

## **Методика испытаний на газопроницаемость образцов углепластика с наномодифицированной матрицей**

© Н.А. Степанищев, В.А. Тарасов, Р.В. Боярская

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

*В статье дана экспериментальная оценка возможности снижения газопроницаемости композиционного материала на базе модифицирования матрицы углеродными нанотрубками, что важно для эффективной работы баллонов высокого давления. Описана методика проведения испытаний газопроницаемости композита и технологии изготовления испытываемых образцов. Дана методика обработки результатов экспериментов. Показано, что модифицирование матрицы углеродными нанотрубками снижает газопроницаемость композита более чем на 30%.*

**Ключевые слова:** нанодисперсия, нанокомпозит, углеродные нанотрубки (УНТ), полиэфирное связующее, газопроницаемость.

Теория композиционных материалов [1, 2] отводит значительную роль матрице в эффективной работе композитных конструкций. Матрица композиционного материала воспринимает нагрузку и передает ее к наполнителю, экранирует воздействие окружающей среды на наполнитель, препятствует взаимодействию волокон наполнителя и многое другое. При обеспечении своих функций матрица не должна растрескиваться при нагружении, сохраняя при этом прочность и сплошность. В то же время известно, что при растяжении композиционных материалов растрескивание матрицы начинается задолго до достижения условий, соответствующих разрушению монолитных образцов из материала матрицы. При этом увеличивается и газопроницаемость композитного материала.

В работах [3–7] экспериментально было показано, что наномодифицирование матрицы углеродными нанотрубками повышает удельную прочность и создает предпосылки для снижения газопроницаемости композитного материала в нагруженном состоянии.

Целью данной работы явилось экспериментальное подтверждение возможности снижения газопроницаемости композитного материала в нагруженном состоянии.

**Конструктивная схема испытательной установки и методика проведения испытаний.** Для оценки газопроницаемости матрицы композиционного материала в нагруженном состоянии использовали манометрический метод испытания, который рекомендован ГОСТ 23553–79 и полностью соответствует международному стандарту ИСО 2556–74.

Сущность метода заключается в определении объема газа, проходящего через единицу площади за единицу времени при определенной разности давления и постоянной температуре.

Установка включала в себя мембранный узел МБ1 с испытуемым образцом, накопительную емкость АК, манометры МН1, МН2, вентили ВН1, ВН2, ВН3, ВН4 и трубопроводы подачи газов (рис. 1).

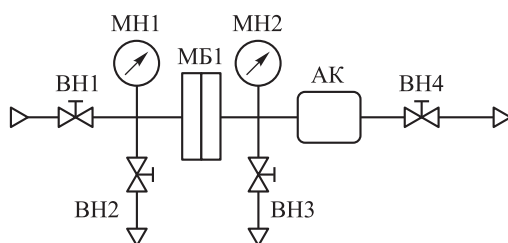


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Мембранный узел МБ1 (рис. 2) состоял из двух одинаковых фланцев 1, уплотнительных прокладок 2, между которыми установили испытуемый образец 3. В центральные отверстия фланцев 1 ввели трубки 4 для подачи давления газа на испытуемый образец и отвода газа для анализа.

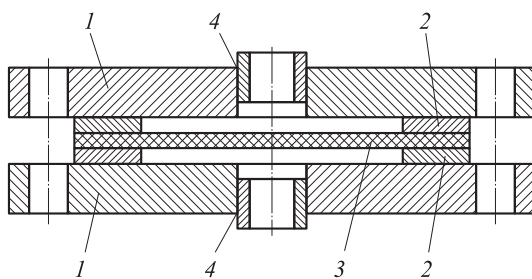


Рис. 2. Схема мембранного узла МБ1

Герметичность соединения обеспечивали путем затяжки болтовых соединений фланцев.

После монтажа установки проводили продувку системы рабочими газами с целью удаления воздуха и проверки соединений на герметичность.

Открытием и закрытием вентиля ВН1 в полость фланцевого соединения подавали рабочий газ до заданного давления. С противоположной стороны путем открытия и закрытия вентиля ВН4 создавали давление газа-носителя до заданного перепада. Объем накопительной емкости АК выбрали таким, чтобы создать необходимый расход газа при анализе.

Отбор газа («нулевой» фон) производили при открытии вентиля ВНЗ. Далее, после выдержки через определенные промежутки времени, анализировали содержание рабочего газа в газе-носителе и определяли проницаемость образца. В качестве испытательной среды использовали гелий. Все мероприятия проводились в соответствии с [7, 8].

**Методика изготовления образцов для испытания на газопроницаемость.** Изготовление образцов для испытания осуществляли в соответствии с ГОСТ 12015–66, который распространяется на пластмассы с газопроницаемостью от  $10^{-18}$  до  $2 \cdot 10^{-12}$  мПа $^{-1}$ с $^{-1}$ .

Стандартные образцы имели форму диска диаметром 50 мм и высотой 2 мм. Для исследования использовали сухую ровинговую углеткань саржевого переплетения (типа Twill марка: 3К, 2×2 Twill Weave Carbon Fiber Fabric, 5.7 Oz/Sq Yd, 50" Wide, .012" Thick, а также 3К, 2×2 Twill Weave) (рис. 3).

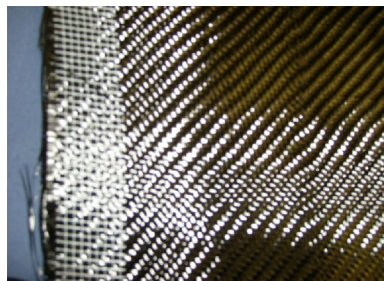


Рис. 3. Углеткань саржевого переплетения (типа Twill)

Процессы подготовки базовых композитных образцов (без УНТ) и образцов, пропитанных наносуспезией, проходили в идентичных условиях.

Перед пропиткой углеткани связующее подвергали вакуумированию в рабочей емкости с целью удаления микропузырьков воздуха, внесенных при перемешивании.

Углеткань пропитывали при комнатной температуре полиэфирной смолой и наносуспезией, а затем слоями укладывали в специальную форму (рис. 4) на девять образцов с механическим выталкиванием по всей поверхности.

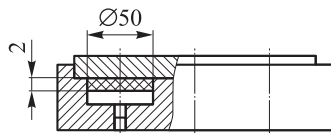
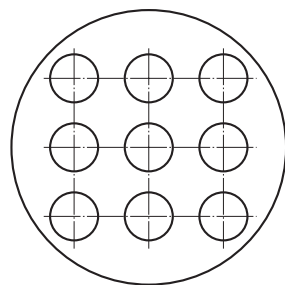


Рис. 4. Пресс-форма для формования образцов

Поверхности оформляющей полости матрицы и пуансона полировали до шероховатости  $R_a$  0,160 мкм, а затем хромировали толщиной слоя покрытия не менее 0,02 мм.

После этого собранный пакет подвергли вакуумированию в вакуумном мешке (рис. 5). Использовали четыре слоя ткани. По разделительной поверхности формы проложили неперфорированную тефлоновую пленку.



Рис. 5. Вакуумирование образцов

Образцы находились под давлением ~200 кПа при комнатной температуре (~25 °С) в течение 9...12 ч.

Для облегчения удаления готовых образцов из пресс-формы предусмотрена конусность стенок формы, не превышающая 2°.

У образцов, отобранных для испытаний, проверяли правильность и равномерность толщины. На образцах не допускались вздутия, трещины, расслоения, раковины, сколы, царапины и другие видимые дефекты. Толщину образцов измеряли в соответствии с ГОСТ 17035–71.

Образцы во избежание коробления, не извлекая из пресс-формы, подвергли постотверждению. Данный процесс состоял из двух этапов. На первом этапе готовые изделия выдерживали в течение 16...24 ч при температуре 18...23 °С. На втором этапе выбор условий определяли в соответствии с данными табл. 1.

Таблица 1

### Режимы постотверждения

Температура, °С	Температура тепловой деформации (НДТ) смолы, °С			
	65	85	100	130
	Время постотверждения, ч			
40	24	48	96	120
50	12	24	48	92
60	6	12	18	24
70	3	6	9	12
80	1,5	3	4	6

Во избежание появления внутренних напряжений, которые могли привести к растрескиванию изделий, нагревание до требуемой температуры и последующее охлаждение осуществляли постепенно (приблизительно 10 °С в час).

Постотверждение приводило к улучшению механических свойств, снятию напряжений, устойчивости цвета и увеличению поверхностной твердости.

Для обеспечения ровных плоскостей и исключения последующей деформации поверхности образцы при их изготовлении выталкивались из пресс-формы всей нижней поверхностью матрицы (см. рис. 4).

Поверхность оформляющей полости матрицы имела маркировку, выдавливаемую на образце и указывающую сторону, которая соприкасалась с матрицей. Маркировка на образце для испытаний не влияла на результаты испытаний.

Время между окончанием изготовления образцов и их испытанием указывалось в нормативно-технической документации. Образцы испытывались не ранее чем через 48 ч с момента изготовления.

Испытание проводили на пяти образцах. К испытанию допускались образцы, поверхность которых была без видимых наружных дефектов.

**Проведение экспериментов и полученные результаты.** Испытания проводили на образцах углепластика:

- с немодифицированной матрицей;
- с матрицей, модифицированной 0,01% УНТ.

Образцы, установленные в специальном приспособлении (см. рис. 2), поочередно нагружали давлением в диапазоне 0...0,4 МПа, после чего приспособление подключали к линии проверки газопроницаемости (см. рис. 1) и проводили измерение газопроницаемости.

В качестве комплексной характеристики процесса переноса газа через испытуемый материал принимали коэффициент газопроницаемости, который зависит от многих параметров процесса. В случае тонких армированных пластин из полимерных материалов при переносе газов коэффициент газопроницаемости может быть выражен как произведение коэффициента диффузии  $D$  и коэффициента растворимости  $\sigma$ , т. е.:

$$P = \sigma D. \quad (1)$$

Указанные характеристики  $P$ ,  $D$ ,  $\sigma$  подчиняются закону Аррениуса:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right), \quad (2)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $E_P$ ,  $E_D$  — энергия активации, соответственно, в процессах проницаемости и диффузии;  $\Delta H$  — теплота растворения газов;  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная.

Величины  $E_D$  и  $\Delta H$  зависят от размера молекулы (атома) газа.

Для одноатомных инертных газов (гелий, неон, аргон, ксенон) значения  $E_D$  и  $\Delta H$  возрастают линейно с ростом атомного диаметра  $d$ :

$$E_D = Ad + B; \quad (5)$$

$$\Delta H = A_i d + B_i, \quad (6)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $A_i$ ,  $B_i$  — коэффициенты аппроксимации.

Однако предэкспоненциальные коэффициенты  $D_0$  и  $\sigma_0$  могут по-разному изменяться от диаметра атома газа в зависимости от типа полимера, что влияет на изменение коэффициента проницаемости  $P$ .

Существуют разные методы измерения коэффициентов проницаемости ( $P$ ), диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $\sigma$ ). Используемый в данной работе мембранный метод осуществляется в установке, которая включает в себя измерительную ячейку, разделенную полимерной мембраной на две камеры: напорную, заполняемую под давлением  $P_{k2}$  испытательным газом, и дренажную, заполняемую газом-носителем под давлением  $P_{k1}$ . Концентрацию испытательного газа в дренажной камере определяют с помощью хроматографа.

Расход диффундирующего газа  $Q$ , нсм<sup>3</sup>/с, определяют с помощью соотношения:

$$Q = 2640 \frac{V_k P_k \Delta C}{T_k \Delta \tau}, \quad (7)$$

где  $V_k$  — объем дренажной камеры, см<sup>3</sup>;  $\Delta C$  — изменение концентрации газа в дренажной камере, доли;  $\Delta \tau$  — время проведения эксперимента, с;  $P_k$ ,  $T_k$  — давление и температура газа-носителя в дренажной камере соответственно, МПа, К.

Коэффициент газопроницаемости образцов  $P$ , нсм<sup>3</sup>·см/МПа·см<sup>2</sup>·с, при переносе газов вычисляют по формуле:

$$P = 0,01 \frac{Q \delta}{S (p_{k2} - p_{k1})}, \quad (8)$$

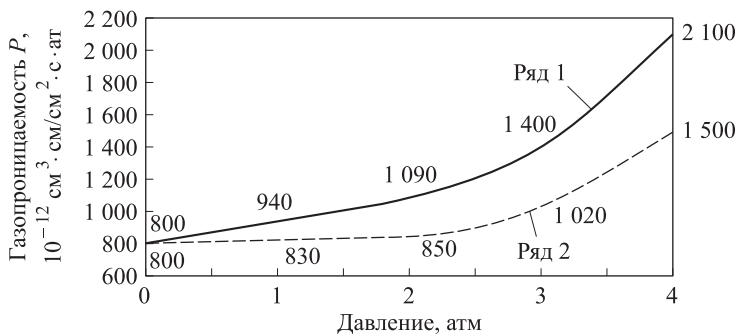
где  $Q$  — расход газа через образец, нсм<sup>3</sup>/с;  $\delta$  — толщина испытуемого образца, мм;  $S$  — площадь поверхности испытуемого образца, мм<sup>2</sup>;  $p_{k2}$ ,  $p_{k1}$  — парциальное давление испытуемого газа, соответственно, в напорной и дренажной камерах, МПа.

Результаты обработки представлены в табл. 2 и на рис. 6 в виде графика зависимости газопроницаемости образца от давления нагружения.

Результаты эксперимента по определению газопроницаемости нагруженных давлением газа образцов углепластика, представленные в табл. 2 и на рис. 6, показали, что введенные в матрицу УНТ при условии их равномерного распределения по всему объему обеспечивают снижение газопроницаемости испытанного композиционного материала на 30% и более, что важно для таких конструкций, как корпуса баллонов высокого давления.

### Экспериментальные значения проницаемости образцов углепластика с УНТ и без УНТ

Материал	№ образца	$P$ , мПа	$\delta$ , мм	$P$ , $10^{-9}$ мм <sup>3</sup> ·мм/ МП·мм <sup>2</sup>
Углепластик без УНТ	1	0	2	100
		0,1	2	1030
		0,2	2	1130
		0,3	2	1400
		0,4	2	2100
Углепластик с УНТ (0,01%)	2	0	2	800
		0,1	2	830
		0,2	2	850
		0,3	2	1020
		0,4	2	1500



**Рис. 6.** Зависимость газопроницаемости от нагружения для образцов углепластика: ряд 1 — для немодифицированной матрицы, ряд 2 — для матрицы, модифицированной 0,01% УНТ

Таким образом, наномодифицирование матрицы композиционного материала углеродными нанотрубками обеспечивает снижение газопроницаемости на 30% и позволяет уменьшить массу герметизирующих слоев композитной конструкции баллонов высокого давления.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Композиционные материалы: Справочник.* Васильев В.В., ред. Москва, Изд-во Машиностроение, 1990, 512 с.
- [2] Молодцов Г.А., Биткин В.Е., Симонов В.Ф., Урмансов Ф.Ф. *Формостабильные и интеллектуальные конструкции из композиционных материалов.* Москва, Машиностроение, 2000, 352 с.
- [3] Тарасов В.А., Степанищев Н.А. Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Машиностроение*, 2010, № 1, с. 10-15.

ностроение, Спецвыпуск «Актуальные проблемы развития РКТ и систем вооружения», 2010, с. 207–217.

- [4] Тарасов В.А., Степанищев Н.А. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Приборостроение, Спецвыпуск «Наноинженерия»*, 2010, с. 53–65.
- [5] Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Боярская Р.В. Методика экспериментального определения характеристических моментов времени технологического процесса приготовления наносuspензий в условиях ультразвукового воздействия. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Машиностроение, Спецвыпуск «Энергетическое и транспортное машиностроение»*, 2011, с. 53–65.
- [6] Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А., Алямовский А.И. Повышение качества и технологичности полиэфирной матрицы композитных конструкций на базе ультразвукового наномодифицирования. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, 2012, с. 166–174.
- [7] ГОСТ 23553–79. *Манометрический метод испытания газопроницаемости пластмасс.*
- [8] ГОСТ 12015–66. *Изготовление образцов для испытания из реактопластов.*

Статья поступила в редакцию 16.07.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Степанищев Н.А., Тарасов В.А., Боярская Р.В. Методика испытаний на газопроницаемость образцов углепластика с наномодифицированной матрицей. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/810.html>

**Степанищев Николай Алексеевич** родился в 1951 г., окончил МИСиС в 1974 г. Доцент кафедры «Технологии ракетно-космического машиностроения». Автор 12 работ, посвященных созданию полимерных нанокомпозитов. e-mail: [steklaus@bk.ru](mailto:steklaus@bk.ru)

**Тарасов Владимир Алексеевич** родился в 1946 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1969 г. Д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии ракетно-космического машиностроения». Автор более 200 научных работ в области технологии машиностроения, контроля и диагностики. e-mail: [tarasov\\_va@mail.ru](mailto:tarasov_va@mail.ru)

**Боярская Раиса Владимировна** окончила МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1970 г. Канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 55 научных работ в области технологии машиностроения, контроля и диагностики. e-mail: [cm12@sm.bmstu.ru](mailto:cm12@sm.bmstu.ru)