

**ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПОЛІМЕРНО-КОМПОЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ З ЕПОКСИДНОЮ
МАТРИЦЕЮ ТА НАНОВУГЛЕЦЕВИМИ ВОЛОКНАМИ**

ШИФР «СІРКА»

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	5
1.1 Нановуглецеві волокна	5
1.2 Отримання, властивості та склад епоксидної смоли.....	7
1.3 Міжшарове розшарування композиційних матеріалів.....	13
2 ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	15
2.1 Визначення стійкості ПКМ до міжшарового розшарування.....	15
2.2 Деагломерація нанонаповнювача.....	17
2.3 Електронна мікроскопія.....	19
3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....	21
3.1 Визначення гранулометричних характеристик наповнювача.....	21
3.2 Визначення насипної щільності.....	22
3.3 Деагломерація наночасток.....	22
3.4 Визначення насипної щільності.....	23
3.5 Дослідження стійкості до міжшарового розшарування	25
ВИСНОВКИ.....	29
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	30

ВСТУП

Вагомою перевагою багатошарових композитів, порівняно з традиційними конструкційними матеріалами, є можливість замість металів з однаковими у всіх напрямленнях властивостями, використовувати нові матеріали з різними властивостями в залежності від орієнтації наповнювача.

Багатошарові композити мають високі фізико-механічні показники завдяки чому отримали широке використання у машинобудуванні, а особливо у авіабудуванні.

При використанні цих матеріалів необхідно враховувати властиві їм специфічні особливості, такі як порушення цілісності матеріалу по поверхнях розподілу окремих шарів, наявність міжшарових дефектів в елементах конструкцій з полімерних композиційних матеріалів, які пов'язані з недосконалістю технології їх виготовлення, а також складними взаємодіями компонентів, що призводить до зниження міцності таких елементів [1].

Такі матеріали використовують в біотехнології та медицині, енергетиці, будівництві, оптиці, сенсорних пристроях та інших сферах. Полімерні нанокompозити використовують у авіаракетобудуванні при виробництві паливних баків, обтекатель і т.д.

Доля полімерних нанокompозитів складає 1,5% у грошовому еквіваленті від загального світового ринку матеріалів. Частка вуглепластиків, на основі епоксидних сполучень, у конструкціях сучасної авіатехніки, складає 30-35%.

Актуальність теми. На фоні неспинного розвитку нанотехнологій, з'явилась можливість підвищити міцність шарових композиційних матеріалів за рахунок введення в матрицю різних видів наноаповнювачів [2]. Розробка методів оцінки міжшарового розшарування ПКМ, розвиток методів експериментального дослідження та характеристик міцності конструкційних полімерних композитів, оцінка експлуатаційних дефектів, які виникають в елементах конструкцій, можливість їх локального зміцнення можна вважати важливими та актуальними задачами.

Мета і завдання дослідження – розробка полімерно-композитного матеріалу з підвищеною стійкістю до міжшарового розшарування шляхом

модифікації епоксидної смоли нановуглецевими волокнами. Дослідити фізико-механічні властивості полімерно-композитного матеріалу з епоксидною матрицею в залежності від концентрації нановуглецевих модифікаторів.

Об'єктом дослідження є міжшарове розшарування полімерно-композитного матеріалу з епоксидною матрицею та нановуглецевими волокнами.

Предмет дослідження – деагломерація нановуглецевих волокон, насипна щільність, питома робота розшарування, тріщиностійкість, концентрація нановуглецевих волокон.

Методи досліджень – електронна мікроскопія, мікроструктурний аналіз, визначення насипної щільності, визначення критичного навантаження, обчислення питомої роботи розшарування.

Наукова новизна – встановлено, що введення нановуглецевих волокон в кількості 3% мас, призводить до збільшення стійкості до міжшарового розшарування на 28% в порівнянні з немодифікованими зразками. Введення нановуглецевих волокон в кількості 3% мас. сприяє збільшенню міцності, в середньому на 23%.

Практичне значення отриманих результатів. Матеріали роботи можуть бути використані в навчальному процесі при підготовці лекцій та лабораторних робіт з дисциплін «Неметалеві матеріали», «Порошкові та композиційні матеріали», «Наукові основи вибору матеріалів і прогресивних технологій», «Фізика і механіка тертя та зношування». Також результати досліджень впровадженні у виробництво.

Загальна характеристика роботи. Наукова робота складається з 31 сторінок, 3 розділів, 15 рисунків, 9 таблиць, 25 літературних джерел.

Ключові слова: ПОЛІМЕРНО-КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ, НАНОВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНА, ЕПОКСИДНА СМОЛА, ДЕАГЛОМЕРАЦІЯ, МІЖШАРОВЕ РОЗШАРУВАННЯ, ТРІЩИНОСТІЙКІСТЬ.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Нановуглецеві волокна

Аналіз стану і тенденцій розвитку об'єктів наноіндустрії дозволяє зробити висновок про те, що однією з найбільш перспективних галузей нанотехнологій є синтез вуглецевих наноматеріалів - фулереноподібних структур, що представляють собою нову аллотропну форму вуглецю у вигляді замкнених каркасних макромолекулярних систем. Серед цих матеріалів особливе місце займають нановуглецеві волокна (НВВ), які при діаметрі 1 ... 50 нм і довжині до декількох мікрометрів утворюють новий клас квазіодномірних нанооб'єктів. НВВ володіють рядом унікальних властивостей, обумовлених впорядкованою структурою їх нанофрагментів: хорошими електропровідністю і адсорбційними властивостями, здатністю до холодної емісії електронів і акумулювання газів, діамагнітними характеристиками, хімічної і термічної стабільністю, великою міцністю в поєднанні з високими значеннями пружної деформації [3-5].

Матеріали, створені на основі НВВ, можуть успішно використовуватися в якості структурних модифікаторів конструкційних матеріалів, акумуляторів водню, елементів радіоелектроніки, добавок в мастильні матеріали, лаки та фарби, високоефективних адсорбентів, газорозподільних шарів паливних елементів [6].

У ХХІ столітті в матеріалознавстві помітно підвищився інтерес до наноматеріалів. У центрі уваги знаходяться ниткоподібні вуглецеві наноматеріали - нанотрубки (НТ) і нановолокна (НВ), які потенційно мають дуже широкі області застосування і вже незабаром можуть увійти в число найважливіших промислових продуктів.

Схематично вуглецеву нанотрубку можна уявити як тонкий і довгий циліндр, склеєний з вуглецевої гексагональної сітки або графітового листа, який закінчується напівсферичною голівкою.

В залежності від обраного напрямку осі нанотрубки можна отримувати циліндричні структури різного діаметру від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох сантиметрів.

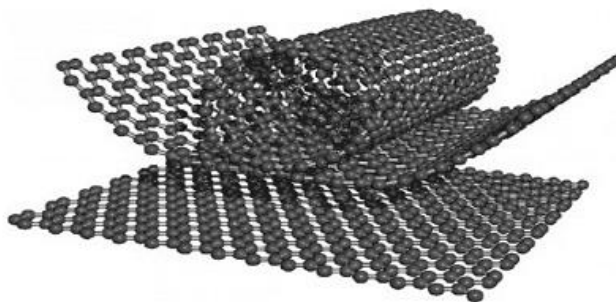


Рисунок 1.1 – Схематичний вигляд вуглецевої нанотрубки.

Точну дату відкриття вуглецевих нанотрубок назвати досить складно. У 1952 р в статті радянських вчених Л.В. Радушкевіча і В.М. Лук'яновича повідомлялося про електронно-мікроскопічне спостереження волокон з діаметром близько 100 нм, отриманих при термічному розкладанні оксиду вуглецю на залізному каталізаторі [7-8].

На жаль, дані дослідження не були продовжені вченими. Пізніше в 1975-1976 р.р. М. Ендо опублікував ряд робіт з описом тонких трубок діаметром менше 100 А°, отриманих методом конденсації парів. Однак більш детальне вивчення структури також не було проведено.

Тому офіційною датою відкриття нанотрубок є 1991 року, коли вчений С. Іджіма методом трансмісійної мікроскопії спостерігав коаксіальні багатостінні нанотрубки з різним внутрішнім діаметром і числом оболонок, а також з різною хіральністю [9-11].

Властивості нановуглецевих волокон

Вуглецеві нановолокна володіють унікальними фізичними властивостями. Так, межа міцності на розрив на порядок вище, ніж для високоміцної сталі, теплопровідність в два рази більше, ніж в алмаза, електрична провідність порівняна з провідністю міді, а максимальна щільність струму складає 10⁹ А/см².

Також унікальна пориста структура одностінних нанотрубок: їх діаметр коливається від 0,9 А° до 2,0 нм, а питома поверхня 2000 м²/г. В таблиці 1.1 наведені механічні властивості нановуглецевих волокон.

Таблиця 1.1

Механічні властивості нановуглецевих волокон

Властивості	Кількісні характеристики
Питома щільність, г/см ³	1,3-2
Міцність, МПа	0,5-1
Модуль Юнга, ГПа	1,4
Межа міцності, ГПа	10-60
Подовження при розриві, %	10
Електропровідність, См/м	107

1.2 Отримання, властивості та склад епоксидної смоли

У 1907 році, після відкриття Бекеландом фенолоформальдегідних смол, була отримана основа для розробки безлічі популярних сьогодні клеїв. Швидкий розвиток науки про синтетичні полімери дозволило не тільки урізноманітнити види випускається клею, але і повніше вивчити закони адгезії, що допомагає сьогодні відкривати все більш досконалі способи склеювання найрізноманітніших матеріалів.

За останні десятиліття в технології даної галузі досягнуті неймовірні успіхи, створені унікальні методики і матеріали, що дозволяють міцно з'єднувати найрізноманітніші за структурою вироби. Незабаром після відкриття Бекеланда, в 1930-х роках була винайдена карбамідна смола, в 1937 році – поліефіри, і в 1938 році – епоксидні смоли.

Взагалі, вперше епоксидні смоли використовувалися в 1937 році в США, а в 1938 році в Швейцарії стали відомі смоли на основі дифенілолпропана. Але тільки в 1940 році швейцарська фірма «Ciba» вперше почала випуск епоксидного клею «Аральдо 1». Він і став першим зразком універсального клею для широкого промислового і побутового використання [12].

На сьогоднішній день відомі численні варіанти епоксидних композицій, які працюють в широкому інтервалі температур, що створюють високоміцні з'єднання і володіють тривалим терміном служби.

Епоксидний клей – це термореактивний синтетичний продукт, створений на підставі комбінації епоксидної смоли і спеціальних затверджувачів кислотного або основного типу.

Епоксидні клеї, як правило, складаються з двох компонентів: безпосередньо смоли і супутнього затверджувача. Так, окремо, вони і реалізуються.

При змішуванні смола полімеризується і стає твердою, після чого утворюється виключно міцне з'єднання з хорошими фізико-механічними характеристиками. Час повного затвердіння залежить від таких факторів, як склад клею і температура – нагріта епоксидної смоли «схоплюється» набагато швидше. Зазвичай процес полімеризації займає кілька годин.

На сьогоднішній день великий вибір різних епоксидних смол і затверджувачів визначає випуск широкого асортименту епоксидних клеїв.

За консистенцією вони можуть бути як твердими, так і у вигляді пасти або в'язкої рідини, а також порошку або плівки. Плівковий клей являє собою плівкові матеріали, армовані певними тканинами. Пастоподібний варіант клею зазвичай надходить у продаж вже в готовому вигляді або, частіше, у вигляді окремих компонентів для подальшого змішування.

Пастоподібний або рідкий клей готується за допомогою змішування в міксері необхідних компонентів. Якщо приготування епоксидного клею відбувається без нагрівання, він буде мати невелику життєздатність і його необхідно готувати безпосередньо перед застосуванням [13-15]. Для отримання клею високої в'язкості необхідно прогріти епоксидну смолу. Це сприяє більш легкому змішуванню компонентів.

Для отримання найкращого ефекту з'єднання перед початком склеювання поверхні необхідно піддати обов'язкової обробці. Це може бути механічна зачистка шкіркою, дробом або піском, обробка ультразвуком, знежирення в розчинниках або травлення в кислотній ванні. Саме від підготовки поверхні залежать фізико-механічні властивості з'єднань і їх стійкість при тривалій експлуатації.

Володіючи винятковими властивостями, епоксидні клеї використовуються там, де потрібно передавати високі навантаження. Їх використовують замість традиційного механічного кріплення різних деталей. Сполучені (склеєні) поверхні розглядаються як єдине ціле.

Характеризуються отримані сполуки високою міцністю, тепло і вологостійкість, стійкість до дії агресивного середовища, масел. Їх експлуатація можлива в широкому діапазоні температур і підходять вони для міцного з'єднання деталей практично з будь-яких матеріалів.

Є у епоксидки і свої недоліки. До них, зокрема, відноситься довгий час затвердіння клею (хоча в деяких випадках це стає гідністю). Мінусом є і те, що випускаються клеї лише в декількох кольорових варіантах. Потребує уваги і обов'язкове дотримання зазначених пропорцій при змішуванні, а при зниженні температури зберігання нижче 0°C можлива кристалізація клею і погіршення багатьох його властивостей.

Галузі застосування епоксидної смоли

Завдяки винятковому поєднанню універсальних властивостей, епоксидні клеї знайшли широке застосування практично у всіх галузях промисловості і народного господарства.

У будівництві виняткові властивості даного продукту використовують для міцного з'єднання тришарових панелей, залізобетонних конструкцій мостів. У машинобудівній галузі епоксидні клеї знайшли своє застосування для виробництва технологічної оснастки, абразивного інструменту та багато чого іншого [16-17].

Використовується цей клей і для створення клеєзварних з'єднань для складання літальних апаратів, в космічній техніці – для виготовлення сонячних батарей, кріплення зовнішнього і внутрішнього теплозахисту. У суднобудуванні за допомогою епоксидних клеїв збирають судна з склопластиків, здійснюють монтаж високонавантажених вузлів кріплення. Використовуються епоксидні клеї

і в автомобільній промисловості. Тут ними закріплюються гальмівні колодки і кріпляться деталі з пластмаси до металевих поверхонь [18].

В цілому унікальні якості епоксидного клею давно і надовго зробили його необхідним матеріалом в різних галузях промисловості і незамінним помічником у господарстві і побуті.

Навіть незважаючи на появу останнім часом великої кількості клеїв-конкурентів, що перевершують епоксидний клей за деякими властивостями, загальна універсальність цього клею ще довго забезпечить йому визнання і повагу в промисловості і техніці.

Використовуються епоксидні смоли в електротехнічній, радіоелектронній промисловості, авіа, судо і машинобудуванні, в будівництві як компонент заливальних і просочувальних компаундів, клеїв, герметиків, зв'язуючих для армованих пластиків, в лакофарбових матеріалах, склопластику, для виготовлення наливних підлог.

Також використовуються епоксидно-діанові смоли у виробництві епоксидного клею, пропиточного матеріалу разом зі склотканиною для виготовлення та ремонту різних корпусів («вугле-» і «склопластикові», «карбонові» корпуси і деталі кузова автомобіля), при виготовленні гідроізоляції приміщень (підлога і стіни підвальних приміщень, басейни). А також використовується для виготовлення емалей, лаків, шпаклівок і як напівфабрикат для виробництва інших епоксидних смол і добавок до них.

Те, якими властивостями буде володіти кінцевий виріб на основі епоксидної смоли залежить від того, якими затверджувачами, добавками і пластифікаторами вони модифікуються.

Таблиця 1.2

Фізико-механічні властивості смоли ЕД-20

Показник	Епоксидна смола ЕД-20
Зовнішній вигляд	Медоподібна жовтувата рідина. легко забарвлюється
Щільність при 20°C, кг/м³	1,16-1,25

Міцність при розтягуванні, МПа	40-90
Міцність при згині, МПа	80-140
Міцність при стисканні, МПа	100-200
Температура полімеризації, °С	від 20
Середнє рекомендований співвідношення затверджувач-смола	7:1
Час полімеризації	1,5 години
Водопоглинання за 24 год, %	0,01-0,1
Ударна в'язкість, кДж/м ²	5-25
Теплостійкість, °С	55-170
В'язкість при 20°С, МПа·с	4000
Ударна в'язкість, кДж/м ²	19

Епоксидно-діанові смоли ЕД-20 і ЕД-16 забезпечують найбільші технологічні зручності при переробці в вироби і дозволяють створити на основі цих смол найрізноманітніші матеріали.

Ці епоксидні смоли можуть затвердівати при нормальній або підвищеній температурі (в залежності від властивостей застосовуваного затверджувача), без впливу зовнішнього тиску що дозволяє обходитися без пресового і термічного обладнання та дорогих прес-форм.

Остання властивість особливо важлива при виготовленні і ремонті великогабаритних конструкцій на місці монтажу, що в значній мірі розширює сфери застосування епоксидних смол [19].

Можливість затвердіння цих смол без виділення побічних продуктів забезпечує високу щільність матеріалів, що дуже важливо при роботі конструкцій, наприклад, в умовах радіоактивних забруднень або вакуумі.

Технічні характеристики ЕД-20

Зовнішній вигляд	Вищий сорт	Перший сорт
	В'язка, прозора	В'язка, прозора
Колір по залізо-кобальтової шкалою, не більше	3	8
Масова частка епоксидних груп, %	20 – 22,5	20,2 – 22,5
Масова частка іона хлору, %, не більше	0,001	0,005
Масова частка омилюваного хлору, %, не більше	0,3	0,8
Масова частка гідроксильних груп, %, не більше	1,7	-
Масова частка летючих речовин, %, не більше	0,2	0,8
Час желатизації, годину, не менше	8	4

Для використання в якості просочення зазвичай зручніше використовувати більш рідку смолу, тобто ЕД-20 (крім випадків, коли можливо стікання зі стін), але результат з рідшою смоли вийде менш міцним і менш термостійким. Тому для ремонту корпусів морських катерів або при будівництві мостів і шляхопроводів для отримання максимальної міцності і адгезії використовують смолу ЕД-16.

Покриття на основі смол ЕД-20, ЕД-16 характеризуються такими властивостями: хороша адгезія до металу, скла, кераміки; висока твердість; еластичність; цінні діелектричні властивості; стійкість в агресивних середовищах; не викликають корозії дотичних з ними матеріалів упаковка.

1.3 Міжшарове розшарування композиційних матеріалів

При виробництві та експлуатації виробів і конструкцій, що містять з'єднання матеріалів, відбувається утворення дефектів і тріщин, розташованих переважно на кордонах з'єднань, що може привести до втрати експлуатаційних властивостей, аж до повного руйнування елементів конструкцій.

Одним з найважливіших недоліків багатошарових композитів є їх порівняно низька міцність по відношенню до ударів по поверхні, які можуть послужити джерелом виникнення в структурі матеріалу дефектів типу розшарувань. При подальшій експлуатації зростання таких дефектів і випинання приповерхневих відшарувань можуть привести до нестійкого розвитку тріщин і повного розшарування конструкції.

Під час впровадження полімерно-композиційних матеріалів в конструкції існують деякі труднощі, а саме, ускладненість процесу прогнозування міцності конструкцій з ПКМ з технологічними дефектами. Для вирішення цієї проблеми необхідний великий обсяг теоретичних і експериментальних досліджень [20-21]. Своєчасного усунення та виявлення дефектів на ранніх стадіях виникнення, є важливим фактором підвищення безпеки виробів з полімерно-композиційних матеріалів різного призначення. Це дозволить якісно підвищити надійність і термін їх експлуатації.

Для вирішення проблеми міжшарового розшарування багатошарових композитів, існує система оцінки характеристик тріщиностійкості в залежності від параметрів структури і пошкодження.

Висновки

З огляду на вище наведений літературний огляд можна зробити висновки, що порівняно з традиційними конструкційними матеріалами, є можливість замість металів з однаковими у всіх напрямленнях властивостями, використовувати нові матеріали з різними властивостями в залежності від орієнтації наповнювача. Багатошарові композити мають високі фізико-механічні показники завдяки чому отримали широке використання у машинобудуванні, а особливо у авіабудуванні.

Зниження фізико-механічних характеристик впливає наявність дефектів у конструкціях з композитів. Важливим фактором є виявлення міжшарових дефектів на ранніх етапах їх появи, це дозволяє підвищити безпеку виробів з полімерного композитного матеріалу різного призначення та покращити надійність та термін їх експлуатації. Достовірно оцінити надійність конструкцій, що мають технологічні дефекти, можна тільки за допомогою експериментальних методів руйнівного контролю.

Завдяки неспинному зростанню розвитку наноіндустрії з'явилася можливість зміцнення шарових композиційних матеріалів на основі епоксидних смол за рахунок введення в матрицю різних видів дисперсних наповнювачів, таких як нановуглецеві волокна, нанотрубки, наночастинки, що дозволяє підвищити їх фізико-механічні характеристики за умови раціональної концентрації добавок.

Розробка методів оцінки міжшарового розшарування ПКМ, розвиток методів експериментального дослідження та характеристик міцності конструкційних полімерних композитів, оцінка експлуатаційних дефектів, які виникають в елементах конструкцій, можливість їх локального зміцнення можна вважати важливими та актуальними задачами.

2 ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Метод визначення стійкості ПКМ до міжшарового розшарування

Згідно ДСТУ 33685-2015 Полімерні композити. Метод визначення питомої роботи руйнування в умовах зсуву G_{IIc} , проводили дослідження стійкості ПКМ до між шарового розшарування.

Цей стандарт поширюється на багатошарові полімерні композитні матеріали (ПКМ) армовані безперервними волокнами, і встановлює метод випробування на розшарування ПКМ зрушенням G_c при згині зразка у вигляді балки з тріщиною з визначенням питомої роботи розшарування в умовах зсуву (мода II).

Для випробувань застосовують зразки односпрямованого ПКМ з парним числом шарів у вигляді смуги прямокутного перетину (рис. 2.1) довжиною не менше 140 мм, шириною від 20 до 25 мм і товщиною від 3 до 7 мм (рекомендована довжина – 200 мм, ширина – 25 мм, товщина – 5 мм). Різниця товщини зразка по всій довжині не повинна перевищувати 0.1 мм, ширини – 0.2 мм.



Рисунок 2.1 – Ескіз зразка в формі двухконсольної балки.

На одному кінці зразка по середині товщини при виготовленні створюють початкову тріщину розшарування довжиною a від 45 до 55 мм. для чого в процесі виготовлення зразка закладають полімерну плівку. Для композитів з епоксидної матрицею, затверджених при відносно низьких температурах не більше 177°C або нижче, рекомендується тонка плівка, зроблена з політетрафторетилену [24].

Для композитів з поліімідною, бісмалеїмідною або термопластичною матрицею, які виготовляють при відносно високих температурах не більше 177°C , рекомендується тонка поліімідна плівка. Число шарів ПКМ по обидва боки від тріщини розшарування в міру її росту має бути постійне.

Зразки виготовляють шляхом формування в окремих пресформах або вирізують з однорідних по товщині плоских панелей або інших напівфабрикатів. Вирізку зразків проводять в напрямках головних осей ортотропії випробуваного матеріалу.

Товщину зразка вимірюють мікрометром з точністю до $\pm 0,01$ мм. Ширину – штангенциркулем з точністю до $\pm 0,05$ мм. Вимірювання проводять в трьох місцях, на довжині передбачуваного зростання тріщини (за результат приймають середнє значення).

Для визначення стійкості ПКМ до міжшарового розшарування використовували машина типу МИП-100 ГОСТ 17086-71, яка призначена для статичних випробувань гвинтових циліндричних пружин на розтягнення-стиснення і плоских пружин на двухопорний і консольний вигин навантаженням до 100 кгс, а також для розбраковки зазначених пружин у виробничих умовах (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Випробувальна машина МИП-100 зі зразком з ПКМ при випробуванні на тріщиностійкість.

Технічні дані випробувальної машини МИП-100

Найбільша відстань між опорами при випробуванні на вигин, мм	300
Найбільша відстань між опорами при випробуванні на стиск, мм	550
Найбільша відстань між опорами при випробуванні на розтяг, мм	450
Найбільший хід активного захвату, мм	350
Межі навантажень, кгс	10...100
Допустима похибка відліку деформації, мм	$\pm 0,1$
Максимальне число подвійних ходів в хвилину	8
Швидкість переміщення активного захвату без навантаження, мм/с	20 ± 2

Електрообладнання розміщено в електрошафі 12, який через штепсельні роз'єми 15 і 16 підключають до мережі і до машини. На електрошафі розташований пакетний вимикач 13 для включення машини в мережу на передній панелі машини розміщені кнопки «Пуск», «Стоп» і тумблер 2 для перемикання машини з одного виду роботи на інший.

На машині передбачено пристрій для зупинки верхньої тарелі 8 при досягненні заданої деформації Випробуваної пружини. Пристрій складається з упору настройки 10, маховичка 18, що змінює положення упору, і компенсаційної пружини, розміщеному в каретці 6. Всі частини машини монтують на станині 3.

2.2 Деагломерація нанонаповнювача

У процесі отримання наночастинок фізичними методами, вони утворюють агрегати і агломерати мікрометрового діапазону, що сприяє їх нерівномірного

розподілу в полімерній матриці, а також зменшенню поверхні, доступної для взаємодії.

При цьому в матричному матеріалі утворюються нерівноважні зміни структури, що сприяє незначному поліпшенню або погіршенню властивостей ПКМ. Великі агломерати наночасток можуть звести ефект зміцнення на нуль. Дослідники пов'язують це з тим, що скупчення наночастинок стають концентраторами напружень в матеріалі.

Виходячи з вищесказаного, необхідно проводити деагломерацію нанопорошків перед їх введенням в епоксидну матрицю [25].

На теперішній час найбільш поширеним методом деагломерації є ультразвукова обробка суспензій нанопорошків в різних середовищах. Метод відрізняється простотою апаратного оформлення, а також можливістю переходу від лабораторних досліджень до промислового виробництва з високою відтворюваністю результатів, і стало причиною його широкого впровадження.

В процесі утворення дисперсної фази формується ансамбль з первинних наночастинок, що мають значний розкид за розмірами.

Внаслідок впливу кулонівських і ван-дер-Ваальсових сил відбувається об'єднання наночастинок і утворення агрегатів і агломератів, які досягають мікронних розмірів, що ускладнює їх використання на практиці.

При синтезі наночастинок на процеси формування агрегатів впливає велика кількість різноманітних факторів, якими досить складно керувати.



Рисунок 2.3 – Ультразвуковий диспергатор.

У зв'язку з чим, розпорошення агрегованих систем, як правило, проводять після їх отримання, в суспензіях, при впливі різних зовнішніх полів, зокрема ультразвукового випромінювання.

Одним з факторів, що визначають ефективність руйнування агрегатів і агломератів високодисперсних порошків, є тривалість ультразвукового впливу. Зі збільшенням часу відбувається перерозподіл агломератів в різних розмірних діапазонах [22].

Для деагломерації порошків з нановуглецевих волокна різної форми використовують ультразвуковий вплив. Нанопорошки вводяться в середу етилового спирту або ацетону при концентраціях 0,1 ... 2% мас.

У ємність з суспензіями нанопорошків вводиться випромінювач поглинаючого ультразвукового диспергатора УЗГ 13-0,1/22 (рис. 2.6).

Параметри прикладеного ультразвукового випромінювання: частота – 22 кГц; інтенсивність – 60 Вт/см².

2.3 Електронна мікроскопія

Електронний мікроскоп – це система візуалізації зображення, яка теоретично забезпечує дуже високий дозвіл (0,1 нм). На практиці, однак, дозвіл, становить близько 3 нм. В основі дії трансмісійного електронного мікроскопа лежить принцип, згідно з яким електромагнітні поля, здатні відхиляти пучок електронів таким же чином, що і скляні лінзи, відхиляючи світло. В електронному мікроскопі електрони випускаються в результаті нагрівання у вакуумі дуже тонкої металевої (зазвичай вольфрамової) нитки (катода).

Пучок проходить всередині електричних котушок і відхиляється приблизно так само, як і світло в оптичних лінз, оскільки електрони змінюють свій хід під дією електромагнітних полів. З цієї причини електричні котушки електронних мікроскопів називаються електромагнітними лінзами.

Електронний мікроскоп TESCAN MIRA 3 LMU (рис. 2.4) використовують для отримання зображень з високою роздільною здатністю, високою

контрастністю та з низьким рівнем шумів. Спеціальний In-Beam детектор в якості опції для отримання зображень дозволяє отримати знімки з високою роздільною здатністю, особливо при низьких прискорюючих напругах.

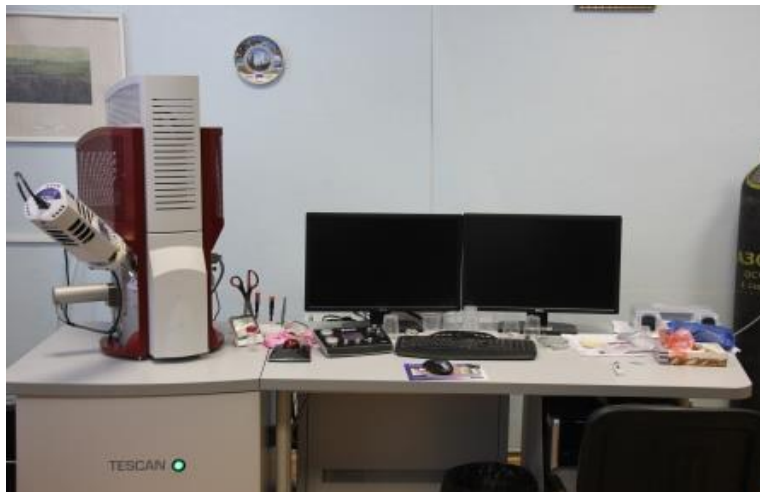


Рисунок 2.4 – Скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю TESCANA MIRA 3 LMU

Висновки

В даному розділі розглянуто полімерно-композитний матеріал з епоксидною матрицею та нановуглецевими волокнами з різною концентрацією нанонаповнювача, як матеріал для проведення подальших досліджень щодо вивчення стійкості до міжшарового розшарування.

Обґрунтували доцільність проведення обробки ультразвуком (деагломерацію), що дає можливість руйнувати агломерати і дозволяє рівномірно розподіляти наночастинки в полімерно-композитному матеріалі з епоксидною матрицею з різною концентрацією нанонаповнювача.

Обрано методику визначення стійкості полімерно композитного матеріалу з епоксидною матрицею та нановуглецевими волокнами з різною концентрацією нанонаповнювача до міжшарового розшарування.

3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Визначення гранулометричних характеристик наповнювача

Для визначення розміру нановуглецевих волокон був використаний скануючий електронний мікроскоп з високою роздільною здатністю TESCAN MIRA 3 LMU. Аналіз отриманих фотографій (рис.3.1 – 3.3) показав, що нановуглецеві волокна мають діаметр 35 нм, а довжина сягає від 1 до 10 мкм.

На рис. 3.1 – 3.3 зображені електронні фотографії нановуглецевих волокон. Фотографії отримані на скануючому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю TESCAN MIRA 3 LMU.

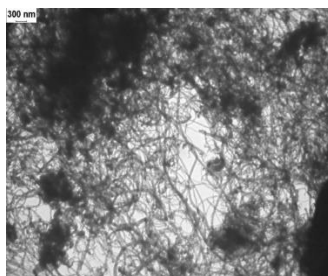


Рисунок 3.1 – Електронна фотографія нановуглецевих волокон, 300 нм.



Рисунок 3.2 – Електронна фотографія нановуглецевих волокон, 100 нм.

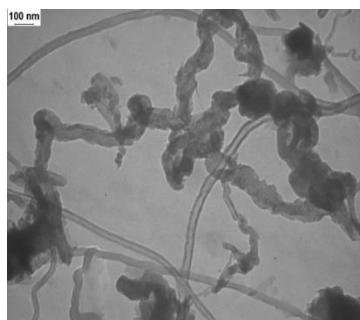


Рисунок 3.3 – Електронна фотографія нановуглецевих волокон, 100 нм.

3.2 Визначення насипної щільності

Насипну щільність порошку з нановуглецевих волокон ρ_n (г/см³) визначали згідно ДСТУ 19440-74. Сутність методу полягає у вимірі маси зазначеної кількості порошку, який у вільно насипному стані повністю заповнює ємність (циліндр) відомого об'єму. Вільно насипний стан досягається шляхом заповнення циліндру за допомогою воронки. Відношення маси до об'єму являє собою насипну щільність. Для проведення дослідження з визначення насипної щільності використовували воронку та циліндричну ємність. Зважування проводили на аналітичних вагах ВЛА-200 точністю 0,0002 г.

3.3. Деагломерація наночасток

При утворенні дисперсної фази формується скупчення з первинних нановуглецевих волокон, які мають значний розкид за розмірами. В результаті впливу кулонівських і ван-дер-Ваальсових сил відбувається об'єднання нановуглецевих волокон та утворення агломератів, які досягають мікронних розмірів, що ускладнює їх практичне застосування [23].

Деагломерацію суспензій нановуглецевих волокон в ацетоні проводили на погрузном ультразвуковому диспергаторі "УЗД1-0,1/22" протягом 15 хв. при концентраціях порошку 0,1-2% мас і фіксованій частоті обробки суспензії $f = 22$ кГц. В нановуглецевих волокнах розмір агломератів спочатку досягає 0.025-0.035 мкм. При обробці спостерігається зниження кількості агломератів розміром 0,033-0,15 мкм і збільшення розміром 0,025-0,033 мкм з 78 до 86%.

3.4. Отримання зразків ПКМ

Згідно ДСТУ 33685-2015 для проведення дослідів були виготовлені зразки на основі вуглетканини (марка – ТМ-4, виробник НПС "Імператив Україна") з епоксидною матрицею (ЕС-20), яка наповнена різною масовою концентрацією нановуглецевих волокон (виробник ТОВ УкрПромкомунпостач).

Моделі дефектів, що імітують відшарування, формувались в зразках наступним чином: між шарами закладалася тонка полімерна смужка з виходом на кромку зразка, яку згодом виймали (рис. 3.4).



Рисунок 3.4 – Виготовлення зразків із заданими дефектами відшарування.

Потім пресформи вакуумували і сушили при температурі $t = 22^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ протягом 24 годин. Зразки нарізали алмазним диском і зберігали до випробувань при нормальній температурі і відносній вологості 50%.

Фото готових зразків (рис. 3.5).



Рисунок 3.5 – Готові зразки з полімерного композитного матеріалу.

Відхилення по ширині склали $\pm 0,5$ мм, по товщині $\pm 0,3$ мм. Похибка вимірювань приладу складала $\pm 0,01$ мм.

Готові зразки мали такі розміри: загальна довжина зразка $L = 140$ мм; ширина $H = 20$ мм; довжина дефекту $l = 45$ мм; ширина дефекту $h = 20$ мм. Кількість шарів в зразках дорівнювало 6, кількість шарів до дефекту 3. Параметри виготовлених зразків наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Параметри виготовлених зразків

Параметри зразків	Номер партії зразків			
	1	2	3	4
Найменування нанопоповнювача	НВВ	НВВ	НВВ	КЗ
Концентрація нанопоповнювача в масс. %	1	3	5	–
Кількість зразків	5	5	5	5
Довжина зразка, мм	140	140	140	140
Ширина зразка, мм	20	20	20	20
Висота зразка, мм	4	4	4	4
Довжина міжшарового дефекту, мм	45	45	45	45
Ширина міжшарового дефекту, мм	20	20	20	20
Кількість шарів	6	6	6	6

Таблиця 3.2

Склад полімерного композитного матеріалу

№, партії	Смола ЕД-20 + затверд., маса, г	Вуглетканина, маса, г	Нановуглецевий наповнювач, г
1	20	20	1
2	20	20	3
3	20	20	5
4	20	20	-

Для проведення випробувань було виготовлено 20 зразків. По 5 зразків з різною концентрацією нановуглецевих волокон 1%; 3%; 5% та 5 контрольних зразків (КЗ) без нановуглецевих волокон. Всі зразки були виготовлені з закладеними міжшаровими дефектами. Склад полімерного композитного матеріалу наведений у таблиці 3.2.

3.5 Дослідження стійкості до міжшарового розшарування

Досліди на стійкість до міжшарового розшарування згідно ДСТУ 33685-2015 здійснювалися на універсальній випробувальній машині МИП -100 потужністю 100-1000Н. Випробування проводили при температурі 23°C і відносній вологості повітря 50%. В процесі проведення випробувань прикладали навантаження розкриття P при швидкості навантаження 2 мм/хв.. На рисунку 3.6 представлені результати дослідження критичної сили $P_{кр.}$ для зразків з полімерно-композитного матеріалу з закладеними міжшаровими дефектами довжиною 45 мм з додаванням і без додавання нановуглецевих волокон з різною об'ємною концентрацією мас. (1%; 3%; 5%).

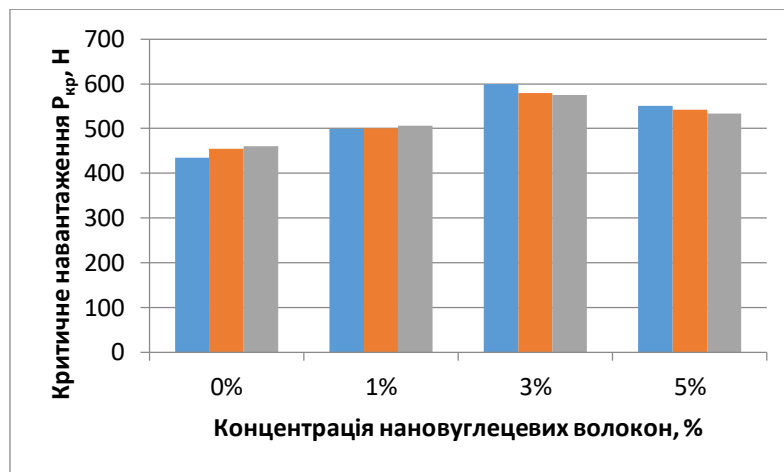


Рисунок 3.6 – Графік залежності критичного навантаження від концентрації нановуглецевих волокон.

З графіку залежності критичного навантаження від концентрації нановуглецевих волокон видно, що максимальне критичне навантаження $P_{кр.}$ на зразках з ПКМ при концентрації нановуглецевих волокон 3% мас.

Згідно результатів випробувань зображених на (рис. 3.3) видно, що зразки модифіковані нановуглецевими волокнами з концентрацією 3 % наповнювача міцніші на 9% ніж зразки з нановуглецевими волокнами при концентрації 5% наповнювача, на 14% ніж зразки з нанонаповнювачем при концентрації 1% мас. і на 23% ніж зразки без нановуглецевих домішок.

Таблиця 3.3

Результати досліджень

№№ зразків	Матеріал зразків	Критичне навантаження, $R_{кр}$, Н					$R_{кр}$ середнє значення, Н
1-5	ПКМ + 1% мас. НВВ	499	501	507	500	506	502
6-10	ПКМ + 3% мас. НВВ	599	580	575	581	598	585
11-15	ПКМ + 5% мас. НВВ	550	542	533	541	534	542
16-20	ПКМ (КЗ)	435	455	460	436	454	450

Для визначення характеристик стійкості до розшарування, згідно ДСТУ 33685-2015 довжину тріщини заміряли з точністю до 0,5 мм безпосередньо під час випробувань.

Таблиця 3.4

Результати випробувань на тріщиностійкість G_{IIC} ПКМ з епоксидною матрицею та 1% мас. нановуглецевих волокон

Номер зразка	Довжина тріщини, $a_{изм}$, мм	Тріщиностійкість G_{IIC} , Дж/мм ²
1	4,9	1,87
2	4,5	1,91
3	4,7	1,86
4	4,6	1,88
5	4,8	1,86

Таблиця 3.5

Результати випробувань на тріщиностійкість G_{IIC} ПКМ з епоксидною матрицею та 3% мас. нановуглецевих волокон

Номер зразка	Довжина тріщини, $a_{изм}$, мм	Тріщиностійкість G_{IIC} , Дж/мм ²
6	3,7	2,44
7	3,5	2,18
8	3,8	2,27
9	3,6	2,31
10	3,9	2,28

Таблиця 3.6

Результати випробувань на тріщиностійкість G_{IIc} ПКМ з епоксидною матрицею та 5% мас. нановуглецевих волокон

Номер зразка	Довжина тріщини, $a_{изм}$, мм	Тріщиностійкість G_{IIc} , Дж/мм ²
11	4,2	2,11
12	4,3	2,05
13	4,3	1,99
14	4,4	2,01
15	4,1	2,05

Таблиця 3.7

Результати випробувань зразків на тріщиностійкість G_{IIc} ПКМ з епоксидною матрицею (контрольний зразок)

Номер зразка	Довжина тріщини, $a_{изм}$, мм	Тріщиностійкість G_{IIc} , Дж/мм ²
16	5,1	1,63
17	5,0	1,59
18	5,2	1,73
19	5,3	1,61
20	5,4	1,71

Таблиця 3.8

Загальні результати випробувань на тріщиностійкість G_{IIc} ПКМ з епоксидною матрицею та нановуглецевими волокнами

Матеріал зразків	Тріщиностійкість G_{IIc} , Дж/мм ²
ПКМ + 1% мас. НВВ	1,89
ПКМ + 3% мас. НВВ	2,30
ПКМ + 5% мас. НВВ	2,04
Контрольний зразок (КЗ)	1,65

Аналізуючи характеристики розшарування для зразків з різною масою домішок у вигляді нановуглецевих волокон можна зазначити, що при збільшенні концентрації порошку від 0% до 3% спостерігається збільшення G_{IIc} , яка при 3% досягає максимуму (табл. 3.8).

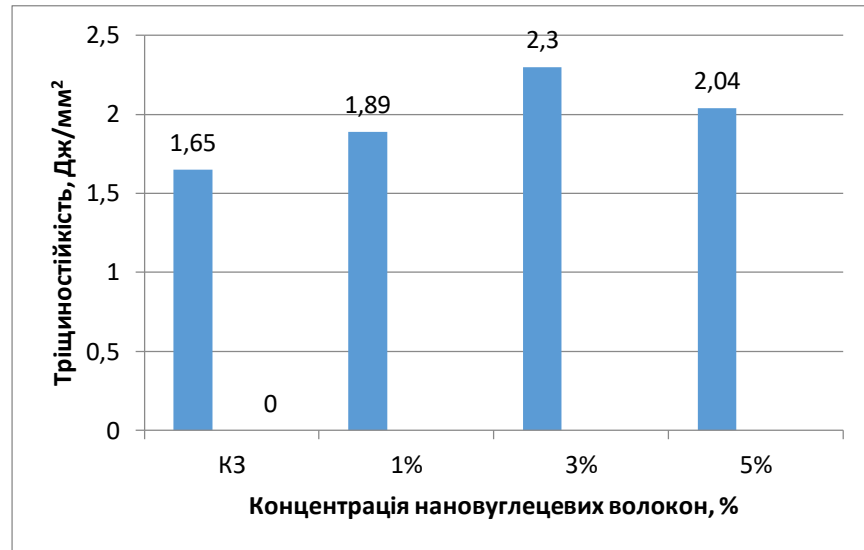


Рисунок 3.7 – Графік залежності характеристик тріщиностійкості від концентрації нановуглецевих волокон.

Висновки

Таким чином, проведене експериментальне дослідження показало, що найбільш ефективним є введення в полімерно-композитний матеріал з епоксидною матрицею наповнювача у вигляді нановуглецевих волокон з масовою часткою концентрації 3% (рис. 3.7). Під час проведення досліджень встановили, що завдяки введенню нановуглецевих волокон в полімерно-композитний матеріал з епоксидною матрицею збільшується стійкість до міжшарового розшарування.

ВИСНОВКИ

1. На основні аналізу сучасних літературних джерел встановлено перспективність модифікування полімерно-композитного матеріалу з епоксидною матрицею нановуглецевими волокнами.

2. Обрано методику визначення стійкості ПКМ до міжшарового розшарування. Виготовили експериментальні зразків з полімерно композитного матеріалу з епоксидною матрицею та нановуглецевими волокнами з різною концентрацією нанонаповнювача. Провели випробування зразків з полімерно-композитного матеріалу з епоксидною матрицею та наповнювачем у виді нановуглецевих волокон на стійкість до міжшарового розшарування із заданими дефектами відшарування з різною концентрацією нанонаповнювача.

3. Дослідили щільність нановуглецевих волокон. Виявили вплив наповнення матриці епоксидної смоли НВВ у різній концентрації на показники міцності полімерного композитного матеріалу.

4. Під час проведення досліджень встановили, що завдяки введенню нановуглецевих волокон в полімерно-композитний матеріал з епоксидною матрицею збільшується стійкість до міжшарового розшарування. Зразки з нановуглецевим наповнювачем з концентрацією 3% на 28% більш стійкі до міжшарового розшарування ніж зразки без нанодомішок, та на 18% і 12% мають вищі показники тріщиностійкості ніж зразки модифіковані 1% і 5% нановуглецевих волокон відповідно.

5. За результатами досліджень встановлено, що зразки модифіковані нановуглецевими волокнами з концентрацією 3 % мають показники міцності на 9 % більші ніж зразки з нановуглецевими волокнами при концентрації 5% наповнювача, на 14% ніж зразки з нанонаповнювачем при концентрації 1% і на 23% ніж зразки без нановуглецевих добавок.

6. Встановлено, що введення нановуглецевих волокон в полімерно-композитний матеріал з епоксидною матрицею позитивно впливає на фізико-механічні властивості матеріалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гришин, В.И. Прочность и устойчивость элементов и соединений авиационных конструкций из композитов. / В.И. Гришин, А.С. Дзюба, Ю.И. Дударьков // М.: АНО «Физмалит», 2013. 272 с.
2. Брусенцева, Т.А. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц / Т.А. Брусенцева, А.А. Филиппов, В.М. Фомин // Известия Алтайского государственного университета. 2014. №1(81). С. 25-27.
3. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпозиты: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Берлина. // – М.: Мир, 1988. – 366 с.
4. Бохоева, Л.А. Испытание на прочность кольцевых образцов из слоистых композиционных материалов с межслойными дефектами / Л.А. Бохоева, А.С. Чермошенцева // Вестник Бурятского государственного университета. 2011. №9. С. 230-236.
5. Белова, Н.А. Композитные материалы на основе углеродных волокон / Н.А. Белова // Молодой ученый. – 2015. – №24.1. – С. 5-7. – URL
6. Жуков, М.О. Исследование возможности применения модификаторов на основе углеродных наноструктур в технологии эффективных строительных материалов / М.О. Жуков // Молодой ученый. – 2012. – №5 с. 16-20.
7. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков // – М. : Бином, 2006. – 293 с. – Библиогр. : с. 290-293. – ISBN 978-594-774-341-8.
8. Радущкевіч, Л.В. Про структуру вуглецю, що утворюється при термічному розкладанні окису вуглецю на залозі / Л.В. Радущкевич, В.М. Лукьянович // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26. – С. 86-88.
10. Kiang, C.H. Size Effects in Carbon Nanotubes [Text] / C. H. Kiang, M. Endo, P. M. Ajayan etc. // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 81, No. 9. – Pp. 1869-1872.
11. Ииджима, С. Наблюдение многослойных углеродных микротрубочек / С. Ииджима // Nature. 1991. № 7. С. 56–58.

12. Мищенко, С.В., Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение./ С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев // – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил. ISBN 978-5-94275-407-5
13. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней // – Воронеж : Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000. – 360 с.
17. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
18. Yudasaka, M. Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation / M. Yudasaka et al. // Journal of Physical Chemistry. – 1999. – Vol. 103. – P. 6224 – 6229.
19. Раков, Є.Г. Нанотрубки і фулерени: навч. посібник / Є.Г. Раков // - М.: Логос, 2006. - 376 с.
21. Maser, W.K. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method / W.K. Maser et al. // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 292. – P. 587 – 593.
22. Hassan Mahfuz. (2008) Reinforcement of nylon 6 with functionalized silica nanoparticles for enhanced tensile strength and modulus. Nanotechnology, IOP Publishing Ltd, No19,pp 1-7.
23. Мищенко, С.В. Исследование корреляции диэлектрической и калориметрической степени отверждения углепластиков / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.О. Дмитриев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2004. – Т. 10, № 1Б. – С. 195 – 200.
25. Бардаханов, С.П. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / С.П. Бардаханов [и др.] // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.