

Ударная вязкость эпоксинанокмпозитов, модифицированных частицами наполнителей углеродной и монтмориллонитной природы

Impact strength of epoxy nanocomposites modified with particles of fillers of carbon and montmorillonite nature

А.А. ПЫХТИН

А.А. РЫКHTIN

МИРЭА – Российский технологический университет Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

nanocntpolimer@gmail.com

В работе определено влияние формы наночастиц наполнителей на оптимальный размер агломератов, при котором достигается максимальный уровень ударной вязкости эпоксинанокмпозитов.

Показано, что морфология эпоксинанокмпозитов и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~100 нм), так и на микроуровне (до ~390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).

Впервые установлено, что оптимальные физико-механические свойства достигаются у нанодисперсий и нанокмпозитов только при формировании в структуре эпоксинанокмпозитов агломератов из наночастиц размером 180–280 нм.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, эпоксидные нанодисперсии и нанокмпозиты, структура, агломераты

In the work, the influence of the shape of filler nanoparticles on the optimal size of agglomerates, at which the maximum level of impact strength of epoxy nanocomposites is achieved, is determined.

It is shown that the morphology of epoxy nanocomposites and the size of agglomerates in the epoxy oligomer, both at the nano- (up to ~ 100 nm) and micro-levels (up to ~ 390 nm), practically do not change during the curing process when the binder passes from the liquid to the solid state (matrix).

It has been established for the first time that the optimal physical and mechanical properties are achieved in nanodispersions and nanocomposites only when agglomerates of nanoparticles with a size of 180–280 nm are formed in the structure of epoxy nanocomposites.

Keywords: epoxy oligomers, epoxy nanodispersions and nanocomposites, structure, agglomerates

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-40-43

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают уникальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств. Благодаря этому они нашли широкое применение в различных отраслях современной промышленности, в том числе в текстильной, авиационной, медицинской, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и т.д. Для данных материалов характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства и т.д. [1–5].

Для улучшения комплекса физико-механических характеристик в эпоксидные олигомеры [1–4] и термопластичные полимеры [2, 5] вводят наночастицы различной природы и начальных размеров. Наночастицы (НЧ) в полимерной матрице, благодаря наноразмерным свойствам и высокой удельной поверхности, оказывают влияние на формирование гетерогенной структуры и межфазных слоев, что не может не воздействовать на комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

В научно-технической и патентной литературе, посвященной полимерным нанокмпозитам, приводятся многочисленные данные о влиянии концентрации нанонаполнителей на различные физико-механические характеристики [6–10]. Практически во всех работах показано, что на зависимостях свойств от концентрации наночастиц при их оптимальной концентрации наблюдаются экстремумы (максимумы или минимумы) [7–9]. Так, прочностные характеристики возрастают в ~1,5 раза, модуль упругости – в ~1,5–4 раза, ударная вязкость – в ~2 раза и т.д. [6–12].

Также широко известно, что свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на эпоксид-

ной матрице определяются параметрами структуры и уровнем ее гетерогенности, которая зависит от размера частиц дисперсной фазы [13].

Наиболее чувствительной к размеру дисперсных частиц в ДНПКМ характеристикой является ударная вязкость [15], что показано в работах по созданию ударопрочных пластиков [15, 17]. Такое поведение дисперсных систем связано с взаимодействием вершины растущей микро- и макротрещины с гетерогенными включениями разных размеров в структуре полимерного композита [15, 16].

На зависимости ударной вязкости ДНПКМ от размера частиц наблюдается максимум при оптимальном размере и концентрации дисперсных частиц. В работах [15, 16] показано, что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице до значений, приближающихся к радиусу вершины растущей трещины, последняя при движении по гетерогенному материалу практически не взаимодействует с дискретными включениями, а ударная вязкость композита снижается. Увеличение размера частиц приводит к снижению концентрации частиц в единице объема полимерной матрицы и уменьшению вероятности столкновения трещины с частицами, что также приводит к снижению ударной вязкости. Так, повышение ударной вязкости в ударопрочном полистироле (УПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирольном сополимере (АБС) наблюдается при оптимальном размере частиц каучука: в АБС-пластике при ~250 нм, а для УПС – ~1–2 мкм [15, 17].

В данной работе приводятся данные по распределению и агломерации наночастиц углеродной и минеральной природы, разной формы, размера и содержания в эпоксидном олигомере при смешении; по формированию структуры нанодисперсий на различных уровнях гетерогенности и влиянию ее параметров на ударную

вязкость нанокомпозитов. Отдельно рассматривается вопрос о стабильности начальной структуры нанодисперсий в процессе смешения, отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры эпоксидной матрицы.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~ 92 об.% и $MM_{cp} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~ 5 об.%).

Эпоксидиановые системы отверждали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость – 30 мПа·с, плотность – 0,995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп – 24 г/экв.), характеризующимся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Дисперсно-наполненные системы отверждали при 20°C в течение 24 часов, затем при 80°C – 10 часов.

Для исследования были выбраны наполнители отечественного производства, различающиеся химической природой (углеродная и оксидная), начальными размерами частиц и их формой.

Основные характеристики нанонаполнителей: углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т ТУ 2166-001-13800624-2003, астралены типа «В» марки УФН А2 01а ТУ 2166-001-13800624-2003, нанопористые углеродные микроволокна марки П.02 ТУ 2166-004-13800624-2004 (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», г. Санкт-Петербург), природный натриевый бентонит марки ПБА ГОСТ 7032-75 (ООО «Компания БЕНТОНИТ»), – приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей.

Нанонаполнитель	$F_{\text{ч}}, k_e$	$d_{\text{нч}}, \text{нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Плотность, г/см ³	$\Phi_m, \text{об.д.}$
				$\rho_{\text{ист}}/\rho_{\text{нас}}$	
Астралены типа «В» марки УФН А2 01а	Полиэдрическая 2,5	35	180	2,0/0,80	0,18
Углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т (УНТ)	Цилиндрическая 6,0	20	400	1,6/0,7	0,25
Нанопористые углеродные микроволокна марки П.02 (НУМ)	Цилиндрические 6,0	50	350	1,7/0,8	0,25
Природный натриевый бентонит марки ПБА	Пластиначая 5,0	135	75	2,6/1,78	0,38

Примечание: $F_{\text{ч}}$ – форма частиц наполнителей, k_e – коэффициент формы частиц нанонаполнителей, $d_{\text{нч}}$ – диаметр частиц наполнителя, $S_{\text{уд}}$ – геометрическая удельная поверхность, $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность, Φ_m – максимальная доля наполнителя.

Для распределения наночастиц в эпоксидном олигомере нами была разработана технология дробного (ступенчатого) введения и распределения нанонаполнителей в ЭО на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) для получения нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов с заданной структурой и комплексом свойств, заключающаяся в многократном последовательном разбавлении высококонцентрированной дисперсии наночастиц в ЭО с последующим механическим смешением при разных температурных режимах [13]. Отвердитель вводили в систему после распределения наночастиц в объеме эпоксидного связующего. Исследованные системы (с разным уровнем гетерогенности) остаются стабильными в течение 1 месяца.

Процессы структурообразования и размер агломератов из наночастиц (уровень гетерогенности) регулировали путем изменения концентраций нанонаполнителей в жидком эпоксидном олигомере без изменения параметров технологии процесса смешения.

Распределение наночастиц и их размеры в жидком эпоксидном олигомере оценивали оптическим методом по спектрам мутности (закон Бугера – Ламберта – Бера) с использованием колориметра КФК-2 и кривой Геллера, как принято в коллоидной химии для исследования ультрадисперсных частиц [18].

Результаты исследований и обсуждение

С увеличением содержания наночастиц в ЭО размер светорассеивающих частиц увеличивается и происходит их агломерация. В качестве примера на рис. 1 и рис. 2 приведены зависимости размера светорассеивающих частиц от концентрации нанотрубок марки УФН А1 01т (МУНТ), астраленов типа «В» марки УФН А2 01а, П.02 (НУМ), ПБА в DER-330.

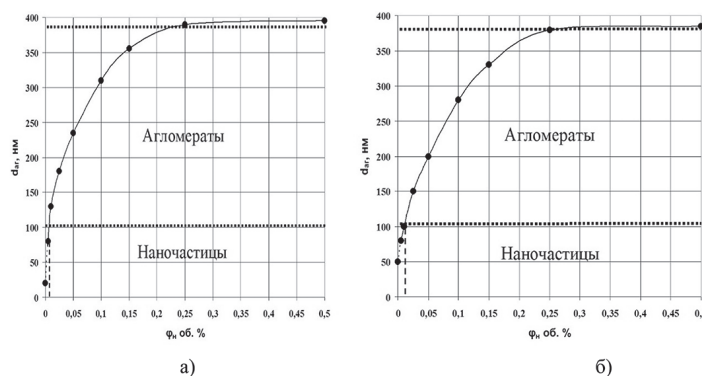


Рис. 1. Зависимость размера агломератов наночастиц ($d_{\text{аг}}$) МУНТ (а), астралена «В» (б) в DER-330 от содержания нанонаполнителя.

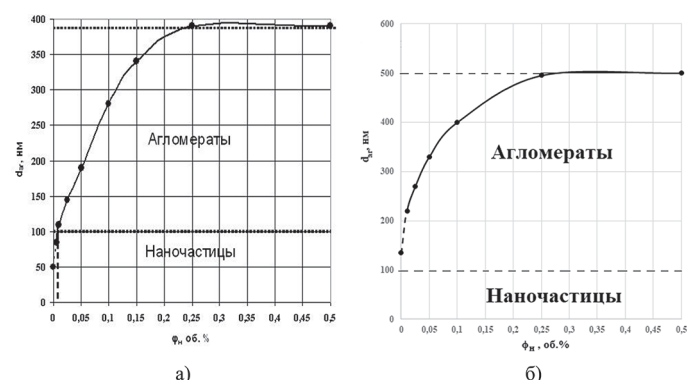


Рис. 2. Зависимость размера агломератов наночастиц ($d_{\text{аг}}$) НУМ (а), бентонита ПБА (б) в DER-330 от содержания нанонаполнителя.

Установлено, что с помощью предложенной методики введения нанонаполнителей углеродной и оксидной природы для получения жидких нанодисперсий в эпоксидиановых олигомерах на зависимостях диаметра агломератов из наночастиц от их концентрации (рис. 1 и рис. 2) можно выделить три основных области гетерогенности: область 1 – при концентрациях до ~ 0,01 об.% удается распределить частицы МУНТ и НУМ на наноуровне ~ 80 нм и астралены типа «В» – ~ 90 нм, область 2 – при увеличении концентрации от 0,01 об.% до ~ 0,25 об.% происходит снижение скорости агломерации наночастиц и формирование крупных агломератов на микроуровне до ~ 380 нм, область 3 – при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается стабилизация процесса агломерации и формирование агломератов из наночастиц размером ~ 380–400 нм.

Размеры пластинок бентонита ПБА изначально превышают 100 нм, однако при исследовании процессов агломерации частиц данного наполнителя также прослеживается аналогичная зависимость с двумя характерными зонами образования агломератов и стабилизации их роста.

Закономерности формирования структуры агломератов и дисперсий ЭО были получены для жидких систем на основе DER-330.

При отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксинанокомпозитов может происходить дальнейшая агломерация наночастиц с увеличением размера агломератов и изменением параметров структуры. В связи с этим исследовали морфологию жидких нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов после отверждения.

Для исследования структуры отвержденных эпоксидных нанокомпозитов с разным начальным уровнем гетерогенности был

использован метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе E301 Phillips [19].

В ходе экспериментов было показано, что при переходе эпоксидных нанодисперсий из жидкого состояния в твердое (отверждение) размер агломератов наночастиц практически не изменяется при выбранных режимах отверждения (24 часа при 20°C с последующей термообработкой при 80°C).

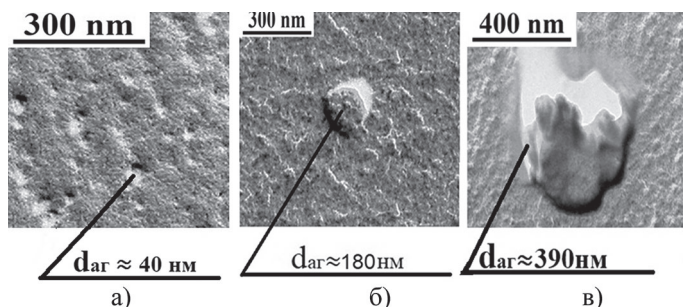


Рис. 3. Микрофотография структуры эпоксиананокмпозитов DER-330 + наночастицы + ТЭТА МУНТ при разных концентрациях углеродных нанотрубок (а) 0,005 об.%, (б) 0,025 об.%, (в) 0,25 об.%.

В качестве примера на рис. 3 приведены микрофотографии структур эпоксиананокмпозитов на основе ЭО марки DER-330, отвержденные ТЭТА и наномодифицированные МУНТ. Показано, что агломераты наночастиц сохраняют свои размеры в ходе реакции отверждения и составляют: для МУНТ ~ 40 нм при 0,005 об.%, ~ 180 нм при 0,025 об.%, ~ 390 нм при 0,25 об.%. Для всех остальных исследуемых композиций были выявлены аналогичные зависимости.

Ударную вязкость отвержденных эпоксиананокмпозитов определяли по ГОСТ 4561-82 (модуль упругости и прочность при сжатии) и ГОСТ 4647-80 (ударная вязкость по Шарпи без надреза, угол 94°).

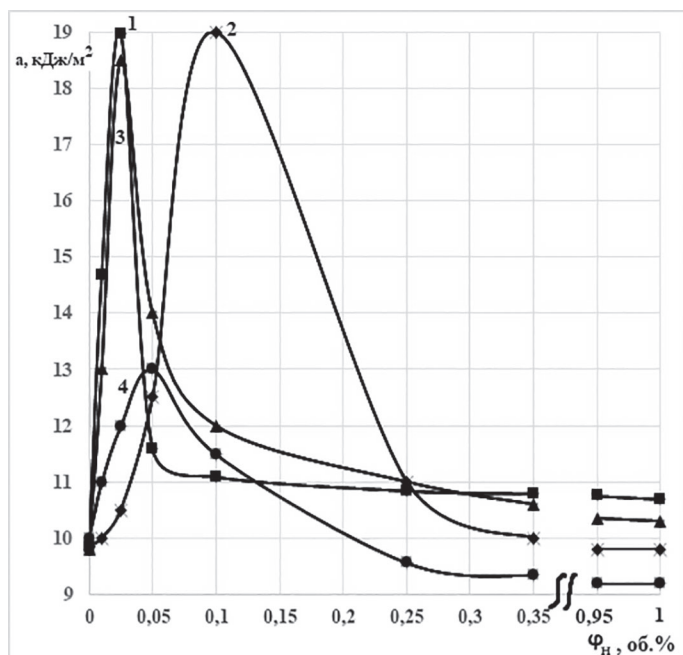


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости нанокмпозита на основе эпоксиананокмпозита марки DER-330 от концентрации нанонаполнителей на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), астралена типа «Б» (2), МУНТ (3) и ПБА (4).

Для всех исследованных нанокмпозитов (рис. 4) на зависимостях свойство – состав в области содержания от 0,001 до 0,1 об.% нанонаполнителей наблюдается повышение прочностных характеристик. Максимум ударной вязкости достигается при введении углеродных нанотрубок и нанопористых микроволокон уже при концентрации 0,025 об.%, для достижения максимальных показателей в нанокмпозите, наполненном астраленами типа В – 0,1 об.%, а бентонитом ПБА – 0,05 об.%. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителей приводит к снижению физико-механических характеристик. В значительной степени при введении нанонаполнителей возрастает ударная вязкость наносистем [20, 21].

Повышение ударной вязкости связано с изменением структуры ДНПКМ и образованием в ней агломератов наночастиц оптимальных размеров ~180–300 нм, что хорошо коррелирует с теоретическими положениями и данными по ударопрочным пластикам (например, АБС). Следует отметить, что максимум ударной вязкости у эпоксиананокмпозитов достигается при формировании агломератов диаметром ~ 180 нм для МУНТ и НУМ, ~200 нм для бентонита ПБА и ~ 280 нм – астралены типа «В» (рис. 5). Дальнейшее увеличение размеров агломератов сопровождается уменьшением значения ударной вязкости эпоксисистем.

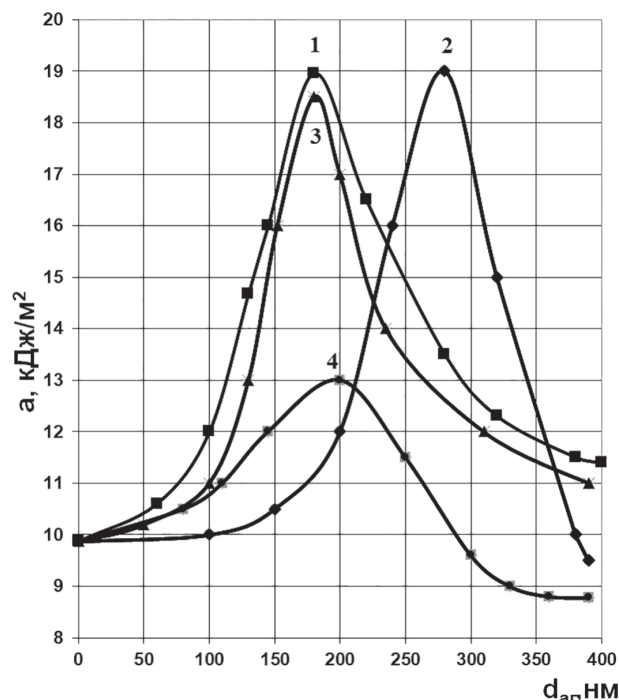


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости систем DER-330 + ТЭТА + нанонаполнитель от диаметра агломератов из наночастиц на основе углерода и монтмориллонита НУМ (1), астралена типа «Б» (2), МУНТ (3) и ПБА (4).

В работах по полимерному материаловедению [6–12] зависимости физико-механических характеристик обычно представляют в координатах от концентрации наночастиц. Зависимости ударной вязкости эпоксиананокмпозитов на основе DER-330 и нанонаполнителей от диаметров агломератов наночастиц имеют экстремальный характер.

Таким образом, с целью повышения ударной вязкости нанокмпозитов практически нецелесообразно диспергировать наночастицы в эпоксидном олигомере и матрице до их начального размера (на наноуровне, менее 100 нм), так как повышение стойкости к ударным нагрузкам наблюдается только при образовании агломератов размером 180–300 нм.

В работах [22, 23] показано, что для существенного повышения ударной вязкости (~ в 1,5–1,9 раз) полимерных наномодифицированных композитов необходимо обеспечение формирования рыхлых агломератов из наночастиц, и доказана их высокая эффективность в сравнении с ультрадисперсными частицами аналогичного размера (150 нм). В данном исследовании было показано, что не только размер частиц, из которых состоят данные агломераты, но и их форма играют большую роль при формировании оптимальной структуры эпоксиананокмпозитов с повышенной ударной вязкостью. Было установлено, что наноразмерные наполнители, имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ), формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (астралены типа «В») – только при 0,1 об.%. Микропластинки бентонита ПБА также склонны к агломерации и повышению ударной вязкости эпоксидной матрицы ~ в 1,3 раза при диаметре агломератов ~ 200 нм. Эффективность модификации полимерной матрицы агломератами из ультрадисперсных частиц пластинчатой формы (бентонит ПБА) существенно ниже, чем при введении наноразмерных частиц МУНТ, НУМ и

астраленов типа «В». Вероятнее всего, это связано с внутренней структурой и рыхлостью агломератов. Данный вопрос является объектом дальнейших научных исследований.

Заключение

В работе показано, что процесс агломерации нано- и ультрадисперсных частиц протекает по одинаковому механизму, и кривые зависимостей диаметра агломератов от концентрации наполнителей имеют аналогичный характер.

Структура и размер агломератов из нано- и ультрадисперсных частиц в эпоксиановом олигомере, как на нано- (до ~ 100 нм), так и на микроуровне (до ~ 390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние

Установлено, что ударная вязкость эпоксиананокмпозитов зависит от размера агломератов из наночастиц и концентрации наполнителей.

Показано, что распределение наночастиц и их агломератов в ЭО на наноуровне (до 100 нм) практически не приводит к повышению ударной вязкости.

Установлено, что только при формировании в структуре эпоксидного олигомера и полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимальных размеров ~ 180–280 нм происходит дисперсное упрочнение и повышение ударной вязкости ~ в 2 раза, а частицы бентонита ПБА, имеющие пластинчатую структуру, только в ~ 1,3 раза при размере агломератов ~200 нм.

Показано, что наноразмерные наполнители, имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ), формируют агломераты необходимого для повышения прочностных показателей диаметра при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (астралены типа «В») – только при 0,1 об.%.

Литература

1. Каблов Е.Н. //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2. С. 56. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М. и др. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.. 2017. №12 (60). Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
5. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9. Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
6. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н. Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 49–57.
7. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием. // Успехи химии. 79 (11). 2010. С. 1027–1064.
8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии, 2013. Т.8. №3. С. 28–46.
9. Новиковский, Е.А. Кандидатская диссертация. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза. – Барнаул. АГТУ им. А.И. Ползунова. 2017. – 178 с.
10. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокмпозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. №3–4. С. 9–12.
11. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. Том 11, №4. 2016. – С. 63–67.
12. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотров С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокмпозитов/ // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №2. – С. 2–7.
13. Пыхтин А.А. Кандидатская диссертация. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокмпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств. – М.: Московский технологический университет. 2017. – 125 с.
14. Ajayan, P.M. Nanocomposite Science and Technology Wiley / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun – VCH, 2003. – 236 p.
15. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II. Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнев В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
16. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. – М: Наука, 2014 – 422 с.
17. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 С.
18. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. – Саратов: Изд-во Саратовского университета. 1977. 177 с.
19. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / В.М. Лукьянович – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1960. – С. 90–116.
20. Кн. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокмпозиты. /Под ред. Винг Май Ю., Жонг-Жен Ю. – М: Техносфера. 2011. – 688 с.
21. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев – СПб.: Научные основы и технологии 2013. – 216 с.
22. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров / // Труды ВИАМ №6 (78), 2019. С. 3–12 DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12
23. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Наноэффект в эпокси-нанокмпозитах// Пластические массы. №11–12, 2019. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-3-6.