

УДК 548.5

Товажнянский Л.Л., Шапоров В.П., Шестопапов А.В., Питак И.В.

### НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИКОВ, АРМИРОВАННЫХ НИТЕВИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ TiO<sub>2</sub>, AlN И SiC

#### Постановка проблемы

В настоящее время в различных отраслях техники особо важное значение приобретают материалы на основе сетчатых полимеров благодаря их высокой твердости, химической и термической стойкости, низкой деформируемости под нагрузкой [1, 2]. По объему производства, степени потребления и качественным показателям ведущее место среди них занимают эпоксидные связующие [3]. Во многих странах проводятся интенсивные исследования по использованию нитевидных кристаллов (НК) для упрочнения металлов, керамики и пластмасс [4, 5].

Цель настоящей работы – получение композиционных пластиков, армированных НК, изучение их физико-механических свойств и определение условий наиболее эффективного использования высоких прочностных и упругих характеристик армирующего наполнителя.

#### Анализ последних достижений и публикаций

Для исследования были взяты НК  $\beta$ -TiO<sub>2</sub>, AlN, пироуглерода и SiC, а в качестве матрицы – эпоксидная смола, отверждаемая тетраэтаноламинтитанатом.

В табл. 1 приведены для сравнения показатели механических свойств НК и промышленного стекловолокна. Некоторые НК превосходят стекловолокно по модулю упругости и прочности.

Таблица 1 – Показатели механических свойств НК и стекловолокна [6, 7]

Материал	Размеры		Плотность, г/см <sup>3</sup>	G, МПа	E, ГПа	T плавления, °C
	d, мк	l, мк				
НК TiO <sub>2</sub>	2	0,25	4,01	2157,5	392,3	1780
НК AlN	20	3,5	3,3	3432,3	372,6	2430
НК SiC	3	12	3,2	7845,2	480,5	2600
НК C	20	30	2,0	1569	205,9	3600
Стекловолокно непрерывное «Е»			2,5	3138,1	68,7	840

Получение композиционных пластиков осуществлялось гидровакуумным методом, предусматривающим выкладку пакета из матов на основе НК TiO<sub>2</sub> и AlN, или однонаправленных образцов из усов SiC и пироуглерода в герметически закрывающуюся пресс-форму с последующим вакуумированием и пропиткой под давлением разогретым связующим и термообработкой при температуре 180 °C.

Маты с хаотической структурой были получены путем диспергирования НК TiO<sub>2</sub> и AlN в жидкой среде и вакуумным осаждением на бумажный или стеклянный фильтры. В табл. 2 приведены основные характеристики матов из НК.

Таблица 2 – Характеристики полученных матов

НК	d, мк	l, мк	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание кристаллов, %
TiO <sub>2</sub>	1,5–2	0,15–0,45	0,14	4,5
AlN	20	2–7	0,093	2,75

Маты обладали низкой плотностью упаковки, поэтому требуемое содержание армирующего наполнителя в композиционном материале определялось разностью в толщине закладываемого пакета и зазором между оформляющими поверхностями прессформы.

Свойства пластиков измерялись на образцах размерами 50x4x $\delta$ , где  $\delta$  – толщина образца, равная 0,5 – 0,7 мм или 1 мм с базой испытаний 10 и 20 мм соответственно при скорости деформирования 26 мм/мин.

При расчете упрочнения, достигаемого с помощью НК были использованы следующие аналитические зависимости предела прочности и модуля упругости [8, 9]:

$$G_c = G_f V_f \theta \Omega + G_{mf} (1 - V_f), \quad (1)$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m, \quad (2)$$

где  $G_c, G_f$  – пределы прочности композиционного материала и волокна;  $G_{mf} = G_f \frac{E_m}{E_f}$  – напряжение в матрице при разрушающей деформации композиционного материала;  $E_c, E_m, E_f$  – модули упругости соответственно композиции, матрицы, волокна;  $\Omega$  – коэффициент средней прочности по Келии [10], равный  $(1 - \frac{l_k}{2l})$ ;  $V_f, V_m$  – объемное содержание волокна и матрицы;  $l_k$  – критическая длина волокон;  $l$  – длина волокон;  $I$  – константа ориентации волокна (в данном случае для волокон с хаотической ориентацией, лежащих в одной плоскости – 0,5 и 1 для однонаправлено ориентированной структуры).

В табл. 3 и 4 сравниваются свойства эпоксидной смолы, упрочненной НК, со свойствами чистой смолы или смолы, армированной стеклянными и углеродными волокнами типа «РАЕ».

Таблица 3 – Характеристика изотропных композиций

Наполнитель	$V_f, \%$	Плотность $\gamma, \text{г/см}^3$	$G_{\text{вн.}}, \text{МПа}$	$G_{\text{в}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$G_{\text{в}}/\gamma, \text{км}$	$E/\gamma, \text{км}$
НК	11	1,5	235,4	215,7	27,5	16	1850
НК	11	1,4	245,2	215,7	24,5	18	1810
Стекловолокно дискретное ( $l = 7 \text{ мм}$ )	12	1,4	166,7	147	8,8	12	650
Смола без наполнителей	–	1,2	83,3	72,5	2,8	7	24

Таблица 4 – Свойства однонаправленных композиций

Наполнитель	$V_f, \%$	Плотность $\gamma, \text{г/см}^3$	$G_{\text{вн.}}, \text{МПа}$	$G_{\text{в}}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$	$G_{\text{в}}/\gamma, \text{км}$	$E/\gamma, \text{км}$
Стекловолокно непрерывное	62	2,0	1471	1274,9	53,9	65	2750
НК пироуглерода	50	1,52	539,3	510	69,6	37	4750
НК SiC	25	1,6	863	735,5	117,7	55	7500
НК пироуглерода (расчет)	62	1,65	666,8	–	88,3	42	5400
НК SiC (расчет)	62	2,3	2255,5	–	294,2	100	13000
Углеродное волокно непрерывное	62	1,7	882,6	17652	176,5	53	12500

Для удобства сравнения ориентированных композиционных пластиков произведен перерасчет прочностных значений на одинаковую степень наполнения  $V_f = 0,62$  в соответствии с уравнениями 1 и 2. Эпоксидные пластики, армированные НК  $\text{TiO}_2$  и  $\text{AlN}$  в хаотической ориентации, в 3 раза превосходит стеклопластики по модулю упругости и в 1,5 раза по прочности.

**Цель и постановка задачи**

Определение опытным путем однонаправленных композиционных материалов, упрочненных НК SiC и пироуглерода, по удельной жесткости и прочности не уступает по свойствам углепластику типа «Хай-фил».

**Экспериментальные исследования**

Проведенные исследования позволили экспериментально определить и оценить влияние различных факторов на свойства полимерных композиционных материалов.

В процессе опыта контролируемые величинами были геометрические параметры НК и содержание их в композиции.

На рис. 1 представлені експериментально отримані залежності між модулем упругості, прочністю композиційних пластиків, армованих хаотически розподіленими НК  $\text{TiO}_2$  і  $\text{AlN}$  і їх об'ємним вмістом в композиції.

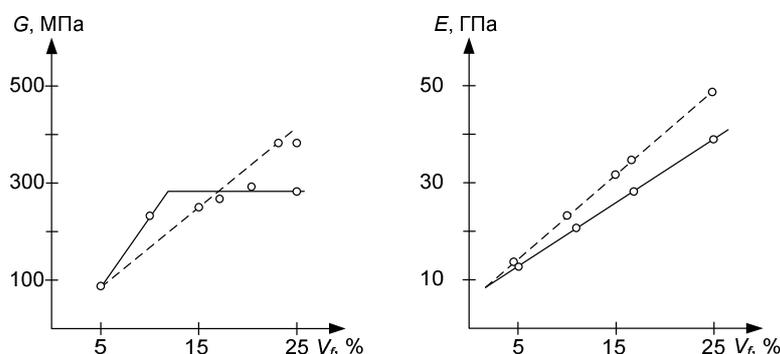


Рисунок 1 – Залежність: *a* – прочності і *b* – модуля упругості ізотропної композиції від ступеня наповнення

Аналіз отриманих даних показує, що модулі упругості композиції для обох видів наповнителей зростає пропорційно ступеню наповнення і досягають величин, рівних 44 – 49 ГПа при  $V_f = 0,25$ . Однак, лінійне зростання прочності до  $V_f = 0,25$  спостерігається тільки для композицій, армованих  $\text{TiO}_2$ . Предел прочності композицій з НК  $\text{AlN}$  росте до  $V_f = 0,12-0,14$ , після чого залишається на одному і тому ж рівні або незначительно підвищується, значительно отстаючи от расчетных значений. Причина цього явища стане ясною, якщо детально розглянути вплив коефіцієнта передачі напружень  $l_k/l$  від матриці до волокна на прочність композиції.

Згідно з рівнянням (1) ефективність використання прочності волокна в композиції при умови його спільної деформації з матрицею враховується коефіцієнт середньої прочності  $\Omega$  [10].

Відомо, що упрочнення матриці можливо, якщо довжина волокна  $l \geq l_k$ , так як тільки в цьому випадку деформація матриці забезпечує навантаження волокна до його пределу прочності.

Вивчені з рівняння значення  $l_k$  в досліджуваних композиціях склали 0,034 мм і 0,43 мм для НК  $\text{TiO}_2$  і  $\text{AlN}$  відповідно. Середні значення довжин НК в початковому стані, отримані в результаті обробки методом варіаційної статистики кривих розподілення на основі 300 вимірювань склали: для  $\text{TiO}_2$  – 0,25 мм і для  $\text{AlN}$  – 3,5 мм, коефіцієнт  $\Omega = 0,95-0,96$ . Однак, процес отримання композиції з підвищеним вмістом армуючого наповнителя зв'язаний з збільшенням ступеня упресовки матів з низької щільністю, що призводить до спостережуваного зменшення НК.

На рис. 2 представлена залежність між середньою довжиною НК, вивлечених з композиції після вижигання матриці, і ступеню превращення.

Як встановлено, процес зменшення НК  $\text{AlN}$  йде більш інтенсивно, ніж у  $\text{TiO}_2$  при отриманні композиції з однаковими ступенями наповнення. Середня довжина НК  $\text{AlN}$  зменшалась до 0,51 мм для  $V_f = 0,25$ , але во всіх випадках  $l > l_c$  і волокна продовжали нести навантаження, хоча і менш ефективно, оскільки вплив  $l/l$  сказувалося все сильніше. Коефіцієнт  $\Omega$  знизився з 0,95 до 0,59, що в свою чергу привело до порушення пропорційності між пределом прочності композиції і ступеню наповнення. Довжина НК  $\text{TiO}_2$  в процесі пресовки практично не змінювалась і коефіцієнт середньої прочності залишався постійним.

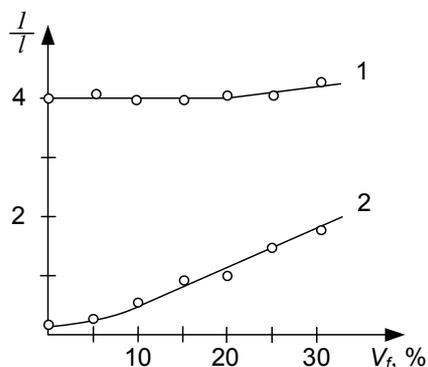


Рисунок 2 – Зміна довжин нитевидних кристаллів  $\text{TiO}_2$  (1) і  $\text{AlN}$  (2) в залежності від ступеня наповнення

В случае композиции с однонаправлено ориентированными НК пироуглерода, имеющими тот же диаметр, что и AlN, линейная зависимость между пределом прочности и объемным содержанием сохранялась на всех этапах армирования (рис. 3), а реализованная прочность составляла 75 % от  $\sigma_f$ .

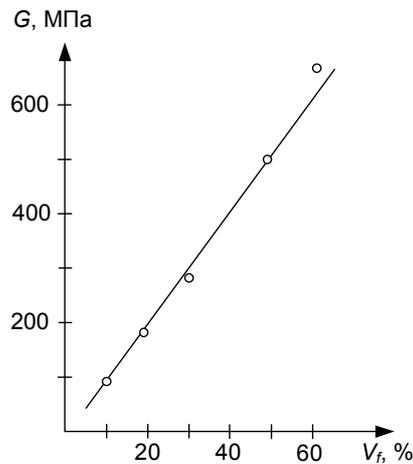


Рисунок 3 – Залежність прочности композиции, армированной однонаправленно-ориентированным нитевидным пироуглеродом от степени наполнения

Однако, получение материалов с ориентированными НК  $TiO_2$  и AlN представляло значительные технологические трудности, в первую очередь, связанные с их малыми размерами, хрупкостью, высокой жесткостью и твердостью.

#### **Выводы**

Таким образом, получение высокопрочных армированных пластиков возможно при условии использования прочных мелкодисперсных НК с соотношением  $l/d > 1000$  и повышении степени наполнения до 50–70 % по объему при однонаправленной ориентации кристаллов.

#### **Литература**

1. Мостовой А.С. Разработка новых пожароопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом механических свойств / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2012.– №43.– С. 37–40.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 557 с.
3. Плакунова, Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пласт. массы.– 2003.– № 2.– С. 39–40.
4. Микро- и наномир современных материалов [Электронный ресурс] / Хим. фак-т МГУ, каф. неорганической химии, лаборат. неорган. материаловеден.– 2006. – 69 с.– Режим доступа: [http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/materials\\_mn/micro\\_and\\_nano\\_materials.pdf](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/materials_mn/micro_and_nano_materials.pdf) (дата обращения: 03.09.2014).
5. Шишелова Т.И. Нитевидные кристаллы / Т.И. Шишелова, Н.Е. Степанова, Д.А. Плынская, М.А. Беляева // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 8 – стр. 12–13 [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.rae.ru/use/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=7787444](http://www.rae.ru/use/?section=content&op=show_article&article_id=7787444) (дата обращения: 03.09.2014).
6. Шаповрев В.П. Технологія неорганічних армуючи наповнювачів: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.08 / Шаповрев Валерій Павлович. – Х., 1995 – 365 с.
7. Бокштейн С.З. Высокая прочность и проблемы нитевидных кристаллов / С.З. Бокштейн, С.Т. Кишкин, И.Л. Светлов // Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: избранные труды. – М.: Наука, 2006. – С. 157–166.
8. Сайфулин Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфулин. – М.: Химия, 1983 – 364 с.
9. Коц Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Пер. с англ. / Г.С. Коц, Д.В. Милевский; под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
10. Композиционные материалы. Справочник / Д.М. Карпинос. – К.: Наукова думка, 1985. – 588 с.

## Bibliography (transliterated)

1. Mostovoy A.S. Razrabotka novykh pozharoopasnykh epoksidnykh kompozitov s povyshennym kompleksom mekhanicheskikh svoystv. A.S. Mostovoy, E.V. Plakunova, L.G. Panova. Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo. – 2012. – №43. – P. 37–40.
2. Polimernyye kompozitsionnyye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya: ucheb. posobiye. M.L. Kerber [i dr.] ; pod red. A.A. Berlina. – SPb.: Professiya, 2008. – 557 p.
3. Plakunova, Ye.V. Modifitsirovannyye epoksidnyye kompozitsii. Ye.V. Plakunova, Ye.A. Tatarintseva, L.G. Panova. Plast. massy. – 2003. – № 2. – P. 39–40.
4. Mikro- i nanomir sovremennykh materialov [Elektronniy resurs]. Khim. fak-t MGU, kaf. neorganicheskoy khimii, laborat. neorgan. materialoveden. – 2006. – 69 p. – Rezhim dostupa: [http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/materials\\_mn/micro\\_and\\_nano\\_materials.pdf](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/materials_mn/micro_and_nano_materials.pdf) (data obrashcheniya: 03.09.2014).
5. Shishelova T.I. Nitevidnyye kristally. T.I. Shishelova, N.E. Stepanova, D.A. Plynskaya, M.A. Belyayeva. Uspekhi sovremennoy yestestvoznaniya. – 2009. – № 8 – P. 12–13 [Elektronniy resurs] Rezhim dostupa: [www.rae.ru/use/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=7787444](http://www.rae.ru/use/?section=content&op=show_article&article_id=7787444) (data obrashcheniya: 03.09.2014).
6. Shaporev V.P. Tekhnologiya neorganichnikh armuyuchi napovnyuvachiv: dis. ... doktora tekhn. nauk: 05.17.08. Shaporev Valeriy Pavlovich. – Kh., 1995 – 365 p.
7. Bokshteyn S.Z. Vysokaya prochnost i problemy nitevidnykh kristallov / S.Z. Bokshteyn, S.T. Kishkin, I.L. Svetlov. Sozdaniye, issledovaniye i primeneniye zharoprochnykh splavov: izbrannyye trudy. – M.: Nauka, 2006. – P. 157–166.
8. Sayfulin R.S. Neorganicheskiye kompozitsionnyye materialy. R.S. Sayfulin. – M.: Khimiya, 1983 – 364 p.
9. Kots G.S. Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov: Per. s angl. / G.S. Kots, D.V. Milevskiy; pod red. P.G. Babayevskogo. – M.: Khimiya, 1981. – 736 p.
10. Kompozitsionnyye materialy. Spravochnik / D.M. Karpinos. – K.: Naukova dumka, 1985. – 588 p.

УДК 548.5

Товажнянський Л.Л., Шапоров В.П., Шестопалов О.В., Пітак І.В.

**ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТИКІВ, АРМОВАНИХ НИТКОПОДІБНИМИ КРИСТАЛАМИ ТІО<sub>2</sub>, ALN І SIC.**

У статті досліджена можливість комплексного використання ниткоподібних кристалів в якості модифікуючої добавки для епоксидних композитів. Проведені дослідження показали можливість направлено-го регулювання фізико-механічних властивостей композиційних пластиків за рахунок зміни рецептурно-го складу армуючого матеріалу з доданням йому комплексу нових властивостей.

Tovazhnyansky L.L., Shaporev V.P., Shestopalov A.V., Pitak i.V.

**SOME PROPERTIES OF THE PLASTICS WHISKER-REINFORCED BY TIO<sub>2</sub>, ALN AND SIC**

In this paper, complex use of whiskers as modifying additives of epoxy composites has been studied. Studies have shown the possibility of directed control of physical and mechanical properties of composition plastics, by changing the formulation of reinforcing material, giving it a complex of new properties.