

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Хвостов, А.В. Роголёв, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин

В последние десятилетия в материаловедении интенсивно развивается новое направление, связанное с получением ультрадисперсных порошков, исследованием их свойств и созданием материалов на их основе. Ультрадисперсные материалы, включающие или состоящие из сверхмалых морфологических элементов, могут обладать уникальными свойствами, недостижимыми традиционными методами. Область применения ультрадисперсных порошков чрезвычайно широка. Их используют в качестве функциональных добавок и активаторов спекания в порошковой металлургии, активаторов в реакциях полимеризации, модификаторов в композитах, полимерах и эластомерах и т.д. [1].

Использование наноразмерных частиц в производстве композиционных материалов, позволяет получать новые классы конструкционных пластмасс с улучшенными эксплуатационными качествами [2], что позволяет расширить область их практического применения в современном машиностроении.

Известно [3], что эффективность модификации термореактивных полимеров жесткими дисперсными частицами зависит от следующих характеристик наполнителя: размера и формы частиц, их объемной доли, распределения частиц по размерам, однородности распределения наполнителя по объему системы.

В силу высокой активности поверхности наноразмерных углеродных частиц они обладают большой склонностью к агрегированию, что затрудняет их однородное распределение в полимере. Это связано с тем, что порошкообразные углеродные наночастицы относятся к агломерированным наполнителям с эффектами структурности и диспергирующего смешения, приводящим как к статистическому образованию агломератов, так к статистически случайному их разделению. Это обуславливает определенную фракционность: распределение агломератов частиц по различным диаметрам, размеры которых зависят от исходного сырья и особенностей технологического процесса получения. Взаимное сцепление частиц в дисперсных системах обусловлено силами различной природы. Этот процесс агрегации отражается на

макроскопических свойствах композитов. Так, например, агрегация исходных частиц наполнителя приводит к повышению модуля упругости и снижению ударной вязкости композитов [4]. Агрегация частиц приводит к необходимости рассчитывать средний диаметр частиц, поскольку этот показатель влияет на величину зазора между частицами, которая определяет уровень структурной напряженности, свойства материала при сдвиге и в трансверсальном направлении

Таким образом, разработка технологии совмещения наноразмерных углеродных частиц с полимерной матрицей, позволяющей снизить степень агрегации частиц и добиться однородного распределения при изготовлении полимерного материала, модифицированного ультрадисперсным порошком, является актуальной практической задачей.

Для оценки технологичности наполненного полимера была проведена оценка седиментационной устойчивости смеси, результаты исследования представлены на рисунке 1.

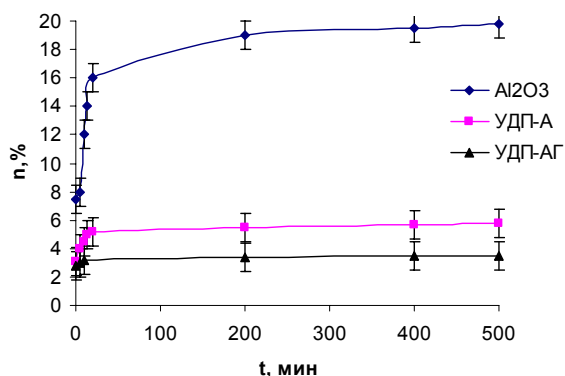


Рис. 1. Зависимость относительной пропускной способности  $n$  от времени экспонирования  $t$  для эпоксидной смолы ЭД-22, наполненной различными по природе наполнителями

Анализ представленных зависимостей показывает, что после совмещения ультрадисперсного наполнителя со связующим происходит осаждение наиболее крупных агрегатов в течение 10-20 минут. Следует отметить, что доля осевших частиц невелика по сравнению с их общим количеством. Оставшиеся частицы достаточно равномерно при визуальном осмотре, распределяются в объеме

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

связующего и их поведение определяется не столько силой тяжести, сколько тепловым движением и силами физического взаимодействия. Эксперимент показал, что полимерная композиция седиментационно устойчива в течение 8 часов.

Однако микроскопические исследования срезов образцов после отверждения (рисунок

2) показали, что и после отбора верхних слоев полимера распределение частиц по глубине образца неоднородно. Следовательно, необходимо дополнительное воздействие, для обеспечения хорошего диспергирования наполнителя.

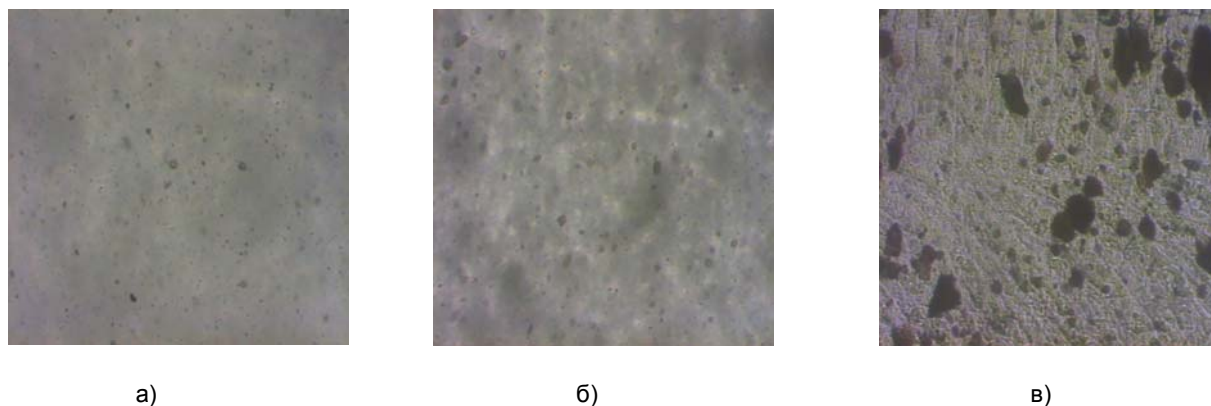


Рис. 2. Распределение частиц по толщине образца, содержащего 1 об. % порошка УДП-А: а – свободная поверхность; б – глубина 400 мкм; в – поверхность контакта с формой (общая толщина образца 1 мм, увеличение  $\times 100$ )

С целью повышения качества смеси целесообразно применить ультразвуковую обработку наполненного связующего. Ультразвуковую обработку эпоксидного связующего осуществляли с помощью ультразвукового устройства. Интенсивность УЗ варьировали в пределах  $15 - 60 \text{ Вт/м}^2$ , частота ультразву-

ковых колебаний соответствовала  $18-22 \text{ кГц}$ . Обработку эпоксидных композиций ультразвуком осуществляли в течение  $5 - 15 \text{ мин}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  [5].

На рисунке 3 приведена зависимость вязкости ЭД-22 от времени обработки при различных интенсивностях УЗ.

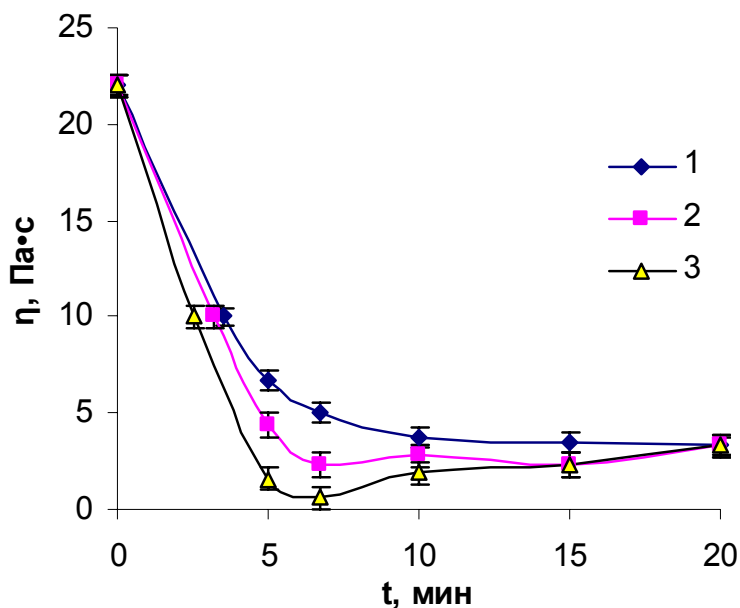


Рис. 3. Зависимость вязкости  $\eta$  олигомера ЭД-22 от времени воздействия УЗ  $t$  при различной интенсивности: 1)  $15 \text{ Вт/м}^2$ , 2)  $30 \text{ Вт/м}^2$ , 3)  $60 \text{ Вт/м}^2$

Из графика видно, что вязкость олигомера в процессе воздействия на него ультразвука снижается до предельного значения, причем при большей интенсивности ультразвука вязкость снижается эффективнее. С возрастанием интенсивности колебаний УЗ кривые проходят через минимум, и при больших временах воздействия вязкость возрастает. Это объясняется деструкцией олигомера при малых временах обработки и полимеризацией – при больших. Сохранение низких значений вязкости в течение 20–50 мин после воздействия УЗ вполне достаточно для пропитки наполнителя связующим. Последующее возрастание вязкости играет положительную роль в этих процессах, так как позволяет предотвратить стекание связующего. Анализ литературных данных и результаты проведенного исследования показали, что обработка эпоксидиановых олигомеров при малых мощностях ультразвука приводит к разрушению физических связей сетки и проявляется в снижении вязкости. Повышение интенсивности и длительности воздействия УЗ приводит к химическим реакциям, что вызывает увеличение вязкости.

Важную роль на качество смешения оказывает и среда, в которую вводится наполнитель. Выбор компонента, в который следует

добавлять нанопорошок, имеет определенное значение. Если рассматривать эпоксидную композицию состава ЭД-22 + изо-МТГФА, то можно составить следующий ряд, в котором вязкость возрастает: изо-МТГФА → композиция → ЭД-22. То есть в данном случае отвердитель обладает наименьшей вязкостью и, следовательно, в такой среде препятствия для дисагрегации и равномерного распределения частиц должны быть минимальны. Кроме того, крупные агрегаты ультрадисперсных частиц (УДЧ) в среде с невысокой вязкостью склонны к быстрому осаждению, что можно использовать для их естественного отсева. Стоит также отметить, что в ходе исследований была замечена следующая закономерность: ультразвук хорошо разбивает агрегаты, образовавшиеся в процессе совмещения компонентов связующего, но практически бесполезен в борьбе с агрегатами, содержащимися в исходном порошке. Поэтому крупные агрегаты в порошке необходимо отсеивать. Следовательно, внесение частиц в отвердитель (а не в смолу или готовую композицию) представляется наиболее выгодным для достижения равномерного распределения УДЧ (рисунок 4).

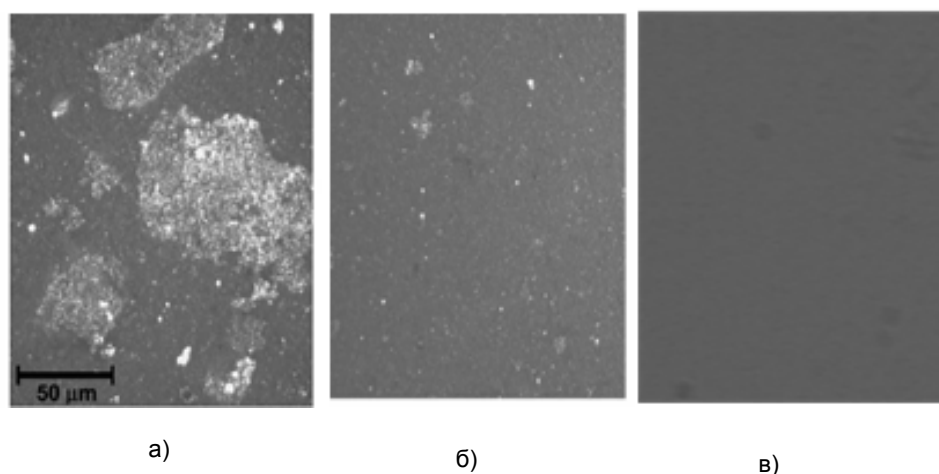


Рис. 4. Результаты микроскопических исследований структуры композиций при различных вариантах введения: а – в смоляную часть; б – в отвердитель; в – в отвердитель с ультразвуковой обработкой

на характер протекания структурообразующих процессов, а, следовательно, на качество отвержденного материала влияет температурно-временной режим отверждения композиции.

Правильный выбор температурно-временных условий отверждения эпоксидной

композиции определяют уровень физико-механических свойств материала и приводит к понижению степени агрегации. На основе объединенного анализа прочностных свойств и степени отверждения образцов, из исследуемых режимов отверждения был выбран оптимальный (рисунок 5).

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

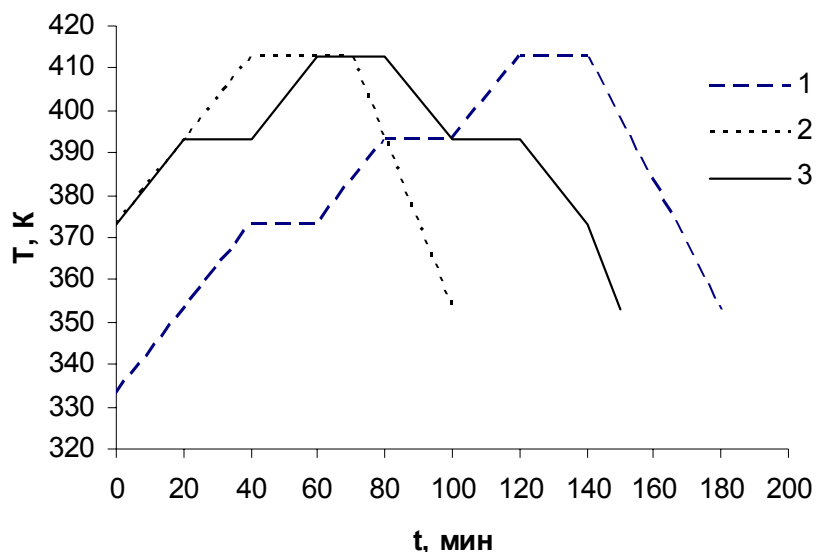


Рис. 5. Исследуемые температурно-временные режимы отверждения модифицированного связующего

Рассматриваемые ступенчатые режимы отверждения и охлаждения являются типичными для ненаполненных композиций, что позволяет не вносить изменения в техноло-

гический процесс. В таблице 1 приведен сравнительный анализ характеристик образцов, полученных по режимам 1-3.

Таблица 1  
Характеристики образцов (ЭД-22 + изо-МТГФА + алмаз), отвержденных различными режимами

№ режима	1	2	3
Ударная вязкость $A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	2,7	4,2	4,6
Прочность при растяжении $\sigma_p^+$ , МПа	40	32	48
Степень отверждения, %	95	70	95

Хорошо видно, что образцы, отвержденные по первому режиму обладают средними значениями прочности на растяжение и низкими – ударной вязкости. Это может быть обусловлено следующим. При режиме №1 время выдержки композиции в вязкотекучем состоянии до отверждения максимально, следовательно, возможно образование наиболее крупных агрегатов УДЧ, что негативно сказывается на трещиностойкости и ударной прочности материала.

В режиме №2 сделана попытка максимально ускорить процесс отверждения, что не дало однозначно положительный результат. Хотя значение ударной вязкости существенно возросло, прочность и степень отверждения снизились. То есть, данный режим, обеспечивая максимально быструю фиксацию частиц в пространстве, не дает материалу возможности полностью отвердиться. Кроме того, при высоких скоростях нагрева и отверждения неизбежно возникновение значительных остаточных напряжений.

*ПОЛУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2007*

Режим №3 представляет собой компромисс между двумя первыми режимами. Достаточно быстрое отверждение не дает образоваться достаточно крупным агрегатам, а последующее длительное ступенчатое охлаждение позволяет снять остаточные напряжения. В целом третий режим обеспечивает получение наиболее оптимальных характеристик материала, модифицированного УДЧ.

Таким образом, для эффективной модификации связующего необходимо выполнять следующие рекомендации к проведению технологического процесса совмещения наночастиц с полимерной матрицей:

1) введение наночастиц производить в менее вязкую систему – отвердитель;

2) использовать как механическое смешивание, так и обработку модифицированного связующего ультразвуком интенсивностью 30 Вт/м<sup>2</sup> в течение 30 мин;

3) транспортировка связующего в пропиточную ванну должна осуществляться через кран, расположенный выше среднего уровня;

4) рекомендуемый режим отверждения: ступенчатое нагревание и ступенчатое охлаждение при выдержке 20 мин.

Особенностью процесса является то, что изменения в технологической линии происходят только на участке приготовления связующего. Смеситель дополнительно оснащается ультразвуковой установкой и при транспортировке связующего в пропиточную ванну происходит отсеивание крупных агломератов частиц. Следовательно, модернизация любого вида производства будет происходить без существенного изменения технологического процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS - AIRBUS № 040-80-6791.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьева Е.С. Структурная модификация полимерных материалов ультрадисперсными порошками различной природы // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения: Труды всероссийской н-т конференции с международным участием 28-29 сентября 2006 г. Красноярск.- Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 306 – 309.

2. Маркин В.Б., Ананьева Е.С., Ананьин С.В. Композиционные материалы с комбинированным наполнителем (непрерывные волокна-наночастицы) // Международный симпозиум восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям. Сборник докладов международного симпозиума «Композиты 21 века» 20-22 сентября, Саратов. – С. 70 – 74.

3. Роголёв А.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Моделирование случайных геометрических структур в наполненных полимерах // Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т.1. – С. 512 – 515.

4. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Влияние ультрадисперсного наполнителя на физико-механические характеристики полимерных матриц эпоксидной группы // Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т.1. – С. 503 – 506.

5. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Влияние ультразвука на эффективность модификации терморезистивных матриц ультрадисперсными частицами // Труды Международной молодежной научной конференции «XIV Туполевские чтения». – Казань: Изд-во КГТУ, 2006. – С. 232 – 233.