

УДК 678.5.046

ПРОЧНОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Н.А. Степанищев¹, В.А. Тарасов¹, Р.В. Боярская¹,
В.А. Романенков², Ю.В. Кучина¹

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: steklaus@bk.ru; tarasov_va@mail.ru; julia.kuchina90@gmail.com

²РКК “Энергия” им. С.П. Королева, г. Королев, Московская обл.
Российская Федерация
e-mail: Vladimir.Romanenkov@rsce.ru

На базе проведенного анализа литературных источников и экспериментальных данных показано, что роста прочности композиционных материалов следует ожидать при наномодифицировании волокнистого наполнителя композиционного материала. Предложена и исследована технологическая схема создания гибридных композиционных материалов с модифицированными волокнами наполнителя на основе газофазного осаждения углеродных нанотрубок. С помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов установлена структура углеродной ткани после ее наномодифицирования. Показана возможность равномерного распределения углеродных нанотрубок на всех пряжах ткани, за исключением крайних, где ткань повреждена. Описана технология изготовления образцов гибридных композиционных материалов с модифицированными волокнами наполнителя, которая предусматривала удаление поврежденных участков. Обоснована схема экспериментального исследования прочности гибридных композиционных материалов. Показано, что модифицирование углеродными нанотрубками волокон гибридных композиционных материалов повышает их прочность на 60%. Дальнейшего увеличения прочности гибридных композиционных материалов следует ожидать на пути определения оптимальных характеристик углеродных нанотрубок (длины, диаметра, массовой доли) в сложной структуре гибридных нанокомпозитов с различными связующими.

Ключевые слова: гибридный композиционный материал, углеродные нанотрубки, модифицирование волокнистого наполнителя, повышение прочности материала.

STRENGTH OF FIBROUS COMPOSITES WITH NANOMODIFIED FILLER

N.A. Stepanishchev¹, V.A. Tarasov¹, R.V. Boyarskaya¹,
V.A. Romanenkov², Yu.V. Kuchina¹

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: steklaus@bk.ru; tarasov_va@mail.ru; julia.kuchina90@gmail.com

²Korolev Rocket and Space Corporation “Energiya”, Korolev, Moscow region, Russian Federation
e-mail: Vladimir.Romanenkov@rsce.ru

Based on the analysis of literature and experimental data, it is shown that the increase in the strength of composite materials should be expected with nanomodifying the fibrous filler of a composite. The technological scheme of creating hybrid composites

with modified filler fibers based on the method for gas-phase deposition of carbon nanotubes is proposed and studied. Using the scanning and transmission electron microscopes, a structure of the carbon cloth after its nanomodifying is identified. The possibility of the uniform distribution of carbon nanotubes in all strands of tissue except the end strands, where the tissue is damaged, is shown. The technology for preparing samples of hybrid composites with modified filler fibers, which provided for removal of damaged areas, is described. The experimental scheme for studying the strength of hybrid composite materials is substantiated. It is shown that the modification of hybrid composite fibers by carbon nanotubes increases their strength by 60%. The further increase in the strength of hybrid composites should be expected in the field of determining the optimal characteristics of carbon nanotubes (length, diameter, mass fraction) in the complex structure of hybrid nanocomposites with different binders.

Keywords: hybrid composite material, carbon nanotubes (CNTs), modification of fibrous filler, increase in the strength of material.

Одним из важнейших направлений повышения эксплуатационных характеристик силовых композитных конструкций является введение наночастиц в структуру матрицы и наполнителя композиционных материалов. В работах [1–4] было показано, что наномодифицирование связующего перед пропиткой наполнителя повышает технологичность связующего и прочность матрицы, что благоприятно влияет на снижение газопроницаемости композиционных материалов в условиях растяжения.

Вместе с тем, наномодифицирование матрицы не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики силовых композиционных материалов. Это может быть объяснено тем, что при наномодифицировании матрицы наночастицы равномерно распределяются в межволоконном пространстве композиционных материалов. В то же время при пропитке пряжей наночастицы не попадают в межволоконное пространство, отфильтровываясь на границах.

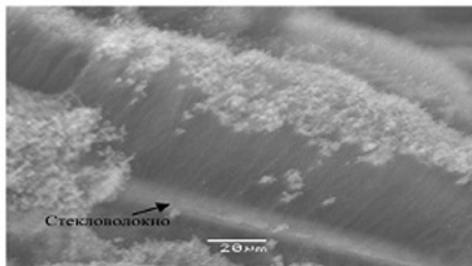
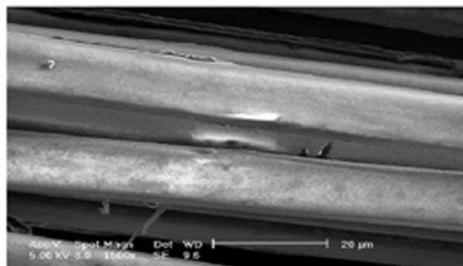
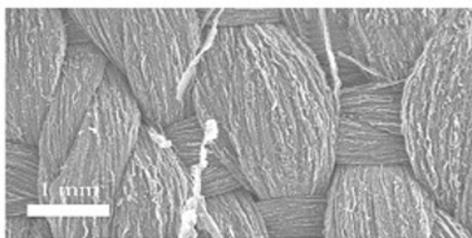
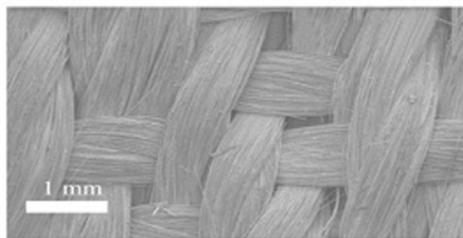
В настоящей работе исследована возможность выращивания нанотрубок на волокнах перед их последующей пропиткой связующим.

Синтез углеродных нанотрубок (УНТ) на волокнах армирования. Для исследования использовалась сухая ровинговая углеткань саржевого плетения (типа Twill марки: 3К, 2×2 Twill Weave Carbon Fiber Fabric, 5.7 Oz/Sq Yd, 50" Wide, .012" Thick, а также 3К, 2×2 Twill Weave) (рис. 1).

Выращивание УНТ на углеволокнах проводилось методом пиролиза газов (CVD-процесс). Вначале ткань пропитывали раствором катализатора, затем ее подвергали нагреву для закрепления на поверхности волокон частиц катализатора. Нагревание проводилось в реакторе при температуре ~650 °С при атмосферном давлении. После стабилизации температуры в реактор был введен водород (H₂) в течение двух минут для закрепления катализатора, после чего была введена пропан-бутановая смесь для запуска процесса роста УНТ. Расход газа

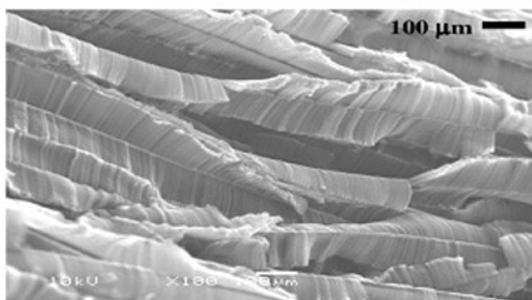
До выращивания УНТ

После выращивания УНТ



a

б



в

Рис. 1. СЭМ-изображения углеткани, используемой при производстве ламината (разрешение на нижних изображениях *a* и *б* ~20 мкм):

a – без УНТ; *б* – с УНТ, выращенными по радиусу на поверхности волокна, а также отдельные волокна, покрытые УНТ; *в* – отсутствие УНТ на нескольких волокнах в пряди

снижался с максимального значения $\sim 2 \text{ мк}\cdot\text{с}^{-1}$ до $\sim 0,3 \text{ мк}\cdot\text{с}^{-1}$ для лучшего контроля длины УНТ. Уменьшение скорости роста необходимо для контроля за длиной УНТ ($\sim 10 \dots 100 \text{ мк}$ за время 0,5... 5 мин).

Длина УНТ, как правило, гораздо больше, чем расстояние между слоями ткани ($\sim 10 \text{ мк}$) и между волокнами в пряди ($\sim 1-5 \text{ мк}$).

Углеродные нанотрубки, выращенные на волокнах, были изучены при использовании сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Морфология (равномерность роста, распределения по волокну и по всему ламинату), диаметр УНТ и равномерность их распределения оценивались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Углеродные нанотрубки равномерно и плотно росли в ради-

альном направлении на поверхности каждого отдельного волокна в ткани (рис. 1, б). На рис. 1, а и б показаны поверхности волокна до и после нанесения УНТ.

Изучая СЭМ-изображения, выявили, что на внешних поверхностях распределение УНТ было равномерным, за исключением крайних рядов ткани, где ткань имеет повреждения. После изготовления образцов ламинатов эти поврежденные участки были удалены. Нужно отметить, что не везде отмечался равномерный рост УНТ.

Анализ многослойного ПЭМ-фото показал, что УНТ, выращенные на волокнах, имеют внешний диаметр $\sim 17 \pm 2$ нм и восемь концентрических слоев (рис. 2).

В результате пропитки полиэфирной смолой получается новая структура — гибридный композит, где нанодобавки присутствуют не только в полимерной матрице, но и на волокнах. В литературе такой композит называется свободно армированным пластиком (FFRP).

При исследовании смачиваемости УНТ термореактивной полиэфирной смолой выявили, что нанотрубки легко пропитываются такими полимерами капиллярным методом [5] и адгезия между УНТ и реактопластом создает прочный композит. Таким образом, благодаря синтезу УНТ непосредственно на волокнах затвердевший полимер закрепляет равномерно распределенные УНТ на поверхности сухих волокон, создавая при этом композит повышенной прочности.

Изготовление образцов для испытания. Процессы подготовки базовых композитов (без УНТ) и гибридных композитов (с УНТ) идентичны. Поверхность выращенных УНТ химически не обрабатывалась.

Композиты изготавливались по простой ручной технологии. Углеткань (рис. 3, а) при комнатной температуре пропитывали полиэфирной смолой и слоями укладывали в специальную форму (рис. 3, б)

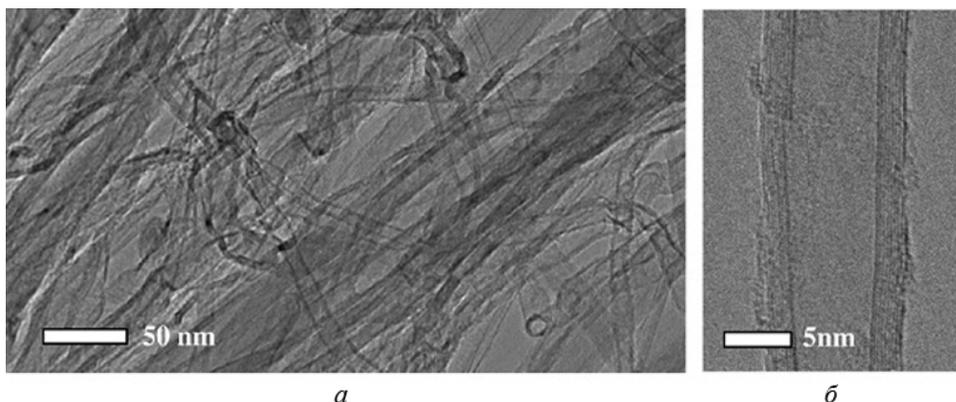


Рис. 2. ПЭМ-изображения УНТ, выращенных на углеволокне с низким (а) разрешением изображения, и одиночной УНТ с высоким разрешением (б) (показаны концентрические слои в структуре УНТ)

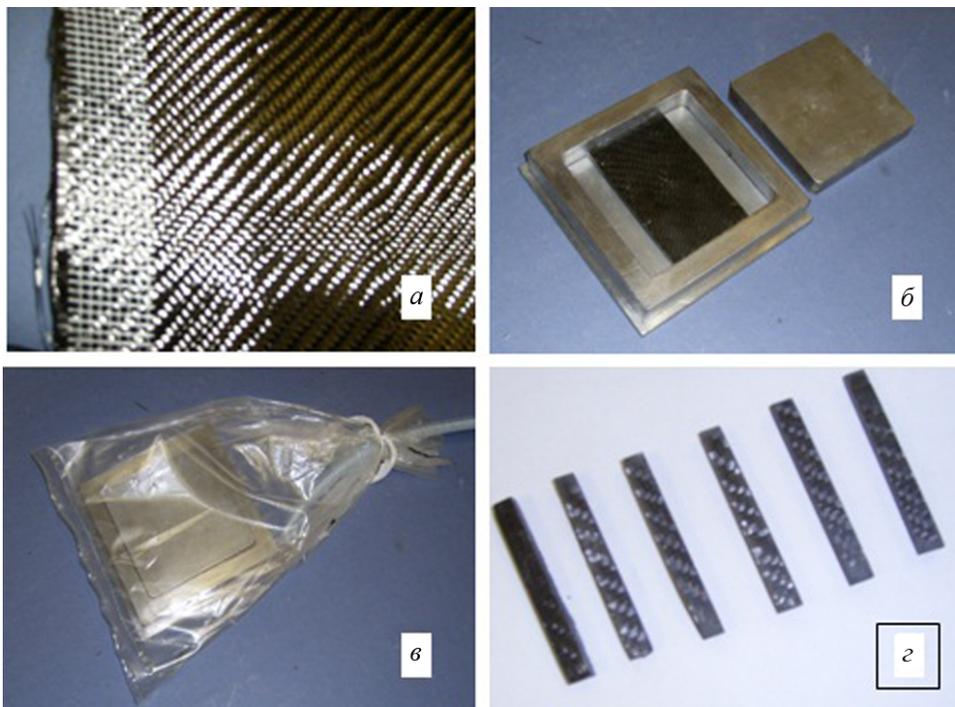


Рис. 3. Методика изготовления образцов гибридных нанокompозитов:

a — углеткань саржевого плетения (типа Twill); *б* — форма для пропитки; *в* — вакуумирование образцов; *г* — готовые образцы

после чего образцы подвергались вакуумированию (рис. 3, *в*). Число слоев ткани — 12.

Слои покрывались перфорированной тефлоновой пленкой, на которую укладывалась жертвенная ткань для удаления излишков смолы в процессе отверждения.

На металлической поверхности формы была проложена неперфорированная тефлоновая пленка. Форма со всем “пирогом” из пропитанной углеткани помещалась в вакуумный мешок, из которого откачивали воздух (рис. 3, *в*). Образцы готовились в течение 9... 12 ч под давлением ~ 200 кПа при комнатной температуре (~ 25 °С).

Абразивным кругом были напилены прямоугольные образцы (рис. 3, *г*), а торцы последовательно обработаны вручную наждачной бумагой с зернистостью 1200, 2400 и 4000 для снятия концентраторов напряжения. Длина образцов составляла ~ 100 мм, ширина — ~ 10 мм. (длина и ширина изменялись в пределах ± 2 %). Средняя толщина одного слоя в исходном композите ($\sim 0,6$ мм) несколько меньше, чем у гибридного композита ($\sim 0,7$ мм), что отражает увеличение объема ткани вследствие взаимного отталкивания волокон друг от друга из-за роста УНТ. Для оценки массовых и объемных долей каждый отрезок ткани до и после введения УНТ взвешивали на весах, точность которых составляла 1 мг. Предполагалось, что масса ткани с УНТ и масса

ткани с катализатором не изменяются в процессе отверждения смолы. Практический выход УНТ на 1 г ткани составляет $\approx 0,3$ г.

Масса ткани с катализатором и УНТ в готовом образце может быть рассчитана с использованием конечной массы обрезанного композита. Доля смолы определялась путем вычитания массы ткани и УНТ из общей массы композита.

Объемы фракций были рассчитаны с учетом плотности смолы, а общую плотность связующего вместе с УНТ считали равной $\sim 1,4$ мг/мм³ [6]. Массовая доля УНТ получилась равной $\sim 0,5 \dots 2,5$ %, а объемная доля УНТ составила от 1 % до 3 %. Объемная доля волокон в гибридных и базовых образцах композита — ~ 60 %, а смолы — ~ 40 %. Возможное влияние ошибки при дозировке массы катализатора и погрешность в дозировке УНТ не рассматривались, поскольку полагалось, что эти ошибки незначительны.

Для исследования морфологии исходных образцов и гибридных композитов использовали ПЭМ.

Подготовленные образцы рассматривались с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов, чтобы выявить отличия между ламинатами без УНТ и с УНТ, выращенными на поверхности волокон ткани. В качестве источника углерода использовалась пропан-бутановая смесь, которая проникала в глубь ткани до частиц катализатора. Частицы катализатора распределялись по всем волокнам ткани путем пропитки в жидком растворе катализатора. Число УНТ оставалось неизменным для испытания на сдвиг (длина УНТ ~ 30 мкм, 2 % в общем объеме композита и 4 % в полиэфирной смоле). Число УНТ не менялось, но путем изменения длины УНТ в результате увеличения продолжительности CVD-процесса достигало ~ 10 мкм, ~ 40 мкм и ~ 100 мкм, что соответствовало примерно 0,6, 2 и 3 % содержания УНТ в композите.

Примечание: на упрочнение ламината влияет как длина УНТ, так и их число. С увеличением длины УНТ наблюдается некоторое увеличение толщины слоев ламината. При удлинении УНТ во время выращивания происходит набухание ткани из-за взаимного проникания растущих УНТ. Удлинение УНТ происходило в течение примерно одного часа, при этом они расталкивали тканую структуру, деформируя ее.

Одной из главных проблем в процессе изготовления образцов являлась пропитка смолой тканых слоев, содержащих одиночные УНТ. Изображения в оптическом и сканирующем электронном микроскопах демонстрирует наличие УНТ по всему сечению ламината и отсутствие различий между ламинатами с УНТ и без УНТ (рис. 4).

Смола при пропитке под действием вакуума полностью пропитывала все волокна вместе с УНТ. Сечения ламината без УНТ (рис. 4, в)

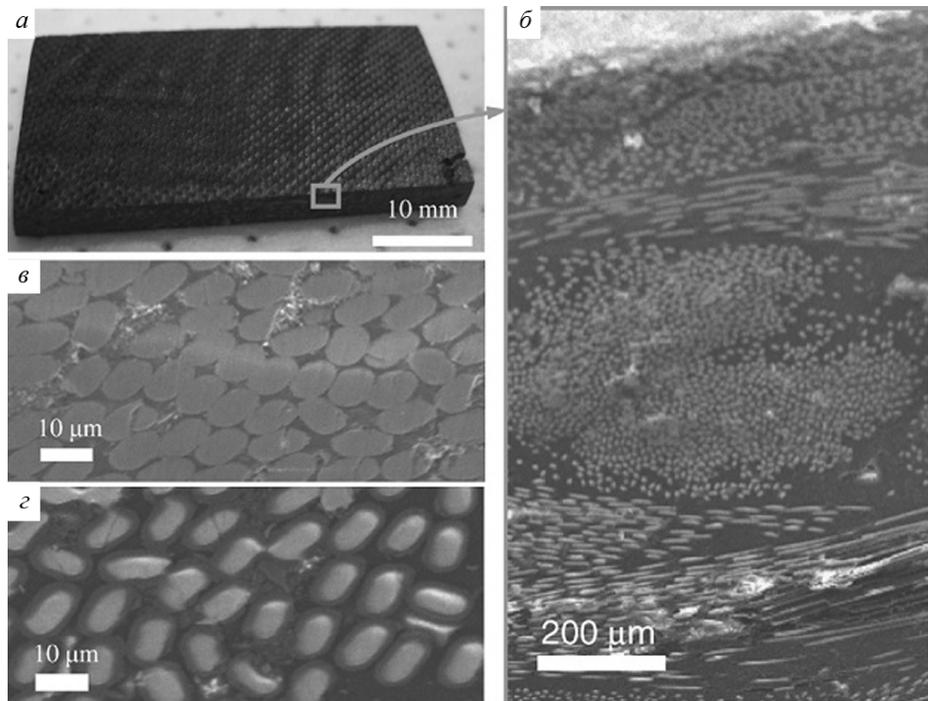


Рис. 4. Гибридные композитные образцы, использующие нанокompозит с 0,2 % УНТ:

а — 3-слойный ламинат после обрезки; *б* — СЭМ-изображение пересекающихся слоев ткани, пропитанных нанокompозитом; *в* — СЭМ-изображение сечения композитов без УНТ; *г* — армированные УНТ гибридные композиты демонстрируют эффективное смачивание (отсутствие пустот) и хорошее распределение волокон после вакуумной пропитки

и с УНТ (рис. 4, *г*) в том же масштабе демонстрируют отличное соединение и пропитку гибридных слоев смолой. Расстояние между волокнами в гибридном композите немного больше, чем в базовом образце из-за раздвижения волокон растущими УНТ, как было указано ранее. Темные круги по краям волокон гибридного композита (см. рис. 4, *г*) объясняются тем, что заряд СЭМ создает темные ореолы на границе отдельных волокон и электропроводящей матрицы с УНТ. Рассмотреть отдельные УНТ внутри гибридных ламинатов не удалось.

В процессе смачивания полиэфирная смола проникает через верхний слой ткани толщиной $\sim 0,6$ мм, проходя через плотный массив волокон с выращенными на них УНТ. Объем волокон ткани составляет примерно 65 % всего объема. Число УНТ — ~ 2 млрд УНТ на 1 см^3 . Поскольку трудно распределить и пропитать нанотрубки в полиэфирной смоле, то смачивание ориентированных УНТ становится главной задачей. Этот механизм требует дальнейшего изучения и, возможно, будет связан с различием при пропитке строго ориентированных и спутанных УНТ на поверхности волокна при поперечном продвижении связующего.



Рис. 5. Испытание образцов на сдвиг методом короткой балки

Испытание образцов на сдвиг. Для исключения влияния на прочностные характеристики гибридного композита наномодифицирования матрицы был выбран метод испытания на сдвиг короткого образца при трехточечном нагружении (рис. 5).

Испытания образцов на

сдвиг проводились в соответствии с ОСТ 92-1472-78. Схема нагружения соответствовала рис. 6. Испытания заключались в определении разрушающей силы при межслойном сдвиге.

Испытаниям были подвергнуты 12-слойные ламинаты при непрерывном нагружении образцов до разрушения на испытательной машине FP10/1 с постоянной скоростью деформирования. Число образцов для каждого вида испытаний — 5 шт.

Прочность материала образцов при сдвиге определяли, исходя из разрушающей нагрузки P и площади поперечного сечения образца по формуле $\tau_{сд} = \frac{3P}{4bs}$, где b и s — ширина и толщина образца. Расстояние между опорами $L = 30$ мм.

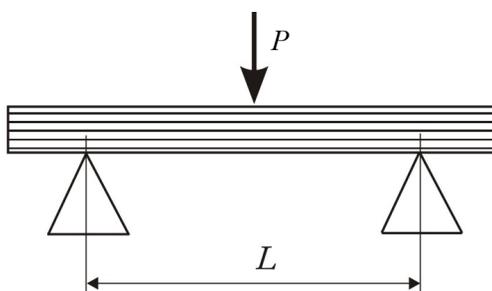


Рис. 6. Схема испытания на сдвиг гибридного ламината

Гибридный ламинат показал характеристики на 60 % выше, чем ламинат без УНТ (таблица).

Результаты сравнения разрушающей силы на сдвиг для исходного образца и образца из гибридных ламинатов

Свойства	Базовый образец	Образец с УНТ	Разница
Межслойная прочность на сдвиг, МПа	18,2±1,0	30,0±1,0	+ 60 %

Выводы. 1. Создание и исследование гибридных нанокомпозитов показало, что применение метода газофазного выращивания углеродных нанотрубок обеспечивает их равномерное распределение на волокнах наполнителя, а пропитка связующим надежно скрепляет нанотрубки с волокнами.

2. Прочность на сдвиг гибридных нанокомпозитов на базе полиэфирной матрицы увеличилась на 60 %. Можно ожидать увеличение и других прочностных характеристик.

3. Необходимы дополнительные исследования для определения оптимальных характеристик УНТ в сложной структуре гибридных нанокомпозитов, включая длину, диаметр, массовую долю.

4. Необходимы дополнительные исследования для уточнения оптимальных параметров гибридных нанокомпозитов с иными наполнителями и связующими.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасов В.А., Степанищев Н.А.* Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. Спец. вып. “Актуальные проблемы развития РКТ и систем вооружения”. 2010. С. 207–217.
2. *Тарасов В.А., Степанищев Н.А.* Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. Спец. вып. “Наноинженерия”. 2010. С. 53–65.
3. *Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Боярская Р.П.* Методика экспериментального определения характеристических моментов времени технологического процесса приготовления наносuspensions в условиях ультразвукового воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. Спец. вып. “Энергетическое и транспортное машиностроение”. 2011. С. 53–65.
4. *Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А., Алямовский А.И.* Повышение качества и технологичности полиэфирной матрицы композитных конструкций на базе ультразвукового наномодифицирования // ISSN 0236-3941. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2012. С. 166–174.
5. *Garcia E.J., Hart A.J., Wardle B.L., Slocum A.H.* Fabrication of composite microstructures by capillarity-driven wetting of aligned carbon nanotubes with polymers // Nanotechnology 2007. Vol. 18, no. 16. P. 1–11.
6. *Hart A.J., Slocum A.H.* Flow-mediated nucleation and rapid growth of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, no. 16. P. 8250–8257.

REFERENCES

1. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A. The application of nanotechnology to hardening the polyester matrix. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Mashinostr., Spetsvyp.* “Aktual’nye problemy razvitiya RKT i sistem vooruzheniya” [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng., Spec. Issue “Topical problems of rocketry and weapon systems”], 2010, pp. 207–217 (in Russ.).
2. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A. Hardening of the polyester matrix by carbon nanotubes. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Priborostr. Spetsvyp.* “Nanoinzheneriya” [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Instrum. Eng., Spec. Issue “Nanoengineering”], 2010, pp. 53–65 (in Russ.).
3. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A., Boyarskaya R.P. Methods of experimental study of characteristic time points in the process of preparing nanosuspensions under ultrasonic action. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Mashinostr., Spetsvyp.* “Energeticheskoe i transportnoe mashinostroenie” [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng., Spec. Issue “Power and transport engineering”], 2011, pp. 53–65 (in Russ.).
4. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A., Romanenkov V.A., Alyamovskiy A.I. Improving the quality and manufacturability of the polyester matrix of composite structures on the basis of ultrasonic nano modification. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Mashinostr.* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng.], 2012, pp. 166–174 (in Russ.).
5. Garcia E.J., Hart A.J., Wardle B.L., Slocum A.H. Fabrication of composite microstructures by capillarity-driven wetting of aligned carbon nanotubes with polymers. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 16, pp. 1–11. doi:10.1088/0957-4484/18/16/165602
6. Hart A.J., Slocum A.H. Flow-mediated nucleation and rapid growth of millimeter scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, no. 16, pp. 8250–8257.

Статья поступила в редакцию 6.03.2013

Владимир Алексеевич Тарасов — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой “Технологии ракетно-космического машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 научных работ в области технологии машиностроения, контроля и диагностики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

V.A. Tarasov — Dr. Sci. (Eng.), professor, head of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 200 publications in the field of technology of mechanical engineering, inspection and diagnostics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul., 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Николай Алексеевич Степанищев — доцент кафедры “Технологии ракетно-космического машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 12 научных работ в области создания полимерных нанокompозитов.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

N.A. Stepanishchev — assoc. professor of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 12 publications in the field of creation of polymer nanocomposites.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul., 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Владимир Алексеевич Романенков — главный химик ЗАО “ЗЭМ ОАО “РКК “Энергия” им. С.П. Королева”. Автор 15 научных работ в области космического машиностроения.

РКК “Энергия” им. С.П. Королева, Российская Федерация, 141070, Московская обл., г. Королев, ул. Ленина, д. 4а.

V.A. Romanenkov — chief chemist of ZAO ZEM of the Korolev Rocket and Space Corporation “Energiya”. Author of 15 publications in the field of space mechanical engineering.

Korolev Rocket and Space Corporation “Energiya”, Korolev, Moscow region, 141070 Russian Federation.

Раиса Владимировна Боярская — канд. техн. наук, доцент кафедры “Технология машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 55 научных работ в области технологии машиностроения, контроля и диагностики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

R.V. Boyarskaya — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 55 publications in the field of technology of mechanical engineering, inspection and diagnostics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul., 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Юлия Викторовна Кучина — студентка кафедры “Технологии ракетно-космического машиностроения” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 11 научных работ в области космического машиностроения.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Yu.V. Kuchina — student of “Technologies of Rocket and Space Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 11 publications in the field of space mechanical engineering.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul., 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

Сдано в набор 15.04.2013

Формат 70 × 108/16

Заказ

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана

Подписано в печать 27.08.2013

Усл.-печ. л. 11,56

Уч.-изд. л. 12,36