

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

И.Ю. Скворцов, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор, П.В. Суриков, доцент, В.Н. Кулезнев, профессор
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В.Ломоносова
e-mail: ivan@iskvortsov.ru

Рассматривается влияние содержания малых концентраций углеродных нанотрубок на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано экстремальное изменение свойств в узком диапазоне концентраций модификатора.

It was considered the influence of the content of low concentrations of carbon nanotubes on physical and mechanical properties of epoxy composite. It was showed the extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of modifier.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанокompозит, олигомер, композит, малые концентрации, эпоксидный, связующее, смола.

Key words: carbon nanotubes, nanocomposite, oligomer, composite, low concentrations, epoxy, binder, resin.

Среди наноматериалов, все большее распространение получают углеродные нанотрубки (УНТ). Они могут выступать как в форме отдельных нано-объектов, так и в виде совокупностей или набора частиц, размещенных в матрице другого материала. С момента своего первого получения, углеродные нанотрубки остаются объектом постоянных научных исследований – им свойственно редкое сочетание линейных размеров, высоких деформационных и прочностных характеристик – при малом удельном весе они отличаются особой регулярной структурой.

В опубликованных работах проводились исследования по влиянию малых концентраций нанотрубок, на физико-механические свойства композитов. Авторы, независимо друг от друга, отметили, что при малых концентрациях модификатора значимо меняются свойства композитов. Выявили наличие экстремума изменения свойств, приходящиеся на определенный концентрационный диапазон. Так в работе [1], исследовано структурообразование в термопластичных (ПММА) и терморезактивных (ЭД-22) полимерах в присутствии УНТ (тонких многослойных УНТ) в диапазоне концентраций (0.001 до 0.1%), диспергированных в ультразвуковой ванне. Исследование механических свойств композитов, показало уменьшение податливости в 2 – 4 раза, по сравнению с исходными образцами. В статье [2], показано увеличение жесткости при концентрации УНТ 0.1%. Установлено, что добавка 0.5% нанотрубок по массе в эпоксидной матрице может как увеличивать, так и уменьшать температуру стеклования [3], причем последнее связано со снижением степени и скорости отверждения матрицы добавкой УНТ.

В настоящей работе проведено исследование по влиянию малых концентраций УНТ на физико-механические свойства эпоксидных композитов. При получении образцов особое внимание уделено статистической достоверности экспериментальных результатов и равномерному распределению УНТ

в эпоксидной матрице. Проведена оценка необходимого числа экспериментальных серий, проверка однородности полученных результатов и проверка адекватности априорных и апостериорных погрешностей. Для этого было выполнено несколько серий экспериментов, при одинаковых условиях. Каждая серия состояла из 10 – 15 образцов. По полученным данным строились эмпирические гистограммы и оценивались параметры закона распределения. Подтверждена гипотеза о нормальном распределении параметров и однородности серий между различными группами экспериментов. Таким образом, все обнаруженные эффекты являются статистически достоверными.

При разработке методики получения композитов, основными задачами являлись отработка технологии устойчивого получения образцов со стабильными характеристиками и выявление закономерности изменения свойств при изменении концентрации в исследуемом диапазоне.

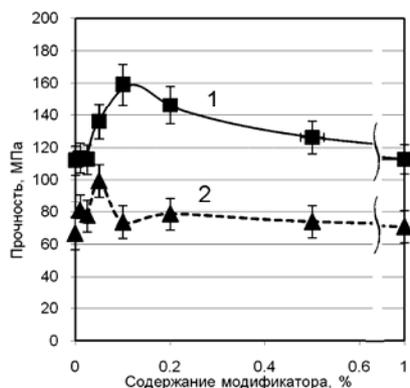
В данной работе использованы неактивированные однослойные короткие УНТ. В качестве полимерной матрицы был выбран эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемый в присутствии стандартного аминного отвердителя – триэтилентетрамина (ТЭТА). Получены и исследованы образцы, содержащие от 0% до 1% (объемн.) УНТ.

Прочность и модуль упругости композита при растяжении определяли согласно ГОСТ 11262-76 на динамометре «Инстрон-1122», при изгибе – по ГОСТ 25.604-82.

Реакционную смесь готовили в два этапа: на первом нанотрубки добавляли в эпоксидный олигомер до концентрации 5% и перемешивали лопастной мешалкой в течение 5 минут. На втором этапе долю данной, концентрированной смеси, повторно перемешивали с олигомером в количестве, взятом для достижения необходимой концентрации УНТ в матрице. После чего в полученную смесь добавляли отвердитель и композицию вновь

тщательно перемешивали и заливали в формы. Образцы выдерживали 24 часа при 20°C и 10 часов при 150°C. Таким образом, были получены композиты с полностью отвержденной эпоксидной матрицей.

Полученные смеси и образцы были черного цвета, при концентрациях менее 0.1% становились прозрачными, равномерной серой окраски. Нанотрубки очень легко диспергировались в неотвержденном эпоксидном олигомере, не образуя видимых агрегатов. Полученные суспензии вели



себя по-разному – при концентрациях 5% и 1%, большая часть УНТ в течение нескольких часов оседала на дно колбы в виде густого черного осадка. Смеси с концентрациями менее 0.2%, даже после нескольких недель выдержки при 20°C не проявляли сколь-либо заметной седиментации.

По представленным ниже графикам можно количественно оценить влияние концентраций УНТ на исследуемые свойства модифицированных эпоксидных композиций, рис. 1.

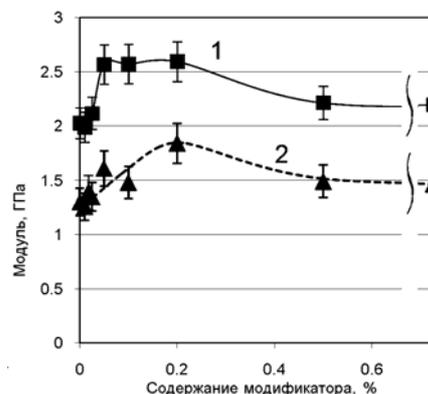


Рис.1. Зависимость прочности и модуля упругости при изгибе (1) и растяжении (2) от концентрации УНТ.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что зависимость модуля упругости от содержания УНТ в эпоксидной матрице носит экстремальный характер. Рост модуля наблюдался при 0.2% модификатора, что может быть объяснено влиянием добавки жесткого дисперсного наполнителя. Обычно, максимальную величину эффекта при высоких концентрациях частиц, можно объяснить достижением предельного содержания наполнителя (ϕ_{max}) – величины, соответствующей максимально плотной упаковке частиц модификатора в связующем. При этом известно, что для частиц сверхмалого размера, распределенных в матрице композита и обладающих повышенной адсорбционной активностью, более важную роль играет величина ϕ_{lim} – предельная концентрация наполнителя, соответствующая ϕ_{max} с учетом размера, формы и толщины межфазного слоя. Рассчитать ее можно по формуле:

$$\phi_{lim} = \phi_{max} \cdot (1 + s_{y\phi} \cdot \rho \cdot \delta)^{-1}, \quad (1)$$

где ρ – плотность УНТ (1.8 г/см³), $s_{y\phi}$ – удельная поверхность УНТ (600 м²/г), δ – толщина межфазного слоя (0.1 мкм).

Значение ϕ_{max} экспериментально определяли по отношению насыпной плотности к истинной и оно составило 20%. С учетом известных из литературы значений удельной поверхности, плотнос-

ти и толщины межфазного слоя [4, 5], по формуле (1) была рассчитана величина ϕ_{lim} , его значение составило около 0.2%, что хорошо коррелирует с концентрацией максимального проявления эффекта.

С учетом высокой адсорбционной активности нанотрубок, косвенно подтверждаемой величиной ϕ_{max} , в три раза меньшей, чем характерная для волокнистых частиц, можно предположить, что при повышении концентрации трубок начинается агрегация. При этом, их концентрация в смеси значительно падает, и вклад межфазного слоя уменьшается – свойства композитов возвращаются к изначальным.

Заключение

Установлено, что УНТ при концентрациях менее 0.2% равномерно распределяются по объему смеси, образуя устойчивую дисперсию с частицами нанометрового размера.

Для всех испытанных образцов обнаружено значение концентрации модификатора, при переходе через которое изменяется характер зависимостей изучаемых свойств (прочность и модуль упругости при сжатии и изгибе). В узком диапазоне концентраций от 0.1 до 0.3% обнаружено увеличение модуля упругости и прочности, что можно объяснить достижением предельной концентрации наполнителя в композите.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Механизм наноструктурирования полимерных матриц, легированных углеродными нанотрубками. / Е. Н. Каблов [и др.] // Наноматериалы : докл. Харьковской нанотехнол. ассамблеи-2008, Харьков, Украина, 26 – 30 мая 2008. – Харьков, 2008. – Т. 2. – С. 177–180.
2. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 2000. – 360с.
3. Повышение свойств эпоксидных полимеров малыми добавками функционализированных углеродных наночастиц / Р. В. Акатенков [и др.] / Rusnanotech 08 : докл. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08», М., Россия, 3 – 5 декаб. 2008. – М., 2008. – С. 410–412.
4. Ajayan, P. M. Nanocomposite Science and Technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003. – 236 p. – ISBN: 3-527-30359-6.