

УДК 620.17

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА

С. И. Алексеева<sup>1</sup>, И. В. Викторова<sup>2</sup>, М. А. Фроня<sup>1</sup>,  
Д. С. Ногтев<sup>3</sup>, Д. М. Кононов<sup>3</sup>

*В настоящей работе представлены результаты экспериментов по изучению механических свойств нанокompозитных материалов на основе полимера с включениями в виде углеродных нанотрубок или ультрадисперсных алмазов. Испытания проводились методами наноиндентирования. Приводится сравнение результатов, полученных для нанокompозитов и полимера, используемого в качестве матрицы в нанокompозитах.*

**Ключевые слова:** нанокompозиты, индентирование, микроструктура.

Наполненные полимерные материалы находят самое широкое применение в технических областях. В качестве связующего (матрицы) могут быть использованы практически любые полимеры, в качестве наполнителей – самые разнообразные по природе и размерам материалы. Как правило, наполнители вводят в полимеры с целью удешевления получаемого композита и повышения физико-механических характеристик [1]. С развитием и совершенствованием техники появилась возможность управлять сборкой и структурированием материалов на уровне молекулярных ансамблей. В этой связи перспективным для модификации материалом является углерод. Многообразная природа углеродной связи позволяет этому материалу образовывать наноструктуры в виде кластеров, фуллеренов, нанотрубок и т.д. Вследствие широкого применения полимерных материалов проблема модификации наноструктурированным углеродом является

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт машиноведения им. А. А. Благонравова, Москва, Россия; e-mail: mikhail@fronya.com.

<sup>2</sup> Университет Клемсона, США.

<sup>3</sup> Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых”, Владимир, Россия.

чрезвычайно актуальной. Решение ее затруднено из-за неперIODичности структуры и необходимости соблюдения строгих технологических норм.

Конструирование перспективных полимерматричных композитных материалов основывается на анализе условий эксплуатации изделий из них. В настоящей работе рассмотрены свойства композиционных материалов на основе полимера (полиамида), модифицированного путём внедрения углеродных нанотрубок и ультрадисперсных алмазов, и выявлено влияние модификаций на их свойства.

*Испытания методами наноиндентирования.* Для изучения механических свойств образцов исследуемых полимерных нанокомпозитов применен метод наноиндентирования, а для изучения морфологии поверхности – метод сканирующей зондовой микроскопии.

Структура нанокомпозитов исследована получением сколов каждого типа материала: чистый полиамид (ПА); полиамид, наполненный углеродными нанотрубками (УНТ), и полиамид, наполненный ультрадисперсными алмазами (УДА). Изучение свойств чистого полиамида является обязательным для проведения сравнительного анализа.

Испытания по индентированию осуществлялись на наноиндентометре “СSM Микро скретч тестер” с применением алмазной четырехгранной пирамиды Виккерса. Эксперименты проведены при различных уровнях нагрузки от 50 до 150 мН для каждого материала. Процесс нагружения доводился до определенного уровня, затем уровень нагрузки выдерживался в течение ограниченного периода времени, после чего происходила разгрузка. Серия проведенных испытаний позволила определить среднее значение инденторной твердости, твердость по Виккерсу, приведенный и инденторный модули упругости.

Программное обеспечение экспериментальной установки позволяет в автоматическом режиме обрабатывать диаграммы “нагрузка–глубина проникновения” согласно методике “Оливера–Фарра” [2, 3]. Характерные кривые, полученные для всех трех типов материалов при одинаковой максимальной нагрузке, представлены на рис. 1(а), (б), (в).

По данным работы [2] коэффициент Пуассона алмазного индентора и модуль Юнга составляют следующие значения  $\nu_{\text{ind}} = 0.07$   $E_{\text{ind}} = 1141$  ГПа. Для всех исследуемых образцов коэффициент Пуассона был взят равным  $\nu_{\text{sam}} = 0.39$ .

В таблице 1 приведены средние значения инденторной твердости, твердости по Виккерсу и модуля упругости для исследованных образцов.

Т а б л и ц а 1

	ПА	ПА+УДА	ПА+УНТ
Инденторная твердость, ГПа	0.151	0.131	0.217
Твердость по Виккерсу, HV	14.266	12.406	20.514
Модуль упругости образца, ГПа	1.063	1.053	1.262

На рис. 1(д) представлено изображение отпечатка индентора для образца из чистого полиамида. Фактически, это точный след индентора после процесса восстановления материала. Размеры остаточного отпечатка в несколько раз меньше размера отпечатка при непосредственном приложении нагрузки  $P_{\max}$  (максимальное значение нагрузки при нагружении).

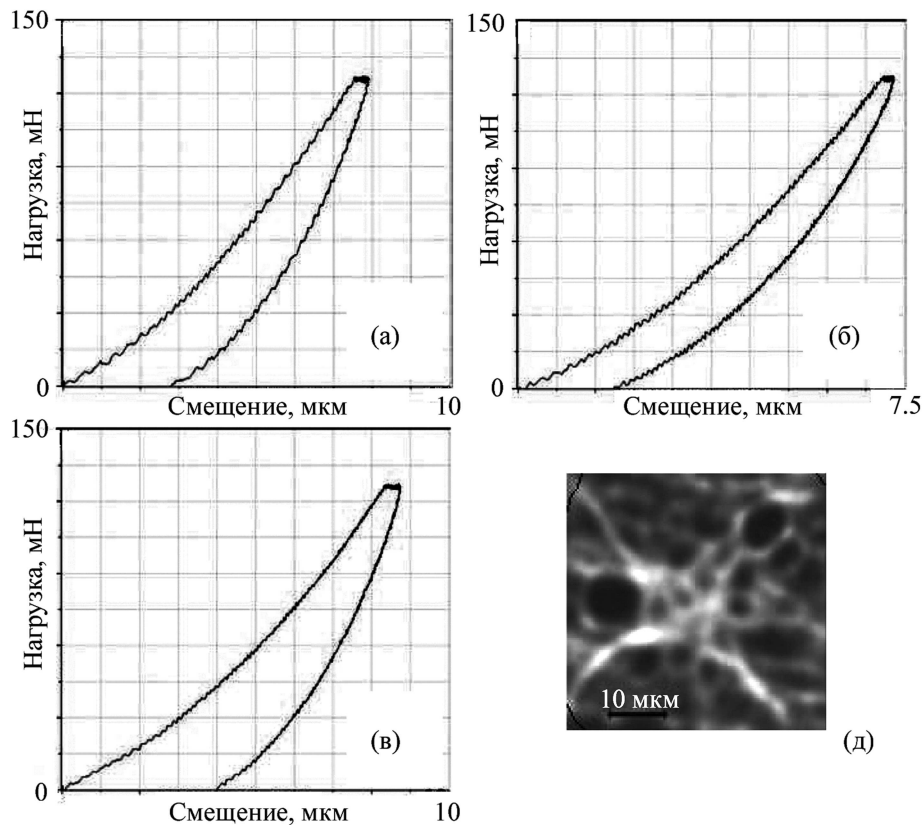


Рис. 1: Диаграммы для всех типов материалов при одинаковой максимальной нагрузке  $P_{\max} = 126$  мН: (а) чистый ПА, (б) ПА+УНТ, (в) ПА+УДА, (д) остаточный отпечаток индентора, полученный при индентировании образца из чистого полиамида. Нагрузка  $P_{\max} = 100$  мН.

Полученные данные демонстрируют, что использование наполнителя в виде углеродных нанотрубок приводит к увеличению твердости нанокомпозитов, в то время как наполнение ультрадисперсными алмазами уменьшает твердость материала.

Анализ структуры образцов подтверждает выводы по наноиндентированию. Из изображений РЭМ (растровый электронный микроскоп) (рис. 2) были получены следующие результаты: УДА фактически располагаются внутри матрицы хаотическим образом и имеют тенденцию к агломерации, формируя при этом точечные дефекты размером до нескольких микрон (при единичном расположении) и до нескольких десятков микрон (при агломерации); УНТ – более равномерно распределены в матрице, а благодаря своей форме и структуре (диаметр от 40–80 нм, длина до 2 мкм) обладают большей площадью поверхности. Так, в работе [4] разрабатывается теория, в которой предполагается, что всё приложенное к материалу напряжение передается и распределяется между матрицей и включениями. Отмечено, что контактная область с наполнителем обладает большой прочностью по сравнению с чистой матрицей. Таким образом, при добавлении нанотрубок в полимер возникают области с большими площадями контактных поверхностей (межфазных областей) по сравнению с добавлением УДА, что приводит к увеличению твердости.

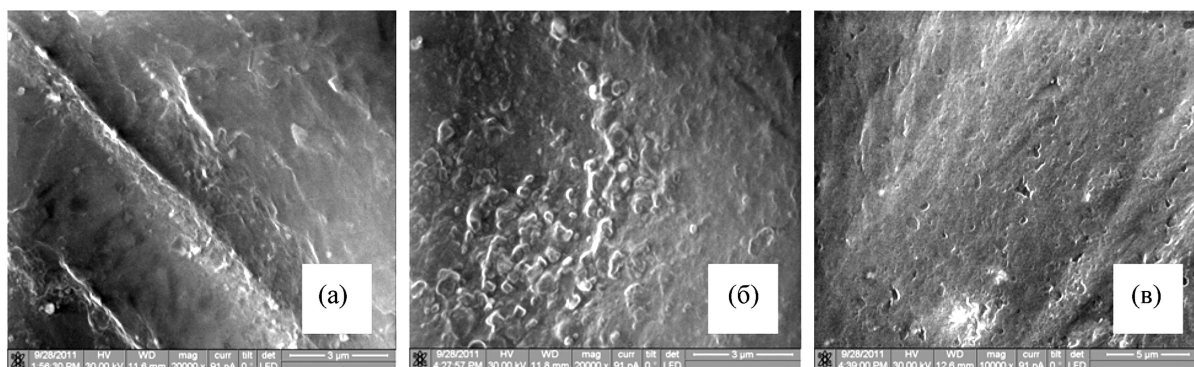


Рис. 2: Изображение РЭМ: (а) чистый ПА, (б) ПА+УДА, (в) ПА+УНТ.

Если сопоставить полученные данные по твердости и данные по ползучести, то складывается следующая картина: при добавлении УНТ в полимерную матрицу увеличивается сопротивление ползучести (по сравнению с чистым полимером) [5] и увеличивается твердость материала, в то время как при добавлении УДА в полимерную матрицу сопротивление ползучести увеличивается, но незначительно (по сравнению с чистым полимером) [5], а твердость уменьшается. Таким образом, нанокомпозиты на основе ПА с добавлением УНТ являются перспективными материалами для тех сфер деятель-

ности, где важными характеристиками являются высокая твердость и сопротивление ползучести материала.

*Заключение.* В работе были проведены испытания по изучению твердости нанокompозитных материалов. На основании представленных количественных характеристик твердости для нанокompозитных материалов и чистого полимера, используемого в качестве матрицы, и изображений структуры было сделано заключение, что углеродные нанотрубки являются наиболее перспективным нанопополнителем для получения материалов с увеличенной твердостью и сопротивлением ползучести.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Г. С. Кац, Д. В. Милевски, *Наполнители для полимерных композиционных материалов* (М., Химия, 1981).
- [2] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**(6), 1564 (1992).
- [3] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19**(1), 3 (2004).
- [4] A. Wall, J. N. Coleman, and M. S. Ferreira, *Phys. Rev. B* **71**(12), 125421 (2005).
- [5] С. И. Алексеева, И. В. Викторова, М. А. Фроня, *Композиты и наноструктуры*, № 2, 28 (2011).

Поступила в редакцию 11 октября 2010 г.