

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследований полимерных композиционных материалов

07, июль 2012

DOI: 10.7463/0712.0431524

Миронов Ю. М.

УДК. 539.5

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана
yury.mironov@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых материалов на основе полимерных композиционных материалов (ПКМ) представляет большой интерес со стороны ракетно-космической и авиационной техники и силовых конструкций. Улучшение эксплуатационных свойств ПКМ при механических и температурных нагрузках возможно за счет введения наноразмерных модификаторов. Улучшение достигается за счет наноразмерного эффекта взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей.

Определение состояния нагружения в конструкционных материалах в течение эксплуатации является в настоящее время одним из ключевых моментов при проектировании. Недостаточность экспериментальных методов в этой области вынуждает прибегать к числовым и аналитическим методам прогнозирования и моделирования напряжено-деформированного состояния материала. Главным образом, это относится к полимерным композиционным материалам, которые обладают анизотропией свойств и неоднородностью структуры. Другой актуальной проблемой является детектирование развития трещин в процессе нагружения и эксплуатации. Для металлов данная проблема решается применением визуального детектирования и методами неразрушающего контроля, которые дают информацию о свойствах объемного материала на разных стадиях жизненного цикла изделия. В композиционных материалах, которые включают хрупкое полимерное связующее с хрупкими волокнами, прочность во многом зависит от трещиностойкости на микроуровне [1]. Контроль за прочностью адгезионного сцепления

волокно-матрица позволяет увеличить предел прочности на разрыв и жесткость, увеличивая объем равномерного распространения трещин и устраняя эффект концентрации напряжений в местах разрыва волокон [2, 3].

Во всех случаях точное определение локального напряжения, возникающего в результате внешнего нагружения, является актуальной задачей в определении эффективности передачи напряжений и мониторинга образования и развития трещин в различных диапазонах величины нагрузки и временных интервалах.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния является уникальным методом в настоящее время, позволяющим получить величину напряжения на волокне на микроуровне [4, 5]. Принцип этого метода основан на агармоничности межатомных связей, которые связаны с тем, что изменение в межатомных расстояниях в результате приложенной нагрузки, должны приводить к соответствующему изменению в постоянных межатомных сил и, таким образом, в атомных колебательных частотах (КЧ), соответствующих длинам волн. Этот эффект особенно заметен для кристаллических материалов, в которых приложенные макронапряжения передаются напрямую на атомные связи. Многие армирующие волокна являются кристаллическими и проявляют указанный эффект. При нагружении волокон в одноосном растяжении или сжатии, величина колебательной частоты смещается от величины частоты ненагруженного волокна, что может быть измерено. Величина смещения колебательной частоты измеряется вдоль волокон и конвертируется в осевую нагрузку или напряжение при помощи калибровочной кривой. Все волокна, расположенные около поверхности полимерного композита, сканируются лазером, не разрушая материал, поскольку полимерная матрица прозрачна. При этом для волокон, расположенных в объеме материала, возможно использование оптоволокна.

Активное применение полимерных композиционных материалов ставит задачу разработки методов прогнозирования их свойств на всем жизненном цикле его эксплуатации. Известны различные методы диагностики, такие как акустические и ультразвуковые методики, термогравиметрические и электромагнитные методы. В общем, эти методики подразумевают детектирование механического разрушения материала, вызванного ударом или перенапряжением. Воздействие окружающей среды на свойства материала во многом остаются неизученными данными методами, благодаря сложным процессам, протекающим при взаимодействии среды и материала. Например, полимерный композит в общем случае разрушается при ползучести, ухудшение прочностных свойств материала является результатом превышения напряжения определенного значения в течении длительного времени. Также деградация адгезионного сцепления на границе

волокно-матрица является результатом абсорбции воды и иных факторов среды, приводящим к ухудшению прочностных характеристик композиционного материала волокно-матрица, которые обеспечивают прочность и долговечность. Например, воздействие кевлара ультрафиолетовой радиацией может вызвать деградацию, вследствие изменения химической структуры.

В данной работе представлено применение метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) для выявления деградационных процессов, связанных с воздействием факторов нагрузки и окружающего пространства. Методика на основе метода КРС позволит создать научно-техническую основу для разработки и внедрения метода неразрушающего контроля, распространяемого на обнаружение *in-situ* повреждений и деградации свойств материалов на основе полимерных композиционных материалов, в т.ч. наномодифицированных, применяемых в различных отраслях промышленности (авиации, силовых конструкциях, космической технике и др.). Были проведены исследования структуры материала и оценки адгезионных связей между волокном и полимерным связующим для определения эффективности передачи напряжений между ними.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектроскопия комбинационного рассеяния – спектроскопический метод изучения колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод исследуемого вещества в интервале приблизительно от 2 до 4000 см⁻¹, основанный на явлении неупругого рассеяния монохроматического света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Преимущества метода:

- неразрушающий характер метода;
- бесконтактный метод;
- не требует специальной подготовки образцов;
- позволяет проводить анализ твердых материалов и жидкостей, в определенных случаях также газов;
- достаточно быстрый анализ (от секунд до минут);
- возможность картирования образцов с высоким латеральным разрешением до 1,5 мкм (как правило, в этом случае КР спектрометр совмещается с оптическим микроскопом).

КРС является одним из наиболее информативных методов диагностики различных форм углерода. Алмаз, графит, углеродные нанотрубки, фуллерены могут быть идентифицированы с помощью данного метода [6].

Исследования были проведены на спектрометре комбинационного рассеяния (КР) с высокоскоростной системой регистрации быстропротекающих процессов с частотой от 500 до 50000 кадров в секунду. Спектрометр КР, входящий в состав уникального стенда, сочетающего механо- и термоактивационное воздействие и методы нанодиагностики физико-химических свойств с высокоскоростной системой регистрации быстропротекающих процессов, включает в себя:

- монохроматический лазерный источник с длиной волны 488 нм;
- детектор - ПЗС камера AndoriDusDV401-BV для регистрации спектра КР со спектральным разрешением равным 1 см^{-1} .

Исследования методом КРС проводились при следующих параметрах:

- спектральный диапазон – от 0 до 2000 см^{-1} ;
- область облучения – 1 мкм;
- длина волны лазера – 488 нм;
- спектральное разрешение – 2 см^{-1} ;
- время задержки – 30 с.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлен спектр комбинационного рассеяния полимерного композиционного материала, модифицированного углеродными нанотрубками.

- G полоса с частотой $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$ соответствует C-C решеточным колебаниям симметрии E_{2g}. Некоторое разупорядочение графитового остова может приводить к небольшому сдвигу полосы G в ту или иную сторону.

- D полоса с частотой $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, которая обычно связывается с малыми размерами областей упорядочения и наличием выраженных границ кристаллитов, вызывающих нарушение правил отбора по волновому вектору при КР, и поэтому может служить характеристикой степени дефектности материала.

- 2D полоса двухфононного рассеяния с частотой $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, являющаяся обертоном D;

- Набор низких частот – от 150 до 250 см^{-1} соответствуют радиальным колебаниям УНТ различного диаметра.

Оптимальным является определение наличия УНТ, исходя из наличия/отсутствия двух КРС полос. Принимаем эти полосы соответствующим С-С решеточным колебаниям симметрии E_{2g} (1585 см⁻¹) и 2D полосе двухфононного рассеяния (2700 см⁻¹).

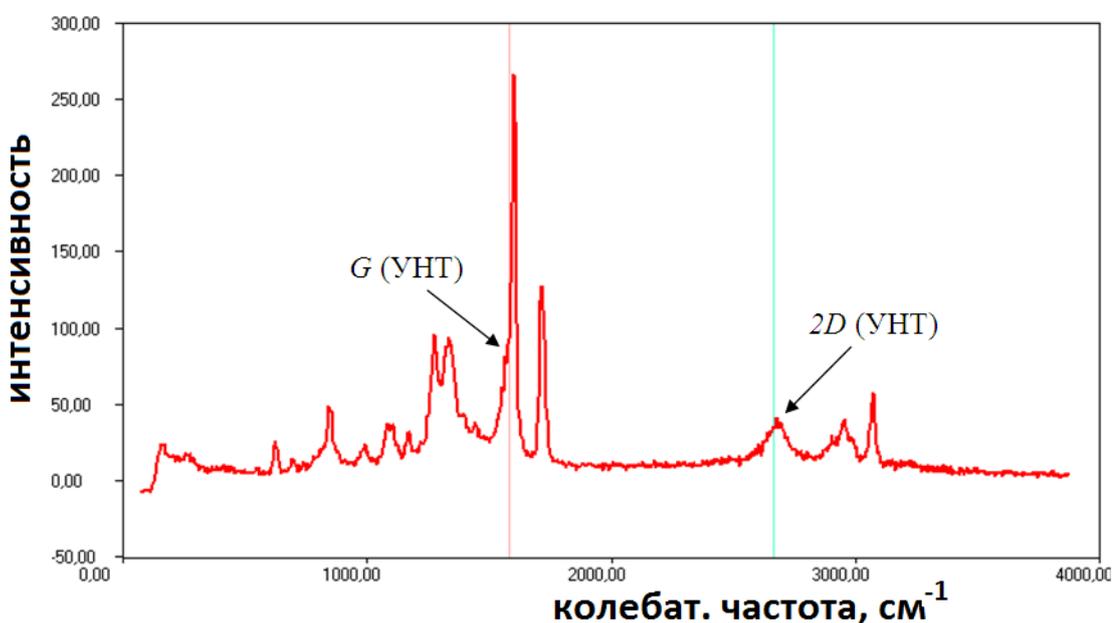


Рисунок 1 – КРС-спектр образца ПКМ с УНТ

Зависимость между колебательной частотой и приложенного напряжения получена при нагружении единичного волокна на разрывной машине при одновременном получении спектра КРС в точке на волокне. На рисунке 2 представлена полученная зависимость колебательной частоты 1615 см⁻¹ волокна из полипарафенилентерефталамида (Kevlar) от приложенной нагрузки.



Рисунок 2 – График зависимости смещения колебательной частоты от приложенного напряжения

Зависимость является линейной с отрицательным коэффициентом $k = -3,4 \text{ см}^{-1} \text{ ГПа}^{-1}$, который представляет показатель чувствительности волокна к нагрузке. Эта величина позволяет перевести колебательную частоту волокна ПКМ в значение напряжения. Кривая зависимости колебательной частоты от натяжения для волокна представлена на рисунке 3. Данная кривая является нелинейной, для углеродных волокон зависимость является линейной.

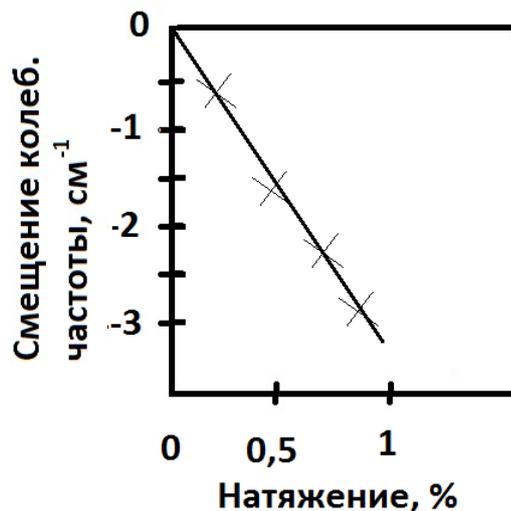


Рисунок 3 – График зависимости смещения колебательной частоты от приложенного напряжения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что напряженно-деформированное состояние отражается на молекулярной структуре материала. Таким образом, отслеживая изменения молекулярной структуры возможно определять состояние напряженно-деформированного состояния ПКМ, а также проектировать и создавать материалы с улучшенным комплексом прочностных и эксплуатационных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного контракта №16.518.11.7081 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Список литературы

- 1 Powell P.C. Engineering with fibre-polymer laminates. Chapman and hall, 1994, 468 P.

- 2 Sastry A.M. and Phoenix S.L. Shielding and magnification of loads in elastic, unidirectional composites. Soc. Adv. Mater. Process Eng. (SAMPE) J. 1994 30(4), pp. 61-67.
- 3 Zweben C. Advanced composites for aerospace applications: a review of current status and future-prospects. Composites 1981 12 (4) pp. 235-240.
- 4 Galiotis C., Chohan V., Paipetis A. and Vlattas C. Interfacial measurements in single and multi-fibre composites using the technique of laser raman spectroscopy. Eds. Spragg J.C. and Drzal L.T. ASTM-STP 1290, American Society for testing and materials, 1996, pp. 19-33.
- 5 Galiotis C. Laser raman spectroscopy: a new stress/strain measurement technique for the remote and on-line non-destructive inspection of fibre-reinforced polymer composites. Mater. Tech. 1993, 8, pp. 203-209.
- 6 Миронов Ю.М., Храповицкая Ю.В., Макеев М.О., Нелюб В.А., Бородулин А.С. Исследование наномодифицированных полимерных композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния при механическом нагружении // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2012. № 4. Режим доступа: <http://technomag.edu.ru/doc/282012.html> (дата обращения 18.04.2012).

Application of Raman spectroscopy in research of polymer composite materials

07, July 2012

DOI: 10.7463/0712.0431524

Mironov Yu.M.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

yury.mironov@gmail.com

In this article a promising outlook of Raman spectroscopy application in research of polymer composite materials is shown. The author also considers a possibility of Raman spectroscopy application in research of structure polymer material and estimation of adhesion between fiber and polymer matrix for determination of stress transfer from fiber to polymer through interphase layer.

Publications with keywords: [fiber](#), [raman spectroscopy](#), [nanostructure](#), [interphase area](#)

Publications with words: [fiber](#), [raman spectroscopy](#), [nanostructure](#), [interphase area](#)

References

1. Powell P.C. *Engineering with fibre-polymer laminates*. Chapman and hall, 1994. 468 p.
2. Sastry A.M., Phoenix S.L. Shielding and magnification of loads in elastic, unidirectional composites. *SAMPE (The Society for the Advancement of Material and Process Engineering) Journal*, 1994, vol. 30, no. 4, pp. 61-67.
3. Zweben C. Advanced composites for aerospace applications: a review of current status and future-prospects. *Composites*, 1981, vol. 12, no. 4, pp. 235-240.
4. Galiotis C., Chohan V., Paipetis A., Vlattas C. Interfacial measurements in single and multi-fibre composites using the technique of laser raman spectroscopy. *ASTM-STP 1290*, American Society for testing and materials, 1996, pp. 19-33.
5. Galiotis C. Laser raman spectroscopy: a new stress/strain measurement technique for the remote and on-line non-destructive inspection of fibre-reinforced polymer composites. *Mater. Tech.* 1993. 8. PP. 203-209.
6. Mironov Iu.M., Khrapovitskaia Iu.V., Makeev M.O., Neliub V.A., Borodulin A.S. Issledovanie nanomodifitsirovannykh polimernykh kompozitsionnykh materialov metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseianiia pri mekhanicheskom nagruzhennii [Raman spectroscopy of nanomodified polymer composite materials exposed to mechanical load]. *Nauka i obrazovanie MGTU im. N.E. Baumana* [Science and Education of the Bauman MSTU], 2011, no. 12. Available at: <http://technomag.edu.ru/doc/282012.html>, accessed 14.06.2012.