

05

## Ударная стойкость эпоксидных материалов, наполненных углеродными нанотрубками

© В.А. Кобзев,<sup>1,2</sup> Н.Г. Чеченин,<sup>1,2</sup> С.С. Авторин,<sup>1,2</sup> Е.А. Воробьева,<sup>1</sup> А.В. Макунин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: va.kobzev@physics.msu.ru, chechenin@sinp.msu.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 30 апреля 2024 г.

Принято к публикации 19 мая 2024 г.

Исследована стойкость полимерных композитных материалов на основе эпоксидной смолы с многостенными углеродными нанотрубками в качестве модифицирующих добавок при скоростных ударных воздействиях. Синтезированы и исследованы образцы, состоящие из слоев с разной концентрацией многостенных углеродных нанотрубок в матрице полимера. Показано, что углеродные нанотрубки улучшают стойкость композитов к ударным воздействиям. Наиболее высокие значения поглощающей способности кинетической энергии ударника композиты достигают при концентрации углеродных нанотрубок 7 mass.% УНТ (в  $\sim 3$  раза выше, чем без наполнителя из нанотрубок).

**Ключевые слова:** полимерные нанокомпозиты, скоростное ударное воздействие, ударная стойкость.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58562.304-23

### Введение

Полимерные композитные (ПК) материалы на основе эпоксидных смол активно используются в различных сферах производства и бытового применения. В связи с этим актуальной задачей является повышение ударопрочности, улучшения механических и эксплуатационных характеристик таких материалов. Одним из способов улучшения композитов является модификация полимерных матриц наночастицами [1]. Нанокомпозиты — материалы, отличающиеся от обычных композиционных материалов размером частиц модификатора дисперсной фазы. Наночастицы способны улучшать важнейшие характеристики материалов: электропроводность [2,3], теплопроводность [4], магнитные характеристики [5], механические свойства (предел упругости, прочность, ударную вязкость, твердость [6–10]). Наиболее перспективными наполнителями нанокомпозитов являются углеродные нанотрубки (УНТ) [8–10]. Наши предыдущие исследования показали, что при определенных концентрациях армирующих УНТ сопротивление ударному воздействию существенно возрастает [11]. Разработка новых материалов, имеющих высокую стойкость к высокоскоростному удару и вместе с тем низкую удельную массу, является одной из задач космического материаловедения (см. например, [11,12]), разработки новых армейских защитных средств [13]. В настоящей работе изучено изменение стойкости к скоростным ударным воздействиям (ССУВ) композитных материалов при введении многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в матрицу полимера при скоростях ударного

воздействия  $\sim 100$  м/с. Скорости этого диапазона невысоки по сравнению со скоростями, характерными для микрометеоритов и космического мусора  $\sim 10–70$  км/с в околоземном пространстве, однако вполне сопоставимы со скоростями твердых частиц в окололунном пространстве, темпы исследования которого нарастают. В настоящей работе с высокой точностью измерялись скорости ударника до и после соударения с исследуемым образцом — таким образом определялась потеря кинетической энергии при прохождении через образец, что является характеристикой ударной стойкости мишени. Помимо однослойных образцов полимерных композитов, наполненных МУНТ с различной концентрацией до 10 mass.%, испытывались трехслойные монолитные образцы с варьируемой концентрацией МУНТ в слоях. Показано, что многослойные структуры с варьируемой концентрацией позволяют существенно (в  $\sim 3$  раза) повысить поглощение кинетической энергии ударника, свидетельствуя об их высокой стойкости к скоростным ударным воздействиям.

### 1. Материалы и методы

#### 1.1. Формирование полимер-композитных структур

Полимерные материалы, полученные на основе эпоксидных смол (ЭС), представляют собой достаточно хрупкие реактопласты. В ряде работ с использованием стандартных механических методов или низкоскоростных методов испытаний показано, что добавление

МУНТ в полимерную матрицу может существенно повысить вязко-упруго-прочностные свойства композитов [7–11,13–16].

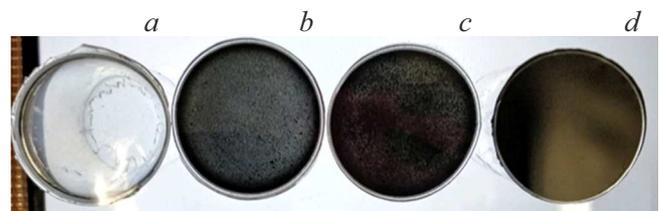
В обсуждаемых ниже наших экспериментах воздействию на образцы инициируется скоростным ударом пробного тела. При этом происходит локализация напряжений на структурных и композиционных неоднородностях материала, которая переходит в образование и рост трещин. В материалах, не содержащих добавок УНТ, образование трещин может приводить к значительному разрушению образцов. Добавление УНТ в полимерную матрицу в этом случае позволяет уменьшить данные эффекты за счет того, что УНТ сами по себе обладают высокими механическими характеристиками, препятствуют развитию трещин и, кроме того, способны эффективно взаимодействовать с полимерной матрицей [17–20]. Значительного эффекта в усилении механических характеристик можно добиться даже при малых добавках УНТ за счет их высокой удельной поверхности. Так, в работе [15] увеличения прочности на разрыв полимерного композита на 35% добивались при увеличении концентрации МУНТ от 0.1 до 0.5 mass.% до  $84 \pm 2.3$  МПа при значении  $66.1 \pm 2.4$  МПа для немодифицированного полимера. Максимального значения ( $89.6 \pm 4.1$  МПа) прочность на разрыв достигала для эпоксидной композиции с добавлением фторированных УНТ. Модуль Юнга для композита с добавкой 0.1 mass.% фторированных УНТ также достигал максимального среди всех исследованных композитов значения  $1644 \pm 76$  МПа, превышая значение для композита без добавок на 30%. Авторы работы [15] приходят к выводу, что оптимальная степень наполнения, при которой наблюдается одновременный рост упруго-прочностных характеристик — модулей упругости при сжатии и растяжении, прочности при сжатии и ударной вязкости, располагается около 0.10 mass.%. В ряде же других работ [8,14] рост модуля упругости продолжался до концентраций 7 mass.% УНТ. Значительный рост параметров механических характеристик с увеличением концентрации УНТ без видимых признаков ослабления роста до 2 mass.% наблюдался в [21,22]. В нашей предыдущей работе [11] мы регистрировали наиболее высокую стойкость к удару маятникового копра в диапазоне концентраций УНТ 2.5–3.9 mass.% в полимерном композите с МУНТ добавкой (ПК-УНТ). Рост поглощения кинетической энергии индентера при ударе со скоростью 50 и 280 м/с в ПК-УНТ мишень наблюдался во всем исследованном диапазоне концентраций УНТ от 0 до 10%.

Важной проблемой, влияющей на характеристики ПК-УНТ, является склонность МУНТ к агломерации, препятствующая однородному и равномерному распределению МУНТ по всему объему матрицы и ограничивающая необходимую адгезию рабочих поверхностей МУНТ к полимерной матрице. Фактор агломерации ограничивает дальнейший рост функциональных характеристик ПК-УНТ с увеличением концентрации МУНТ. Предельное значение оптимальной концентрации без значительной

агломерации МУНТ определяется используемыми методами предварительной обработки МУНТ и гомогенизации композита перед полимеризацией.

Для изготовления ПК-УНТ образцов использовали полимерную связку из эпоксидно-диановой смолы (ЭС) марки L (производитель RoxySystems, Германия) и отвердителя 285 (производитель HEXION, поставщик „Графит ПРО“). В матрицу полимера вмешивали предварительно обработанные МУНТ марки „Таунит-М“ (производство ООО „Нанотехцентр“, г. Тамбов) с наружным диаметром 10–20 nm, внутренним диаметром 4–8 nm, длиной более  $10 \mu\text{m}$  с общим содержанием примесей не более 1 mass.%, выполняющие армирующие функции в полимерной матрице композита. Предварительная обработка заключалась в механическом измельчении в ступке возможных конгломератов МУНТ с добавлением небольшого количества этилового спирта, который быстро испарялся. В полимерную матрицу добавляли уже порошок МУНТ без спирта. Поскольку поставляемый порошок практически не содержал аморфной фракции, никаких дополнительных действий по очистке от аморфной углеродной фракции или функционализации МУНТ не проводилось. Для равномерного распределения МУНТ в матрице полимера осуществляли механическое перемешивание лопаткой и ультразвуковое воздействие в течение 10 min в ультразвуковой ванне-диспергаторе. С увеличением концентрации выше 10–12 mass.% вязкость полимерного композита становилась высокой, что ограничивало возможности получения гомогенного распределения МУНТ. Ниже этой концентрации проблем с гомогенностью распределения МУНТ и их агломерации не возникало, однако влияние возможной агломерации МУНТ требует специального исследования, планируемого в нашей дальнейшей работе. Полученный материал формировали в тонкие диски диаметром 42 mm и толщиной 3 mm при помощи разборных пластиковых форм. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 24 h. Процесс синтеза позволил контролируемо варьировать содержание МУНТ в матрице полимера. Внешний вид некоторых образцов с концентрацией УНТ 0, 3, 7 и 10 mass.% соответственно приведен на рис. 1.

На основе приведенной выше методики формирования однослойных образцов были изготовлены многослойные композиты различной конфигурации:



**Рис. 1.** Опытные образцы ЭС + МУНТ с содержанием МУНТ: *a* — 0, *b* — 3, *c* — 7, *d* — 10 mass.%.

1) МУНТ–0–МУНТ (т.е. образец, содержащий три слоя: верхний и нижний с 7 mass.% содержанием МУНТ и промежуточный средний слой с 0% МУНТ);

2) 0–МУНТ–0 (т.е. образец, содержащий три слоя: верхний и нижний с 0% содержанием МУНТ и промежуточный средний слой с 7 mass.% МУНТ);

3) МУНТ–МУНТ–МУНТ (все три слоя с 7 mass.%, содержанием МУНТ).

Трехслойные образцы из полимеров с разным содержанием нанотрубок изготавливались следующим образом: в форму наливался композит 1-го слоя; в течение 5 min выдерживалась пауза для частичной полимеризации полимера первого слоя, затем сверху наливался следующий слой с другим содержанием УНТ. Частичная полимеризация первого слоя не дает проникать полимеру второго слоя в матрицу первого слоя, так как первый слой обладает большей вязкостью, чем второй. При этом между слоями не было воздушных зазоров. Происходило взаимопроникновение (связывание) пограничных областей слоев полимеров, но не их смешивание.

## 1.2. Стенд баллистических испытаний

Для определения баллистической потери кинетической энергии пробного тела (trial body) (ПТ, ТВ) при пролете через плоский нанокompозитный образец был разработан экспериментальный стенд, состоящий из пневматического ускорителя ПТ, держателя образца и устройств определения скорости ПТ до попадания и на вылете из образца. На рис. 2 представлена блок-схема эксперимента, а на рис. 3 — общий вид установки.

В качестве ускорителя пробного тела использовали пневматический пистолет, разгоняющий ПТ до скоростей 100–115 m/s и с энергией воздействия до 3 J. ПТ представляло собой омедненный стальной шар диаметром  $d = 4.50 \pm 0.05$  mm и массой  $m = 0.355 \pm 0.005$  g. Скорость шара измерялась до и после взаимодействия с образцом при помощи двух хронографов. В данной установке использовались оптические хронографы АСС-0022, фиксирующие скорость любого тела, прошедшего через чувствительную зону прибора. Высокочувствительные оптические датчики, находящиеся в двух фиксированных точках хронографа на известном расстоянии друг от друга, считывали тень (преломление света) пролетающего между ними тела и выдавали на дисплей значение скорости по формуле „скорость = дистанция/время“. Начальная скорость шара  $V_0$  определяла исходный запас энергии  $K_0$  (начальную кинетическую энергию  $K_0 = mV_0^2/2$ ). После удара скорость снижалась до  $V_1$  с затратами энергии на деформацию и разрушение образца до величины  $K_1 = mV_1^2/2$ . Соответственно поглощение мишенью кинетической энергии (ПКЭ) ПТ на деформацию и разрушение образца определялись как  $A = K_0 - K_1$ .

Очевидно, что деструктивный эффект воздействия ударника на мишень будет зависеть от многих факторов,

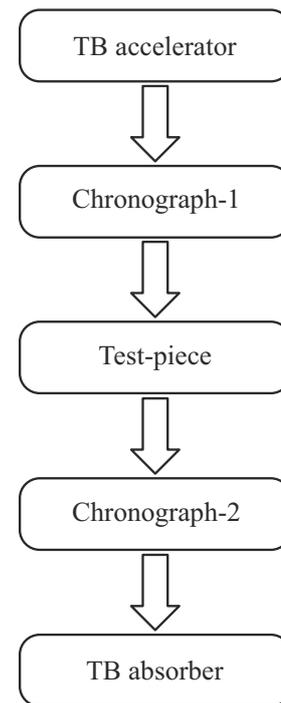


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки по определению потери кинетической энергии.

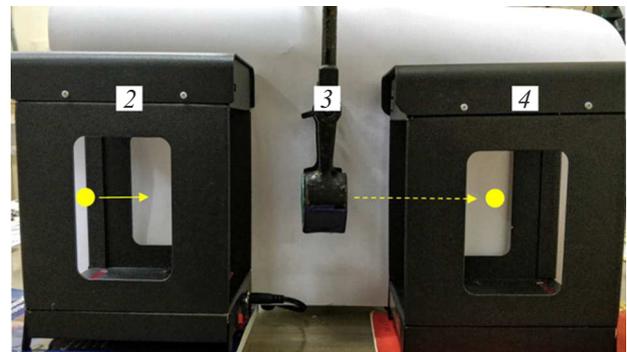


Рис. 3. Экспериментальный испытательный стенд: 1 — пневматический ускоритель ПТ (на рисунке не показан); 2 — хронограф-1 для определения входной скорости; 3 — держатель образца; 4 — хронограф-2 для определения выходной скорости; 5 — поглотитель ПТ (на рисунке не показан).

в частности от формы и поперечных размеров ударника. При той же кинетической энергии ПТ характер и степень повреждения мишени при большем поперечном сечении будет отличаться от того, что можно ожидать при более фокусированном воздействии. Для более качественного сравнения эффектов ударного воздействия для разных калибров ударника, мы посчитали целесообразным ввести такую характеристику воздействия, как удельное поглощение кинетической энергии, определяемое как отношение работы, потраченной на разрушения

образца, к площади сечения ПТ:

$$a = \frac{4A}{\pi d^2}, \left[ \frac{\text{J}}{\text{mm}^2} \right],$$

где  $d$  — диаметр шара, mm.

## 2. Экспериментальные результаты

### 2.1. Испытания однослойных образцов

Для проведения испытаний были изготовлены образцы полимерного композитного материала, наполненного нанотрубками с концентрациями 0, 1, 3, 5, 7 и 10 mass.% МУНТ.

Качественные результаты ударного воздействия на образцы ПК-МУНТ представлены на рис. 4.

Количественный анализ результатов экспериментов представлен в таблице. Полученная экспериментально зависимость удельного поглощения кинетической энергии (ПКЭ) от концентрации УНТ изображена на рис. 5.

Визуальный осмотр картины повреждений образцов свидетельствует о том, что полимер без примеси МУНТ является достаточно хрупким материалом, воздействие ударником на который приводит к формированию сетки радиальных и кольцевых трещин (рис. 4, *a*). Добавление МУНТ в состав полимера приводит к более высокой стойкости к воздействию с минимизацией заметных трещин (рис. 4, *b–e*), и к более высокому ПКЭ. Образцы с 7%-ной концентрацией УНТ продемонстрировали пиковые значения способности композита к поглощению кинетической энергии ПТ (в ~3 раза выше, чем в отсутствие МУНТ) при скоростных воздействиях. Дальнейшее увеличение концентрации УНТ в матрице полимера привело к уменьшению способности композита к поглощению кинетической энергии ПТ. По-видимому,

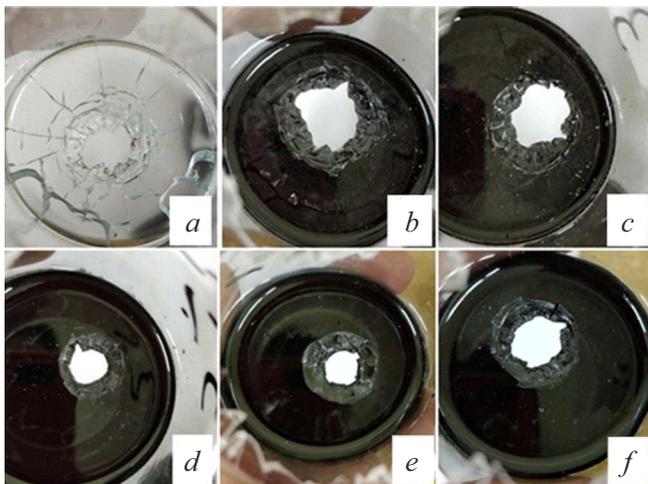


Рис. 4. Фотографии разрушения однослойных образцов ЭС+ $x$ % МУНТ: *a* —  $x = 0$ , *b* — 1, *c* — 3, *d* — 5, *e* — 7, *f* — 10 после ударного воздействия ускоренного ПТ.

Зависимость ПКЭ от концентрации МУНТ в матрице полимер

N	$V_0$ , m/s	$V_1$ , m/s	$m$ , g	$A$ , J	$a$ , J/mm <sup>2</sup>	
0%						
1	111.4	94.5	0.355	0.618	0.039	0.039
2	111.7	95.6	0.355	0.592	0.037	±0.001
3	110.9	93.3	0.355	0.638	0.040	
1%						
1	110.1	88.8	0.355	0.752	0.047	0.038
2	106.2	94.3	0.355	0.424	0.027	±0.005
3	104.5	86.2	0.355	0.619	0.039	
3%						
1	102.2	80.7	0.355	0.698	0.044	0.042
2	93.2	74.1	0.355	0.567	0.036	±0.002
3	104.1	82.5	0.355	0.715	0.045	
5%						
1	101.4	70.2	0.355	0.950	0.060	0.061
2	103.2	69.7	0.355	1.028	0.065	±0.002
3	102.1	71	0.355	0.956	0.060	
7%						
1	125.4	72.8	0.355	1.850	0.116	0.119
2	127.3	72.3	0.355	1.949	0.123	±0.002
3	126.4	73.3	0.355	1.882	0.118	
10%						
1	125.3	99.1	0.355	1.044	0.066	0.057
2	119.2	97.4	0.355	0.838	0.053	±0.004
3	121.3	100.1	0.355	0.833	0.052	

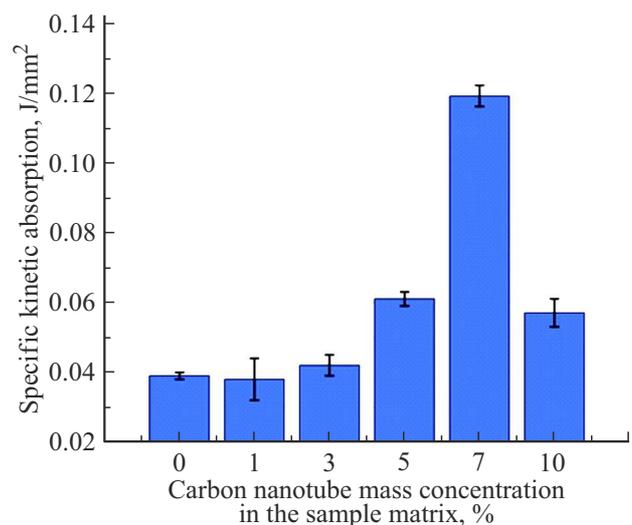


Рис. 5. Зависимость удельного ПКЭ композитом от концентрации МУНТ.

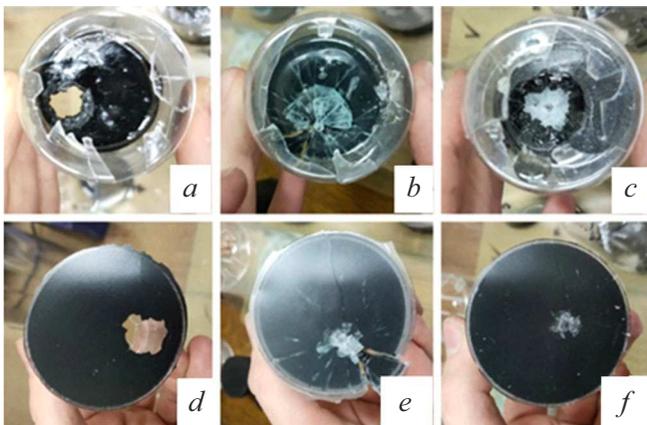
перенасыщение полимера армирующими компонентами ведет к увеличению хрупкости материала, что связано со

сложностью проникновения вязкой эпоксидной смолы в конгломераты УНТ, которые при больших концентрациях становятся крупнее и уплотняются. При значительных концентрациях УНТ задача их равномерного распределения УНТ в матрице полимера становится сложно реализуемой, что закономерно приводит к ухудшению ударной стойкости образцов.

## 2.2. Испытания многослойных образцов

При испытаниях многослойных образцов мощности, доступной ускоряющей установке, было достаточно лишь для сквозного пробития образцов в конфигурации УНТ–УНТ–УНТ. Для образцов же 0–УНТ–0 и УНТ–0–УНТ наблюдается пробитие входного слоя и формирование трещин во входном и выходном слоях, но полного пробития выходного слоя не происходило. Иллюстрация ударного повреждения трехслойных образцов представлена на рис. 6.

Очевидно, что слоистая конфигурация, состоящая из слоев с разной концентрацией УНТ, эффективнее противостоит удару, нежели образец той же толщины, состоящий только из слоев с УНТ. Таким образом, наблюдается улучшение противоударных свойств для слоистых структур с варьируемым составом слоев. Помимо повышенной ударостойкости образцов УНТ–0–УНТ и 0–УНТ–0 по сравнению с УНТ–УНТ–УНТ структурой образцов, немаловажным фактором является снижение расхода УНТ по крайней мере на треть. Следует, однако, отметить, что структура без УНТ, т.е. 0–0–0, оказывается легко пробиваемой. Таким образом, слоистая конструкция эффективнее поглощает энергию удара, чем однородная.



**Рис. 6.** Результат испытаний на сквозное пробитие многослойных образцов. *a–c* — вид выходной поверхности образцов; *d–f* — вид входной поверхности образцов. Для образцов УНТ–УНТ–УНТ (*a, d*) наблюдается сквозное пробитие; для образцов 0–УНТ–0 (*b, e*) и УНТ–0–УНТ (*c, f*) — нет сквозного пробития.

## Заключение

Добавление УНТ в матрицу полимера на основе ЭС является эффективным способом усиления ударостойкости материалов. Малые добавки УНТ позволяют улучшить свойства композитных материалов, избегая увеличения веса и толщины образца, что чрезвычайно важно для практического применения данных материалов. Показано, что поглощающая способность кинетической энергии ударника нелинейно возрастает с увеличением концентрации УНТ в матрице полимера. Наилучшие показатели поглощающей способности композита наблюдаются при концентрации 7% УНТ по массе (в ~ 3 раза выше, чем при отсутствии УНТ). Увеличение концентрации выше 7 mass.% ведет к ослаблению свойств материала.

Дальнейшее увеличение поглощающей способности может быть достигнуто путем использования многослойных композитных материалов, состоящих из слоев с разной концентрацией УНТ. Таким образом, оптимальная комбинация слоев, имеющих различные концентрации УНТ, должна привести к увеличению ударной стойкости композитов при сокращении расхода нанонаполнителя.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.C. Biswas, A. Chowdhury, Md.M. Hossain, M.K. Hossain. *Applications, Drawbacks, and Future Scope of Nanoparticle-Based Polymer Composites*. In: S.M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, T.G.Ya. Gowda, S. Siengchin, M.O. Seydibeyoglu (Eds) *Nanoparticle-Based Polymer Composites*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering (Elsevier, 2022), p. 243–275. DOI: 10.1016/B978-0-12-824272-8.00002-6
- [2] N.G. Chechenin, P.N. Chernykh, E.A. Vorobyeva, O.S. Timofeev. *Appl. Surf. Sci.*, **275**, 217 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.162
- [3] H. Mei, M. Lu, Sh. Zhou, L. Cheng. *J. Appl. Polymer Sci.*, **138** (11), 50033 (2021). DOI: 10.1002/app.50033
- [4] Е.А. Воробьева, И.В. Макаренко, А.В. Макунин, В.А. Трифонов, Н.Г. Чеченин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **8**, 29 (2015). [Е.А. Vorobyeva, I.V. Makarenko, A.V. Makunin, V.A. Trifonov, N.G. Chechenin. *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **9** (4), 784 (2015). DOI: 10.1134/S1027451015040370]
- [5] Th. Hanemann, D.V. Szabó. *Materials*, **3**, 3468 (2010). DOI: 10.3390/ma3063468
- [6] S. Zangana, J. Epaarachchi, W. Ferdous, J. Leng. *Int. J. Impact Eng.*, **137**, 103430 (2020).
- [7] А.Ю. Крюков, А.В. Шумянцев, К.А. Потапова, А.Н. Морозов, А.В. Десятов. *Успехи в химии и химической технологии*, **XXXIV** (4), 31 (2020).

- [8] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, R.C. Haddon. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329 (1999).
- [9] А.В. Елецкий. *УФН*, **177** (3), 233 (2007).
- [10] M. Mirik, S. Ekinci, M. Tasyurek. *J. Chem. Eng. Chem. Res.*, **2** (9), 799 (2015). DOI: 10.18178/ijmmm.2016.4.4.265
- [11] V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin. *Mater. Today: Proceed.*, **5** (12), 26096 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.036
- [12] Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина. *Взаимодействие космических аппаратов с окружающей средой* (КДУ, Университетская книга, М., 2021)
- [13] А.В. Гриневич, А.В. Лавров. *Труды ВИАМ*, **3** (63), 95 (2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-95-102
- [14] S.V. Ahir, A.M. Squires, A.R. Tajbakhsh, E.M. Terentjev. *Phys. Rev. B*, **73**, 085420 (2006).
- [15] А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева, Л.Н. Харитонова, А.Н. Блохин, Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина, А.В. Максимкин, Д.И. Чуков, В.В. Чердынцев. *Современные проблемы науки и образования*, **2**, (2014). URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?lid=12620>
- [16] А.А. Кычкин, А.К. Кычкин, А.Г. Туисов, М.П. Лебедев, Е.С. Ананьева. *Ползуновский вестник*, **2**, 201 (2023).
- [17] R. Rafiee, M.R. Maleki. *Comput. Mater. Sci.*, **63** (0), 261 (2012).
- [18] L. Sun, R.F. Gibson, F. Gordaninejad, J. Suhr. *Compos. Sci. Technol.*, **69** (14), 2392 (2009).
- [19] S. Laurenzi, R. Pastore, G. Giannini, M. Marchetti. *Compos. Structur.*, **99**, 62 (2013). DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.12.002
- [20] J. Liu, Y. Ye, X. Xie, X. Zhou. *Polymers*, **14**, 3137 (2022). DOI: 10.3390/polym14153137
- [21] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W-D. Zhang. *Macromolecules*, **37** (19), 7214 (2004).
- [22] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko. *Carbon*, **44**, 1624 (2006). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.038