

УДК: 620.168:541.64

Л.Р.Вишняков, О.В.Мозговий<sup>(1)</sup>, Б.М.Сінайський, Л.М.Переселенцева, В.М.Морозова  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

<sup>(1)</sup>Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

## ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА РОЗСІЯННЯ МЕХАНІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ ПОЛІМЕРНИМИ ВУГЛЕКОМПОЗИТАМИ

*У роботі методом внутрішнього тертя досліджено розсіяння механічної енергії полімерними вуглекомполімерами з вуглецевими наномодифікаторами. Встановлено, що введення у вуглекомполімер невеликої кількості вуглецевих нанотрубок та наночастинок (1,3-1,5% мас.) призводить до зміни величини і характеру розсіювання механічної енергії при зміні амплітуди деформації і температури.*

Ключові слова: полімерні вуглекомполімери, вуглецеві наночастинки, вуглецеві нанотрубки, розсіяння механічної енергії

У сучасній техніці широко використовують вуглецеві композиційні матеріали з полімерними матрицями (ПКМ). Введення в структуру композитів армуючих високомодульних та високоміцних вуглецевих волокон підвищує жорсткість, опір текучості, в'язкість руйнування, зменшує коефіцієнт теплового розширення композиту [1]. Подальше зростання механічних характеристик та одержання додаткових експлуатаційних властивостей – тепло-, електро-, антифрикційних і т.п., пов'язують з введенням невеликої кількості вуглецевих наномодифікаторів у полімерні вуглекомполімери [2,3].

Можливість дослідження важливої фізичної характеристики - розсіяння механічної енергії у гібридних ПКМ на основі вуглецевих і базальтових волокон методом внутрішнього тертя показана у роботах [4,5]. Встановлено, що величина внутрішнього тертя, інтенсивність розсіяння механічної енергії залежать від складу і структури досліджуваних вуглецевих ПКМ.

У даній роботі розсіяння механічної енергії досліджували у полімерних вуглепластиках з вуглецевими наномодифікаторами. Вихідним матеріалом для досліджень був вуглепластик на основі вуглецевої тканини УТ 900 саржевого плетіння і зв'язуючого - епоксидної терморективної смоли ЕД 20. Вуглепластики отримували методом викладки з подальшим гарячим пресуванням.

Для модифікації вуглепластиків з метою підвищення їх фізико-механічних характеристик використовували стандартні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та розроблені вуглецеві наночастинки (ВНЧ) [6,7]. Для рівномірного розподілення вуглецевих наномодифікаторів у епоксидному зв'язуючому використовували технологію ультразвукового перемішування. Вміст наномодифікаторів у зв'язуючому складав 1,3-1,5% мас.(4-5 % мас. по зв'язуючому).

Для порівняння впливу структури вуглепластика на розсіяння механічної енергії був також досліджений вуглепластик на основі високомодульної односпрямованої вуглецевої стрічки ЕЛУР та зв'язуючого ЕД 20. Фізико-механічні властивості досліджених матеріалів подані в таблиці 1.

Розсіяння механічної енергії вимірювали методом внутрішнього тертя на оберненому крутильному маятнику при частоті близько 1 Гц при збільшенні та зменшенні амплітуди деформації і температури. Досліджували амплітудні (АЗВТ) і температурні (ТЗВТ) залежності внутрішнього тертя на зразках розміром 2x4x100 мм. Визначення впливу змінних деформацій на вуглекомполімер проводили в амплітуднозалежній частині спектру вільних затухаючих коливань. Амплітуда деформації змінювалась в межах  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-3}$ . ТЗВТ вимірювали від кімнатної температури до 150 °С. Амплітуда деформації при цьому була сталою і не перевищувала  $1,2 \cdot 10^{-4}$ .

Таблиця 1

## Фізико-механічні властивості вуглекомполімерів з наномодифікаторами

№№ п/п	Тип матеріалу, склад	Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Модуль пружності E, ГПа
1	Вуглепластик (вихідний) армуюча вуглетканина УТ 900 – 69,6 % мас. зв'язуюче ЕД 20 – 30,4 % мас.	1,40	84
2	Вуглепластик армуюча вуглетканина УТ 900 – 68,4 % мас. зв'язуюче ЕД 20 – 30,1 % мас. Модифікатор ВНТ 1,5% мас (5% мас. по зв'язуючому)	1,46	132
3	Вуглепластик армуюча вуглетканина УТ 900 – 52,9 % мас. зв'язуюче ЕД 20 – 45,6 % мас. Модифікатор ВНЧ 1,5% мас (3% мас. по зв'язуючому)	1,40	128
4	Вуглепластик односпрямований Вуглецева армуюча стрічка ЕЛУР – 61,7 % мас. зв'язуюче ЕД 20 – 36,9 % мас. Модифікатор ВНЧ 1,4% мас (4% мас. по зв'язуючому)	1,48	160

Аналіз поданих у таблиці 1 даних показав, що використання у невеликій кількості (1,3-1,5% мас.) вуглецевих наномодифікаторів ВНТ та ВНЧ при збереженні густини призвело до збільшення модуля пружності на 50-60% у порівнянні з вихідним ПКМ на основі армуючої вуглецевої тканини УТ 900 та зв'язуючого ЕД 20.

Дослідження АЗВТ не виявили великого впливу величини змінної деформації на розсіяння механічної енергії усіх досліджуваних вуглекомполімерів. Спостерігається незначне зростання величини внутрішнього тертя у досліджуваному діапазоні амплітуд: для вихідного ПКМ і з модифікатором ВНТ на 10-12% (рис.1) і для вуглепластика з модифікатором ВНЧ на 20-25% (рис.2).

Збільшення і зменшення амплітуди деформації під час вимірювання АЗВТ викликало не велику різницю величини розсіяння механічної енергії для вихідного ПКМ і з модифікатором ВНТ. При цьому спостерігається неспівпадання кривих при збільшенні та зменшенні амплітуди деформації. Криві при зменшенні деформації проходять вище кривих, які отримані при збільшенні амплітуди деформації (рис.1). Для вуглепластика з армуючою вуглетканиною УТ 900 і модифікатором ВНЧ та односпрямованого вуглепластика з вуглецевою армуючою стрічкою ЕЛУР і модифікатором ВНЧ неспівпадання кривих при збільшенні і зменшенні амплітуди деформації не спостерігається.

Введення вуглецевих нанотрубок у вуглепластик викликало підвищення фізико-механічних характеристик композиту – збільшення модуля пружності і при цьому появились додаткові центри розсіяння механічної енергії. Величина внутрішнього тертя зросла на 16%.

Вуглецеві наночастинки викликали невелике збільшення інтенсивності АЗВТ порівняно з вихідним ПКМ і модифікаторами ВНТ. Величина внутрішнього тертя композиту, армованого вуглетканиною УТ 900, у всьому діапазоні амплітуд деформації, у три рази більше за розсіяння механічної енергії односпрямованим вуглекомполімером, який армовано вуглецевою стрічкою ЕЛУР.

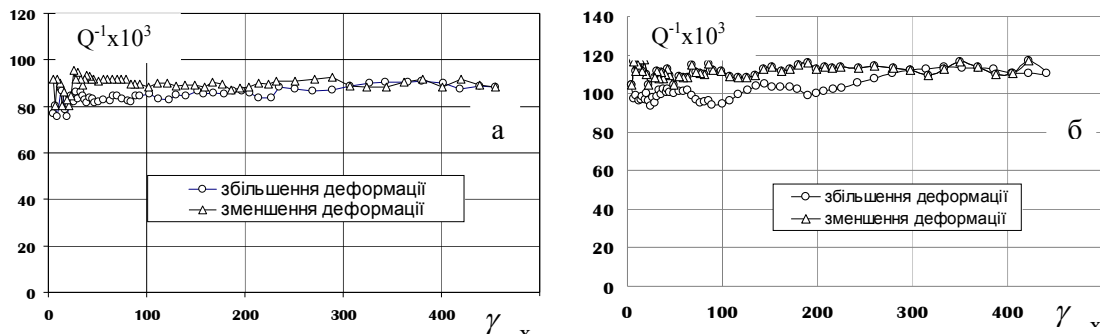


Рис. 1. Амплітудна залежність внутрішнього тертя вуглепластика з армуючою вуглетканиною УТ 900: а- вихідний ПКМ; б – з модифікатором ВНТ.

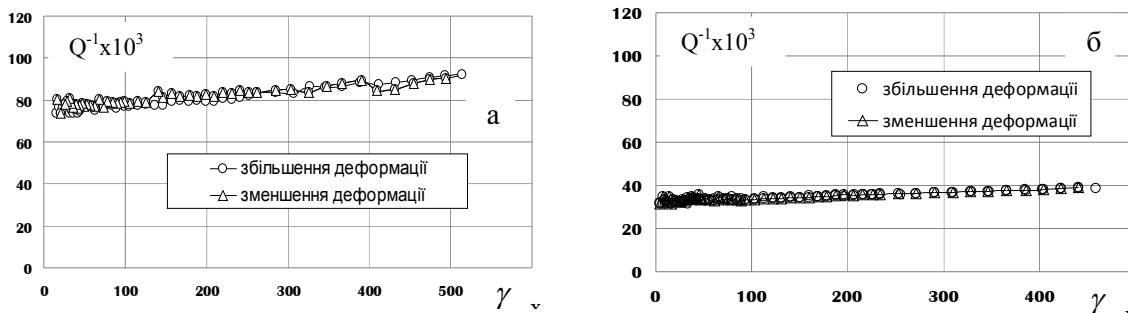


Рис. 2. Амплітудна залежність внутрішнього тертя вуглепластика: а - з армуючою вуглетканиною УТ 900 і модифікатором ВНЧ; б - односпрямованого з вуглецевою армуючою стрічкою ЕЛУР і модифікатором ВНЧ.

Проведені дослідження показали перспективність введення наномодифікаторів, які дозволяють поліпшити експлуатаційні властивості вуглекомполімерів трохи збільшуючи розсіяння механічної енергії. Наявність армуючою вуглетканиною УТ 900 спричиняє більші втрати механічної енергії у ПКМ порівняно зі односпрямованим вуглекомполімером з армуючою стрічкою ЕЛУР. На ТЗВТ металів спостерігають відносно слабкий низькотемпературний фон при  $T < (0,5:0,6)T_{пл}$  та високий, що різко зростає із збільшенням температури, високотемпературний фон. Спостерігається два типу максимумів: релаксаційні і гістерезисні.

Релаксаційний спектр у полімерах визначається наявністю великого числа релаксаційних переходів. Бартеневим Г. М. [8, 9] запропонована така класифікація релаксаційних переходів у полімерах:

- $\gamma$  - перехід відноситься до мілко масштабної рухливості, яка зв'язана з обертанням бокових груп відносно осі нормально до основного ланцюжка макромолекул;
- $\beta$  - перехід відноситься до мілко масштабної рухливості структурних елементів, що знаходяться в основному ланцюжку, розмірами менше сегмента, вздовж основного ланцюжка;
- $\mu, \pi$  - переходи зв'язані з розпадом фізичних вузлів, локальних фізичних зв'язків ( $\mu$  - неполярні, слабкі Ван-дер-Ваальсівські зв'язки, водневі зв'язки,  $\pi$  - полярні зв'язки);
- $\alpha$  - релаксація, зв'язана з сегментальною рухливістю (сегмент – відрізок ланцюжка, який включає 20–30 атомів вуглецю);
- $\lambda$  - релаксація, зв'язана з розпадом мікрооб'ємних фізичних вузлів молекулярної сітки флукуаційної природи (мікрооб'ємні фізичні вузли складаються із великої кількості сегментів);
- $\delta$  – мілко масштабна релаксація зв'язана з розпадом хімічних С-С зв'язків, С-S зв'язків.

На рисунку 3 представлено спектр внутрішнього тертя, який отримано методом вільних крутильних коливань [10]. Спостерігається шість основних груп релаксаційних процесів -  $\alpha, \alpha_1, \beta, \gamma, \gamma_1, \delta$ . Альфа процеси зв'язані з рухливістю основних фрагментів сітки (процес  $\alpha$ ) і рідко зшитих фрагментів сітки (процес  $\alpha_1$ ).  $\delta$  процеси пов'язані з мілко масштабною релаксацією, яка викликана розпадом хімічних зв'язків С-С і С-S.

Вуглецеві композити мають подібний спектр ТЗВТ, на якому проявляються піки, величина і

положення яких визначаються структурними складовими.

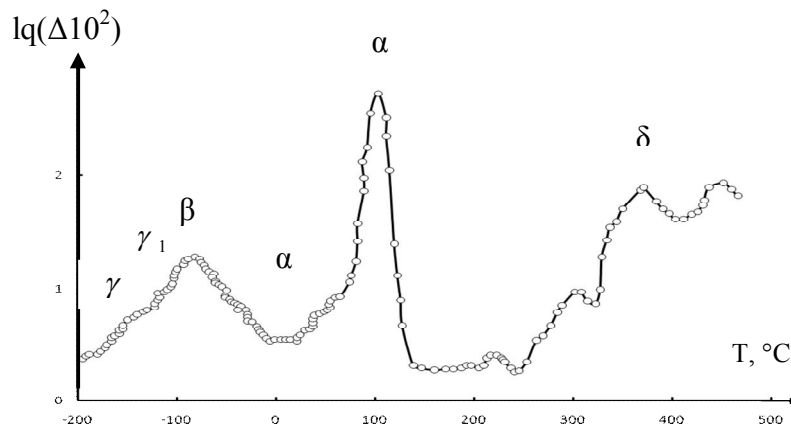


Рис.3. Температурна залежність внутрішнього тертя полімеру ЭД-16.

На кривих ТЗВТ вуглепластика, який армовано вуглетканиною УТ 900, наявні піки в районі 40 °С і 110 °С при збільшенні температури, а також два піки при 60 °С і 110 °С при зменшенні температури (рис.4). Нагрівання композиту до 160 °С спричинило появу механізмів розсіяння енергії і появи неспівпадання ходу кривих ТЗВТ. Крива охолодження проходить при цьому вище кривої нагрівання.

Введення модифікатора ВНТ збільшило фон внутрішнього тертя при зростанні температури та інтенсивність його зростання і появу піків при 60 °С і 100 °С. При охолодженні хід кривої ТЗВТ практично не змінився, Тому неспівпадання ходу кривих не спостерігається.

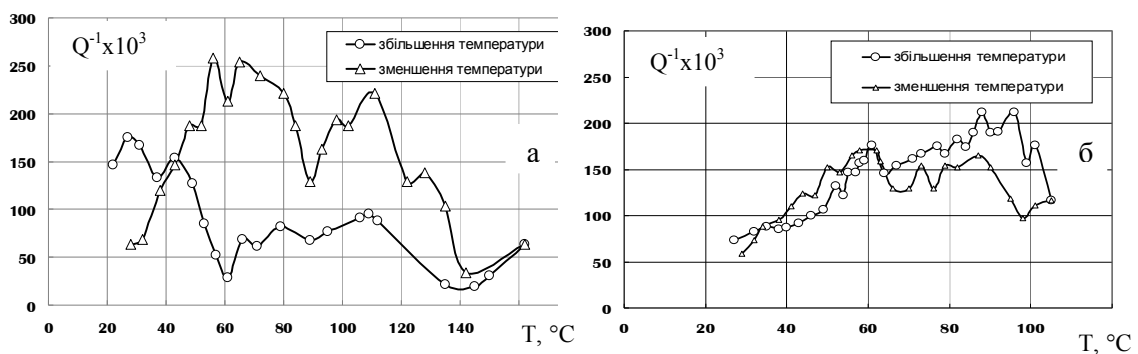


Рис. 4. Температурна залежність внутрішнього тертя вуглепластика з армуючою вуглетканиною УТ 900: а- вихідний ПКМ; б – з модифікатором ВНТ.

Пік при 110 °С зв'язаний із рухливістю основних фрагментів сітки, які після нагрівання до 160 °С звільнились від стопорів і при охолодженні величина піку зросла (процес  $\alpha$ ). При 60 °С розсіяння механічної енергії викликано рухливістю рідко зшитих фрагментів сітки (процес  $\alpha_1$ ) (рис.3).

Введення модифікатора ВНЧ змінило хід кривих ТЗВТ. Для вуглепластика з вуглетканиною УТ 900 при нагріванні спостерігається великий пік при 60 °С і у два рази менший пік при 80 °С (рис.5). При охолодженні ці піки зменшились та змістились на 20 градусів у бік менших температур. Подальше нагрівання зростає до 150 °С викликало зменшення розсіяння механічної енергії практично до його значення при кімнатній температурі. Неспівпадання кривих нагрівання-охолодження не спостерігається, що свідчить про стабілізуючу дію модифікатора ВНЧ на структуру зв'язуючого - епоксидної смоли ЕД 20.

Для односпрямованого вуглекомполімеру армування стрічкою ЕЛУР викликало появу широкого піку при нагріванні і охолодженні в районі 70-80 °С, який швидше за все, є суперпозицією декількох піків, температури появи яких досить близькі.

Як і для попереднього зразка, пік при нагріванні появляється при менших температурах, пік при охолодженні – при більших. Значення внутрішнього тертя при температурі 150 °С рівне його значенню при кімнатній. При температурах більших за 100 °С спостерігається неспівпадання кривих нагрівання і охолодження, Величина розсіяння механічної енергії при охолодженні більша за його значення при нагріванні.

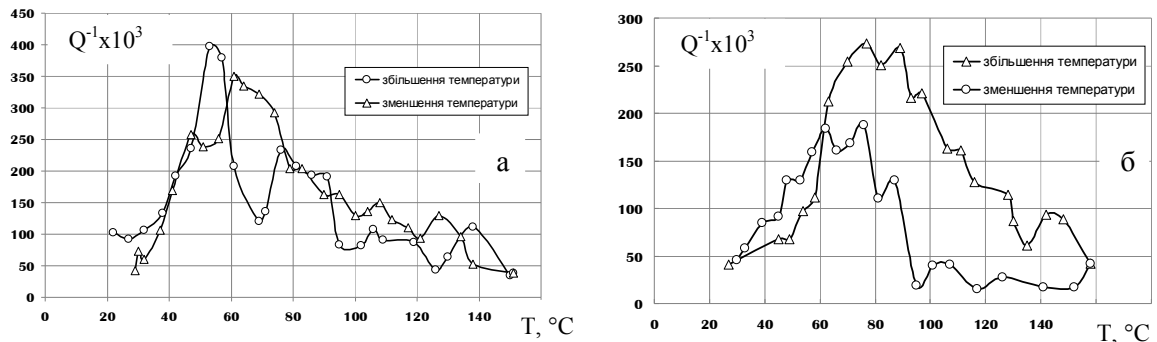


Рис. 5. Температурна залежність внутрішнього тертя вуглепластика: а - з армуючою вуглетканиною УТ 900 і модифікатором ВНЧ; б - односпрямованого з вуглецевою армуючою стрічкою ЕЛУР і модифікатором ВНЧ.

Дослідження АЗВТ і ТЗВТ полімерних вуглекомполімерів, які армовані вуглетканиною УТ 900 і вуглецевою стрічкою ЕЛУР виявили значні демпфуючі властивості композитів –  $Q^{-1} = 0,1$  для композитів з вуглетканиною і у три рази менше значення розсіяння механічної енергії для композиту зі стрічкою. Змінні деформації мало впливають на втрати механічної енергії досліджуваних вуглепластиків.

Нагрівання полімерного вуглекомполімеру у 4-5 раз підвищує розсіяння механічної енергії при температурах від 60 °С до 100 °С. При 150 °С величина втрат механічної енергії залишається рівною втратам при кімнатній температурі.

Введення модифікаторів ВНТ і ВНЧ сприяє підвищенню експлуатаційних властивостей вуглекомполімерів і стабілізує розсіяння механічної енергії у зв'язуючому- епоксидній смолі ЕД 20.

Проведенні дослідження ПКМ дозволяють науково обґрунтувати технології виготовлення полімерних вуглепластиків з вуглецевими наномодифікаторами.

1. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства // Химические волокна. – Ч. 1, №4, 2005. – С. 7 – 22; Ч 2, №5, 2005. - С. 54-69; Ч.3, №1, 2006. – С. 41-50.
2. Kumar S. Polymer/Carbon Nanotube Composites: Opportunities and Challenges. International Symposium on Nanostructured Polymeric Materials, Tokyo, Japan, December 4-5, 2003. - P.77-81.
3. Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Комарова О.А. и др. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами // Конструкции из композиционных материалов, №4, 2004. –С.77-79.
4. Вишняков Л.Р., Синайский Б.Н., Яременко О.П. и др. Полимерные гибридно-армированные композиты для лопастей малых ветродвигателей // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. - № 2, 2009. – С. 41 – 45.
5. Вишняков Л.Р., Мозговой А.В., Синайский Б.Н., Мороз В.П. Демпфирующие свойства гибридных полимерных композиционных материалов на основе углеродных и базальтовых волокон // Композитные материалы. Международный научно-технический сборник. Днепропетровск: ДГАУ, 2010. – Т.4. - №1. – С. 58-60.
6. Peresenceva L., Vyshniykov L., Oleinik G. Fullerene-like carbon formation during hydrate cellulose fibers carbonization/ Abstract Book II International Conference on Modern Achievements of Science and Education, Netanya, Israel, 25 Sep.-2 Oct. 2008. - P.21-23.
7. Вишняков Л.Р., Переселенцева Л.Н., Коханый В.А. Углеродные частицы-анионы для модифицирования полимерных композитов/ Материалы 29-й Межд. НПК и блиц-выставки «Композиционные материалы в промышленности» (Славполиком-2009), Ялта, 1-5 июня 2009. С.17-19.
8. Бартнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г. М. Бартнев – М.: Химия, 1979. - 288 с.