

*М. Дж. Чуррука, Дж. И. Моран, Э. С. Родригес\**

*Structural Composite Group (CET), Materials Science and Technology Research Institute (INTEMA) – Technical and Scientific National Research Council (CONICET) and National University of Mar del Plata (UNMdP), 7600 Mar del Plata, Argentina*

## **ВЛИЯНИЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА НА МИКРОРАСТРЕСКИВАНИЕ МАТРИЦЫ В ЭПОКСИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКАХ<sup>1</sup>**

*M. J. Churruca, J. I. Morán, and E. S. Rodríguez\**

### **EFFECT OF HALLOYSITE NANOTUBES ON MATRIX MICROCRACKING IN CARBON FIBER/EPOXY COMPOSITES**

**Keywords:** laminates, particle-reinforced composites, microcracks, transverse cracking, fracture toughness

Matrix microcracking is considered the main factor responsible for the gas permeation in linerless pressure vessels and storage tanks. The addition of halloysite nanotubes (HNTs) to them at different concentrations was studied in order to enhance their microcrack resistance. A 50% increase in the cracking onset stress was found at a 5% addition of HNTs to the epoxy matrix. Moreover, a 60% increase was observed at a similar level of microcrack density compared with that of neat epoxy. A reactive diluent was used as an alternative to keep the viscosity suitable for the filament winding process and to offset the rise in viscosity by HNT incorporation. Despite the fact that the matrix fracture toughness increased even to 10% of HNTs, no growth in the microcrack resistance was found at more than 5% of HNTs. As a result, it was concluded that the microcracking phenomenon can be affected not only by the matrix fracture toughness, but also by the residual thermal stress.

**Ключевые слова:** композиты слоистые, композиты, армированные частицами, микротрещины, растрескивание поперечное, вязкость разрушения

---

\*Автор, с которым следует вести переписку: [exerod@gmail.com](mailto:exerod@gmail.com)  
Corresponding author: [exerod@gmail.com](mailto:exerod@gmail.com)

<sup>1</sup>Перевод с англ.

Микрорастрескивание матрицы — основной фактор, ответственный за проницаемость газа в сосудах высокого давления без лейнеров и резервуарах для его хранения. Изучено введение разного массового содержания галлуазитных нанотрубок (ГНТ) с целью повышения сопротивления микрорастрескиванию. При введении в эпоксидную матрицу 5% по массе ГНТ наблюдали увеличение напряжения начала растрескивания на 50%. Более того, при аналогичном уровне плотности микротрещин наблюдали увеличение на 60% по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Реактивный разбавитель использовали в качестве альтернативы для поддержания вязкости, подходящей для процесса намотки волокон, и компенсации повышения вязкости за счет введения ГНТ. Хотя вязкость разрушения матрицы возрастала при введении ГНТ до 10% по массе, увеличение стойкости к микрорастрескиванию наблюдали при введении не более 5% по массе ГНТ. В результате сделан вывод о том, что на микрорастрескивание может влиять не только вязкость разрушения матрицы, но и остаточные термические напряжения.

## Введение

Использование эпоксидных углепластиков возрастает в аэрокосмической и автомобильной промышленности, заинтересованных в применении композитов с полимерной матрицей в разных элементах конструкций вместо металлов с целью повышения энергоэффективности за счет уменьшения массы конструкций. Сосуды под давлением обычно используют в ракетах-носителях спутников и транспортных средствах, работающих на водороде или сжатом природном газе. В настоящее время на рынке доступны разные варианты: цельнометаллический, металлический с композитной внешней обмоткой в окружном направлении, полностью композитный с металлическим или полимерным лейнером.

Для удовлетворения требований промышленности по уменьшению массы и стоимости, а также гибкости конструкции сверхлегкие композитные изделия без лейнера стали привлекательным решением. Основная проблема для сверхлегких резервуаров и сосудов для хранения газа — проницаемость композитных материалов под нагрузкой в силу образования в них микротрещин при отсутствии лейнера, действующего как барьер для протекания газа.

Обычно микротрещины в матрице — первый заметный механизм повреждения слоистых композитов, способный создать пути для утечки при высоких уровнях деформации и понизить такие механические характеристики, как прочность, жесткость и размеростабильность [1]. Микротрещины возникают мгновенно в силу событий разрушения в экспериментальном масштабе времени при уровне нагрузки, намного

меньшей, чем требуется для разрушения волокон [2], и распространяются перпендикулярно направлению волокон.

Несмотря на то что микротрещины в композитах тщательно изучали в последние десятилетия, основные переменные, участвующие в их образовании, еще полностью не изучены. Исследования последовательности укладки показали, что в слоистых композитах с наружными слоями, ориентированными под углом  $90^\circ$ , микротрещины возникали при значительно меньших нагрузках, чем при других укладках [3]. В [3] показали, что напряжение, соответствующее началу микрорастрескивания, возрастает при уменьшении толщины слоев под углом  $90^\circ$ . Кроме того, установлена важная роль остаточных напряжений, обусловленных термической усадкой, в развитии микрорастрескивания. В [1] отметили, что пластичность матрицы в слоистом композите влияет на возникновение и развитие микрорастрескивания. В [4] изучали влияние типа волокон и состава матрицы на микрорастрескивание в ходе криогенного цикла и установили, что увеличение гибкости основной цепи полимерной матрицы и высокий модуль упругости волокон увеличивают плотность микротрещин за счет изменения термических напряжений в композите. В [5] экспериментально исследовали микрорастрескивание композитов с разными матрицами и показали, что несмотря на одинаковую разрушающую деформацию, матрицы демонстрировали разную склонность к микрорастрескиванию. Поэтому можно сделать вывод о том, что на образование микрорастрескивания влияет не только геометрия слоистого композита, но и свойства его матрицы.

Эпоксидные матрицы особенно подвержены микрорастрескиванию в силу присущей им хрупкости. Один из возможных способов повышения их вязкости разрушения — введение в них частиц, активирующих в зависимости от типа разные механизмы вязкости разрушения. Значительное упрочнение обычно достигают за счет добавления в матрицу резиноподобных частиц. Однако этот метод снижает модуль упругости, твердость и, в большинстве случаев, прочность [6—9].

Установлено, что нановолокна и наночастицы — лучшие добавки для увеличения вязкости разрушения эпоксидных смол без ущерба для их основных свойств [10, 11]. В частности, углеродные нанотрубки (УНТ) считают идеальными модификаторами в силу их высокой прочности, низкой плотности, наноразмеров и, что наиболее важно, большого отношения размеров. На протяжении многих лет прилагали обширные исследовательские усилия по разработке композитов с эпоксидной матрицей, армированной УНТ [12—15]. В [16] показали, что ударные свойства эпоксидных смол можно значительно улучшить, добавив к ним наночастицы оксида титана (до 6%).

Учитывая чрезвычайно высокую стоимость и трудности получения УНТ и других наночастиц на основе металлов, галлуазитные нанотрубки (ГНТ) оказались привлекательной альтернативной добавкой в полимеры [17—19]. Галлуазит — распространенный и дешевый трубчатый

глинистый материал со структурной формулой  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , внутренним диаметром 1—30 нм, внешним диаметром 30—50 нм и длиной 100—2000 нм [20]. ГНТ, обладающие трубчатой структурой, напоминающей структуру УНТ, имеют еще одно преимущество перед УНТ — их легко диспергировать в вязком полимере, поскольку они прямые и не запутываются [21]. По этой причине в литературе можно найти множество разных применений ГНТ как для термопластов, так и для термореактивных полимеров. Например, в [22] добавление всего 1% ГНТ в полиуретановые смолы увеличило их прочность при растяжении, изгибе и ударе. В случае эпоксидных смол ГНТ добавляют в основном для повышения вязкости разрушения [23—25].

Когда непрерывные волокна введены в нанокompозиты, их механическое поведение анализировать труднее. В некоторых исследованиях получили разные результаты для трехфазных слоистых нанокompозитов. В [26] продемонстрировали, что диспергирование УНТ в традиционные волокнисто-армированные углепластики замедляет образование трещин в матрице в силу увеличения вязкости ее разрушения. С другой стороны, в [27] достигли значительного улучшения вязкости разрушения эпоксидной смолы, модифицированной органическим триблок-сополимером, без влияния на ее микрорастрескивание.

В исследовании [28] вязкость разрушения эпоксидного связующего удалось улучшить путем добавления ГНТ без значительного увеличения вязкости смолы. В настоящей работе исследовано влияние добавки ГНТ в материал подложки на поперечное микрорастрескивание матрицы, механические свойства и сопротивление разрушению. Идея заключалась в повышении сопротивления сосудов высокого давления, изготовленных намоткой волокном, микрорастрескиванию матрицы без увеличения вязкости смолы, поскольку это значительно затрудняет процесс их производства.

## 1. Эксперимент

**1.1. Материалы.** Использовали ГНТ диаметром 30—70 нм и длиной 1—3 мкм, поставленные компанией Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, и эпоксидную смолу DGEBA DER 383 (диглицидиловый эфир бисфенола А) компании Dow Chemical<sup>®</sup> с эквивалентной массой 182,6 г экв<sup>-1</sup>, определенной титрованием по стандарту ASTM D1652, метод В. Для уменьшения вязкости эпоксидной смолы в качестве разбавителя использовали алкилглицидиловый эфир C12-C14 (Distaltec<sup>®</sup> DLR001). Его эквивалентную массу 284 г экв<sup>-1</sup> также определили титрованием. В качестве отвердителя использовали полиэфирамин Jeffamine<sup>®</sup> D230 с эквивалентной массой 60 г экв<sup>-1</sup>.

ГНТ сушили в печи при температуре 65 °С в течение 24 ч для удаления влаги, а смолу DGEBA предварительно нагревали при 60 °С для уменьшения ее вязкости путем осторожного перемешивания перед смешиванием с реактивным разбавителем. Затем в систему ввели нанотрубки и подвергли

Табл. 1

Химический состав (% по массе) смесей эпоксидной матрицы

Образец	Галлаузит	Реактивный разбавитель
Ер	0NT	0
ЕрR	0NT	5
ЕрR	5NT	5
ЕрR	10NT	5

смесь ультразвуковому перемешиванию с частотой 40 кГц в течение 10 мин (при мощности 160 Вт). Обработка ультразвуком — метод смешивания с большими сдвиговыми усилиями, более эффективный для диспергирования ГНТ в эпоксидной смоле, чем механический [23—29]. Затем в смесь добавляли отвердитель путем медленного перемешивания во избежание образования пузырьков воздуха и дегазировали смесь в вакуумной камере при 60 °С в течение 15 мин.

Изготовили четыре типа эпоксидных смесей, содержащих 0, 5 и 10% по массе ГНТ (табл. 1).

Ортогонально армированные композиты с укладкой  $[0^{\circ}_2/90^{\circ}_2]_s$  изготовили методом ручной выкладки с 50% объемным содержанием углеродных волокон TorayCA® T700SC 12K. Слоистые композиты отверждали на машине горячего прессования в течение 6 ч при температуре 65 °С и доотверждали в течение 3 ч при температурах 90 и 100 °С (для ЕрR и Ер соответственно) выше температуры стеклования  $T_g$  с целью обеспечения высокой степени отверждения. На рис. 1 приведена схема экспериментальной процедуры изготовления ортогонально армированных композитов.

### 1.2. Определение характеристик эпоксидного нанокompозита с ГНТ.

Для определения дисперсии ГНТ в изготовленных нанокompозитах использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) TEM, JEOL 100 CX II. Образцы вырезали из отвержденных пластин с помощью микротомы.

Температуру стеклования  $T_g$  отвержденных систем определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSCQ2000 TA. Сканирование проводили в диапазоне температур от 25 до 220 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Для предотвращения термоокислительных реакций использовали поток  $N_2$  низкого давления (20 мм/мин).

Реологические свойства неотвержденной смеси галлаузит—эпоксидная смола являются важными факторами по двум причинам: во-первых, вязкость смеси влияет на ее переработку методом намотки волокна, во-вторых, она может быть хорошим индикатором степени дисперсности галлаузита в смеси с эпоксидной смолой [30]. Поэтому влияние введения ГНТ на вязкость неотвержденной эпоксидной смолы изучали с использованием вискозиметра Брукфилда DV2T в конфигурации конуса и пластины (шпindel SP52, 35 °С).

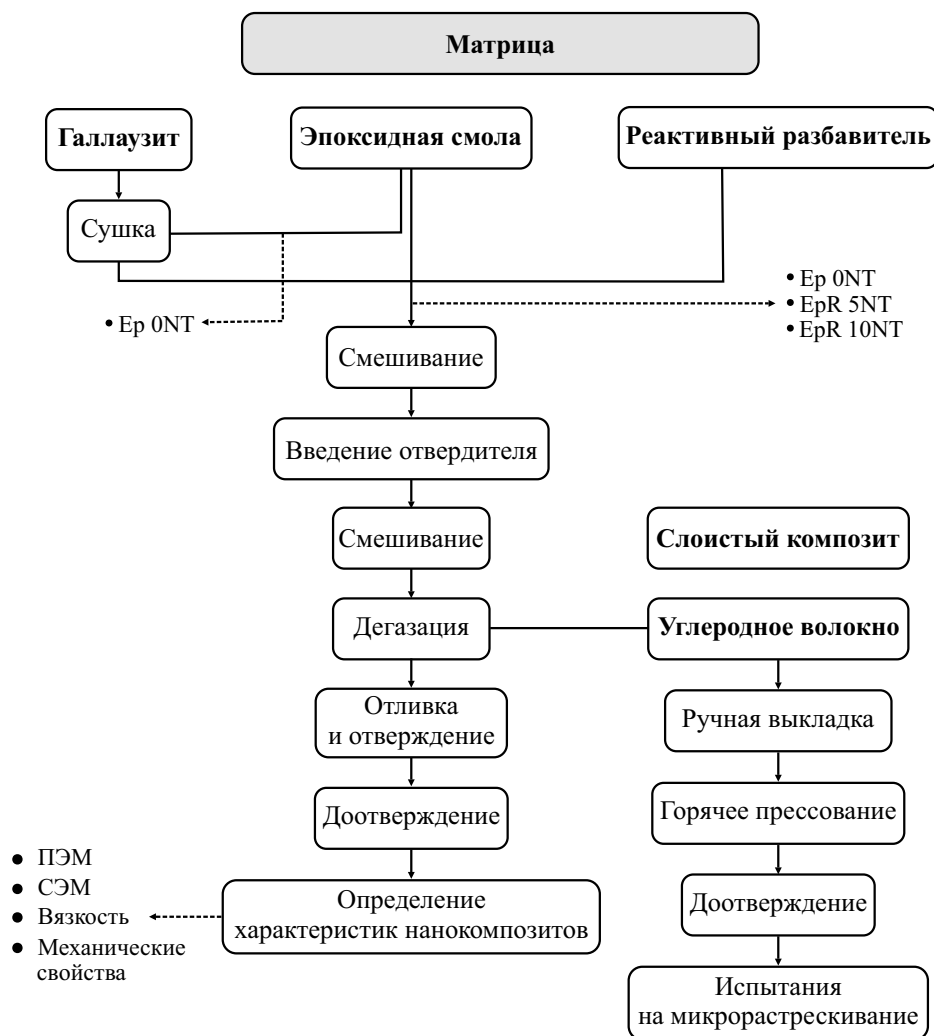


Рис. 1. Схема изготовления образцов слоистых композитов.

Образцы-лопатки для испытаний на растяжение (длиной ~ 60 мм и толщиной 2 мм с длиной рабочей зоны 4 мм) изготовили путем разрезания отвержденных пластин. Эксперименты проводили при скорости перемещения траверсы 1 мм/мин. Модули Юнга нанокompозитов определили по стандарту ASTM D638. Испытали по пять образцов каждого нанокompозита.

Вязкость разрушения  $K_{IC}$  определили с помощью образцов с концевым надрезом (41×10×4,5 мм), испытанных при трехточечном изгибе по стандарту ASTM D5045. Предварительные трещины длиной 2 мм на конце образцов проделали, вбивая тонкое лезвие бритвы непосредственно в образец перпендикулярно его толщине. Начальную длину трещины исследовали после испытания образца. Испытания на разрушение проводили при постоянной скорости перемещения траверсы 10 мм/мин.

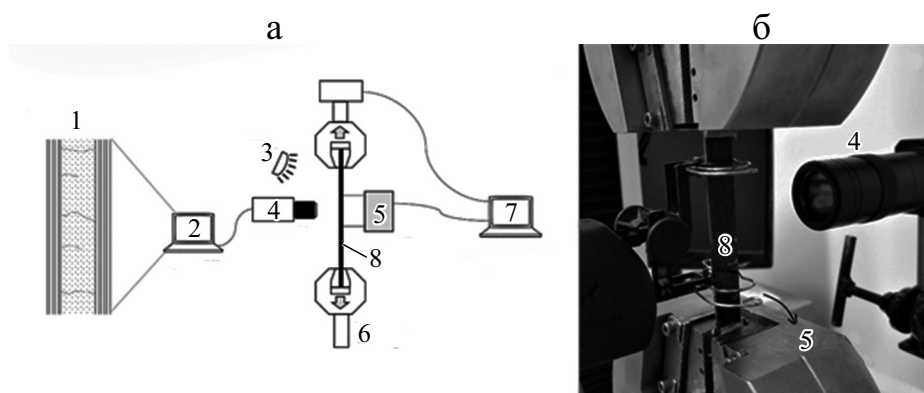


Рис. 2. Испытание на микрорастрескивание: схема эксперимента (а) и экспериментальное оборудование (б): 1 — микрорастрескивание слоистого композита  $[0^{\circ}_2/90^{\circ}_2]_s$ ; 2 — компьютер; 3 — источник света; 4 — камера с зарядной связью; 5 — экстензометр; 6 — универсальная испытательная машина; 7 — компьютер для сбора информации о нагрузке и деформации; 8 — образец.

**1.3. Поперечное растрескивание.** Микрорастрескивание в ортогонально армированных композитах оценивали в ходе испытаний на одноосное растяжение. Образцы размером  $120 \times 13 \times 2,1$  мм вырезали из композитных пластин  $[0^{\circ}_2/90^{\circ}_2]$ . Испытания проводили при скорости перемещения траверсы 0,2 мм/мин в направлении слоя  $0^{\circ}$ . Полированные кромки образцов исследовали с помощью камеры с зарядовой связью при разных приращениях деформации. Подсчитывали количество микротрещин в центральном слое  $90^{\circ}$ . Оптическое наблюдение трещин — простейший экспериментальный метод оценки волокнисто-армированных углепластиков, поскольку внутрислойные трещины открываются, а поперечные сечения полированных волокон яркие и блестящие [31, 32]. Плотность микротрещин (количество трещин на единицу длины) рассчитывали как отношение количества микротрещин к длине рабочей зоны. Испытали по пять образцов каждого композита. На рис. 2 показана схема испытания на микрорастрескивание.

Для определения вязкости разрушения при растяжении и поперечного микрорастрескивания использовали универсальную испытательную машину Instron 3369, МА, оснащенную датчиком нагрузки до  $\pm 50$  кН. Испытания проводили при температуре окружающей среды  $20^{\circ}\text{C}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

**2.1. Морфология и дисперсия ГНТ в эпоксидной смоле.** На рис. 3 представлены микрофотографии ПЭМ нанокompозита галлуазит—эпоксид. ГНТ диспергированы в эпоксидной матрице в виде кластеров разного размера. Несмотря на то что кластеры галлуазита не находились в наноразмерном диапазоне, тщательный осмотр показал, что смола

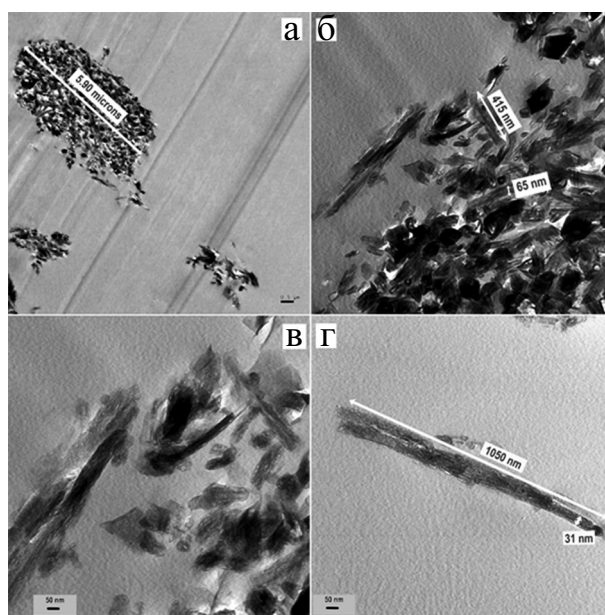


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ (с разной кратностью увеличения) распределения ГНТ в эпоксидной смоле образцов EpR 5NT 10 000× (а), EpR 5NT 50 000× (б), EpR 5NT 100 000× (в), EpR 10NT 100 000× (г). × — кратность увеличения.

определенно проникла в кластеры и образовала богатую галлуазитом область (см. рис. 3—в). Другие исследователи также идентифицировали это явление [21, 25, 33, 34] и предложили разные альтернативы для увеличения дисперсии частиц ГНТ. Согласно литературным данным основные стратегии, принятые для изготовления смеси, содержащей индивидуально диспергированные ГНТ, включают такие эффективные методы смешивания, как трехвалковый размол [35, 36] и модификация поверхности частиц [37—40], улучшающие механические свойства. Однако в последнем случае улучшения могут быть связаны как с лучшей дисперсией ГНТ в эпоксидной матрице, так и с большей адгезией между двумя фазами в силу модификации поверхности [41]. В [42] не обнаружили свидетельств улучшения механических свойств за счет улучшенной дисперсии.

На рис. 3—г показан типичный размер ГНТ, соответствующий техническим характеристикам поставщика (длина 1—3 мкм, диаметр 30—70 нм). Кроме того, наблюдали полую трубчатую форму у некоторых частиц галлуазита, демонстрирующую большое отношение размеров, напоминающее таковое у УНТ.

**2.2. Температура стеклования и вязкость.** В табл. 2 приведены измеренные значения температуры стеклования  $T_g$  и вязкости эпоксидных смол, модифицированных галлуазитом, при температуре 35 °С. Введение ГНТ в эпоксидную смолу не привело к значительному изменению величины  $T_g$ . Сходство значений  $T_g$  образцов EpR свидетельствует о том, что они были отверждены в одинаковой степени и любые видимые изменения



Термофизические свойства смесей эпоксидной смолы

Образец	$T_g$ , °C	Вязкость при 35°C, сПз
Ер 0NT	91,5	294
ЕрR 0NT	82,4	192
ЕрR 5NT	79,7	264
ЕрR 10NT	80,8	378

их механических свойств обусловлены наличием ГНТ, а не различиями сетевых структур эпоксидных смол.

Ранее было отмечено, что наличие ГНТ в эпоксидных наноккомпозитах снижает температуру стеклования  $T_g$  смолы [35, 43]. Это объясняется в основном двумя факторами: увеличением свободного объема в силу уменьшения взаимодействия между эпоксидной смолой и ГНТ и уменьшением взаимодействий полимерных цепей, влияющих на сшивающую способность эпоксидной смолы. Однако некоторые авторы наблюдали небольшое увеличение значения  $T_g$  при небольшом количестве ГНТ благодаря наличию агломератов галлуазита и их взаимодействию [43]. Таким образом, существует два противодействующих фактора, влияющих на структуру эпоксидной сети: жесткофазное армирование и пониженная плотность сшивки [21].

Введение ГНТ в неотвержденную эпоксидную смолу лишь незначительно увеличивает ее вязкость, и эпоксидные углепластики можно изготавливать при тех же условиях, что и с чистой эпоксидной смолой. Увеличение вязкости можно объяснить ограниченным движением эпоксидной матрицы в силу наличия нанотрубок [23]. Поэтому образование кластеров ГНТ может препятствовать прямому взаимодействию между нанотрубками, что обуславливает пониженное увеличение вязкости [44]. Добавление

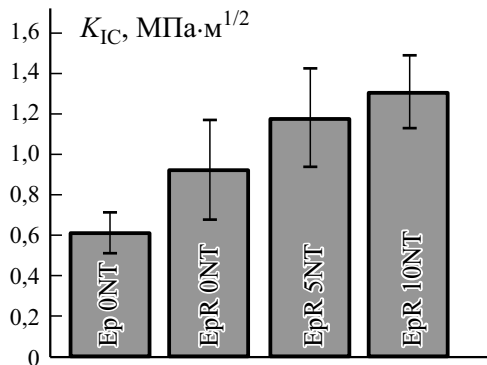


Рис. 4. Вязкость разрушения  $K_{IC}$  при разном массовом содержании ГНТ.

реактивного разбавителя — эффективный метод поддержания вязкости чистой эпоксидной смолы при неизменной технологичности.

**2.3. Механические свойства.** *2.3.1. Вязкость разрушения.* На рис. 4 приведены значения вязкости разрушения  $K_{IC}$ , рассчитанные для четырех составов матрицы. Видно, что добавление реактивного разбавителя повышает вязкость разрушения, что объясняют повышенной пластичностью, связанной с уменьшенной плотностью сшивки образцов эпоксидной смолы, содержащей разбавитель [45].

Как и ожидали, введение ГНТ в эпоксидную смолу дополнительно улучшило вязкость разрушения. Добавление 10% по массе ГНТ увеличивало вязкость разрушения матрицы в два раза.

Механизм ужесточения упрочняющими частицами, такими как галлузит с очень высоким отношением размеров, предложили в [21, 24, 37]. Поскольку ГНТ намного прочнее и жестче эпоксидной матрицы, фронт трещины, зацепление или образование мостиков представляют эффективный механизм, затрудняющий распространение трещины. Однако наличие кластеров наночастиц обуславливает другие механизмы ужесточения, которые считаются преобладающими: пластическое деформирование эпоксидной матрицы вокруг кластеров частиц и отклонение трещин в силу наличия кластеров [10]. ГНТ ограничивают распространение трещин, увеличивая вязкость разрушения [23—25, 33, 37, 42]. В [46] разработали новые нанокompозиты с областями, богатыми нанотрубками (иерархические композиты). В результате наблюдали увеличение вязкости разрушения в силу увеличенной извилистости траектории трещин.

*2.3.2. Растягивающие свойства.* Модуль упругости чистой эпоксидной смолы 2,73 ГПа, предел прочности при растяжении 60,77 МПа. На рис. 5 проиллюстрированы средние нормированные свойства при растяжении чистой эпоксидной смолы и нанокompозитов на ее основе.

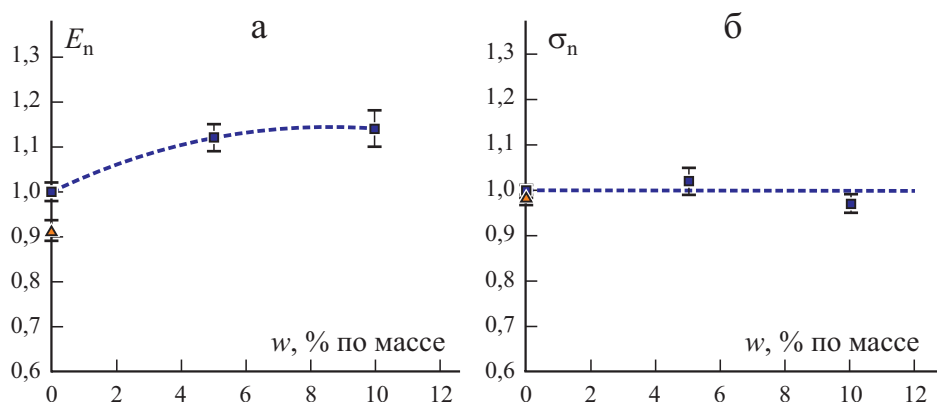


Рис. 5. Зависимость нормированного модуля упругости при растяжении  $E_n$  (а) и нормированной прочности при растяжении  $\sigma_n$  (б) от массового содержания ГНТ в образцах EpR (■) и EpONT (▲).

Из сравнения значений свойств смесей Ep 0NT и EpR 0NT видно, что модуль упругости значительно увеличился, в то время как прочность при растяжении не изменилась. Аналогичные тенденции влияния реактивных разбавителей на модуль упругости и прочность описаны в [45, 47—49]. Этот эффект может зависеть от разных химических характеристик реактивного разбавителя (функциональности, молекулярной массы и способности образовывать сополимеры).

Введение 5% по массе ГНТ увеличивало модуль упругости смеси, но дальнейшее увеличение их содержания повысило его незначительно. Подобное поведение нанокомпозитов галлуазит—эпоксид наблюдали в [50—52]. В [50] объясняли первоначальное увеличение модуля упругости ограниченной подвижностью и деформируемостью эпоксидной смолы. Дальнейшее увеличение содержания ГНТ привело к образованию агломератов, действующих как точки концентрации напряжений, а не арматура. Согласно [52] высокое содержание ГНТ теоретически может улучшить механические свойства эпоксидных композитов, а образование кластеров может их уменьшить.

В отличие от обнаруженного важного эффекта ужесточения значительного улучшения прочности не наблюдали. Об этом ограниченном усиливающем влиянии на свойства при растяжении уже сообщали в [53] и связали его с разными дефектами, внесенными в нанокомпозиты: пузырьками воздуха, захваченными в ходе изготовления образцов смеси, концентрацией напряжений на ГНТ и неоднородной плотностью сетки. Кроме того, улучшение механических свойств также объясняли эффективной передачей нагрузки от полимерной матрицы к наночастицам [14, 19]. Создание механизмов, улучшающих межповерхностную адгезию галлуазита и эпоксидной смолы, может быть способом достижения эффективного увеличения прочности и модуля упругости при растяжении [54].

**2.4. Микрорастрескивание матрицы в ортогонально армированных композитах.** Плотность микротрещин в матрице измеряли для четырех

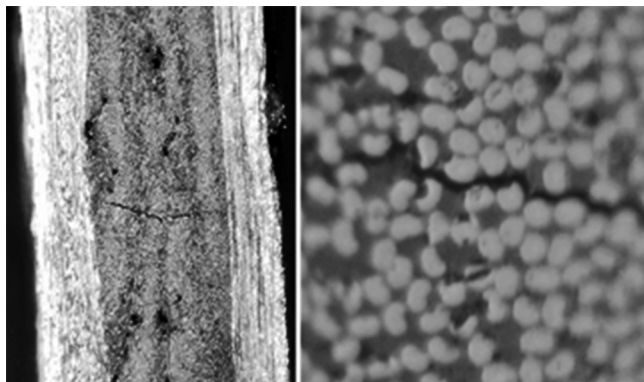


Рис. 6. Микрофотография трещины в эпоксидном углепластике с укладкой  $[0^\circ_2/90^\circ_2]_s$ .

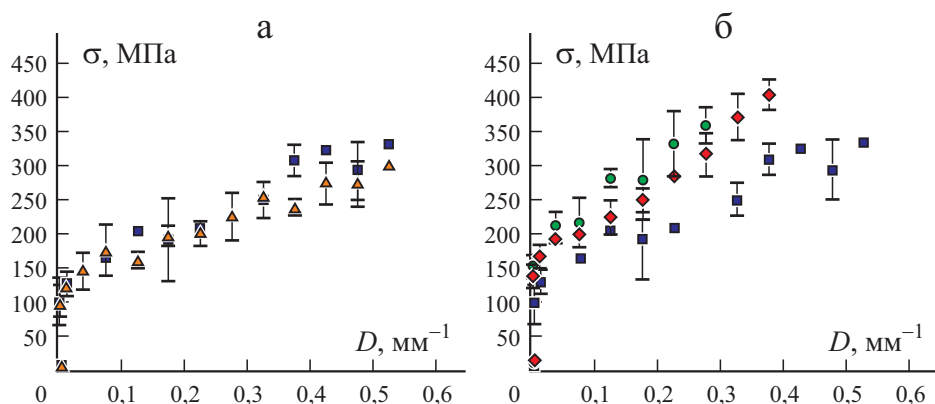


Рис. 7. Зависимость между приложенным напряжением  $\sigma$  и плотностью микротрещин  $D$  в эпоксидных углепластиках с укладкой  $[0^{\circ}_2/90^{\circ}_2]_s$ .

нанокомпозитов в зависимости от приложенного напряжения. Процедуру повторяли до тех пор, пока не произошло расслоение или разрушение образцов при растяжении. Подсчет микротрещин в образцах проводили по месту при каждом приращении напряжения. На рис. 6 показана микрофотография поперечного сечения типичной поперечной микротрещины в поврежденном слоистом композите.

На рис. 7 приведены зависимости между приложенным напряжением и плотностью микротрещин в ортогонально армированных композитах. Образцы Epr 0NT и EprR 0NT продемонстрировали одинаковое поведение микрорастрескивания (см. рис. 7—а). Введение ГНТ увеличило начальное напряжение, необходимое для инициирования микрорастрескивания в эпоксидных нанокомпозитах, со 100 до 154 МПа. Кроме того, потребовалось большее напряжение для образования такого же количества микротрещин в матрице. Например, напряжение, необходимое для плотности микротрещин 0,22%, возросло с 208 до 332 МПа для образцов EprR 0NT и EprR 5NT соответственно. При дальнейшем увеличении содержания ГНТ улучшение не наблюдали (см. рис. 7—б).

Такое поведение можно объяснить механизмом прогиба трещины, когда она отклонялась от своего первоначального направления распространения и обходила частицы наполнителя, не проникая в них [55]. В чистой эпоксидной смоле микротрещины распространяются в основном через межповерхностную зону между углеродными волокнами и матрицей в силу плохого межфазного взаимодействия между ними. Поэтому можно предположить, что для достижения значительного улучшения сопротивления микрорастрескиванию необходимо хорошее межфазное взаимодействие между наполнителями и эпоксидной матрицей.

Ударная вязкость матрицы выявлена как важный фактор, препятствующий образованию микрорастрескивания, однако и другие параметры также можно считать значимыми. В настоящей работе не установлена прямая корреляция между ударной вязкостью матрицы и стойкостью слоистых

композитов микрорастрескиванию. По-видимому, процесс микрорастрескивания не подчиняется традиционной механике разрушения, имеющей дело с распространением трещин [56]. Образование микротрещин происходит мгновенно в силу событий разрушения в экспериментальном масштабе времени. Учитывая этот факт, в [2] разработали модель конечного разрушения, основанную на выделении критической энергии, необходимой для образования новой конечной поверхности трещины.

Опубликованные экспериментальные результаты показывают, что другие переменные, такие как коэффициент термического расширения, температура отсутствия напряжений (связанная с величиной  $T_g$ ) и усадка при отверждении, [4, 57], влияющие остаточные термические напряжения, могут быть связаны с явлением микрорастрескивания. В [26] рассматривали остаточные термические напряжения в слое  $90^\circ$  и вязкость разрушения, связанную с матрицей, как основные причины замедленного образования трещин в матрице.

Необходимо тщательное изучение поведения материала на микромасштабе для ограничения и управления развитием микротрещин в матрице с учетом всех переменных.

### Заключение

Установлено, что ГНТ — хорошо диспергирующая фаза в эпоксидной матрице. Анализ в более мелком масштабе выявил наличие микрокластеров, уменьшающих общее взаимодействие между частицами галлуазита и обуславливающих меньшее, чем ожидали, увеличение вязкости, сохраняя при этом низкую вязкость, необходимую для процесса намотки волокном. Кроме того, установлено, что образование кластеров галлуазита ответственно за примерно двукратное увеличение вязкости разрушения при 10% по массе ГНТ, предотвращающее распространение микротрещин за счет механизмов прогиба трещин и пластического деформирования.

Механические свойства смеси EpR не претерпели значительных изменений после введения в нее ГНТ. Прочность при растяжении осталась прежней, а модуль упругости незначительно возрос при введении до 5% по массе ГНТ. Тщательный обзор литературы показал, что улучшенная межповерхностная адгезия между галлуазитом и эпоксидной смолой — многообещающий способ достижения эффективного улучшения механических свойств всех композиций. Модификация поверхности и прививка ГНТ аminosиланами, а также гибридные нанонаполнители (ГНТ и УНТ) предложены для создания эффективной передачи нагрузки между матрицей и арматурой [42, 54]. Дальнейшие исследования в этой области могут улучшить армирующую способность эпоксидной матрицы при малом содержании ГНТ. Дисперсию частиц ГНТ можно оценить с помощью электронной микроскопии на разрушенных образцах (используя СЭМ и ПЭМ).

Несмотря на низкий армирующий эффект, установленный при добавлении ГНТ к эпоксидной матрице, наблюдали значительное повышение сопротивления микрорастрескиванию исследованных эпоксидных углепластиков. Показано, что для инициирования микрорастрескивания необходимо большее приложенное напряжение. Также продемонстрировали, что явление микрорастрескивания зависит не только от вязкости разрушения матрицы, но и остаточных термических напряжений, возникающих при изготовлении слоистого композита. Термические напряжения возникают в результате разных коэффициентов термического расширения и усадки эпоксидной смолы при отверждении. На эти факторы можно повлиять либо путем добавления частиц с отрицательным тепловым расширением, таких как  $ZrW_2O_8$ , либо путем изучения новых составов эпоксидных смол с уменьшенной усадкой [58—60].

*Благодарность.* Авторы признательны за финансовую поддержку Университету Мар-дель-Плата, Национальному исследовательскому совету (CONICET) и Агентству по развитию науки и технологий [FONARSEC - ANPCyT; PICT-2016-4048].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Talreja R., Yalvac S., Yats L. D., and Wetters D. G.* Transverse cracking and stiffness reduction in cross ply laminates of different matrix toughness // *J. Compos. Mater.* — 1992. — Vol. 26, No. 11. — P. 1644—1663.
2. *Nairn J. A.* Polymer Matrix Composites. Chap. 13 / Eds. R. Talreja and J.-A. Manson. — Elsevier Sci., 2001.
3. *Nairn J. A. and Hu S.* The formation and effect of outer-ply microcracks in cross-ply laminates: A variational approach // *Eng. Fract. Mech.* — 1992. — Vol. 41, No. 2. — P. 203—221.
4. *Timmerman J. F., Tillman M. S., Hayes B. S., and Seferis J. C.* Matrix and fiber influences on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites // *Composites: Part A.* — 2002. — Vol. 33. — P. 323—329.
5. *Mallick K., Cronin J., Ryan K., Arzberger S., and Munshi N.* An integrated systematic approach to linerless composite tank development // 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conf., Austin, Texas. United States, 2005.
6. *Kinloch A. J., Shaw S. J., and Hunston D. L.* Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria // *Polymer (Guildf).* — 1983. — Vol. 24, No. 10. — P. 1355—1363.
7. *Bagheri R., Marouf B. T., and Pearson R. A.* Rubber-toughened epoxies: A critical review // *Polym. Rev.* — 2009. — Vol. 49, No. 3. — P. — 201—225.
8. *Ricciardi M. R., Papa I., Langella A., Langella T., Lopresto V., and Antonucci V.* Mechanical properties of glass fibre composites based on nitrile rubber toughened modified epoxy resin // *Composites: Part B.* — 2018. — Vol. 139. — P. 259—267.
9. *Agarwal M., Arif M., Bisht A., Singh V. K., and Biswas S.* Investigation of toughening behavior of epoxy resin by reinforcement of depolymerized latex rubber // *Sci. Eng. Compos. Mater.* — 2015. — Vol. 22, No. 4. — P. 399—404.

10. *Ghadami F., Dadfar, M. R. and Kazazi M.* Hot-cured epoxy-nanoparticulate-filled nanocomposites: Fracture toughness behavior // *Eng. Fract. Mech.* — 2016. — Vol. 162. — P. 193—200.
11. *Kim B. C., Park S. W., and Lee D. G.* Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite // *Compos. Struct.* — 2008. — Vol. 86. — Nos. 1—3. — P. 69—77.
12. *Cho J., Daniel I. M., and Dikin D. A.* Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites // *Composites: Part A.* — 2008. — Vol. 39, No. 12. — P. 1844—1850.
13. *Gkikas G., Barkoula N. M., and Paipetis A. S.* Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy // *Composites: Part B.* — 2012. — Vol. 43, No. 16. — P. 2697—2705.
14. *Quan D., Urdániz J. L., and Ivanković A.* Enhancing mode-I and mode-II fracture toughness of epoxy and carbon fibre reinforced epoxy composites using multi-walled carbon nanotubes // *Mater. Des.* — 2018. — Vol. 143. — P. 81—92.
15. *Shin Y. C., Lee W. Il., and Kim H. S.* Mode II interlaminar fracture toughness of carbon nanotubes/epoxy film-interleaved carbon fiber composites // *Compos. Struct.* — 2020. — Vol. 236. — P. 111808.
16. *Gaaz T. S., Hussein E. K., Subhi K. A., and Al-Amiery A.* Mechanical and morphology properties of titanium oxide-epoxy nanocomposites // *Int. J. Low-Carbon Technol.* — 2020. — Vol. 16, No. 1. — P. 240—245.
17. *Du M., Guo B., and Jia D.* Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review // *Polym. Int.* — 2010. — Vol. 59. — P. 574—582.
18. *Liu M., Jia Z., Jia D., and Zhou C.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // *Progress in Polymer Sci.* — 2014. — Vol. 39, No. 8. — P. 1498—1525.
19. *Idumah C. I., Hassan A., Ogbu J., Ndem J., and Nwuzor I. C.* Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites // *Compos. Interfaces.* — 2019. — Vol. 26, No. 9. — P. 751—824.
20. *Li C., Liu J., Qu X., Guo B., and Yang Z.* Polymer-Modified Halloysite Composite Nanotubes // *Polym. Sci.* — 2008. — Vol. 110, No. 6. — P. 3638—3646.
21. *Ye Y., Chen H., Wu J., and Ye L.* High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes // *Polymer (Guildf).* — 2007. — Vol. 48, No. 21. — P. 6426—6433.
22. *Gaaz T. S., Sulong A. B., Ansari M. N. M., Kadhum A. A. H., Al-Amiery A. A., and Al-Furjan M. S. H.* Effect of halloysite nanotubes loading on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethane nanocomposites // *Mater. Technol.* — 2016. — Vol. 32, No. 7. — P. 430—442.
23. *Vahedi V., Pasbakhsh P., and Chai S. P.* Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: New insights based on rheological, curing, and impact properties // *Mater. Des.* — 2015. — Vol. 68. — P. 42—53.
24. *Tang Y., Ye L., Deng S., Yang C., and Yuan W.* Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite-epoxy composites // *Mater. Des.* — 2012. — Vol. 42. — P. 471—477.
25. *Deng S., Zhang J., Ye L., and Wu J.* Toughening epoxies with halloysite nanotubes // *Polymer (Guildf).* — 2008. — Vol. 49, No. 23. — P. 5119—5127.
26. *Yokozeki T., Iwahori Y., and Ishiwata S.* Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs) // *Composites: Part A.* — 2007. — Vol. 38, No. 3. — P. 917—924.

27. *Bashar M., Sundararaj U., and Mertiny P.* Study of matrix micro-cracking in nano clay and acrylic tri-block-copolymer modified epoxy/basalt fiber-reinforced pressure-retaining structures // *Express Polym. Lett.* — 2011. — Vol. 5, No. 10. — P. 882—896.
28. *Rodríguez E. S., Falchi V. G., Asaro L., Zucchi I. A., and Williams R. J. J.* Toughening an epoxy network by the addition of an acrylic triblock copolymer and halloysite nanotubes // *Compos. Commun.* — 2019. — Vol. 12. — P. 86—90.
29. *Ceretti D. V. A., da Silva L. C. E., Goncalves do Carmo M., and Carastan D. J.* The role of dispersion technique and type of clay on the mechanical properties of clay/epoxy composites // *Macromol. Symp.* — 2019. — Vol. 383, No. 1800055. — P. 1—10.
30. *Rong R., Xu X., Zhu S., Li B., Wang X., and Tang K.* Facile preparation of homogeneous and length controllable halloysite nanotubes by ultrasonic scission and uniform viscosity centrifugation // *Chem. Eng. J.* — 2016. — Vol. 291. — P. 20—29.
31. *Mallick K.* Ultralight linerless composite tanks for in-space applications in Space // 2004 Conf. and Exhibit AIAA 2004-5801. San Diego, California, United State, 2004.
32. *Varna J. and Asp L.* Microdamage in composite laminates: Experiments and observation // *Appl. Mech. Mater.* — 2014. — Vol. 518. — P. 84—89.
33. *Ye Y., Chen H., Wu J., and Chan C. M.* Evaluation on the thermal and mechanical properties of HNT-toughened epoxy/carbon fibre composites // *Composites: Part B.* — 2011. — Vol. 42, No. 8. — P. 2145—2150.
34. *Ye Y., H. Chen, Wu J., and Chan C. M.* Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix // *Compos. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 71, No. 5. — P. 717—723.
35. *Kim M. Il., Kim S., Kim T., Lee D. K., Seo B., and Lim C. S.* Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing zirconium oxide impregnated halloysite nanotubes // *Coatings.* — 2017. — Vol. 7, No. 12.
36. *Li Z., Liu L., Gonzalez A. J., and Wang D.-Y.* Bioinspired polydopamineinduced assembly of ultrafine Fe(OH)<sub>3</sub> nanoparticles on halloysite toward highly efficient fire retardancy of epoxy resin via an action of interfacial catalysis // *Polym. Chem.* — 2017. — Vol. 8, No. 26. — P. 3926—3936.
37. *Tang Y., Deng S., Ye L., Chang C., Yuan Q., Zhang J., and Zhao C.* Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites // *Composites: Part A.* — 2011. — Vol. 42, No. 4. — P. 345—354.
38. *Zhang J., Zhang D., Zhang A., Jia Z., and Jia D.* Dendritic polyamidoaminegrafted halloysite nanotubes for fabricating toughened epoxy composites // *Iran. Polym. J.* — 2013. — Vol. 22, No. 7. — P. 501—510.
39. *Sun P., Liu G., Lv D., Dong X., Wu J., and Wang D.* Simultaneous improvement in strength, toughness, and thermal stability of epoxy/halloysite nanotubes composites by interfacial modification // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2016. — Vol. 133, No. 13.
40. *Vijayan P., Tanvir A., Mrlik M., Urbanek M., and Al-Maadeed M.* TiO<sub>2</sub>/Halloysite hybrid filler reinforced epoxy nanocomposites // *Polym. Compos.* — 2018. — Vol. 39, S4.
41. *Zeng S., Reyes C., Rodgers P. A., Wentworth S. H., and Sun L.* Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications // *Polym. (UK).* — 2014. — Vol. 55, No. 25. — P. 6519—6528.
42. *Sánchez M., Uicich J. F., Arenas G. F., Rodríguez E. S., Montemartini P. E., and Penoff M. E.* Chemical reactions affecting halloysite dispersion in epoxy nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2019. — Vol. 136, No. 38. — P. 1—12.
43. *Hornak J., Kadlec P., and Polanský R.* Halloysite nanotubes as an additive to ensure enhanced characteristics of cold-curing epoxy resins under fire conditions // *Polymers (Basel).* — 2020. — Vol. 12, No. 9. — P. 1881.



44. *Brantseva T. V., Ilyin S. O., Gorbunova I. Y., Antonov S. V., Korolev Y. M., and Kerber M. L.* Epoxy reinforcement with silicate particles: Rheological and adhesive properties - Part II: Characterization of composites with halloysite // *Int. J. Adhes. Adhes.* — 2016. — Vol. 68. — P. 248—255.
45. *Khalina M., Beheshty M. H., and Salimi A.* The effect of reactive diluent on mechanical properties and microstructure of epoxy resins // *Polym. Bull.* — 2019. — Vol. 76, No. 8. — P. 3905—3927.
46. *Abidin M. S. Z., Herceg T., Greenhalgh E. S., Shaffer M., and Bismarck A.* Enhanced fracture toughness of hierarchical carbon nanotube reinforced carbon fibre epoxy composites with engineered matrix microstructure // *Compos. Sci. Technol.* — 2019. — P. 170, 85—92.
47. *Cai P., Zhang H., Zhao D.-L., and Shen Z.-M.* Effect of diluent on mechanical properties of DDM/E-51 epoxy resin system // *Polym. Mater. Sci. Eng.* — 2010. — Vol. 26. — P. 75—77.
48. *Kregl L., Wallner G. M., Lang R. W., and Mayrhofer G.* Effect of resin modifiers on the structural properties of epoxy resins // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2017. — Vol. 134, No. 44. — P. 1—11.
49. *Sinha A., Khan N. I., Das S., Zhang J., and Halder S.* Effect of reactive and non-reactive diluents on thermal and mechanical properties of epoxy resin // *High Perform. Polym.* — 2018. — Vol. 30, No. 10. — P. 1159—1168.
50. *Ravichandran G., Rathnakar G., Santhosh N., Chennakeshava R., and Hashmi M. A.* Enhancement of mechanical properties of epoxy/halloysite nanotube (HNT) nanocomposites // *SN Appl. Sci.* — 2019. — Vol. 1, No. 4. — P. 296.
51. *Gaaz T. S., Sulong A. B., Kadhum A. A. H., Al-Amiery A. A., Nassir M. H., and Jaaz A. H.* The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites // *Molecules.* — 2017. — Vol. 22, No. 5. — P. 13—15.
52. *Saif M. J., Asif M., Naveed M., Zia K., Zaman W., Khosa M. and Jamal M.* Halloysite reinforced epoxy composites with improved mechanical properties // *Polish J. Chem. Technol.* — 2016. — Vol. 18, No. 1. — P. 133—135.
53. *Vahedi V. and Pasbakhsh P.* Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites // *Polym. Test.* — 2014. — Vol. 39. — P. 101—114.
54. *Saharudin M. S., Atif R., Hasbi S., Nazri M. N. A., Saidin N. U., and Abdullah Y.* Synergistic effects of halloysite and carbon nanotubes (HNTs + CNTs) on the mechanical properties of epoxy nanocomposites // *AIMS Mater. Sci.* — 2019. — Vol. 6, No. 6. — P. 900—910.
55. *He Y., Chen Q., Yang S., Lu C., Feng M., Jiang Y., Cao G., Zhang J. and Liu C.* Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene oxide modified epoxy composites for cryogenic application // *Composites: Part A.* — 2018. — Vol. 108. — P. 12—22.
56. *Hashin Z.* Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis // *J. Mech. Phys. Solids.* — 1996. — Vol. 44, No. 7. — P. 1129—1145.
57. *Joosten M. W., Agius S., Hilditch T., and Wang C.* Effect of residual stress on the matrix fatigue cracking of rapidly cured epoxy/anhydride composites // *Composites: Part A.* — 2017. — Vol. 101. — P. 521—528.
58. *Neely L. A., Kochergin V., See E. M., Robinson H. D.* Negative thermal expansion in a zirconium tungstate/epoxy composite at low temperatures // *J. Mater. Sci.* — 2014. — Vol. 49. — P. 392—396.

59. *Takenaka K.* Progress of research in negative thermal expansion materials: paradigm shift in the control of thermal expansion // *Front Chem.* — 2018. — Vol. 6. — P. 267.

60. *Parameswaranpillai J., George A., Pionteck J., and Thomas S.* Investigation of cure reaction, rheology, volume shrinkage and thermomechanical properties of nano-TiO<sub>2</sub> filled epoxy/DDS composites // *J. Polym.* — 2013. — Vol. 2013. — P. 183463.

Поступила в редакцию 25.01.2021

Окончательный вариант поступил 01.07.2021

Received Jan. 25, 2021 (July 1, 2021)

---