

# ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

А.А. Пыхтин, аспирант, П.В. Суриков, доцент, Л.Б. Кандырин, профессор

В.Н. Кулезнев, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: plastmassy@mitht.ru

**В** работе показано, что введение малых добавок углеродных нанотрубок, технического углерода или аэросила приводит к повышению физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-20. Установлено появление минимумов на кривой зависимостей вязкости от содержания частиц нанометровых размеров в дисперсиях на основе олигомеров и низкомолекулярных жидкостей в области малых концентраций.

**Ключевые слова:** эпоксидные олигомеры, полимерный композиционный материал, модуль упругости, разрушающее напряжение при сжатии, оптическая плотность.

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров находят широкий спектр применения [1]. Достоинствами эпоксидных связующих являются: хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при отверждении, пониженная усадка. Научные разработки и совершенствование технологических процессов направлены на поиски методов повышения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов. Это достигается путем подбора их состава и воздействия на фазовую структуру композиций. Для этого используют различные

модификаторы и наполнители (в последнее время все чаще применяют такие ультрадисперсные наполнители, как углеродные нанотрубки и тонкодисперсная сажа [2]).

В работе приведены результаты исследования физико-механических свойств дисперсно-наполненных ПКМ, матрицу которых формировали из олигоэпоксиды ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве наполнителей применяли углеродные нанотрубки (УНТ), технический углерод (N220) и аэросил (A380) размеры частиц которых лежат в пределах десятков нанометров. Основные характеристики наполнителей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики наполнителей

| № | Наполнитель                            | Плотность, г/см <sup>3</sup> | *φ <sub>max</sub> | Размер частиц, нм     | S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г |
|---|----------------------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 1 | Углеродные нанотрубки [3]              | 2.16-2.22                    | 0.25              | 10-20<br>Длина ~ 1000 | 400-440                              |
| 2 | Технический углерод N220<br>ASTM D1765 | 1.76-1.95                    | 0.2               | 24-33                 | 114                                  |
| 3 | Аэросил А-380<br>ГОСТ 14922-77         | 2.2-2.4                      | 0.03              | 5-15                  | 380                                  |

\*φ<sub>max</sub> – максимальная степень упаковки наполнителя.

Для установления общих закономерностей в поведении дисперсий с частицами нанометровых размеров были изучены реологические и оптические свойства дисперсий приведенных в табл. 1 наполнителей в олигоэпоксиде ЭД-20, олигоэфире Vicast A596-LAC-15 (АОС) и в таких жидкостях, как гептан (ГОСТ 25828-83), вазелиновое масло (ГОСТ 3164-78), полиметилсилоксан ПМС-100 (ГОСТ 13032-77). Выбранные дисперсионные среды отличаются друг от друга вязкостью (от 0.0004 Па·с для гептана до 20 Па·с для ЭД-20) и плотностью (от 684 кг/м<sup>3</sup> для гептана до 1200 кг/м<sup>3</sup> для ЭД-20).

Оптические свойства дисперсий определяли с помощью дифференциального колориметра КФК-2. Для исследования реологических свойств применяли ротационный вискозиметр

Брукфильда и стеклянный капиллярный вискозиметр Убелодде. Для равномерного распределения частиц наполнителя композиции готовили смешением компонентов с последующим 2-3-х-кратным разбавлением. Образцы ПКМ на основе ЭД-20 получали отверждением триэтилентетраминамином. При отверждении композиции выдерживали после приготовления сутки при комнатной температуре и 8 ч при температуре 80°C. Физико-механические характеристики ПКМ оценивали измерением модуля упругости и разрушающего напряжения при сжатии (ГОСТ 9950-81 и 11262-80).

Исследование дисперсий УНТ, N220, A380 в гептане, вазелиновом масле, ПМС-100 и ЭД-20 показало, что при содержании дисперсной фазы, превышающей ~0.1–0.25% об., дисперсии

седиментационно неустойчивы и после приготовления постепенно разделяются на два слоя, причем, нижний слой содержит высококонцентрированный осадок дисперсной фазы. Дисперсии с меньшими концентрациями дисперсной фазы являлись седиментационно устойчивыми, их оптическая плотность относительно

исходной дисперсионной среды во времени изменялась незначительно и достигала постоянного значения примерно через 30 мин после приготовления дисперсии.

Зависимости оптической плотности дисперсий от содержания дисперсной фазы представлены на рис. 1, 2.

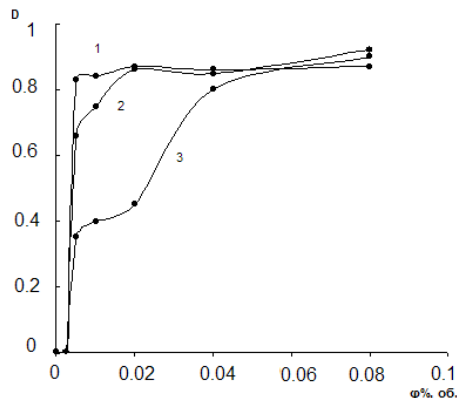


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсий на основе ЭД-20 от содержания дисперсной фазы:  
1 – УНТ; 2 – N220; 3 – A380.

На рис. 1 представлены зависимости оптической плотности дисперсий от содержания дисперсной фазы УНТ, N220 и A380 в ЭД-20. При концентрациях менее 0.005% об. наполнителя во всех трех дисперсиях оптическая плотность соответствует оптической плотности олигомера. При более высоких концентрациях оптическая плотность возрастает. В интервале концентраций наполнителя от 0.01 до 0.02% об. возрастание оптической плотности становится более плавным. Небольшой рост оптической плотности продолжается до концентраций ~0.08% об. и выше. На рис. 2 представлены аналогичные зависимости для дисперсий УНТ, N220 в вазелиновом масле и A380 в ПМС-100. Закономерности возрастания оптической плотности аналогичны и наблюдаются примерно в тех же концентрационных интервалах, причем дисперсии, содержащие A380, показывают более низкие значения оптической плотности. Отметим, что по достижению концентраций порядка 0.1–0.25% об., в зависимости от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы, дисперсии теряют седиментационную устойчивость.

Таким образом, зависимости оптической плотности от содержания дисперсной фазы для всех дисперсий (УНТ, N220 и A380) имеют общий вид. Имеется область концентраций, в которой оптическая плотность дисперсий не отличается от дисперсионной среды. При концентрациях ~0.005% об. оптическая плот-

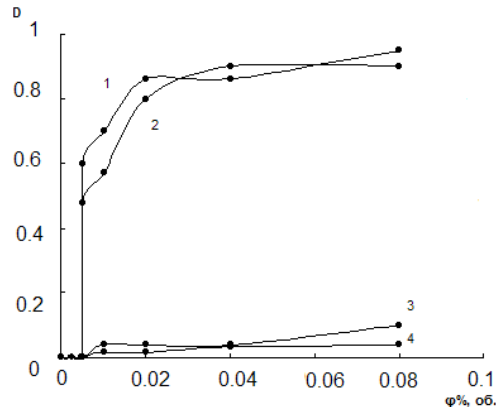


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от содержания дисперсной фазы.  
Дисперсии: 1 – вазелиновое масло + N220;  
2 – вазелиновое масло + УНТ; 3 – ПМС-100 + A380;  
4 – вазелиновое масло + A380.

ность возрастает и далее следует область плавного нарастания оптической плотности до области потери седиментационной устойчивости дисперсий.

Для оценки эффективных размеров частиц дисперсий оптическая плотность дисперсий была измерена при различных длинах волн видимой части спектра. С помощью уравнения Ангстрема методом «спектра мутности» [4] была получена оценка эффективных размеров частиц дисперсий. Было установлено, что при концентрациях ~0.005% об. наблюдается образование агрегатов частиц. Дальнейшее увеличение содержания дисперсной фазы ведет к росту размера частиц, рассеивающих свет. Например, эффективный размер частиц, содержащих УНТ, в области концентраций от 0.005 до 0.02% об. возрастает от 100 до 200 нм. То есть, в области концентраций превышающих ~0.005% об. до области концентраций, соответствующих потере седиментационной устойчивости, формируется область дисперсий агрегатов наночастиц, являющихся агрегативно устойчивыми и остающихся по размерам наночастицами. Подобные свобододисперсные системы являются агрегативно устойчивыми за счет теплового движения частиц дисперсной фазы [5].

Результаты исследования зависимости реологических свойств дисперсий УНТ, N220 и A380 от содержания дисперсной фазы приведены на рис. 3–5.

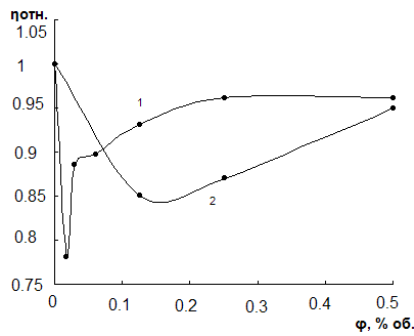


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания УНТ в дисперсиях на основе:  
1 – вазелиновое масло;  
2 – ЭД-20.

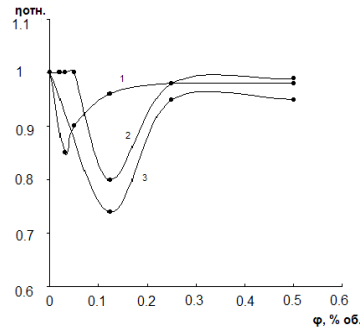


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания N220 в дисперсиях на основе: 1 – вазелиновое масло; 2 – олигоэфир; 3 – ЭД-20.

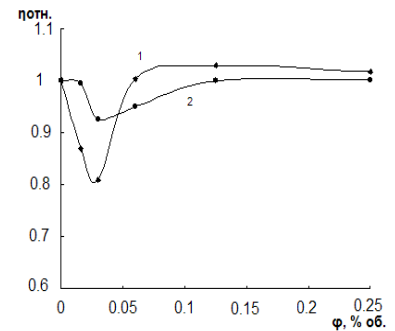


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости дисперсий от содержания A380 в дисперсиях на основе: 1 – ЭД-20; 2 – ПМС-100.

На рис. 3 видно, что в дисперсии вазелиновое масло+УНТ при концентрации  $\sim 0.02\%$  об., а в дисперсии ЭД-20+УНТ в концентрационном интервале от 0.12 до 0.25% об. наблюдается снижение относительной вязкости.

На рис. 4 наблюдается аналогичное изменение вязкости дисперсий N220. В дисперсии вазелиновое масло+N220, минимум наблюдается в области концентраций  $\sim 0.02\%$  об., а для дисперсий ЭД-20+N220 и олигоэфир+N220 в области концентраций  $\sim 0.12\%$  об. На рис. 5 минимум вязкости дисперсии соответствует содержанию A380  $\sim 0.03\%$  об.

Таким образом, реологическое поведение всех дисперсий, содержащих три различных типа дисперсных фаз (УНТ, N220, A380), имеет общий вид. В области малых концентраций дисперсной фазы (зависит от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы) наблюдаются минимумы на зависимостях вязкости от содержания дисперсной фазы, с последующим возвращением показателей до значений, соответствующих дисперсионным средам. Подобное поведение дисперсий может быть связано с «вязкоупругим фазовым разделением в мягких средах», возникающим при динамическом воздействии на смеси, состоящие из двух компонентов, которые значительно различаются по скоростям релаксации (в том числе и в связи с большой разностью в размерах) [6]. В нашем случае, в качестве структурного перехода можно рассматривать агрегацию наночастиц как аналог фазового перехода. При течении подобной системы происходит разделение на различающиеся по вязкости слои и возникает стратифицированное (послойное) сдвиговое течение. Явление структурообразования и возникновение послойного течения в дисперсиях, содержащих наночастицы, продемонстрировано в работе [7]. Для объяснения снижения вязкости дисперсий ниже вязкости дисперсионных сред можно высказать следующее предположение. Поскольку все три ультрадисперсных наполнителя обладают высо-

кой удельной поверхностью и, следовательно, высокой адсорбционной способностью, то на поверхности частиц дисперсной фазы наполнителя формируются граничные слои из молекул дисперсионной среды. Соответствующие граничные слои, образованные вокруг частиц наполнителя, являются более плотными по сравнению с дисперсионной средой. Возможно, это и приводит к некоторому снижению плотности находящейся в динамическом равновесии с граничными слоями дисперсионной среды и, соответственно, снижению ее вязкости.

Влияние введения малых добавок УНТ, N220 и A380 на физико-механические свойства отвержденных ПКМ на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 представлено на рис. 6 и 7.

На рис. 6 показаны зависимости модуля упругости при сжатии от содержания наполнителя. На данном графике видно, что зависимость модуля упругости у всех трех композиций проходит через максимум. У композиций, содержащих УНТ, модуль возрастает в  $\sim 1.5$  раза в области концентраций  $\sim 0.12\%$  об. У ПКМ, наполненного N220, можно отметить почти двукратное возрастание модуля упругости в области концентраций от 0.12 до 0.25% об., причем повышенное значение модуля упругости сохраняется до концентраций  $\sim 1\%$  об. У композиций, наполненных A380, также наблюдается небольшое возрастание модуля упругости, достигающее максимума в области концентраций  $\sim 0.06\%$  об. При содержании 0.5% об. (для A380 и УНТ) значение модуля упругости ПКМ снижается до уровня, соответствующего отвержденному ненаполненному эпоксидному олигомеру.

На рис. 7 представлены зависимости разрушающего напряжения при сжатии от содержания в ПКМ наполнителей. Все композиции демонстрируют прохождение концентрационных зависимостей разрушающего напряжения от содержания наполнителя через максимум (возрастание в пределах 1.3-1.5). Композиция, наполненная N220, достигает

максимума при содержании наполнителя в области ~0.12% об. Для композиций, наполненных УНТ, максимум достигается в области

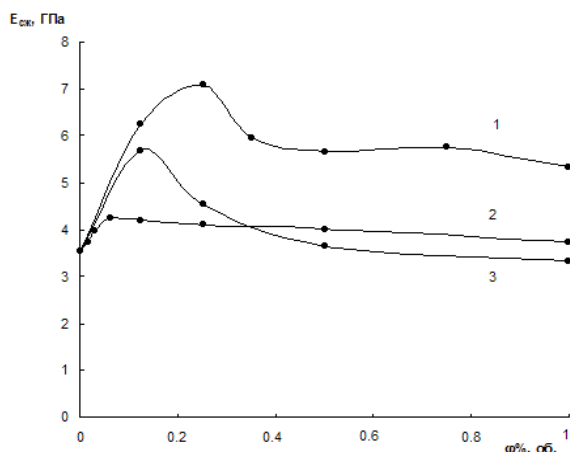


Рис. 6. Зависимость модуля упругости ПКМ на основе ЭД-20 от содержания наполнителя: 1 – N220; 2 – A380; 3 – УНТ.

Таким образом, представленные на рис. 6 и 7 зависимости модуля упругости и прочности при сжатии для трех композиций (наполненных УНТ, N220 и A380) имеют аналогичный характер. Для всех трех композиций существует концентрационные интервалы, в которых наблюдается рост физико-механических характеристик ПКМ. Для композиций, наполненных УНТ и N220, возрастание наблюдается при концентрациях 0.12-0.25% об., а для композиций, наполненных A380, при 0.016-0.06% об. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению физико-механических показателей к значениям, соответствующим не содержащему добавок отвержденному олигоэпоксиду.

Отмеченный рост физико-механических показателей определяется микродисперсионным упрочнением матриц ПКМ и связан с наличием включений в виде агрегатов наночастиц нанометровых размеров. Оценим структурные показатели дисперсно-наполненного ПКМ, рассчитав значение межчастичного расстояния между частицами наполнителя в матрице. Межчастичное расстояние в дисперсно-наполненных материалах оценивается по следующей формуле [8]:

$$a = d \cdot \left( \sqrt[3]{\frac{\phi_{\max}}{\phi}} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $a$  – межчастичное расстояние,  $d$  – диаметр частицы,  $\phi$  – концентрация наполнителя (об. д.).

Как видно из формулы (1), с ростом содержания дисперсной фазы увеличивается количество частиц и уменьшается межчастичное расстояние. Оценка межчастичного расстояния с помощью формулы (1) дает величины порядка 300–500 нм для ПКМ, содержащих ~0.005% об.

концентраций от 0.12 до 0.25% об. У композиции, наполненной A380, максимум достигается в диапазоне концентраций от 0.016 до 0.03%.

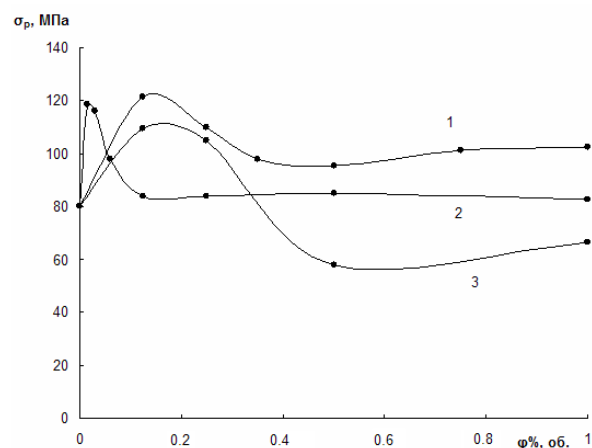


Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ПКМ на основе ЭД-20 от содержания наполнителя: 1 – N220; 2 – A380; 3 – УНТ.

УНТ и N220, а для содержащих A380 ~100 нм. Дальнейшее возрастание содержания наполнителя в области приведенных выше концентраций не изменяет существенно расстояние между агрегатами частиц, которые увеличиваются в размере в пределах от 100 до 200 нм. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя ведет уже к существенному росту размеров частиц дисперсий и к потере эффекта микродисперсионного упрочнения.

Представленные в данной работе закономерности поведения дисперсий частиц нанометрового размера демонстрируют аналогию с явлениями обнаруженными ранее в смесях полимеров. В монографии [9] описан эффект снижения вязкости, возникающий в области расслаивания смесей полимеров. Указанная область составов смеси соответствует метастабильному состоянию смеси полимеров в которой формируются термодинамически устойчивые эмульсии с размером частиц ~100 нм. Отмечается экстремальное изменение свойств смесей в твердом состоянии, о чем свидетельствуют максимумы прочности и предела текучести.

Подводя итоги выполненной работы, необходимо отметить следующее.

Исследование дисперсных систем, содержащих УНТ, N220 и A380 в низкомолекулярных жидкостях и олигомерах, показало, что при содержании дисперсной фазы начиная с ~0.005% об. наблюдается рост оптической плотности. Дальнейшее повышение концентрации приводит к более плавному возрастанию оптической плотности, продолжающемуся до концентраций ~0.08% об. и более. Оценка эффективных размеров частиц фазы УНТ показывает величины порядка 100–200 нм.

Подобное поведение может быть объяснено образованием свобододисперсных систем, содержащих агрегаты наночастиц. По достижению концентраций порядка 0.1–0.25% об., в зависимости от типа дисперсионной среды и дисперсной фазы, дисперсии теряют седиментационную устойчивость.

На зависимостях вязкости от состава дисперсий наблюдается минимумы в диапазоне концентраций, лежащих в пределах от 0.02 до 0.25% об. Подобное поведение может быть объяснено наличием структурного перехода, связанного с агрегацией наночастиц, что может рассматриваться как аналог фазового разделения.

Зависимости физико-механических свойств (модуль упругости и напряжение разрушения при сжатии) отвержденных ПКМ на основе эпоксидного олигомера проходят через максимум в интервале концентраций УНТ и N220 от

0.125 до 0.25 % об., а для ПКМ, содержащих A380 от 0.02 до 0.06% об. Подобный рост физико-механических показателей определяется микродисперсионным упрочнением матриц ПКМ и связан с наличием включений в виде агрегатов наночастиц размером от 100 до 200 нм.

Таким образом, исследование дисперсий наночастиц позволило выделить три концентрационные области образуемых дисперсий:

область с низкой концентраций наночастиц, размеры которых соответствуют самим наночастицам;

области более высоких концентраций, соответствующих суспензиям агрегатов наночастиц и являющихся седиментационно неустойчивыми;

промежуточную между указанными выше областями в которой наночастицы образуют агрегаты, остающимися наночастицами и являющимися седиментационно и агрегативно устойчивыми.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. 54. № 1. С. 5–11.
3. Скворцов И. Ю., Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 108–109.
4. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 177 с.
5. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Химия, 1982. 348 с.
6. Tanaka H., Araki T. Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.
7. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. Переход хаос-порядок в критических режимах сдвига расплавов полимеров и нанокомпозитов // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044–2053.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. – М.: МИТХТ, 1987. 56 с.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.

## INFLUENCE OF ULTRAFINE FILLERS ON THE PROPERTIES OF LOW-MOLECULAR LIQUIDS AND COMPOSITIONS BASED ON EPOXY OLIGOMERS

A.A. Pykhtin<sup>@</sup>, P.V. Surikov, L.B. Kandyrin, V.N. Kuleznev

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: nanocntpolimer@gmail.com

*In this work the preparation of polymeric composite materials (PCM) based on an ED-20 grade epoxy resin with the use of carbon nanotubes (MWNT), technical carbon (N220) and aerosol (A380) and the influence of midget additives of these fillers on the complex of optical, rheological and physicomechanical properties were investigated.*

**Key words:** epoxy resins, resins, cure agent, PCM, elasticity module, durability at deformation, painting ability, optical density.

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

---

● К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

● Правила для авторов размещены на сайтах: [www.mitht.ru/vestnik](http://www.mitht.ru/vestnik); [www.finechemtech.com](http://www.finechemtech.com), а также в выпуске № 1 за 2013 г.

● Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.

● Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

● Плата за публикации не взимается.

---

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

---

Подписано в печать 23.08.2013 г.  
Уч.-изд. листов 15

Формат 60×90/8  
Тираж 500 экз.

Печать цифровая  
Заказ 72

---

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. [www.copycentr.ru](http://www.copycentr.ru)