DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-21-29

*Черкашина Н.И. *, кандидат технических наук, доцент,
Павленко А.В., соискатель,*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия

**Ответственный автор E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru*

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ SiO_2 НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ЦИКЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация: полимерные композиты широко используются в космической промышленности для изготовления космических аппаратов, спутниковых панелей, антенн, терморегулирующих покрытий и др. В космосе они подвергаются суровым условиям окружающей среды, таким как ультрафиолет, глубокий вакуум, атомарный кислород, заряженные частицы, антропогенные обломки, микрометеориты, электромагнитное излучение и термические циклы, которые вызывают сильную деградацию материала. Одним из наиболее важных экологических эффектов материалов на основе полимеров является термический цикл, в котором композит подвергается большой разнице температур от -170°C до $+200^\circ\text{C}$. В работе представлена оценка использования композитов на основе полиалканимидной матрицы и наполнителя в виде SiO_2 аморфной и кристаллической структуры в условиях термоциклирования. Представлены данные по изменению предела прочности при растяжении, модуля упругости при растяжении и относительного удлинения при растяжении материалов после нескольких циклов резкого перепада температур (от -190 до $+200^\circ\text{C}$). Термический цикл повторялся 5, 10 и 20 раз. Показано, что образец полиалканимида обладает большим значением прочности при растяжении и модулем упругости по сравнению с высоконаполненными композитами. Однако, при термоциклировании наблюдается значительное снижение этих параметров. Для высоконаполненного образца композита с 65 % содержанием кристаллического SiO_2 снижение прочности при растяжении и модуля упругости после термоциклирования незначительно и находится в пределах погрешности измерения. Композит с аморфным SiO_2 более подвержен изменению механических свойств после термоциклирования в сравнении с композитом, содержащим кристаллический SiO_2 .

Ключевые слова: полимерный композит, полимерная матрица, наполнитель, термоциклирование, кристаллический SiO_2 , аморфный SiO_2 , модуль упругости, прочность при растяжении, дифференциально-термический анализ

Введение

В последние несколько десятилетий широкое распространение получили армированные полимерные композиционные материалы в различных отраслях промышленности, таких как автомобильной, медицинской, военной, атомной, аэрокосмической и др. [1-5] По сравнению с металлическими материалами полимерные композиты обладают лучшим соотношением прочности и веса, высокой устойчивостью к химической коррозии и царапинам. Их устойчивость к морской воде и ржавчине является преимуществом при использовании на лодках или другом судостроении [6-7].

Полимерные композиты широко используются в космической промышленности для изготовления космических аппаратов, спутниковых панелей, антенн, терморегулирующих покрытий и др. Однако, полимерные композиты в космосе подвергаются суровым условиям окружающей среды, таким как ультрафиолет (УФ), глубокий вакуум, атомарный кислород (АК), заряженные частицы, антропогенные обломки, микрометеориты, электромагнитное излучение и термические циклы, которые вызывают сильную деградацию материала [8-12]. Одним из наиболее важных экологических эффектов материалов на основе полимеров является термический цикл, в котором композит подвергается большой разнице температур от -170°C до $+200^\circ\text{C}$ [13-14]. Когда спутник перемещается по своей орбите вокруг Земли, он испытывает высокую разницу температур: вначале он подвергается воздействию солнечного света и температура увеличивается ($+200^\circ\text{C}$), а когда он находится в тени Земли его температура значительно уменьшается до -170°C . И так повторяется многократно.

Известно, что изменение температуры является термическим циклом. Разность температур происходит в относительно короткий период времени и его интенсивность зависят от угла солнечного света. Когда композиционный материал подвергается экстремальному изменению температуры, термические напряжения индуцируются. Тепловые напряжения обусловлены большой разницей в линейном коэффициенте расширения наполнителя и матрицы. Непрерывные термические циклы могут вызывать образование микротрещин, матричное разложение в композите и, наконец, полное разрушение композита [15].

Тепловое воздействие в сочетании с механической нагрузкой может привести к значительному накоплению повреждений в полимерном композите, которые могут изменять их механические и проницаемые свойства [16-18]. Все материалы расширяются или сокращаются во время изменения температуры. Термическая усталость может повредить структуры, которые не могут свободно расширяться или сокращаться, как композиционный материал, который внутренне ограничен. Композиционный материал состоит из двух различных компонентов: матрицы и наполнителя. Каждый компонент имеет разные механические свойства и коэффициенты теплового расширения. Поскольку они являются внутренне ограниченными колебаниями температуры вызывают стресс и наращивание на поверхности [19, 20].

Понятно, что наилучшая практика изготовления композитов, подвергнутых тепловым циклам в космосе требует точной характеристики их свойств. Это требует разработки экспериментальной процедуры, которая имитирует космическую ситуацию, чтобы лучше оценить производительность композиционного материала. В частности, механические и тепловые характеристики композитов, подвергшихся воздействию таких термических циклов, привлекли внимание исследователей в области космического материаловедения и космической промышленности [21-25]. Большая часть исследований посвящена изучению термоциклирования композитов на основе эпоксидной смолы. Авторы [26] показали, что благодаря изотермическому старению в окислительной среде окисление эпоксидной матрицы приводит к поверхностному повреждению. Окисление приводит к потере массы, увеличению плотности и ухудшению механических свойств [26]. В случае изотермического старения толстых образцов окисление рассматривается как основной фактор инициирования трещин на поверхности образца, когда локальный стресс превышает предельную прочность окисленной матрицы. В случае однонаправленной смеси, матричное окисление создает матричную усадку, что способствует раннему разрыву между волокнами наполнителя и матрицей [27-28]. Кроме того, испытания на термоциклирование композиционных слоистых материалов в окислительной среде показали, что наличие внутриламнарных циклических механических напряжений ускоряют инициирование матричных трещин по краям и отталкивают их от края к ядру образцов [29].

Целью этой работы является изучение изменения механических свойств полимерных композитов на основе полиалканимидной матрицы и наполнителя в виде SiO_2 аморфной и кристаллической структуры после термического циклирования.

Материалы и методы

В качестве матрицы (связующего) для полимерных композитов использовали полиалканимид, структурная формула которого представлена на рис. 1.

Рис. 1. Структурная формула полиалканимида
Fig. 1. Polyalkanimide structural formula

Наполнителем для полимерных композитов служил высокодисперсный оксид кремния (SiO_2) аморфной и кристаллической структуры. Аморфный оксид кремния получали гидролизом тетраэтоксисилана в щелочной среде на воздухе, а кристаллический в условиях автоклавной обработки [30]. Синтез композитов осуществляли методом горячего прессования порошкообразной смеси матрицы и наполнителя в стальной пресс-форме. Исследованию подвергались композиты с 65 % мас. содержанием наполнителя (как аморфного, так и кристаллического). Ранее было установлено, что такое содержание наполнителя является оптимальным с точки зрения механических характеристик.

Испытания образцов композитов на растяжение проводили согласно ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Для этого были вырезаны образцы размером $250 \times 25 \times 2,5$ мм с помощью водоструйной резки. Далее образцы подвергали шлифовке с использованием полировального круга BRUNI для полимерных материалов.

Для нагрева образцов использовали сушильный шкаф ШС-80-01 МК СПУ, а для получения криогенной обработки использовали жидкий азот, хранящийся в сосуде Дьюара. Полная процедура термоциклирования для всех образцы была следующая:

- 1) Нахождение в холодной среде ($-196^{\circ}\text{C} \dots -170^{\circ}\text{C}$) в течение 2-х мин.
- 2) Нахождение при комнатной температуре ($+23^{\circ}\text{C}$) в течение 5 мин.
- 3) Нахождение в горячей среде ($+200^{\circ}\text{C}$) в течение 10 мин.
- 4) Нахождение при комнатной температуре ($+23^{\circ}\text{C}$) в течение 5 мин.

Время одного цикла составляло 22 минуты. Термический цикл повторялся 5, 10 и 20 раз. После необходимого количества термических циклов образцы полимерных композитов подвергались испытанию на растяжение с использованием универсальной разрывной машины EUS-40 (с пульсатором) 20 кН. Определяли такие параметры как предел прочности при растяжении, модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при растяжении. Прочность при растяжении полимерных композитов до и после термоциклирования определяли по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{S_0}$$

где F_p – нагрузка, при которой полимерный композит подвергся разрушению, Н; $S_0 = b \times h$ – начальное поперечное сечение образца полимерного композиционного материала, мм^2 ; b , h – ширина и толщина образца полимерного композиционного материала соответственно, мм.

По удлинению образца полимерного композиционного материала в момент разрушения Δl определяли относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\%$$

где Δl – изменение расчетной длины образца полимерного композиционного материала в момент разрыва, мм; l_0 – расчетная длина, мм.

Модуль упругости определяли по формуле:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{S_0 \cdot (\Delta l_2 - \Delta l_1)}$$

где F_1 , F_2 – значения нагрузок, соответствующих относительному удлинению образца полимерного композиционного материала 0,1% и 0,3%, Н; Δl_1 , Δl_2 – удлинение при нагрузках F_1 , F_2 соответственно, мм.

Дифференциально-термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия).

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены графики зависимости прочности при растяжении (рис. 2а), модуля упругости (рис. 2б) и относительного удлинения при разрыве (рис. 2в) исследуемых материалов от количества температурных циклов выдержки.

Рис. 2. Кривые зависимости прочности при растяжении (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения при разрыве (в) от количества температурных циклов выдержки; 1 – образец из чистого полиалканимида, 2 – образец композита с 65 % содержанием кристаллического SiO₂, 3 – образец композита с 65 % содержанием аморфного SiO₂

Fig. 2. Tensile strength curves (a), modulus of elasticity (b) and elongation at break (c) from the number of temperature holding cycles; 1 is a sample of pure polyalkanimide, 2 is a sample of a 65% crystalline SiO₂ composite; 3 is a sample of a 65% amorphous SiO₂ composite.

Анализ данных рис. 2 показал, что исходный образец полиалканимида обладает большим значением прочности при растяжении и модулем упругости по сравнению с высоконаполненными композитами. Однако, при термоциклировании наблюдается значительное снижение этих параметров. После 5 циклов наблюдается уменьшение прочности при растяжении полиалканимида на 4%, а после 20 циклов почти на 11%. Аналогичная ситуация наблюдается со значениями модуля упругости, после 5 циклов наблюдается уменьшение на 6%, а после 20 циклов на 33%.

Для высоконаполненного образца композита с 65% содержанием кристаллического SiO₂ снижение прочности при растяжении и модуля упругости после термоциклирования незначительно и находится в пределах погрешности измерения. После 5 циклов наблюдается уменьшение прочности при растяжении композита с кристаллическим SiO₂ 0,8%, а после 20 циклов на 1,1%; модуль упругости после 5 циклов уменьшается на 2,5%, а после 20 циклов на 8,7%.

Наиболее подвержен изменению механических свойств после термоциклирования оказался образец композита с 65 % содержанием аморфного SiO₂. На рис. 2 (а, б) заметно, что кривые композита с аморфным SiO₂ находятся ниже всех исследуемых материалов и наблюдается резкий скачок уменьшения механических параметров после термоциклирования.

Анализ значений относительного удлинения при разрыве (рис. 2в) показал, что наибольшим удлинением в момент разрушения обладают образцы из чистого полиалканимида. Среднее арифметическое значение ϵ для материалов из полиалканимида, подвергшихся различному количеству термических циклов составляет 2,5%. Для образца с 65% содержанием кристаллического SiO₂ это значение 1,1%, а для образца композита с 65% содержанием аморфного SiO₂ – 1,6%.

Снижение физико-механических свойств образца из чистого полиаканимида обусловлено процессами деградации молекул полимера, происходящими при нахождении в холодной и горячей среде. Большинство процессов деградации являются результатом окислительных или термических реакций или их сочетания. Более высокие температурные процессы являются результатом термического расщепления связей в полимерной цепи. Низкотемпературная деструкция обычно является результатом некоторого процесса окисления и может возникать, когда компоненты основной цепи полимера особенно чувствительны к окислению. При температуре жидкого азота силы Ван-дер-Ваальса (слабые связи) между цепями начинают распадаться, поэтому полиалканамид становится хрупким, а затем начинает терять вес [31]. Это называется «охрупчивание полимера». Однако, в химической структуре полиалканимида имеются связи, которые трудно расщеплять, как и у самых температурноустойчивых полимеров полиимидов. Поэтому дегенерация инициируется из конечных групп, так что эти полимеры более стабильны. Наличие в повторяющемся звене полиалканимида громоздкой малоподвижной группы пиромеллитимида позволяет утверждать, что у этого полимера при очень низких температурах должен сохраняться достаточно большой свободный объем. В связи с этим полиалканамид обладает высокими эксплуатационными свойствами не только при высоких, но и при низких температурах, что подтверждается результатами рис. 2.

Известно, что при низких температурах деградация полимеров протекает с такими малыми скоростями, что можно сказать, что их разрушение практически не имеет места. При высоких температурах деградация

протекает с заметной скоростью. Эти скорости зависят от температуры и типа полимера. В разных областях температура может изменяться в зависимости от скорости деградации и ее механизма. Это означает, что могут быть выделены различные низкомолекулярные продукты, которые можно увидеть на механизме разрушения [32].

Изменение механических свойств композитов с аморфным наполнителем по сравнению с кристаллическим после термоциклирования, возможно, связано с наличием связанной (гидратированной) воды в структуре аморфного SiO_2 . Термический анализ аморфного и кристаллического оксида кремния проводился в интервале температур 25...200°C. Скорость увеличения температуры составляла 10°C/мин. Анализ кривых ТГА аморфного и кристаллического SiO_2 показал, что аморфный SiO_2 обладает меньшей термостабильностью по сравнению с кристаллическим. При повышении температуры до 200°C потеря массы аморфного SiO_2 составляет 6,2%, а для кристаллического SiO_2 – 0,74%.

При нагревании аморфного SiO_2 происходит потеря массы образца в несколько этапов. На первом, в интервале температур 25...155°C, теряется 4,1% исходной массы – происходит интенсивное удаление адсорбированной воды, содержащейся в материале в силу особенностей его синтеза. Пик этого эндотермического процесса приходится на 93,6°C. На кривой ДТА кристаллического SiO_2 выраженных эндотермических и экзотермических пиков зафиксировано не было.

Обсуждение. Как видно из рис. 2, термоциклирование всех исследуемых материалов ожидаемо привели к снижению таких механических характеристик как прочность при растяжении и модуль упругости. Однако, в случае с чистым полиалканимидом снижение механических характеристик оказалось значительно по сравнению с предлагаемыми композитами. Это объясняется тем, что полиалканимидная матрица более подвержена резкому перепаду температур (от -190 до +200°C) в сравнении с используемыми наполнителями, что нашло отражение в значительном ухудшении механических характеристик чистого полиалканимида по сравнению с композитами (рис. 2 а,б).

Изменения физико-механических характеристик композитов, как с аморфным, так и с кристаллическим SiO_2 после термоциклирования обусловлено возникновением внутренних напряжений в композитах из-за расширения и сжатия как полиалканимидной матрицы, так и частиц наполнителя в соответствии с их коэффициентами теплового расширения. Из-за большой разницы между коэффициентом теплового расширения полиалканимида (обычно около $(50-70) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и коэффициентами аморфного SiO_2 ($0,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и кристаллического SiO_2 ($(0,77-1,4) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),

Изменения физико-механических характеристик композитов, как с аморфным, так и с кристаллическим SiO_2 после термоциклирования обусловлено возникновением внутренних напряжений в композитах из-за расширения и сжатия как полиалканимидной матрицы, так и частиц наполнителя в соответствии с их коэффициентами теплового расширения. Из-за большой разницы между коэффициентом теплового расширения полиалканимида (обычно около $(50-70) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и коэффициентами аморфного SiO_2 ($0,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и кристаллического SiO_2 ($(0,77-1,4) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), изменения температуры приводят к изменениям уровня теплового напряжения в композите. Поскольку компоненты внутренне ограничены, колебания температуры вызывают стресс для наращивания на границе раздела и, следовательно. Одной из самых серьезных проблем при термоциклировании композитов является разрыв связей между их компонентами, в данном случае это полиалканимидная матрица и SiO_2 . Такой обрыв вызван либо расширением ранее существовавших трещин, либо созданием новых трещин на поверхности материала.

Выводы

В работе представлены данные по изменению механических свойств полимерных композитов на основе полиалканимидной матрицы и наполнителя в виде SiO_2 аморфной и кристаллической структуры после термического циклирования.

Показано, что исходный образец полиалканимида обладает большим значением прочности при растяжении и модулем упругости по сравнению с высоконаполненными композитами. Однако, при термоциклировании наблюдается значительное снижение этих параметров.

Для высоконаполненного образца композита с 65% содержанием кристаллического SiO_2 снижение прочности при растяжении и модуля упругости после термоциклирования незначительно и находится в пределах погрешности измерения. Композит с аморфным SiO_2 более подвержен изменению механических свойств после термоциклирования в сравнении с композитом, содержащим кристаллический SiO_2 .

Установлен рабочий диапазон использования композита с кристаллическим SiO_2 – от -190 до +200°C. В этом диапазоне композит теряет не более 8% прочностных свойств (прочность при растяжении и модуль упругости) после 20 термических циклов. Использование композитов с аморфным SiO_2 в диапазоне от -190 до +200°C приводит к потере более 35% прочностных свойств после 20 циклов термической обработки, что

превышает допустимую потерю прочности. Таким образом использование композитов с аморфным SiO₂ в предлагаемом температурном диапазоне крайне проблематично.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-100750)

Литература

1. Нестерко Е.Э., Бутова М.В. Применение полимерных материалов в современной стоматологии // Молодой ученый. 2015. №24 (1). С. 49 – 51.
2. Kumar A.P., Irudhayam S.J., Naviin D. A Review on Importance and Recent Applications of Polymer Composites in Orthopaedics // International Journal of Engineering Research and Development. 2012. V. 5. P. 40 – 43.
3. Koniuszewska A.G., Kaczmar J.W. Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2016. V. 32. N1. P. 1 – 23.
4. Parka C.K., Kana C.D., Reagan S., Deshpande B.R. Crashworthiness of composite inserts in vehicle structure // International Journal of Crashworthiness. 2017. V. 17/6. P. 665 – 675.
5. Алфимова Н.И., Пириева С.Ю., Федоренко А.В., Шейченко М.С., Вишневская Я.Ю. Современные тенденции развития радиационно-защитного материаловедения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 4. С. 20 – 25.
6. Gucma M., Bryll K., Przetakiewicz W., Gawdzińska K., Piesowicz E. Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling // Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin. 2015. V. 44 (116). P. 14 – 18.
7. Gorev Y.A., Rivkind V.N. Polyester composites for shipbuilding // Russian Journal of General Chemistry. 2010. V. 80. P. 2098 – 2114.
8. Hooshangi Z., Fegghi S.A.H., Saeedzadeh R. The effects of low earth orbit atomic oxygen on the properties of Polytetrafluoroethylene // Acta Astronautica. 2016. V. 119. P. 233 – 240.
9. Tagawa M., Yokota K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment? Acta Astronautica. 2008. V. 62. P. 203 – 211.
10. Singh L., Samra K.S. Opto-structural characterization of proton (3 MeV) irradiated polycarbonate and polystyrene // Radiation Physics and Chemistry. 2008. V. 77. P. 252 – 258.
11. Stiegman A.E., Liang R.H. Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Radiation Effects on Spacecraft Thermal Control Materials. In: DeWitt R.N., Duston D., Hyder A.K. (eds) The Behavior of Systems in the Space Environment. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences). V. 245. Springer, Dordrecht, 1993.
12. Черкашина Н.И., Павленко З.В., Ястребинская А.В., Толпыгина Н.М. Дegradaция оптических характеристик полиалканимида при облучении электронами // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №11. С. 173 – 176.
13. Lisbona E.F., Baur C., Witteveen B., Guiot M. Fast Ambient Pressure Thermal cycling of space solar array samples under equivalent AM0 illumination conditions // 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO. 2014. P. 1802 – 1804.
14. Акишин А.И., Новиков Л.С. Воздействие окружающей среды на материалы космических аппаратов. М. Знание, 1983/4. С. 64.
15. Han J., Kim C. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites // Composite Structures. 2006. V. 72. P. 218 – 226.
16. Ahlborn K., Knaak S. Cryogenic mechanical behaviour of a thick-walled carbon fibre reinforced plastic structure // Cryogenics. 1998. V. 28 (4). P. 273 – 277.
17. Bechel V.T., Fredin M.B., Donaldson S.L., Kim R.Y., Camping J.D. Combined Cryogenic and Elevated Temperature Cycling of Carbon/Polymer Composites // Proceedings of 47th SAMPLE International Symposium, Long Beach, CA. 2002. P. 808 – 819.
18. Henaff-Gardin G., Lafarie M.C. Specificity of matrix cracking development in CFRP laminates under stress and thermal cycling // International Journal of Fatigue. 2002. Vol. 24(2-4). P. 171 – 177.
19. Biernacki K., Szyszkowski W., Yannacopoulos S. Effects of Thermal Cycling on Static Bearing Strength of Pin-Connected Carbon/PPS Composites // Composites Part A. 1999. Vol. 30. P. 1027 – 1034.
20. T. Yilmaz, T. Sinmazcelik Effects of thermal cycling on static bearing strength of pin-connected carbon/PPS composites // Polymer composites. 2010. V. 31. P. 328 – 333.
21. Лотоцкая В.А., Яковенко Л.Ф., Алексенко Е.Н. и др. Влияние лабораторно имитируемых факторов космического пространства на циклическую прочность углепластиков // Вопросы атомной науки и техники. 2011. №4. С. 118 – 123.

22. Ghasemi A.R., Moradi M. Effect of thermal cycling and open-hole size on mechanical properties of polymer matrix composites // *Polymer Testing*. 2017. V. 59. P. 20 – 28.
23. Vu D.Q., Gigliotti M., Lafarie-Frenot M.C. Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer-matrix composites // *Composites Part A*. 2012. V. 43. N4. P. 577 – 586.
24. S.M.R. Khalili, Najafi M., Eslami-Farsani. R. Effect of Thermal Cycling on the Tensile Behavior of Polymer Composites Reinforced by Basalt and Carbon Fibers // *Mechanics of Composite Materials*. 2017. V. 52. P. 807 – 816.
25. Shimokawa T., Katoh H., Hamaguchi Y., Sanbongi S., Mizuno H., Nakamura H., Asagumo R., Tamura H. Effect of Thermal Cycling on Microcracking and Strength Degradation of High-Temperature Polymer Composite Materials for Use in Next-Generation SST Structures // *Journal of Composite Materials*. 2002. V. 36 (7). P. 885 – 895.
26. Colin X., Verdu J. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites // *Composites Science and Technology*. 2005. V. 65. N3-4. P. 411 – 419.
27. Shishevan F.A., Akbulut H. Effects of Thermal Shock Cycling on Mechanical and Thermal Properties of Carbon/Basalt Fiber-Reinforced Intraply Hybrid Composites // *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*. 2018. P. 1 – 9.
28. Azghan M.A., Eslami-Farsani R. The effects of stacking sequence and thermal cycling on the flexural properties of laminate composites of aluminium-epoxy/basalt-glass fibres. *Materials Research Express*. 2018. V. 5 (2). 025302.
29. Lafarie-Frenot M.C., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // *Composites Science and Technology*. 2004. V. 64. N10-11. P. 1725 – 1735.
30. Черкашина Н.И., Наумова Л.Н., Павленко А.В., Иваницкий Д.А. Исследование влияния гидротермального синтеза на структуру β -кварца // *Вестник технологического университета*. 2017. №20. С. 72 – 74.
31. Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state // *Journal of Materials Science*. 2008. V. 43. P. 6999 – 7012.
32. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. Москва: Мир, 1988. 246 с.

References

1. Nesterko E.E.H., Butova M.V. *Primenenie polimernyh materialov v sovremennoj stomatologii*. Molodoy uchenyj. 2015. 24 (1). P. 49 – 51. (rus.)
2. Kumar A.P., Irudhayam S.J., Naviin D. A Review on Importance and Recent Applications of Polymer Composites in Orthopaedics. *International Journal of Engineering Research and Development*. 2012. 5. P. 40 – 43.
3. Koniuszewska A.G., Kaczmar J.W. Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2016. 32 (1). P. 1 – 23.
4. Parka C.K., Kana C.D., Reagan S., Deshpande B.R. Crashworthiness of composite inserts in vehicle structure. *International Journal of Crashworthiness*. 2017. 17 (6). P. 665 – 675.
5. Alfimova N.I., Pirieva S.YU., Fedorenko A.V., SHEjchenko M.S., Vishnevskaya YA.YU. Sovremennye tendencii razvitiya radiacionno-zashchitnogo materialovedeniya. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. SHuhova*. 2017. 4. P. 20 – 25. (rus.)
6. Gucma M., Bryll K., Przetakiewicz W., Gawdzińska K., Piesowicz E. Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling. *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin*. 2015. 44 (116). P. 14 – 18.
7. Gorev Y.A., Rivkind V.N. Polyester composites for shipbuilding. *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. 80. P. 2098 – 2114.
8. Hooshangi Z., Fegghi S.A.H., Saeedzadeh R. The effects of low earth orbit atomic oxygen on the properties of Polytetrafluoroethylene. *Acta Astronautica*. 2016. 119. P. 233 – 240.
9. Tagawa M., Yokota K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment? *Acta Astronautica*. 2008. 62. P. 203 – 211.
10. Singh L., Samra K.S. Opto-structural characterization of proton (3 MeV) irradiated polycarbonate and polystyrene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008. 77. P. 252 – 258.
11. Stiegman A.E., Liang R.H. Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Radiation Effects on Spacecraft Thermal Control Materials. In: DeWitt R.N., Duston D., Hyder A.K. (eds) *The Behavior of Systems in the Space Environment*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences). 245. Springer, Dordrecht, 1993.

12. Cherkashina N.I., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Tolypina N.M. Degradatsiya opticheskikh harakteristik polialkanimida pri obluchenii ehlektronami. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. 2016. 11. P. 173 – 176. (rus.)
13. Lisbona E.F., Baur C., Witteveen B., Guiot M. Fast Ambient Pressure Thermal cycling of space solar array samples under equivalent AM0 illumination conditions. 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO. 2014. P. 1802 – 1804.
14. Akishin A.I., Novikov L.S. Vozdejstvie okruzhayushchej sredy na materialy kosmicheskikh apparatov. M. Znanie, 1983/4. P. 64. (rus.)
15. Han J., Kim C. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites. Composite Structures. 2006. 72. P. 218 – 226.
16. Ahlborn K., Knaak S. Cryogenic mechanical behaviour of a thick-walled carbon fibre reinforced plastic structure. Cryogenics. 1998. 28 (4). P. 273 – 277.
17. Bechel V.T., Fredin M.B., Donaldson S.L., Kim R.Y., Camping J.D. Combined Cryogenic and Elevated Temperature Cycling of Carbon/Polymer Composites. Proceedings of 47th SAMPLE International Symposium, Long Beach, CA. 2002. P. 808 – 819.
18. Henaff-Gardin G., Lafarie M.C. Specificity of matrix cracking development in CFRP laminates under stress and thermal cycling. International Journal of Fatigue. 2002. 24(2-4). P. 171 – 177.
19. Biernacki K., Szyszkowski W., Yannacopoulos S. Effects of Thermal Cycling on Static Bearing Strength of Pin-Connected Carbon/PPS Composites. Composites Part A. 1999. 30. P. 1027 – 1034.
20. T. Yilmaz, T. Sinmazcelik Effects of thermal cycling on static bearing strength of pin-connected carbon/PPS composites. Polymer composites. 2010. 31. P. 328 – 333.
21. Lotockaya V.A., YAkovenko L.F., Aleksenko E.N. i dr. Vliyanie laboratorno imitiruemyykh faktorov kosmicheskogo prostranstva na ciklicheskiy prochnost' ugleplastikov. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. 2011. 4. P. 118 – 123. (rus.)
22. Ghasemi A.R., Moradi M. Effect of thermal cycling and open-hole size on mechanical properties of polymer matrix composites. Polymer Testing. 2017. 59. P. 20 – 28.
23. Vu D.Q., Gigliotti M., Lafarie-Frenot M.C. Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer-matrix composites. Composites Part A. 2012. 43 (4). P. 577 – 586.
24. S.M.R. Khalili, Najafi M., Eslami-Farsani. R. Effect of Thermal Cycling on the Tensile Behavior of Polymer Composites Reinforced by Basalt and Carbon Fibers. Mechanics of Composite Materials. 2017. 52. P. 807 – 816.
25. Shimokawa T., Katoh H., Hamaguchi Y., Sanbongi S., Mizuno H., Nakamura H., Asagumo R., Tamura H. Effect of Thermal Cycling on Microcracking and Strength Degradation of High-Temperature Polymer Composite Materials for Use in Next-Generation SST Structures. Journal of Composite Materials. 2002. 36 (7). P. 885 – 895.
26. Colin X., Verdu J. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. Composites Science and Technology. 2005. 65 (3-4). P. 411 – 419.
27. Shishevan F.A., Akbulut H. Effects of Thermal Shock Cycling on Mechanical and Thermal Properties of Carbon/Basalt Fiber-Reinforced Intraply Hybrid Composites. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering. 2018. P. 1 – 9.
28. Azghan M.A., Eslami-Farsani R. The effects of stacking sequence and thermal cycling on the flexural properties of laminate composites of aluminium-epoxy/basalt-glass fibres. Materials Research Express. 2018. 5 (2). 025302.
29. Lafarie-Frenot M.C., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. Composites Science and Technology. 2004. 64 (10-11). P. 1725 – 1735.
30. Cherkashina N.I., Naumova L.N., Pavlenko A.V., Ivanickij D.A. Issledovanie vliyaniya gidrotermal'nogo sinteza na strukturu β -kvarca. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2017. 20. P. 72 – 74. (rus.)
31. Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. Journal of Materials Science. 2008. 43. P. 6999 – 7012.
32. Grassi N., Skott Dzh. Destrukciya i stabilizatsiya polimerov: per. s angl. Moskva: Mir, 1988. 246 p. (rus.)

***Cherkashina N.I. *, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Pavlenko A.V., Applicant,,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia***
*Corresponding author E-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

INFLUENCE OF SiO₂ CRYSTAL STRUCTURE ON THE THERMAL CYCLE OF POLYMER COMPOSITES

Abstract: polymer composites are widely used in the space industry for the manufacture of spacecraft, satellite panels, antennas, thermostatically controlled coatings, etc. In space, they are subjected to harsh environmental conditions, such as ultraviolet, deep vacuum, atomic oxygen, charged particles, anthropogenic debris, micrometeoids, electromagnetic radiation and thermal cycles that cause severe degradation of the material. One of the most important environmental effects of materials based on polymers is the thermal cycle, in which the composite undergoes a large temperature difference from -170°C to +200°C. The paper presents an assessment of the use of composites based on a polyalkane-rich matrix and a filler in the form of an SiO₂ amorphous and crystalline structure under thermal cycling conditions. The data on the change in tensile strength, modulus of elasticity in tension and relative elongation in tension of materials after several cycles of a sharp differential temperature (from -190 to +200°C) are presented. The thermal cycle was repeated 5, 10 and 20 times. It is shown that the sample polyalkanimide has a large value of tensile strength and elastic modulus compared with highly filled composites. However, during thermal cycling there is a significant decrease in these parameters. For a highly filled composite sample with 65% crystalline SiO₂ content, the decrease in tensile strength and elastic modulus after thermal cycling is insignificant and is within the measurement error. A composite with amorphous SiO₂ is more susceptible to a change in mechanical properties after thermal cycling in comparison with a composite containing crystalline SiO₂.

Keywords: polymer composite, polymer matrix, filler, thermal cycling, crystalline SiO₂, amorphous SiO₂, modulus of elasticity, tensile strength, differential thermal analysis

Для цитирования: Черкашина Н.И., Павленко А.В. Влияние кристаллической структуры SiO₂ на термическое циклирование полимерных композитов // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №4. С. 21 – 29. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-21-29

For citation: Cherkashina N.I., Pavlenko A.V. Influence of SiO₂ crystal structure on the thermal cycle of polymer composites. Construction Materials and Products. 2018. 1 (4). P. 21 – 29. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-21-29

Поступила в редакцию 10 апреля 2018 г.

Принята в доработанном виде 2 October 2018 г.

Одобрена для публикации 25 ноября 2018 г.

Received: April 10, 2018.

Revised: October 2, 2018.

Accepted: November 25, 2018.