

УДК 678.5

Е.С. Ананьева, М.И. Ананьев, В.Б. Маркин, А.В. Ишков, В.А. Новоженев, А.В. Новоженев, И.С. Ларионова

Модификация эпоксидианового реактопласта горячего отверждения наноматериалами различной природы

E.S. Ananyeva, M.I. Ananyev, V.B. Markin, A.V. Ishkov, V.A. Novozhenov, A.V. Novozhenov, I.S. Larionova

Modification of Epoxy Dian Thermosetting Polymer by Nanomaterials of Various Nature

Изучены структура и физико-механические свойства реактопластов, полученных горячим отверждением эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированной углеродными (УДА, УДАГ) и оксидными (Al_2O_3) наноматериалами. Для описания структуры и свойств полимерных нанокомпозитов предложено использовать принципы фрактально-кластерного подхода. Анализ зависимостей физико-механических свойств материалов от их фрактальной размерности показал применимость к нанокомпозитам исследованной системы принципа мультипликативности.

Ключевые слова: эпоксидная смола, нанокомпозит, структура и свойства материала, наполнитель, полимерная матрица, фрактальная размерность, кластер.

The structure and physical-mechanical properties of the thermosetting polymer received by hot curing of epoxy resin ED-20 modified by carbon (UDA, UDAG) and oxide (Al_2O_3) nanomaterials is investigated in the study. For the description of the structure and properties of polymeric nanocomposites it is offered to use principles of fractals-clusters approach. The analysis of dependences of physical-mechanical properties of materials from their fractal dimension applicability shows the opportunity to use multiplication principle to investigated nanocomposite system.

Key words: epoxy resin, nanocomposite, structure and properties of a material, filler, polymeric matrix, fractal dimension, cluster.

Введение

Создание функциональных и «интеллектуальных» материалов (*Smart materials*) требует обеспечения такой структуры, которая была бы способна выполнять взаимосвязанные функции ее самоуправления [1]. Фрактальная структура материала, если ее рассматривать в рамках системного подхода, обладает одновременно динамичностью и информационными свойствами и может естественным образом обеспечивать синергетическое взаимодействие структуры и свойств материала [2].

Практическая реализация идеи фрактальной геометрии в полимерном материаловедении позволяет создавать материалы нового поколения, содержащие в своей структуре различные наноразмерные фазы, образующие кластеры, взаимосвязанные с фрактальной структурой основной фазы [3].

На современном этапе научно-технологического развития России особую роль приобрели нанотехнологии [4]. Не стали здесь исключением и полимерные композиты. Благодаря высокой удельной поверхности (до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) наночастицы, используемые для

дисперсного наполнения полимерных матриц, при их объемном содержании 0,01–1% способны активно модифицировать полимер.

Композиционные материалы, в которых размер частиц наполнителя составляет 0,1–100 нм и заметные эффекты изменения структуры и свойств проявляются при содержании наночастиц до 1% в полимерной матрице, стали называть полимерными нанокомпозитами [5].

Ранее нами исследованы эффекты, происходящие при микромодификации гетерополимерных матриц детонационными нанокремнекислородами и нанокремнеземами [6].

Цель настоящей работы – модификация гомополимерного эпоксидного реактопласта, полученного горячим отверждением эпоксидианового олигомера смешанной ангидридно-аминной системой, наноматериалами различной природы и применение фрактально-кластерного подхода для описания физико-механических свойств исследованных композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основы полимерной матрицы использовали известную смесь эпоксидной смолы ЭД-20

(ГОСТ 10587-84), отвердителя *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида (*изо*-МТГФА) – ТУ 38.103149-85 и ускорителя УП 606/2 (ТУ 6-020981735-96), взятых в соотношении 100:81:0,3 весовых частей.

Модификаторами реактопласта служили детонационные наноалмазы марок УДАГ (Ø 40–60 нм) – ТУ 84.415-115-2000, УДА (Ø 4–12 нм) – ТУ 84-1124-87, выпускаемые ОАО ФНПЦ «Алтай» (Бийск), и ультрадисперсный корундовый порошок Al₂O₃ с Ø 80–100 нм производства проблемной лаборатории ультрадисперсных материалов политехнического института Сибирского федерального университета (Красноярск).

Расчетное количество модификатора вводили в смолу в растворе отвердителя, после чего проводили его ультразвуковое диспергирование на установке МУЗА-0,4/22 при акустической мощности 0,04–0,08 кВт на частоте 22 кГц.

Готовую смесь смолы, наночастиц модификатора, ускорителя и отвердителя заливали во фторопластовые формы, позволяющие изготавливать образцы композитов для испытаний физико-механических свойств по ГОСТ 1497-61, 2055-43 и ГОСТ 9454-78, и отверждали в печи по известным режимам [7].

Механические характеристики полученных материалов исследовали на разрывной машине INSTRON 33600. Микрофотографии структуры материала и поверхности его разрушения получали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6700F при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ. Фрактальные характеристики структуры материала, полимерной матрицы и поверхности разрушения определяли по электронным микрофотографиям шлифов и сколов с помощью оригинальной программы для ЭВМ «FracDim» по методике, изложенной в [8].

Результаты и их обсуждение

В настоящее время структуру многих блок-полимеров, к которым относятся и отвержденные горячим способом эпоксидные смолы, описывают с помощью кластерной модели аморфного тела и методов фрактального анализа, которые хорошо дополняют друг друга [9]. Фрактальный анализ дает только общие представления о структуре аморфных тел. Кластерная же модель конкретизирует ее особенности в рамках принятых в физике полимеров понятий. Тогда «возмущение» полимерной матрицы при введении наночастиц наполнителя будет выражаться в увеличении фрактальной размерности композита D [10].

Изменение величины D свидетельствует об изменении как структурной организации полимера и его свойств, так и состояния наполнителя. В то же время из положений фрактальной геометрии известно, что частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в общем случае мультифрактальными) свойствами и характеризуемый фрактальной размерностью D_f , структура полимерной матрицы может быть

охарактеризована размерностью d_f , тогда для определенной экспериментально фрактальной размерности композита D справедливо соотношение

$$D_f + d_f = D \leq 3. \quad (1)$$

В кластерной модели аморфного тела структура рассматривается как набор областей локального порядка (кластеров), погруженных в неплотноупакованную матрицу. Кластеры представляют собой наборы нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул (аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями), а их относительная доля во всей структуре $\varphi_{кл}$ является параметром ее порядка. Величины d_f и $\varphi_{кл}$ связаны следующим соотношением:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{\varphi_{кл}}{C_\infty S}}, \quad (2)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, являющееся показателем статистической гибкости полимерной цепи, S – площадь поперечного сечения макромолекулы, м².

Уравнение (2) предполагает, что повышение величины d_f по мере возрастания объемного содержания наполнителя φ_n означает снижение относительной доли кластеров $\varphi_{кл}$, т.е. уменьшение степени локального порядка структуры полимерной матрицы.

В силу того что $D_f \sim C_\infty$, его увеличение означает изменение и статистической гибкости цепи. Кроме того, величина D_f характеризует распределение размеров микрополостей флуктуационного свободного объема, которое также изменяется при введении наполнителя.

В то же время крупные агрегаты частиц наполнителя, неизбежно образующиеся на стадии изготовления композита, являясь концентраторами напряжений, способны нивелировать эффект модификации, поэтому в кластерной модели наполненного полимера учитывают также и изменение максимального радиуса агрегата частиц одного размера R_a^τ :

$$R_a^\tau = \left(\frac{4 \cdot c_0 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot m_0} \right)^{1/D_{ac}} \cdot t^{1/D_{ac}}, \quad (3)$$

где c_0 – начальная концентрация частиц, k – постоянная Больцмана, T – температура, η – вязкость среды, m_0 – масса исходной частицы, D_{ac} – фрактальная размерность агрегата частиц, которая может быть приравнена к D , t – время агрегации.

Таким образом, исследуя изменение D нанокompозита, с помощью уравнений (1–3) можно не только найти такой важный параметр его структуры, как $\varphi_{кл}$, но и оценить изменение физико-химических и механических свойств полимерной матрицы, так как C_∞ пропорциональна фрактальной размерности

наполнителя, а S может быть определена из независимого эксперимента или рассчитана для конкретного полимера.

На рисунке 1 представлены зависимости фрактальной размерности полученных материалов от степени их объемного наполнения.

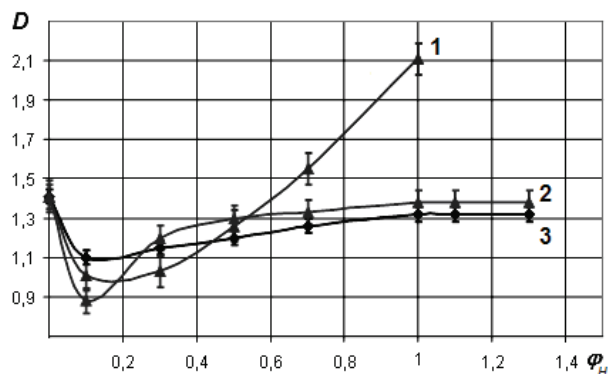


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности материала D от степени объемного наполнения φ_n полимерной матрицы: 1 – ЭД-20+Al₂O₃; 2 – ЭД-20+УДАГ; 3 – ЭД-20+УДА

Как следует из рисунка 1, у полученных материалов наблюдается образование фрактальной макроструктуры с наличием в ней определенной доли кластеров наполнителя, причем максимальному значению D отвечает композит на основе ЭД-20 и порошка УДАГ.

В то же время применительно к исследованным нами степеням наполнения 1–1,5% говорить об образовании каркаса частиц наполнителя в материале нельзя: во-первых, потому, что сами частицы наноразмерны, и, во-вторых, распределение частиц по элементу объема композита минимально, так что расстояние между ними в сотни раз превышает их эквивалентный диаметр.

К таким материалам должен применяться принцип мультипликативности, когда наполненная матрица рассматривается как однородная гомогенная среда, свойства которой изменены наполнителем.

Анализ влияния степени наполнения смолы ЭД-20 частицами УДА, УДАГ и Al₂O₃ на фрактальную размерность D нанокompозитов показывает, что с увеличением φ_n для исследованных систем наблюдается сначала незначительное падение, а затем рост D (рис. 1, кривые 1–3), причем закон изменения D для всех материалов различен. Особенно динамично возрастает фрактальная размерность после падения до 0,9–1,0 при дальнейшем изменении состава у материала ЭД-20+УДАГ до исходной величины ненаполненного полимера и до величины 2,1 – у материала ЭД-20+Al₂O₃ (рис. 1, кривая 1).

Прежде всего это объясняется высокими значениями удельной поверхности частиц алмазографита (УДАГ) и окиси алюминия (до 380–400 м²/г), что

способствует агрегированию, а значит, «возмущению» структур в сравнении с введением в ЭД-20 частиц УДА и Al₂O₃.

Важно отметить, что для всех систем при φ_n меньше 0,5% фрактальная размерность наполненных полимеров меньше фрактальной размерности чистого полимера, что может свидетельствовать об улучшении морфологии полимерной матрицы (например известное «залечивание» дефектных зон) при ее наполнении наночастицами.

Углеродные наночастицы улучшают морфологию полимерной матрицы на границе раздела фаз композитов [11]. При этом формируется структурированный, сферолитоподобный слой полимера, повышающий остаточную прочность материала (его трещиностойкость, прочность при межслоевом сдвиге и сжатии в трансверсальном направлении).

Исследование морфологии поверхности вязкого разрушения нанокompозитов на основе ЭД-20 и порошков УДА, УДАГ показало (рис. 2) формирование структур, характеризующихся как наличием областей структурированного полимера вблизи наночастиц, так и образованием структур разрушения.

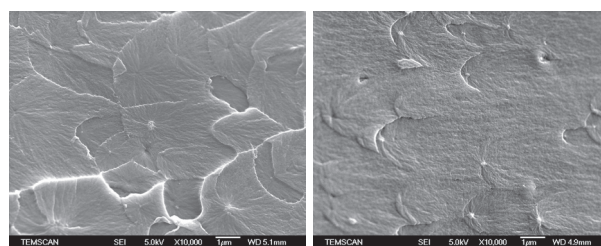


Рис. 2. Микроструктура поверхности вязкого разрушения материала на основе смолы ЭД-20, наполненного частицами УДА (а) и УДАГ (б) при $\varphi_n = 1\%$

Как видно из рисунка 2, с одной стороны растущие трещины огибают области, в которых находятся углеродные наночастицы, с другой – наполнитель концентрирует механические напряжения и очаги разрушения вблизи границ сферолитов и аморфного материала полимерной матрицы.

Таким образом, полимерный нанокompозит, формирующийся в системе ЭД-20+УДА, УДАГ или Al₂O₃, можно рассматривать как однородный материал с особыми свойствами, не проецируя их отдельно на полимерную матрицу, наполнитель или их структуры. Вероятно, что физико-механические свойства такого материала должны коррелировать с величиной его фрактальной размерности.

Для установления корреляции между фрактальной размерностью материала и его физико-химическими и механическими свойствами нами получены зависимости ударной вязкости, тангенса угла механических потерь, динамического модуля упругости нанокompозитов

позитов от их фрактальной размерности D , которые приведены на рисунках 3–5.

Рисунок 3 показывает, что независимо от природы наполнителя с увеличением фрактальной размерности композита наблюдается закономерное уменьшение ударной вязкости A_p . В системе ЭД-20+УДАГ это объясняется возрастанием доли «возмущенной» структуры полимера и числа его кластеров, которые с увеличением D при ударных нагрузках концентрируют механические напряжения. В системе ЭД-20+Al₂O₃ главную роль будут играть анизотропная форма частиц наполнителя и расположение их границ относительно направления роста трещин.

Тангенс угла механических потерь нанокompозита также закономерно уменьшается с увеличением его фрактальной размерности. Величина $tg\delta$ характеризует диссипативные свойства материала, чем меньше ее значение, тем меньшей склонностью к деформации обладает наполненный полимер. Из рисунка 4 видно, что с повышением степени наполнения φ_n и величины D происходит уплотнение сетки полимера, что приводит к уменьшению молекулярной подвижности и вызывает понижение величины $tg\delta$.

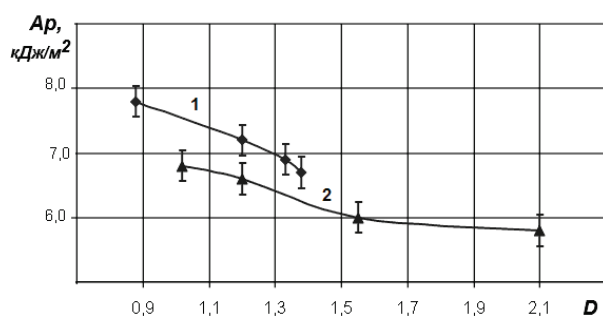


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D нанокompозита: 1 – ЭД-20+Al₂O₃; 2 – ЭД-20+УДАГ

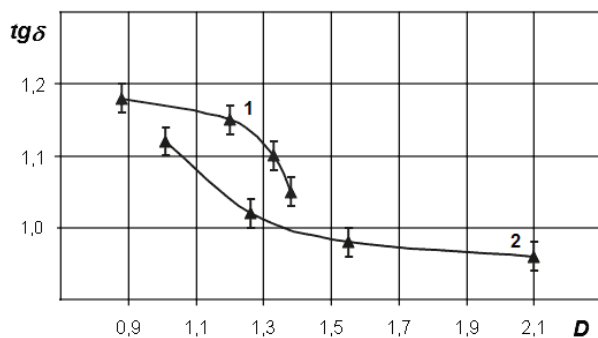


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от фрактальной размерности D нанокompозита: 1 – ЭД-20+Al₂O₃; 2 – ЭД-20+УДАГ

Рост величины динамического модуля упругости нанокompозитов систем ЭД-20+УДАГ и ЭД-20+Al₂O₃ (рис. 5) объясняется тем, что с возрастанием φ_n и величины D происходит увеличение доли поверхностно измененного полимера, расположенного в непосредственной близости от частиц наполнителя, характеризующегося более короткими статистическими звеньями полимерной цепи с уменьшенной подвижностью.

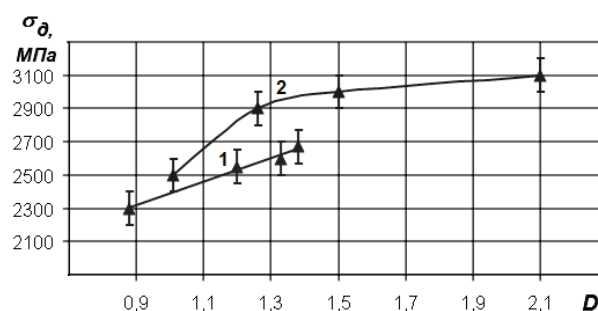


Рис. 5. Зависимость динамического модуля упругости σ_d от фрактальной размерности D нанокompозита: 1 – ЭД-20+Al₂O₃; 2 – ЭД-20+УДАГ

Сравнительный анализ прочностных свойств ненаполненной и отвержденной смолы ЭД-20 и исследованных нами нанокompозитов с УДА, УДАГ и Al₂O₃ показал, что для наполненного полимера с увеличением D возрастает и его прочность на сжатие. С другой стороны, фрактальная размерность D ненаполненной смолы ЭД-20 больше, чем D систем ЭД-20+УДА и ЭД-20+Al₂O₃. При этом ее прочность на сжатие меньше. Таким образом, при наполнении исследованными наночастицами термореактивной матрицы ЭД-20 в количестве до 1% об. происходит улучшение ее морфологии и комплекса физико-механических свойств.

Выводы

1. Выполнена модификация эпоксидианового реактопласта на основе смолы ЭД-20 с наноматериалами различной природы, полученного горячим отверждением смесью *изо*-МТГФА и УП 606/2.
2. Для описания структуры и свойств полученных полимерных композитов применены принципы фрактальной геометрии и кластерная модель аморфного тела.
3. Для наномодифицированных материалов систем ЭД-20+УДА, ЭД-20+УДАГ, ЭД-20+Al₂O₃ определены фрактальные размерности D при степени их объемного наполнения φ_n до 1,3%.
4. Установлены корреляции фрактальной размерности нанокompозитов с их физико-механическими свойствами: ударной вязкостью, тангенсом угла механических потерь и динамическим модулем упругости.

Библиографический список

1. Concise encyclopedia of composite materials / ed. by A. Kelly. – Elsevier Science, 1994.
2. Федер Е. Фракталы. – М., 1991.
3. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов // Механика композитных материалов и конструкций. – 1996. – Т. 2, №3–4.
4. Жоаким К., Плеввер Л. Нанонауки. Невидимая революция. – М., 2009.
5. Новиков В.У., Козлов Г.В. Полифрактальность структуры наполненных полимеров // Пластические массы. – 2004. – №4.
6. Полукеева Л.Г., Ананьева Е.С., Хвостов С.А., Ларионова И.С., Шацкая Т.Е., Ишков А.В. Модификация смеси эпоксидианового связующего и полиметилена-трифенилбората детонационными наночастицами углерода и нанодиамазми // Ползуновский вестник. – 2008. – №3.
7. Анисеева Л.М., Маркин В.Б. Композиционные материалы. – Барнаул, 1998. – Ч. 1.
8. Ишков А.В., Барсуков А.А. Система исследования композиционных материалов по их растровым изображениям // Вестник ТГУ. Бюл. опер. научн. инф. – 2006. – №65.
9. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры в материаловедении // Материаловедение. – 2005. – №4.
10. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальная механика наполненных полимеров // Пластические массы. – 2005. – №2.
11. Гуняев Г.М. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – №4.