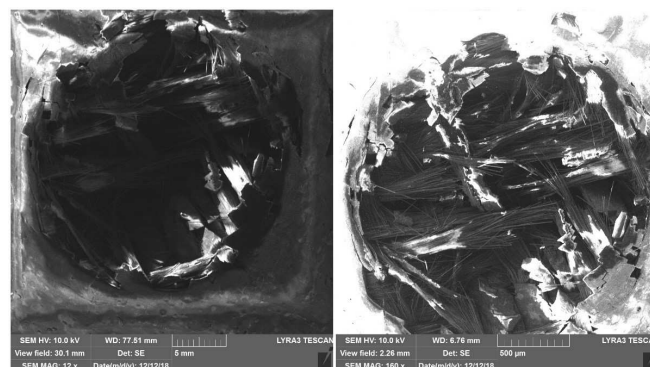


Рис. 6: Изображения разрыва волокон в месте воздействия снаряда, полученные на электронном микроскопе

окажется выше. При испытаниях ситуация оказалась обратной. Это говорит о том, что только на основании реальных ударных испытаний можно сделать окончательный вывод об эффективности того или иного материала [7].

Таблица 2: Зависимость ударной вязкости для образцов из всех видов ткани, для полимера из смолы L и отвердителя 285

N	V_0 , м/с	V_1 , м/с	m , г	Пробой	A, Дж	a , Дж/мм ²
1 ткань, 1 слой						
1	108.7	90	0.355		0.062	0.079
2	99.9	86.8	0.355		0.030	0.039
1 ткань, 2 слоя						
1	97.4	71.6	0.355		0.118	0.151
2	106.9	69.9	0.355		0.243	0.310
1 ткань, 3 слоя						
1	91.1	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных
2	93.7	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных
2 ткань, 1 слой						
1	114.3	103.3	0.355		0.021	0.027
2	111.3	98.9	0.355		0.027	0.035
2 ткань, 2 слоя						
1	107.8	92.1	0.355		0.044	0.056
2	101	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных
2 ткань, 3 слоя						
1	100.5	81.5	0.355		0.064	0.082
2	94.8	76.4	0.355		0.060	0.077
3 ткань, 1 слой						
1	127.1	85.6	0.355		0.306	0.389
2	124.4	81.68	0.355		0.325	0.414
3 ткань, 2 слоя						
1	119.1	70.3	0.355		0.423	0.538
2	105.8	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных
3 ткань, 3 слоя						
1	111.7	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных
2	105.1	нет данных	0.355	не пробил	нет данных	нет данных

Примечание: «нет данных» означает, что либо образец не был пробит снарядом, либо хронограф не смог зафиксировать снаряд после воздействия на образец

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол, армированных углеродными нанотрубками.

Для образцов первого типа на основе эпоксидной смолы L и отвердителя 285 обнаружено возрастание ударной стойкости (увеличение ударной вязкости, локализация области деформации, улучшение устойчиво-

сти к образованию трещин) при значении 7% по массе содержания УНТ в матрице полимера.

Изучена ударная стойкость при высокоскоростных воздействиях многослойных композитов, представляющих из себя многослойные структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол. Наилучшей конфигурацией композита является комбинация базальтовой ткани и полимера на основе эпоксидной смолы L с отвердителем 285.

[1] Федосова Н. А. // Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками. Дисс... канд. техн. наук. Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. 2016.

[2] Rakov E. G. // Russ. Chem. Rev. 2013. **82**(6). P. 538. **33**. P. 1.

[3] Ferrari C., Basko D. M. // Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene NATURE NANOTECHNOLOGY. Vol 8. 2013.

- [4] *Chen Peter C., Rabin D.* // Carbon nanotube optical mirrors. *Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems* 1(1). 014005 (Jan–Mar 2015).
- [5] *Воробьева Е. А., Бачурин К. Е., Макунин А. В., Чеченин Н. Г.* // Синтез и исследование нанокомпозитов с включением углеродных нанотрубок в сборнике. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине». Москва 21-22 ноября 2011. НИИЯФ МГУ Москва.
- [6] *Голованов Е. В., Блохин А. Н.* // Определение оптических режимных параметров процесса ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок в эпоксидном связующем. Современные научные исследования и инновации. 2013. № 7.
- [7] *Кудрявцев О. А.* // Расчетно-экспериментальное исследование деформирования и разрушения слоистых керамокомпозитных пластин при локальном ударе. Дисс... канд. наук. Южно-Уральский государственный университет. 2016.

Investigation of impact rupture of polymer-tissue composites reinforced with carbon nanotubes

V. A. Kobzev^{a,1,2}, N. G. Chechenin^{b,2}, K. A. Bukunov²,
E. A. Vorobyeva², A. V. Makunin^{b,2}, V. Y. Lagutin²

¹*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University Faculty of Physics
Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^ava.kobzev@physics.msu.ru, ^bchechenin@sinp.msu.ru

Nanocomposites are a new type of materials that differ from conventional composite materials in the size of the hardening phase. One of the most promising fillers for the manufacture of nanocomposites are carbon nanotubes.

The study of structural and functional properties of polymer composite materials based on epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. Impact resistance under high-speed impacts of multilayer composites, which are multilayer structures of fiberglass and basalt fabric impregnated with a polymer based on epoxy resins, was studied.

PACS: 62.20.M.

Keywords: carbon nanotubes, composite materials, polymer composites, CNT, numerical modeling, low-parameter models, impact resistance.

Received 25 March 2020.

Сведения об авторах

1. Кобзев Виталий Андреевич — аспирант; e-mail: va.kobzev@physics.msu.ru.
2. Чеченин Николай Гаврилович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. отд. физики атомного ядра; e-mail: chechenin@sinp.msu.ru.
3. Букунов Кирилл Александрович — аспирант, ведущий инженер НИИЯФ МГУ; тел.: (495) 939-24-53, e-mail: bukunov.kirill@physics.msu.ru.
4. Воробьева Екатерина Андреевна — науч. сотрудник НИИЯФ МГУ; тел.: (495) 939-24-53, e-mail: vorkate89@mail.ru.
5. Макунин Алексей Владимирович — ст. науч. сотрудник НИИЯФ МГУ; тел.: (495) 939-48-36, e-mail: avmtchem@mail.ru.
6. Лагутин Владимир Юрьевич — студент; e-mail: lagutin.vi18@physics.msu.ru.