

УДК 678.8

С.В. Кондрашов¹, А.Г. Гуняева¹, К.А. Шайкеев¹, Д.Я. Баринов¹,
М.А. Солдатов², В.Г. Шевченко², А.М. Музафаров³

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕКОВАЛЕНТНО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10

Приведен обзор способов придания полимерным композиционным материалам повышенной электропроводности. Представлены результаты исследований по получению электропроводящих гибридных полимерных композиционных материалов на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок. Проведены исследования электрофизических, термо- и физико-механических характеристик. По результатам экспериментов установлено, что уровень достигаемых функциональных свойств является достаточным для успешного решения задач придания изделиям из стеклопластиков антистатических свойств и увеличения стойкости углекомполитов к воздействию молниезоого разряда.

Ключевые слова: гибридные полимерные композиционные материалы, углеродные нанотрубки, электропроводность, нековалентная модификация, кремнийфторорганические полимеры.

The overview of ways of giving the increased conductivity to polymer composite materials is presented. Results of researches on receiving electrically conductive hybrid polymer composite materials on the basis of noncovalent functional carbon nanotubes are provided. Researches of electrophysical, thermo - and physicomechanical characteristics are conducted. According to the results of experiments it is established that level of achieved functional properties is sufficient to successfully solve problems of giving anti-static properties to fibreglass products and increased resistance of the polymer carbon fiber materials to lightning discharge.

Keywords: hybrid polymer composite materials, carbon nanotubes, conductivity, noncovalent updating, silicon fluorine organic polymers.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук [Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, a foundation of the Russian Academy of Sciences] E-mail: plasma@ispm.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук [A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences] E-mail: larina@ineos.ac.ru

Введение

Придание полимерным композиционным материалам (ПКМ) конструкционного назначения дополнительных функциональных свойств, таких как электропроводность, экранирование электромагнитных волн радиодиапазона, является одной из приоритетных задач современного материаловедения [1–3]. Одним из возможных вариантов решения данной задачи является разработка гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), в которых наряду с традиционными армирующими наполнителями (стекло- или углеволокно) используют: функциональные наполнители, углеродные нанотрубки (УНТ) [4], углеродсодержащие наночастицы [5], металлуглеродные наноккомпозиты [6].

Авторы работы [7] для придания электропроводности вводили в состав связующего функционализированные нанотрубки (концентрация 0,8% (по массе)), а затем получали ПКМ с использованием инфузионных технологий. Образцы полученного пластика (армирующий наполнитель – стеклоткань) имели удельное сопротивление на уровне $2,5 \cdot 10^5$ Ом·см.

В работе [8] для придания ПКМ электропроводящих свойств на поверхности боросиликатного волокна выращивали углеродные нанотрубки методом CVD. При концентрации углеродных нанотрубок 3%, значения удельной проводимости в плоскости армирования и перпендикулярно ей составляли 50 и 100 Ом·см соответственно. В качестве альтернативы авторы работ [9, 10] предложили использовать электрофоретический способ нанесения УНТ на поверхность волокна.

Авторы работы [11] описали способ получения ПКМ, в котором в качестве армирующего наполнителя использована комплексная нить, вытянутая из массива вертикально ориентированных нанотрубок. В этом случае величина удельного сопротивления ПКМ составила $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

Используемые в настоящее время подходы имеют ряд существенных недостатков:

- в процессе ковалентной функционализации увеличивается количество дефектов на поверхности УНТ, изменяются условия транспорта электронов, что не позволяет получать высокие уровни электропроводящих свойств;
- нанесение УНТ на поверхность армирующего наполнителя методом CVD приводит к уменьшению физико-механических свойств наполнителя и, как следствие – к уменьшению конструкционных свойств ПКМ [12, 13]. Нанесение УНТ электрофоретическим способом требует разработки специализированного технологического оборудования;
- использование комплексной нити из УНТ является технологическим прорывом, однако в настоящее время данный процесс является экономически невыгодным.

Альтернативой описанным способам является совмещение УНТ с полимерной матрицей связующего путем нековалентной модификации УНТ [14] с использованием олигомеров различного типа (компатибилизаторов).

Данный подход имеет ряд преимуществ:

- хотя взаимодействие между каждым звеном компатибилизатора и поверхностью УНТ является более слабым, чем ковалентное взаимодействие между функциональной группой и УНТ, большое количество звеньев, входящих в состав олигомера, обеспечит прочное его закрепление на поверхности нанотрубки;
- нековалентная функционализация за счет изменения соотношения между функциональными блоками, входящими в состав олигомера, позволяет точно регулировать энергию взаимодействия УНТ друг с другом и с полимерной матрицей.

Цель данной работы – разработка способа получения ГПКМ на основе нековалентно функционализированных нанотрубок с различными типами армирующего наполнителя, исследование их функциональных, термо- и физико-механических свойств.

Материалы и методы

В данной работе использовали углеродные нанотрубки «Таунит М», изготовленные ОАО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). По данным производителя внешний диаметр нанотрубок составляет 8–15 нм, внутренний диаметр 4–8 нм, длина 2 мкм и более, удельная поверхность 300–320 м²/г.

В качестве компатибилизаторов исследованы:

- раствор теломера тетрафторэтилена в ацетоне (продукт изготовлен в ИПХФ РАН; товарный знак «Черфлон» [15]);
- кремнийфторорганический блоксополимер марки МС-51.

Измерения диэлектрических свойств в диапазоне частот 1 Гц–1 МГц проводили с помощью измерительного комплекса Concept 40 фирмы Novoscontrol (Германия), состоящего из импеданс-анализатора Novoscontrol Alpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Прижимные электроды измерительной ячейки не обеспечивали надежного контакта с поверхностью образцов, поэтому на противоположные поверхности каждого образца наклеивали дисковые электроды диаметром 20 мм из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм. В качестве клея использовали серебросодержащий электропроводящий клей D-550 фирмы Dotite (Япония). Измерения ограничивали частотным диапазоном 1–10⁶ Гц и проводили при комнатной температуре. В отдельных случаях для измерений использовали LCR-метр Fluke PM6306 (Германия).

Измерение электропроводности при постоянном токе в поперечном направлении проводили по двухэлектродной схеме на образцах с наклеенными электропроводящим клеем дисковыми электродами $\varnothing 20$ мм из алюминиевой фольги; в продольном направлении – по четырехэлектродной схеме на боковой поверхности образца (параллельно укладке волокон) с использованием источника питания Б5-50 и мультиметра Agilent 34401A [16].

Микроскопические исследования структуры образца выполняли с использованием сканирующего микроскопа марки Verios 460.

Стойкость ГПКМ с углеродным наполнителем к воздействию молниевых разрядов исследовали в соответствии с нормами летной годности, указанными в АП 25 «Защита от молнии».

Термомеханические характеристики ГПКМ исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) в режиме трехточечного изгиба с использованием прибора DMA 242 C фирмы Netzsch при скорости нагрева 5 К/мин и частоте 1 Гц.

Для термогравиметрического анализа (ТГА) ГПКМ с армирующим наполнителем на основе стеклоткани использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 К/мин).

Определение ударной вязкости разрушения ГПКМ по методу Шарпи проводили по ГОСТ 4647–80 с использованием маятникового копра по ГОСТ 10708.

При исследовании физико-механических характеристик применяли следующие стандарты:

- объемное содержание наполнителя определяли расчетным методом в соответствии с указаниями, представленными в SRM – 10 R (SACMA);
- предел прочности при изгибе, модуль упругости при изгибе определяли методом трехточечного изгиба по ГОСТ 25.604–82;
- предел прочности при сжатии определяли по ГОСТ 25.602–80;
- предел прочности при сдвиге определяли по ASTM D-2344.

Способ получения гибридных полимерных материалов

Для получения ГПКМ связующее диспергировали совместно с компатибилизатором и УНТ в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир». Необходимо отметить, что в полученной дисперсии УНТ распределены неравномерно, а собраны в структуры, аналогичные описанным в работе [17]. Дисперсию наносили на поверхность армирующего наполнителя с двух сторон и высушивали препрег. После высушивания из слоев препрега собирали пакет необходимой толщины и прессовали по ступенчатому режиму. Охлаждение образца проводили в прессе.

Для получения гибридного полимерного композиционного материала (ГПКМ/УНТ/МС-51/У) использовали углеродную равнопрочную ткань саржевого плетения марки УТР300-3-280, на поверхность которой с двух сторон наносили серийно выпускаемое в ВИАМ эпоксидное связующее марки ВС-2526к, модифицированное компатибилизатором марки МС-51 и УНТ.

Объемную долю наполнения полученного ГПКМ рассчитывали по формуле:

$$V_f = \frac{FAW \cdot A \cdot d_c \cdot n}{m \cdot d_f} \cdot k,$$

где FAW – поверхностная площадь армирующего наполнителя, $\text{г}/\text{м}^2$; A – площадь поверхности образца, мм^2 ; d_c – измеренная плотность образца, $\text{г}/\text{см}^3$; n – число слоев армирующего наполнителя в образце; m – масса образца, г ; d_f – плотность армирующего наполнителя в образце, $\text{г}/\text{см}^3$; k – коэффициент преобразования.

Результаты и обсуждение

Для получения образцов электропроводящего стеклопластика использовали 18 слоев препрега с двухсторонним покрытием, в качестве связующего – композицию эпоксидного олигомера ЭД-20 и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Предварительно связующее термообработывали. В качестве армирующего наполнителя выбрана стеклоткань марки Т-64(ВМП)-270. На рис. 1 приведены данные ТГА образцов из ГПКМ (наполнитель – стеклоткань), полученных с использованием различных компатибилизаторов. Видно, что кривые для ГПКМ имеют ступенчатый характер. Можно предположить, что в температурном интервале 300–550°C происходит совместная деструкция эпоксидного связующего и компатибилизатора, а при больших температурах деструктируют углеродные нанотрубки, входящие в состав ГПКМ. При этом тип используемого компатибилизатора влияет на соотношение связующее+компатибилизатор/УНТ/ армирующий наполнитель. Так, если для ГПКМ, изготовленных с использованием материала «Черфлон» (ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ), это соотношение составляет 19,81/22,98/57,21% (по массе), то для ГПКМ на основе УНТ, модифицированных МС-51(ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ), это соотношение составляет 30,17/21,37/48,46% (по массе). По данным ТГА соотношение между полимерной матрицей связующего и наполнителем в исходном образце ПКМ составляет 32/68% (по массе).

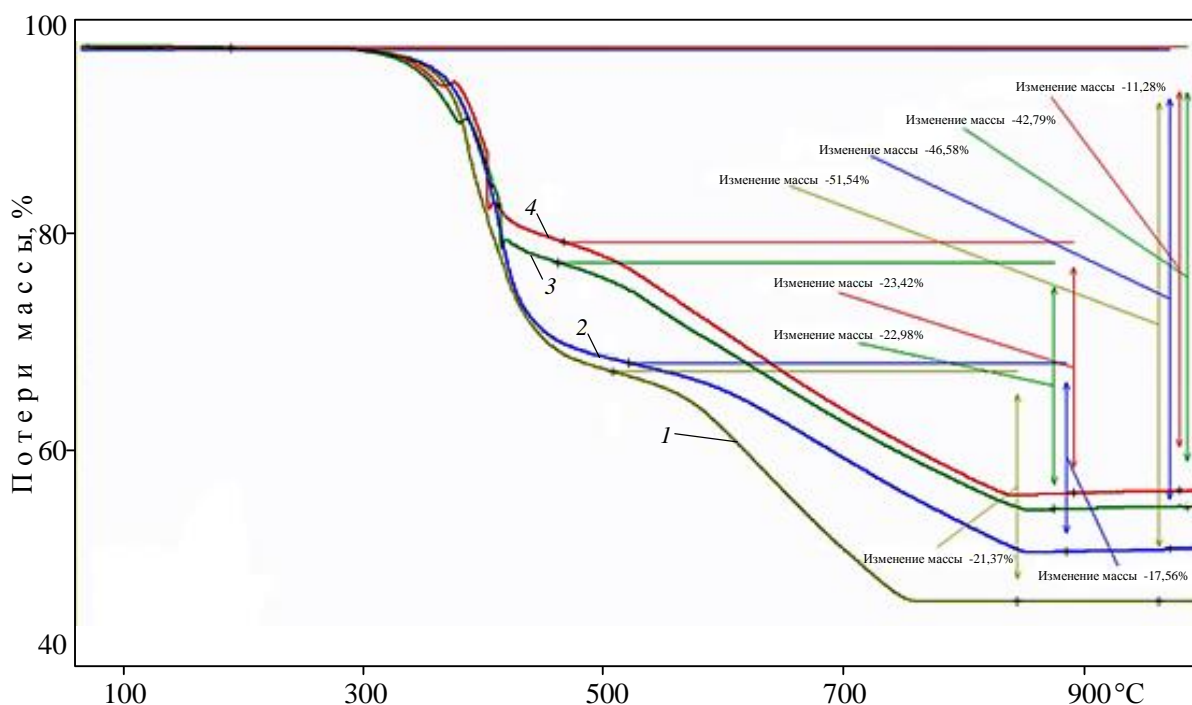


Рис. 1. Термогравиметрический анализ образцов из ГПКМ (армирующий наполнитель – стеклоткань) с различными компатибилизаторами: 1 – МС-51 (Таунит М); 2 – МС-54 (Таунит МД); 3 – «Черфлон» (Таунит М); 4 – «Черфлон» (Таунит МД)

На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля упругости при трехточечном изгибе полученных образцов. Видно, что выбранный режим отверждения не позволяет получить в исходном связующем бездефектную сетку поперечных химических сшивок. Об этом свидетельствует наличие ряда перегибов в низкотемпературной области на кривой температурной зависимости модуля упругости для исходного образца.

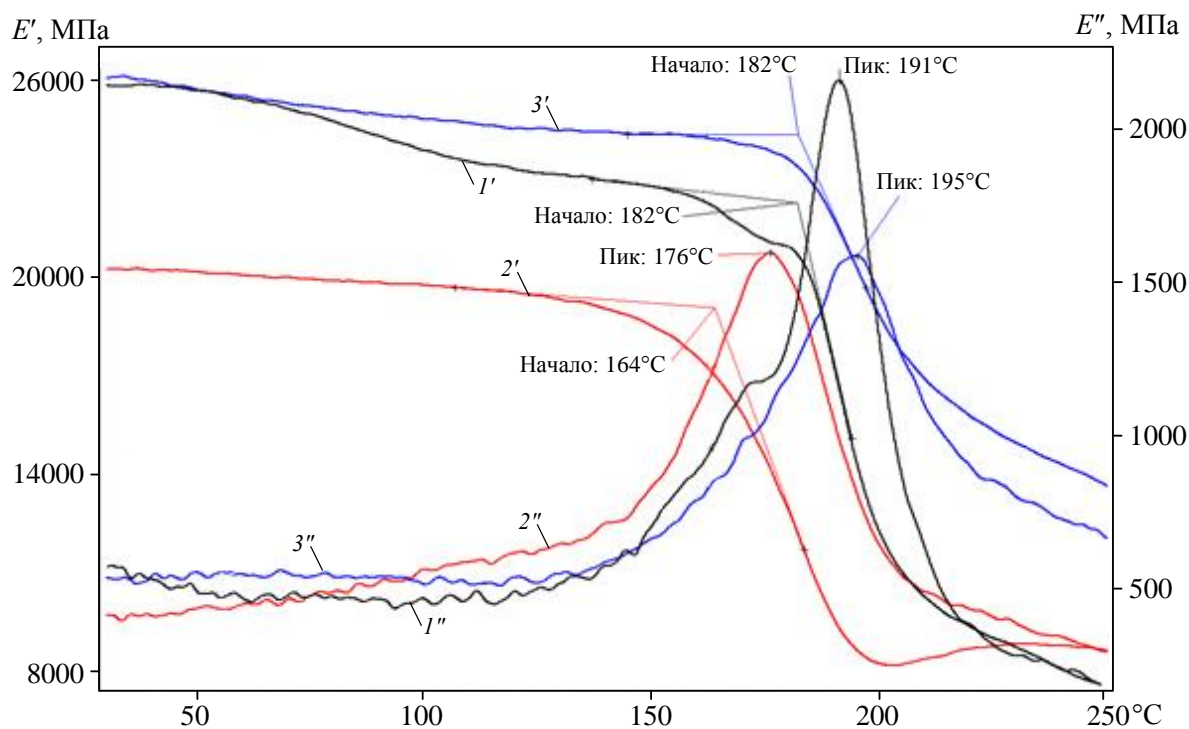


Рис. 2. Температурные зависимости действительной E' ($1'$, $2'$, $3'$) и мнимой частей E'' ($1''$, $2''$, $3''$) модуля упругости при трехточечном изгибе для исходного ПКМ ($1'$, $1''$), ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ ($2'$, $2''$) и ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ ($3'$, $3''$)

Отсутствие таких перегибов для модифицированных образцов, вероятно, показывает использование в составе связующих нековалентно функционализированных нанотрубок, что приводит к получению сеток с меньшим количеством дефектов. Этот вывод совпадает с результатами, которые получены авторами работ [18, 19] для углеродных нанотрубок, функционализированных карбоксильными группами.

Из представленных данных видно, что состав компатибилизатора оказывает влияние как на величину модуля упругости, так и на температуру стеклования T_c (за температуру стеклования принимали температуру пика на кривой E'') ГПКМ. Если использование материала «Черфлон» увеличивает температуру стеклования на 4°C по сравнению с температурой стеклования для исходного образца, то модификация связующего УНТ с компатибилизатором МС-51 приводит к уменьшению величины T_c на 27°C . Повышение величины модуля упругости при изгибе ГПКМ при использовании компатибилизатора марки «Черфлон» по сравнению с МС-51, вероятно, связано с более высокой степенью наполнения композита армирующим наполнителем в первом случае.

В табл. 1 приведены данные о физико-механических характеристиках исходного образца и образцов ГПКМ, полученных с использованием компатибилизаторов марок «Черфлон» и МС-51.

Таблица 1

Влияние компатибилизатора на физико-механические характеристики образцов ГПКМ

Материал	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Стрела прогиба, мм	Ударная вязкость, кДж/м ²
В исходном состоянии	529±43	22,2±0,5	10,0	125±9,8
ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ	502±30	19,9±0,3	10,5	110,7±7,5
ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ	193±58	20,6±1,2	3,5	60±10

Как видно из представленных данных, предел прочности исходного ПКМ и образца ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ практически совпадают. Однако использование в качестве компатибилизатора материала марки «Черфлон» приводит к существенному уменьшению (63,5%) величины предела прочности при изгибе. Аналогичным образом уменьшается и величина ударной вязкости для материала марки ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ – на 63% меньше чем у образца марки ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ. Необходимо отметить различный характер разрушения образцов при ударном воздействии. Если исходный образец и образец из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ разламываются на две половины, то образец из материала ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ расслаивается.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности разрушения образцов ГПКМ после ударного воздействия. Видно, что использование компатибилизатора МС-51 обеспечивает целостность системы «волокно–матрица» при ударном воздействии, в то время как для образца ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ волокно частично выдергивается из матрицы, что свидетельствует о более слабом их взаимодействии на границе раздела.

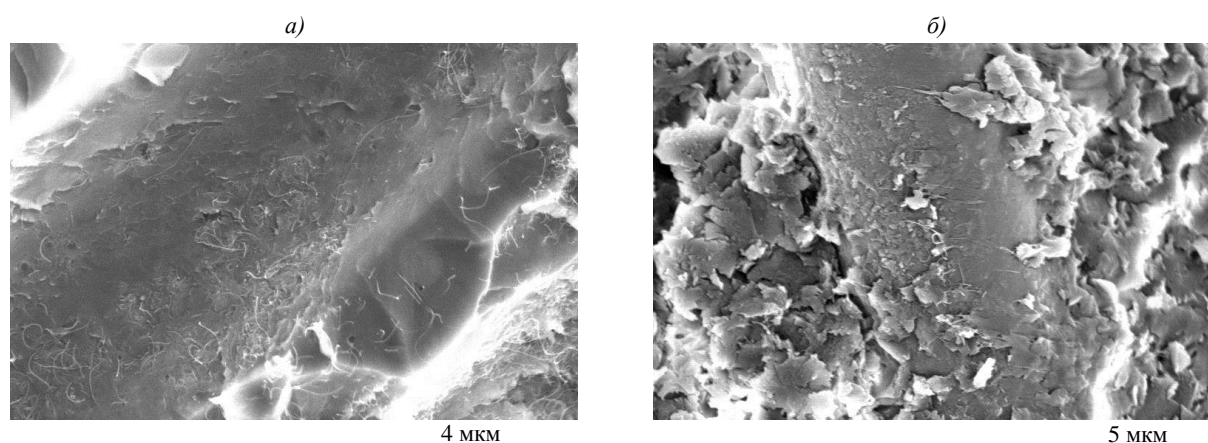


Рис. 3. Микрофотографии поверхности разрушения образцов из ГПКМ марок ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ (а) и ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ (б)

В табл. 2 приведены величины удельного объемного сопротивления при постоянном токе в поперечном ρ_{\perp} и продольном ρ_{\parallel} направлениях для исследованных ГПКМ, а также их сопротивление в поперечном направлении при переменном токе.

Таблица 2

Удельное объемное электрическое сопротивление образцов ГПКМ в продольном и поперечном направлениях при постоянном и переменном токе

Материал	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см		
	при переменном токе		при постоянном токе
	ρ_{\perp}	ρ_{\parallel}	
ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ	$9,4 \cdot 10^2$	51,3	$1,5 \cdot 10^3$
ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ	$9,0 \cdot 10^2$	37,2	$1,57 \cdot 10^3$

Видно, что тип использованного компатибилизатора практически не влияет на электрофизические свойства исследованных ГПКМ.

На рис. 4 приведены зависимости проводимости ГПКМ в зависимости от частоты. Видно, что удельная электрическая проводимость при переменном токе остается практически постоянной в диапазоне частот $1-10^5$ Гц. Начиная с частоты 10^5 Гц для материала ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ проводимость увеличивается, что, очевидно, связано с увеличением емкостной проводимости. Для образца ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ данный эффект, вероятно, будет сказываться на более высоких частотах.

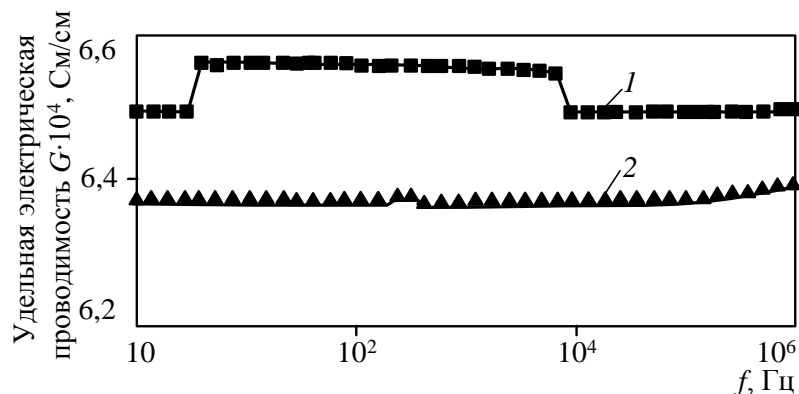


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости от частоты для ГПКМ марок ГПКМ/УНТ/МС-51/СТ (1) и ГПКМ/УНТ/ЧФ/СТ (2)

На рис. 5 приведены температурные зависимости действительной E' и мнимой частей модуля упругости E'' . Видно, что использование компатибилизатора марки МС-51 приводит к увеличению температуры стеклования со 183 до 198°C , при этом величина динамического модуля упругости уменьшается на 10%.

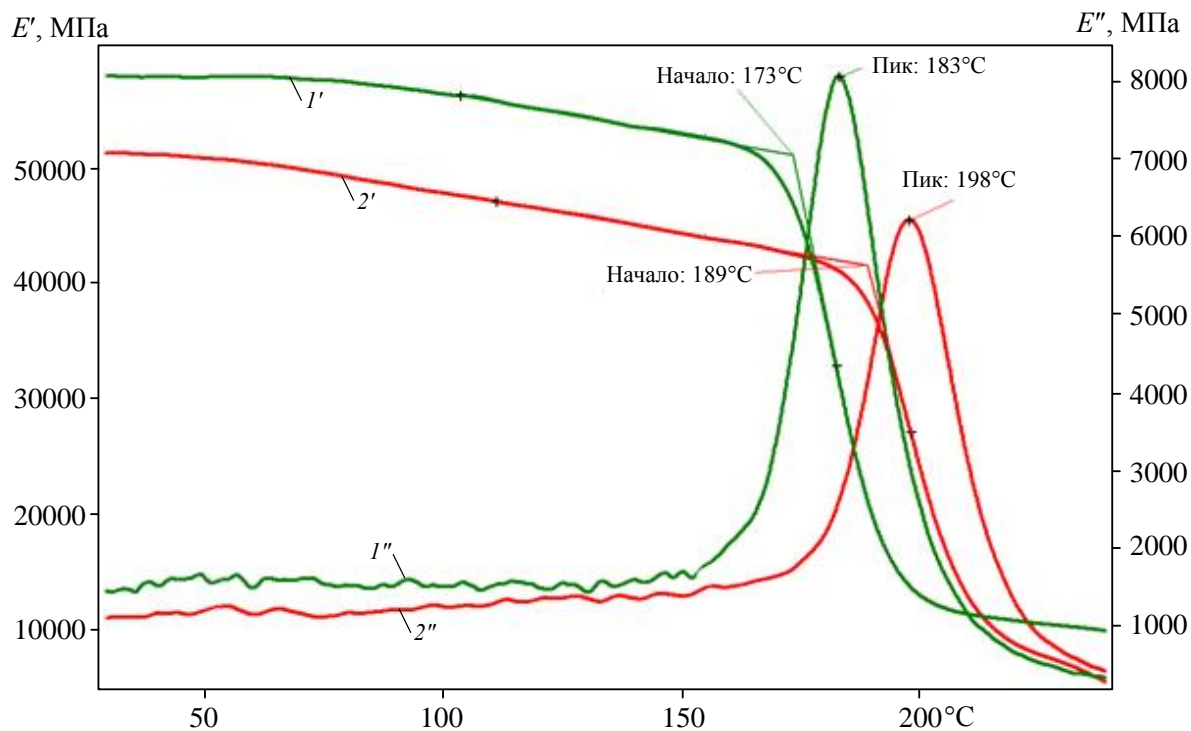


Рис. 5. Температурные зависимости действительной E' и мнимой частей E'' модуля упругости при трехточечном изгибе для исходного ПКМ (1) и ГПКМ/УНТ/МС-51/У (2)

В табл. 3 приведены сравнительные данные о физико-механических свойствах исходного ПКМ и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У: пределов прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$, модуля упругости при изгибе $E_{изг}$, прочности при межслойном сдвиге τ_{xy} , а также ударной вязкости.

Таблица 3

Физико-механические свойства исходного образца и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У

Материал	Объемное содержание наполнителя, %	$\sigma_{сж}$	$\sigma_{изг}$	$E_{изг}$	τ_{xy}	Ударная вязкость, кДж/м ²
		МПа				
В исходном состоянии ГПКМ/УНТ/МС-51/У	54,6	542±46,5	760±42,5	56,2±0,44	53±8,4	110±12,1
	44,0	328±15,6	478±23,2	44±1,3	35±4,6	130±6,4

Как видно из приведенных данных, ряд физико-механических характеристик образца материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У существенно уступают характеристикам исходного образца. Так, пределы прочности при сжатии и изгибе уменьшаются на 39 и 37% соответственно, модуль упругости при изгибе – на 21%, прочность при межслойном сдвиге – на 33%, однако величина ударной вязкости увеличивается на 18%.

Необходимо отметить, что в случае воздействия на образец маятникового копра изменяется вид разрушения. Если исходный образец разламывается пополам, то в образце из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У наблюдается расслаивание (рис. 6).

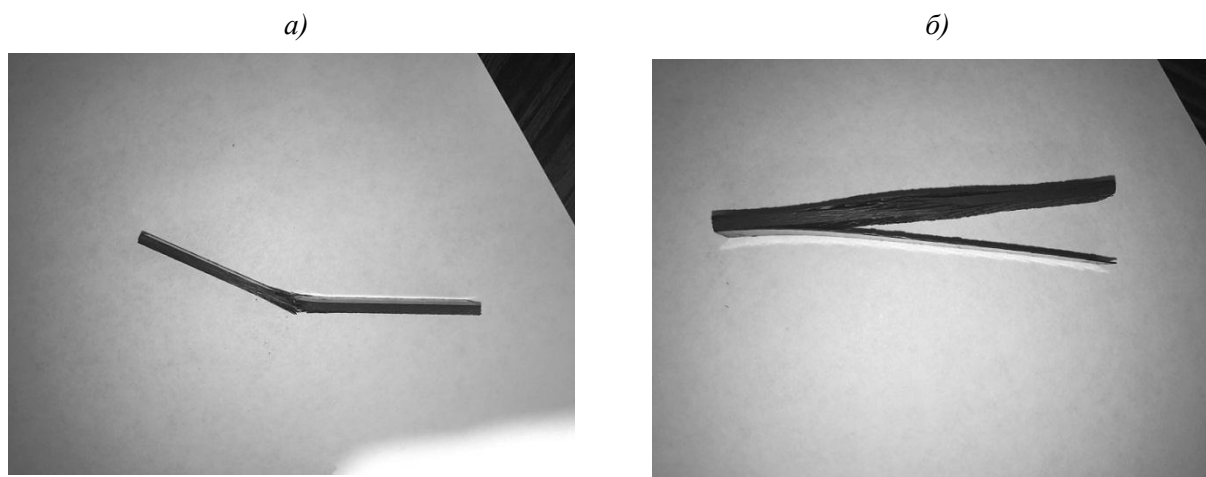


Рис. 6. Образцы углекомпозиата после воздействия маятникового копра на исходный образец (а) и на образец марки ГПКМ/УНТ/МС-51/У (б)

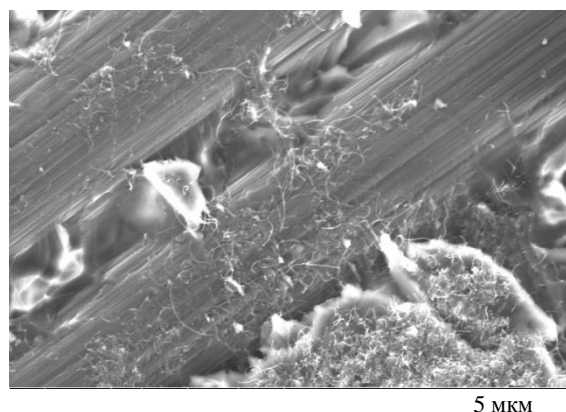


Рис. 7. Поверхность разрушения образца из материала марки ГПКМ/УНТ/МС-51/У после воздействия удара

Причинами уменьшения физико-механических характеристик гибридного углекомпозиата может являться меньшая степень его наполнения армирующим волокном (10%), а также меньшая прочность при межслойном сдвиге. Последний вывод косвенно подтверждается видом излома поверхности разрушения образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У после воздействия копра (рис. 7). Видно, что в отличие от ГПКМ с армирующим наполнителем из стеклоткани, модифицированное связующее не обладает высокой адгезией к углеволокну.

В табл. 4 приведены значения удельного объемного электрического сопротивления при переменном и постоянном токе в продольном и поперечном направлениях.

Таблица 4

Удельное объемное электрическое сопротивление исходного образца углекомпозиата и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У в продольном и поперечном направлениях при постоянном и переменном токе

Материал	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см		
	при переменном токе		при постоянном токе
	ρ_{\perp}	ρ_{\parallel}	
В исходном состоянии	1050	1,84	1038
ГПКМ/УНТ/МС-51/У	14,4	1,58	18

Видно, что по сравнению с исходным ПКМ величина сопротивления для материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У в поперечном направлении уменьшается в 73 раза, в то время как величина сопротивления в продольном направлении (в плоскости укладки углеткани) – лишь на 14%. Очевидно, что электрическая проводимость углеткани более чем на порядок превышает проводимость связующего, модифицированного углеродными нанотрубками.

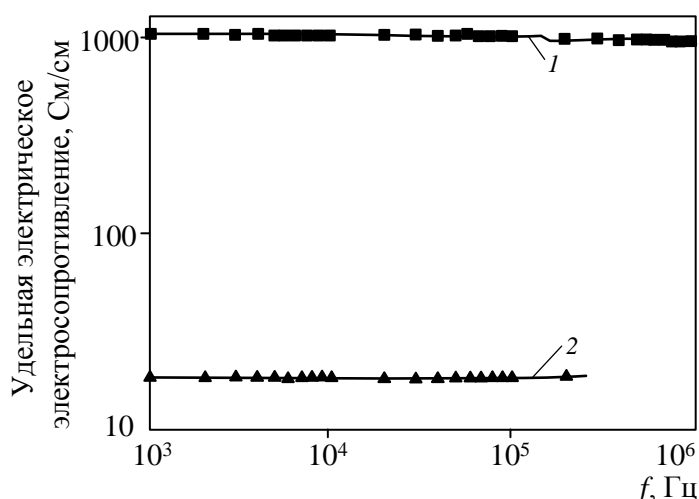


Рис. 8. Удельное объемное электрическое сопротивление при переменном токе для исходного углекомпозиата (1) и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У (2)

На рис. 8 приведены зависимости от частоты удельного объемного электрического сопротивления при переменном токе для исходного углекомпозиата и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У. Видно, что проводимость исходного углекомпозиата и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У имеет омический характер.

Сравнительное исследование исходных и модифицированных образцов углекомпозиата на стойкость к воздействию молниевых разрядов

Сравнительное исследование стойкости исходного образца и образца из материала ГПКМ/УНТ/МС-51/У к воздействию молниевых разрядов исследовали на высоковольтных стендах при воздействии на материал электрическими разрядами, имитирующими параметры тока молнии в зоне смещающихся разрядов. Порядок применения составляющих *A*, *B*, *C* и *D* определяют для каждого конкретного случая, при этом могут использоваться как отдельные составляющие, так и сочетание двух и более составляющих. На рис. 9 приведена кривая изменения силы тока и величины переносимого заряда во времени протекания электрического заряда, имитирующего воздействие молнии, при проведении испытаний на молниестойкость в соответствии с нормами летной годности, указанными в АП 25 «Защита от молнии». Испытания проводили при воздействии высоковольтных разрядов с параметрами тока $A+C1$, $A+C2$, имитирующих воздействие тока молнии, где компонент *A* – импульс главного разряда $I=200$ кА; *C* – постоянная составляющая тока (величина переносимого заряда), $C1 – Q=20$ Кл и $C2 – Q=200$ Кл [20].

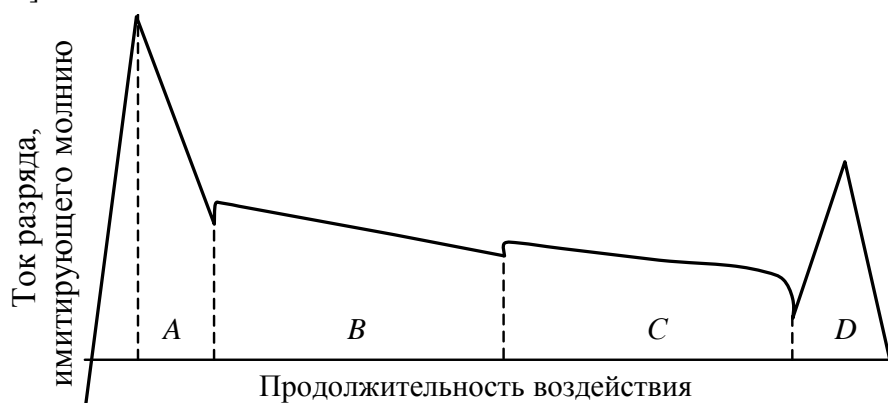


Рис. 9. Форма и параметры импульса разряда, имитирующего ток молнии [1]:

A – импульс тока первого обратного разряда; *B* – промежуточный ток; *C* – постоянный ток; *D* – ток повторного разряда

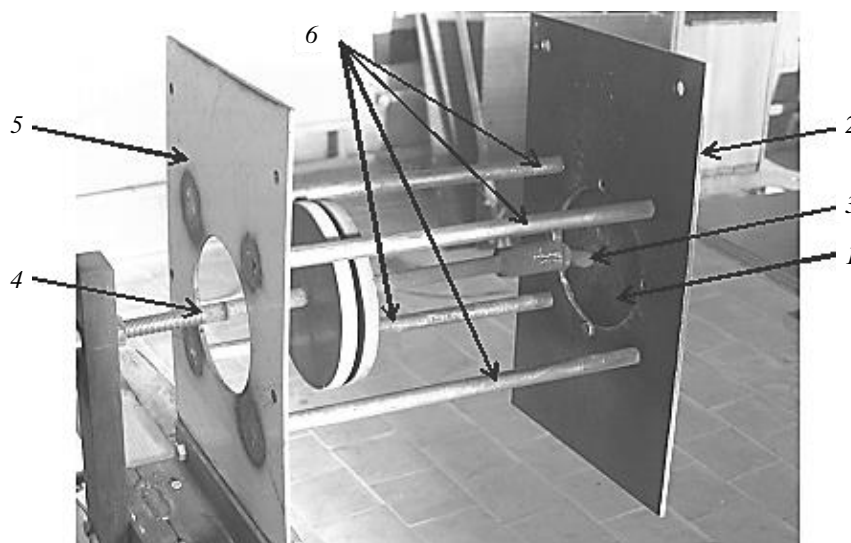


Рис. 10. Устройство коаксиального подвода тока молнии к образцу:

1 – образец; 2 – алюминиевая пластина; 3 – разрядный промежуток; 4 – токоподводящий электрод; 5 – заземленная металлическая пластина; 6 – токопроводящие стержни

Устройство крепления образцов к алюминиевой пластине и коаксиальный подвод тока молнии к образцу углепластика представлены на рис. 10. Генератор импульсов ГИТ-1 формирует компонент A с амплитудой до 200 кА, генератор импульсов ГИТ-2 синхронизирован с работой генератора импульсов ГИТ-1 и формирует компоненту C с суммарным зарядом до 20 Кл. Генератор ГИТ-3 формирует компонент C с суммарным зарядом до 200 Кл. Измерения силы тока молнии проводили с помощью осциллографа [20].

На рис. 11 приведены фотографии зон повреждения исследованных образцов. Видно, что образец ГПКМ получил меньшие повреждения (разрыхление, разрушение волокон, деструкция и карбонизация связующего, отслоение поверхностных слоев ткани в зоне воздействия молниевых разряда диаметром не более 45 мм) по сравнению с образцом углепластика без введенных УНТ (деструкция связующего, разрушение углеродных волокон, отслоение и унос поверхностных слоев в зоне диаметром 80–90 мм, образование трещины с торца образца). Очевидно, что полученный эффект связан с увеличением трансверсальной проводимости в гибридном полимерном материале [21, 22]. Наличие такой проводимости приводит к увеличению количества слоев композита, по которым происходит растекание заряда – многовекторность рассеивания [23]. В результате прохождения тока молнии по токопроводящим слоям плотность его снижается в 3–4 раза, а удельное энерговыделение уменьшается в 4–5 раз, что в свою очередь значительно сокращает локальное разрушение ГПКМ.

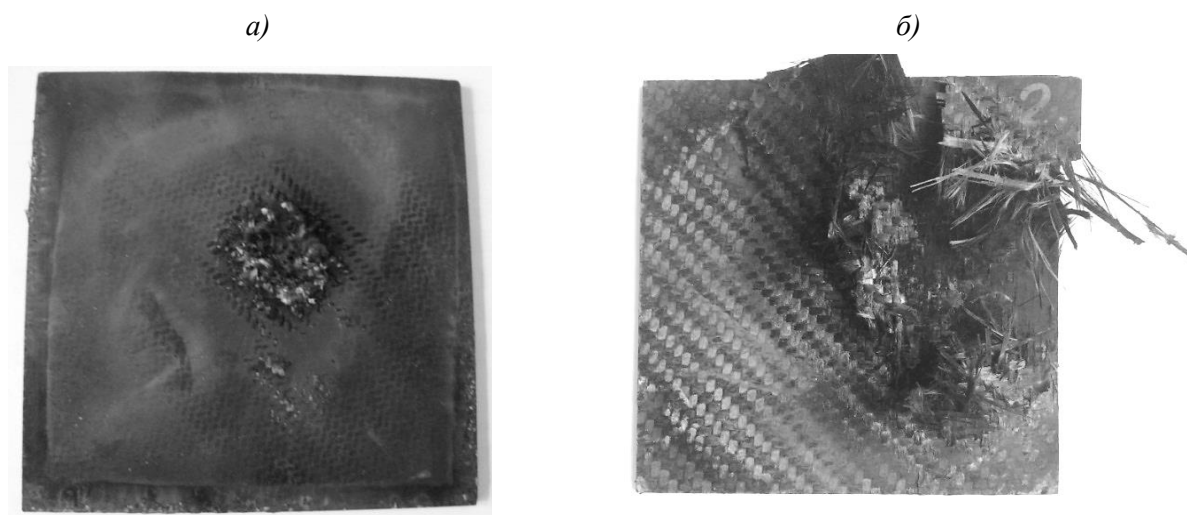


Рис. 11. Зоны повреждения образцов после воздействия молниевых разряда на материал ГПКМ/УНТ/МС-51/У (а) и исходный образец (б)

Как видно из представленных данных, предложенный способ получения гибридных полимерных материалов, содержащих нековалентно функционализированные углеродные нанотрубки, позволяет получать электропроводящие стеклопластики с удельным объемным электрическим сопротивлением в поперечном и продольных направлениях $9 \cdot 10^2$ и 30–50 Ом·см соответственно, а при создании углекомполитов увеличивать их трансверсальную проводимость более чем в 70 раз. Уровень достигаемых функциональных свойств является достаточным для успешного решения задач придания изделиям из стеклопластиков антистатических свойств и увеличения стойкости углекомполитов к воздействию молниевых разрядов.

Заключение

Термо- и физико-механические характеристики полученных ГПКМ определяются типом компатибилизатора, который используется для проведения нековалентной модификации углеродных нанотрубок. Для получения материалов с необходимым уровнем конструкционных свойств компатибилизатор должен обеспечивать достаточный уровень взаимодействия на границах волокно/УНТ и УНТ/полимерная матрица связующего. Таким образом, крайне актуальной задачей становится поиск компатибилизаторов, обеспечивающих необходимый уровень такого взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-12039_офи-м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 28–46.
4. Lubineau G., Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements // Carbon. 2012. V. 50. P. 2377–2395.
5. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Молниестойкость современных полимерных композитов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 36–42.
6. Popkov O.V., Yurkov G.Y., Fionov A.S. Stabilization of nanoparticles on the surface of detonation nanodiamond / In: Physics, chemistry and application of nanostructures / eds. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin Singapore: World Scientific. 2009. P. 369–372.
7. Reia da Costa E.F., Skordos A.A., Partridge I.K., Rezai A. RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre Composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012. V. 43. №4. P. 593–602.
8. Garcia E.J., Wardle B.L., John Hart A., Namiko Yamamoto. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ // Composites Science and Technology. 2008. V. 68. P. 2034–2041.
9. Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H.T., Chou T.-W., Itkis M.E., Haddon R.C. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3970–3974.
10. Zhang J., Zhuang R., Liu J., Ma E., Heinrich G., Gao S. Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites // Carbon. 2010. V. 48. P. 2273–2281.
11. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T. Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites // Mater. Res. Lett. 2012. №1. P. 1–7.
12. Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L., Baur L.W. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 898–904.
13. Qian H., Bismarck A., Greehalgh E., Kalinka G., Shaffer M. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
14. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 2010. V. 79. №11. С. 1027–1063.

15. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №3. С. 66–71.
16. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. М: Физматлит, 2008. 376 с.
17. Зуева О.С., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. Исследование суспензий углеродных нанотрубок: образование мезоскопических структур из агрегатов ПАВ // Фундаментальные исследования. 2014. №11–5. С. 1021–1027.
18. Кондрашов С.В., Мараховский П.С., Майорова И.А., Егоров А.А., Мансурова И.А., Юрков Г.Ю. Влияние режима отверждения на формирование структуры эпоксикомпозитов в присутствии углеродных нанотрубок // Перспективные материалы. 2014. №6. С. 56–63.
19. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т. Исследование механизма влияния углеродных нанотрубок на физико-механические свойства нанокompозитов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 353–359.
20. Бухаров С.В., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е. Исследования зоны поражения молниезащитного покрытия из углепластиков высоковольтными разрядами, имитирующими токи молнии // Научно-технический сборник «Научные труды» (Вестник «МАТИ»). 2014. №22 (94). С. 4–14.
21. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Наноматериалы – прорыв в материаловедении микромира / В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 225–232.
22. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 277–286.
23. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.