

УДК 678.021.31

Поступила в редакцию: 16.08.2018

Принята в печать: 07.09.2018

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ И ИХ АГЛОМЕРАТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ

И.Д. Симонов-Емельянов¹, А.А. Пыхтин^{2*}, К.А. Михальченко¹

¹ МИРЭА — Российский технологический университет,
119571, Москва, просп. Вернадского, 86

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
105005, Москва, ул. Радио, 17

*E-mail: nanocntpolimer@gmail.com

В работе установлена связь между параметрами структуры эпоксидных нанодисперсий и наноком-
позитов и комплексом физико-механических свойств эпоксинанокомпозитов при распределении
наночастиц на нано- и микроуровне.

Показано, что морфология эпоксинанокомпозитов и размер агломератов в эпоксидном олигомере
как на нано- (до ~100 нм), так и 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 нанодиспер-
сий и нанокомпозитов только при формировании в структуре эпоксинанокомпозитов агломератов
из наночастиц размером 150–200 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения комплекса физико-механических характеристик в эпоксидные олигомеры [1–4] и термопластичные полимеры [2, 5, 6] 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 нанокомпозитам, приводятся многочисленные данные о влиянии концентрации нанонаполнителей на различные физико-механические характеристики [1–10]. Практически во всех работах показано, что на зависимостях свойств от концентрации наночастиц при их оптимальной концентрации наблюдаются экстремумы (максимумы или минимумы) [2–4]. Так, прочностные характеристики возрастают в ~1,5 раза, модуль упругости ~1,5–4 раза, ударная вязкость — в ~2 раза и т. д. [1–5, 11, 12].

Однако остается, как правило, не выясненным вопрос о распределении наночастиц в полимерных матрицах с разной вязкостью. Не ясно, наночастицы распределены на наноуровне и их размер или размер их агломератов не превышает 100 нм или образуются агломераты значительно больших размеров (более 100 нм). Если формируются в нанокомпозитах агломераты из наночастиц с размером более 100 нм, то, согласно классификации, можно ли их относить собственно к нанокомпозитам?

Закономерности процессов агломерации наночастиц, формирование гетерогенной структуры нанокомпозитов на разных уровнях организации (нано- или микро) в зависимости от технологических параметров смешения и ее влияние на свойства в работах практически не рассматриваются и не приводятся данные свойств от размеров наночастиц и их агломератов.

В данной работе приводятся данные по распределению и агломерации наночастиц углеродной и оксидной природы, разной формы, размера и содержания в эпоксидном олигомере при смешении, по формированию структуры нанодисперсий на различных уровнях гетерогенности и влияние ее параметров на комплекс физико-механических свойств нанокомпозитов. Отдельно рассматривается вопрос о стабильности начальной структуры нанодисперсий в процессе смешения, отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры эпоксидной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали низковязкий однофракционный эпоксидиановый олигомер (ЭО) марки DER-330 фирмы Dow Chemicals с небольшой начальной гетерогенностью (доля ассоциатов не превышает ~5 об. %) и вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, содержанием гомофракции 92 % и массовой долей эпоксидных групп ~23,2–24,4 %.

Для отверждения эпоксианосистем использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals

(вязкость — 30 мПа·с, плотность — 0,995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп — 24 г/экв.), характеризующийся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Нанокомпозиты разного состава отверждали ТЭТА при 20 °С в течение 24 часов и затем при 80 °С — 10 часов.

Для получения нанодисперсий и нанокомпозитов были использованы наночастицы 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) (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», Санкт-Петербург), белая сажа марки БС-50 (Компания «БСК», ГОСТ 18307-78), приведены в табл. 1.

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 эпоксиананокомпозитов с заданной структурой и комплексом свойств, заключающаяся в многократном последовательном разбавлении высококонцентрированной дисперсии наночастиц в ЭО, с последующим механическим смешением при разных температурных режимах. 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

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей

Нанонаполнитель	$F_{ч}, k_e$	$d_{нч},$ нм	$S_{уд},$ м ² /г	Плот-	$\varphi_{нч},$ об. д.
				ность, г/см ³	
				$\rho_{ист}/\rho_{нас}$	
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, 5,9	20	400	1,6/0,7	0,25
Белая сажа марки БС-50	Сферическая, 2,5	45	50	2,3/0,23	0,2

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

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 [13–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЯ

С увеличением содержания наночастиц в ЭО размер светорассеивающих частиц увеличивается и происходит их агрегация. В качестве примера на *рис. 1* приведены зависимости размера светорассеивающих частиц от концентрации нанотрубок марки УФН А1 01т (УНТ), Астралены типа «В» марки УФН А2 01а и белой сажи марки БС-50 в DER-330.

Установлено, что с помощью предложенной методики введения нанонаполнителей углеродной и оксидной природы для получения жидких нанодисперсий в ЭО на зависимостях диаметра агрегатов из наночастиц от их концентрации (*рис. 1*) можно выделить три основных области гетерогенности: область 1 — при концентрациях до ~0,01 об. % удается распределить частицы МУНТ и БС-50 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 агрегации наночастиц и формирование крупных агрегатов на микроуровне до ~380 нм, область 3 — при дальнейшем увеличении концентрации наблюдается стабилизация процесса агрегации и формирование агрегатов из наночастиц размером ~380–400 нм.

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

При отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксинаноксидных композитов может происходить дальнейшая агрегация наночастиц с увеличением размера агрегатов и изменением параметров структуры. В связи с этим исследовали морфологию жидких нанодисперсий и эпоксинаноксидных композитов после отверждения.

Для исследования структуры отвержденных эпоксидных наноксидных композитов с разным начальным уровнем гетерогенности был использован метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе E301 Phillips [16].

Показано, что агрегаты наночастиц сохраняют свои размеры в ходе реакции отверждения (24 часа при 20 °С, с последующей термообработкой при 80 °С). При концентрациях наночастиц не более 0,005 об. % размер агрегатов из наночастиц составляет 40–80 нм (*рис. 2*), при увеличении концентрации нанонаполнителей не более 0,1 об. % размер агрегатов увеличивается до 180–280 нм (*рис. 3*), при концентрации нанонаполнителей свыше 0,25 об. % происходит формирование крупных стабильных агрегатов размерами свыше 380 нм (*рис. 4*).

Как показано на *рис. 2*, размер агрегатов из наночастиц при распределении нанонаполнителей на наноуровне (менее 100 нм) составляет ~40 нм (МУНТ), 70 нм (Астралены «В») и 80 нм (БС-50). Размер агрегатов в точках максимума физико-механических характеристик составляет 180, 280 и 190 нм соответственно (*рис. 3*). При превышении концентрации нанонаполнителей свыше 0,25 об. % происходит формирование крупных агрегатов из наночастиц, размер которых превышает 380 нм (*рис. 4*).

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

Свойства и физико-механические характеристики определяются структурой наноксидных композитов, которая зависит от содержания, формы наночастиц, размера их агрегатов и межчастичного расстояния [17].

Физико-механические характеристики отвержденных эпоксинаноксидных композитов определяли по ГОСТ 4561-82 (модуль упругости и прочность при сжатии) и ГОСТ 4647-80 (ударная вязкость по Шарпи без надреза, угол 94°).

В работах по наноксидным композитам [1–10] обычно зависимости физико-механических характеристик представляют в координатах от концентрации нано-

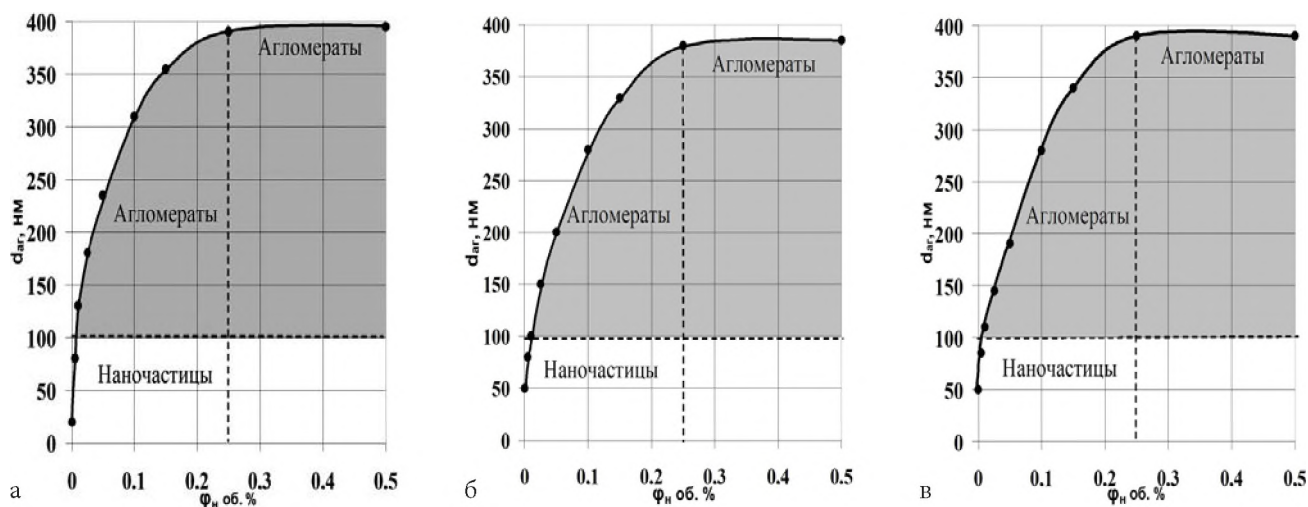


Рис. 1. Зависимость диаметра наночастиц и агрегатов (d_{agr}) МУНТ (а), Астрален «В» (б) и БС-50 (в) в DER-330 от концентрации нанонаполнителей

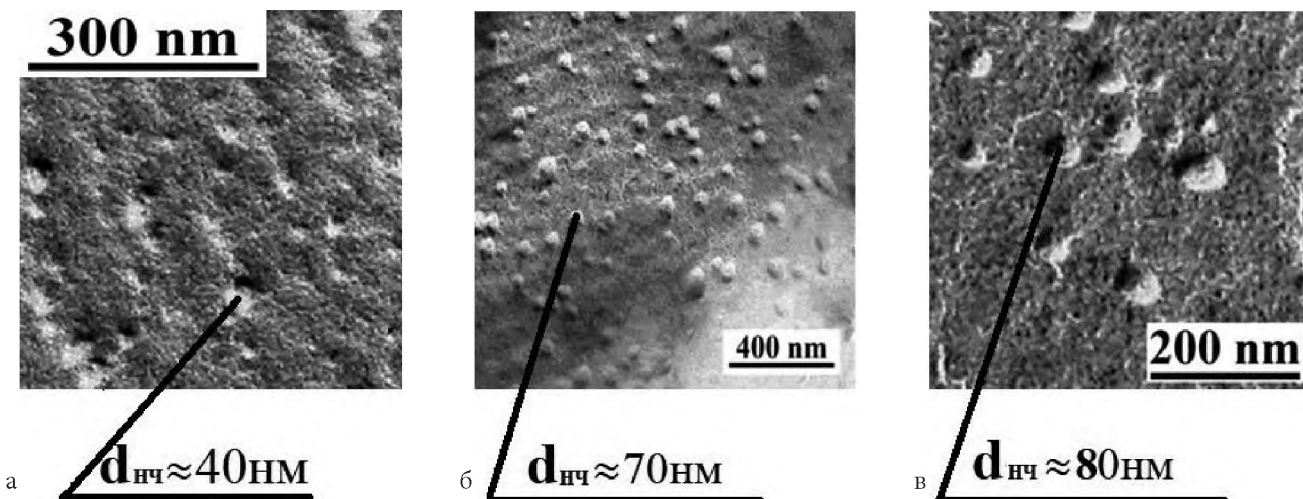


Рис. 2. Микрофотография структуры эпоксинанокмпозитов DER-330 + наночастицы (концентрация не более 0,005 об. %) + ТЭТА МУНТ (а), Астралены «В» (б), БС-50 (в)

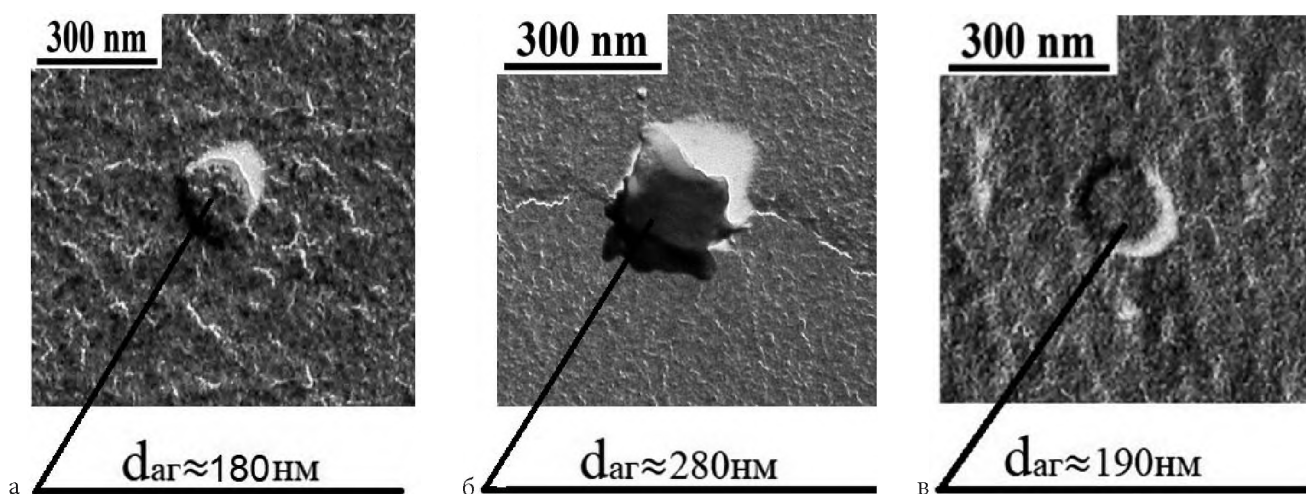


Рис. 3. Микрофотография структуры эпоксинанокмпозитов DER-330 + наночастицы (концентрация не более 0,1 об. %) + ТЭТА МУНТ (а), Астралены «В» (б), БС-50 (в)

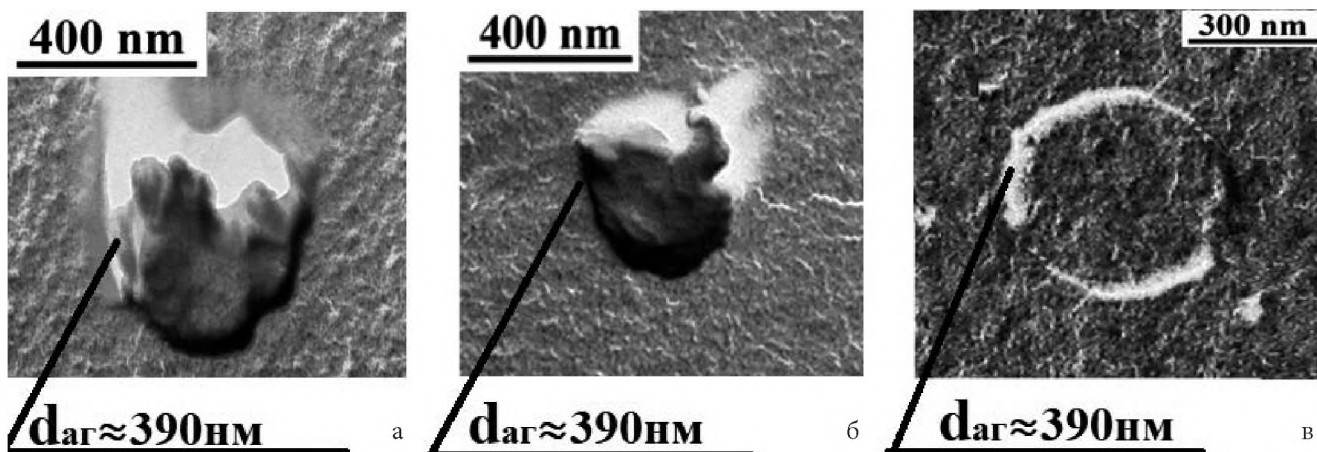


Рис. 4. Микрофотография структуры эпоксинанокмпозитов DER-330 + наночастицы (концентрация более 0,25 об. %) + ТЭТА МУНТ (а), Астралены «В» (б), БС-50 (в)

частиц. Основным достоинством эпоксинанокмпозитов считается повышение физико-механических показателей при введении очень небольшого количества наночастиц — от 0,001 до 1 масс.%. Как показано в работе [17], это определяется параметрами струк-

туры дисперсных систем и не является особенностью нанокмпозитов.

В работе [12] были определены оптимальные концентрации нанонаполнителей, при которых достигаются максимальные значения ударной вязкости, прочности

и модуля упругости при сжатии: для МУНТ ~0,025 об. %, для Астраленов «В» ~ 0,1 об. %, для БС-50 0,05 об. %.

Впервые для эпоксидных нанокомпозитов приведены зависимости физико-механических характеристик от диаметра агломератов наночастиц (уровня гетерогенности) (рис. 5).

На зависимостях физико-механических характеристик эпоксинанокомпозитов на основе DER-330 и наночастиц от диаметров агломератов имеются экстремумы в области оптимальных диаметров (концентраций). Максимумы ударной вязкости ($a_{уд}$), прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) и модуля упругости при сжатии ($E_{сж}$) достигаются при формировании в полимерной матрице агломератов из наночастиц размеров: МУНТ ~180 нм, БС-50 ~190 нм, Астралены «В» ~280 нм при оптимальных концентрациях (рис. 5). При этом наблюдается повышение в $a_{уд}$ ~2,0 раза, $\sigma_{сж}$ ~1,5 раза и $E_{сж}$ ~2–2,5 раза. Необходимо отметить, что химическая природа наночастиц практически не оказывает влияния на физико-механические характеристики эпоксинанокомпозитов, которые зависят от размера агломератов и концентрации нанонаполнителей.

В ходе исследований было установлено, что при распределении наночастиц на наноуровне (до ~100 нм) уровень физико-механических характеристик эпоксинанокомпозитов практически не изменяется по сравнению с отвержденным эпоксиполимером. Для повышения и достижения оптимальных прочностных показателей необходимо формирование структуры нанодисперсий на микроуровне с размером агломератов из наночастиц ~150–295 нм.

Разрушение нанокомпозитов зависит от гетерогенности структуры, ее параметров и размеров включений, как, например, для ударопрочных пластиков [18–20]. Наиболее чувствительной характеристикой к размеру частиц в полимерных композитах дисперсной структуры, в том числе и нанокомпозитах, является ударная вязкость, которая определяется взаимодействием растущей макротрещины с дисперсными частицами [18].

Известно, что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице растущая трещина при движении по гетерогенному материалу может не реагировать на наличие дискретных включений, т.е. трещина проходит, как по гомогенному материалу. Аналогичным образом происходит прорастание трещины в ударопрочном полистироле (УПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирольном сополимере (АБС). Так, размер частиц каучука в АБС пластике составляет от 200–300 нм [19, 20], что хорошо коррелирует с оптимальными размерами агломератов из наночастиц в эпоксинанокомпозитах (от 150 до 295 нм).

Несомненным преимуществом нанодисперсных систем, в отличие от ударопрочных пластиков, с дисперсными микрочастицами и частицами каучука [19, 20] является повышение не только ударной вязкости в ~2 раза, но также модуля упругости в ~2,5 раза и прочности при сжатии в ~1,5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что, варьируя концентрацией наночастиц в ЭО, можно направленно регулировать распределение наночастиц на разных уровнях гетерогенности (нано — до 100 нм и микроуровне — до 390–400 нм) в эпоксидных нанодисперсиях для получения эпоксинанокомпозитов с оптимальными параметрами структуры и комплексом физико-механических свойств.

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

Впервые установлено, что физико-механические характеристики эпоксинанокомпозитов зависят от размера агломератов из наночастиц и концентрации нанонаполнителей.

Показано, что распределение наночастиц и их агломератов в ЭО на наноуровне (до 100 нм) практически

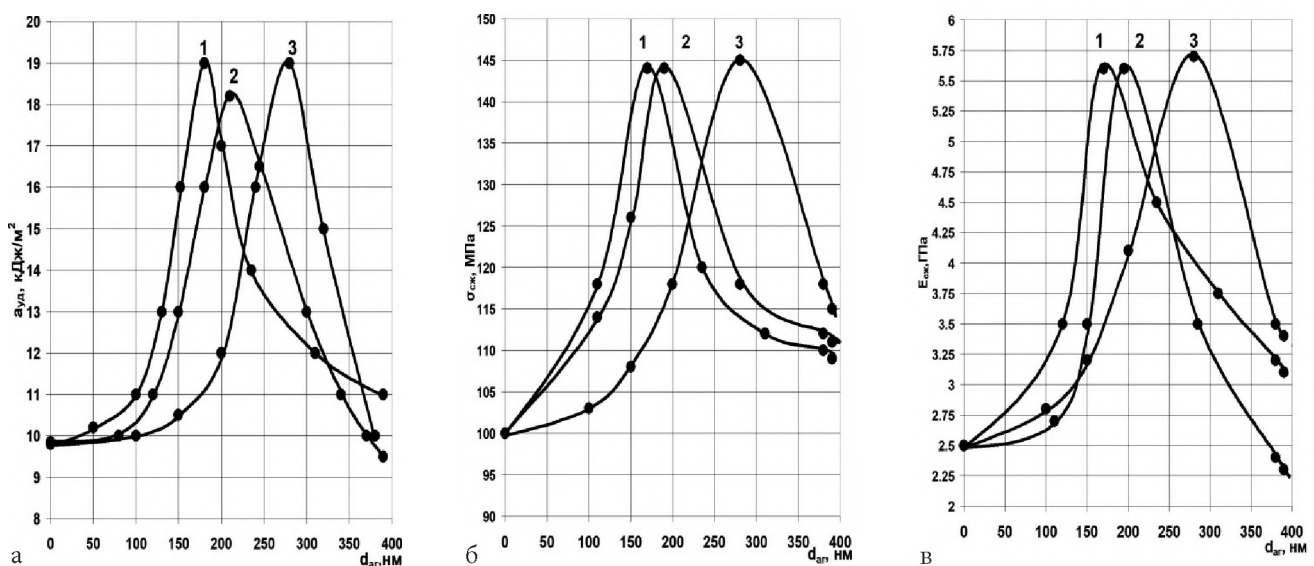


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости (а), прочности при сжатии (б) и модуля упругости при сжатии (в) эпоксиполимера и эпоксинанокомпозитов на основе DER-330 от диаметра агломератов наночастиц МУНТ (1), БС-50 (2), Астраленов «В» (3)

не приводит к повышению комплекса физико-механических характеристик нанокомпозитов. Установлено, что только при формировании в структуре эпоксидного олигомера и полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимальных размеров ~150–295 нм происходит повышение ударной вязкости в ~2,0 раза, модуля упругости в ~2–2,5 раза и прочности при сжатии в ~1,5 раза.

Данная работа выполнена в рамках инициативной темы 55-365. Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Чалых А.Е. и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина за помощь в исследовании структуры дисперсий и эпоксинонанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027–1064.
3. 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.
4. Новиковский Е.А. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза: Дис. ... канд. наук. Барнаул: АГТУ им. А.И. Ползунова. 2017. 178 с.
5. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней З.Н., Осипчик В.С. Нанокомпозиты на основе полиолефинов // Пластические массы. 2015. № 3–4. С. 9–12.
6. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 9. Статья № 04.
7. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 3. Сатья № 07.
8. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен. М: Техносфера, 2011. 688 с.
9. Акатенков Р.В., Алексахин В.Н., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // Деформация и разрушения материалов. 2011. № 11. С. 22–24.
10. Гуляев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 5–11.
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. 2016. Т. 11. № 4. С. 63–67.
12. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотров С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 2. С. 2–7.
13. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977. 177 с.
14. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов. М.: Химия, 2004. 445 с.
15. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Коллоидная химия: лабораторный практикум. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. 48 с.
16. Лукьянович В.М. «Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях». М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 90–116.
17. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015. № 9–10. С. 29–36.
18. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. М.: Наука, 2014. 422 с.
19. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / Пер. с англ.; Под ред. В.Н. Кулезнева. СПб: Научные основы и технологии, 2009. 606 с.
20. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб: Научные основы и технологии. 2013. 216 с.