

# МИКРОМОДИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*-ТРИФЕНИЛБОРАТА ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОУГЛЕРОДАМИ И НАНОАЛМАЗАМИ

Л.Г. Полукеева, Е.С. Ананьева, С.А. Хвостов, И.С. Ларионова,  
Т.Е. Шацкая, А.В. Ишков

*Исследованы основные физико-химические характеристики эпоксидной и смешанной с полиметилден-*п*-трифенилборатом полимерной матрицы, отвержденной аминным отвердителем «Арамин» и модифицированной наноразмерными частицами углеродной природы (УДА и УДАГ). Установлено образование в матрице блочной структуры, проявляющейся в наличии двух температурных переходов при стекловании полимера и неоднозначном проявлении физико-механических свойств полученных композитов.*

Из применяемых в настоящее время терморезактивных полимерных матриц наиболее высокими прочностными и адгезионными показателями обладают эпоксидные диановые смолы, но и их свойства далеки от требуемых для полной реализации потенциальных возможностей соответствующих композитов. Традиционные подходы к оптимизации их структуры и свойств уже практически исчерпаны [1].

Одним из путей, который позволяет расширить диапазон эксплуатационных характеристик полимерной матрицы, является применение в составе композиционного материала смеси реактопласта с эластомером или термопластичным полимером. Научные достижения последних лет в области создания и изучения стеклопластиков также связаны с разработкой конкурентоспособных композитов на основе полиматричных структур, наполненных микро- и наномодификаторами различной природы [2]. Одними из наномодификаторов, широко доступных и используемых при создании модифицированных композитов, являются детонационные наночастицы углерода и алмаза.

Особенностью детонационных наночастиц углерода и алмаза является то, что вследствие малых размеров они имеют высокую величину удельной поверхности (270–500 м<sup>2</sup>/г) и поэтому проявляют повышенную активность по отношению к отверждаемым полимерными матрицам.

Анализ возможных механизмов разрушения модифицированных пластиков показывает, что динамика накопления и развития повреждений существенным образом зависит от вязкоупругих и диссипативных свойств связующего [3].

Такое изменение характеристик связующего может быть легко достигнуто также

путем использования смесей различных полимеров, компоненты которых по разному взаимодействуют с материалом наполнителя.

Ранее [4], нами был синтезирован и исследован термостойкий боросодержащий полимер, обладающий повышенной адгезией к стеклу, способный совместно отверждаться с эпоксидными диановыми смолами. Были исследованы и некоторые свойства стеклопластиков, полученных на основе таких смесей.

Целью настоящей работы была оценка влияния детонационных наночастиц углерода и алмаза на физико-химические характеристики (температуру стеклования, коэффициент линейного расширения и теплоту полимеризации) смешанных полимерных матриц при их модификации указанными частицами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц были исследованы составы холодного отверждения на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22 (ГОСТ 10587-84) и ее смеси с полиметилден-*п*-трифенилборатом (ПМТФБ). Полиметилден-*п*-трифениловый эфир борной кислоты получали двухстадийным синтезом из борной кислоты, фенола и триоксиметилена как описано в [5].

В качестве отвердителя использован отвердитель «Арамин» (производство ОАО НПО «Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл.). «Арамин» помимо -NH<sub>2</sub> функциональных групп содержит большое количество полярных сложноэфирных, карбоксильных и гидроксильных групп, что предопределяет эффективное межмолекулярное взаимодействие не только за счет химических, но и физических связей [6].

## МИКРОМОДИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕТИЛЕН-*l*-ТРИФЕНИЛБОРАТА ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОУГЛЕРОДАМИ И НАНОАЛМАЗАМИ

В качестве микромодификаторов использовали детонационные продукты УДАГ и УДА, производимые ФГУП ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск).

Продукт УДАГ получен детонационным превращением взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом по технологии [7]. Это порошкообразный алмазоуглеродный композит с долей алмазной фазы 40%. Алмазные ядра окружены переходной углеродной оболочкой. Удельная поверхность образца 440 м<sup>2</sup>/г. Продукт УДА на 99% состоит из алмазной фазы и получен в результате жидкофазного термоокисления УДАГ серно-азотными составами. Выделен в виде порошка из реакционных сред технологиями ультрафильтрации и глубокой очистки [8]. Удельная поверхность 230 м<sup>2</sup>/г.

Порошки микромодификаторов являются полидисперсными, в них присутствует три уровня агрегации – 4-6 нм, 10-60 нм, 300 нм; доля алмазной фазы по отношению к общему углероду 45-55 %, плотность пикнометрическая УДА и УДАГ составляет 3,3 г/см<sup>3</sup>, порошки седиментационно устойчивы, скорость осаждения 0,6-0,9 мкм/мин;

Физико-химические характеристики материалов определялись методами термомеханического и термического анализа.

Для измерений коэффициента линейного расширения и температур стеклования были приготовлены цилиндрические образцы холодного отверждения диаметром 8 мм и высотой 15 мм. Условия холодного отверждения: температура 22 ± 2 °С, время полимеризации 7 суток.

Теплота полимеризации рассчитывалась по кривым дифференциально-термического анализа образца в процессе его динамического нагрева с линейной скоростью изменения температуры 10 °С/мин. (дериватограф Shimadzu).

Механические испытания: для испытаний на растяжение использовались плоские образцы, форма и размеры которых были выбраны согласно ГОСТ 1497-61; испытания на сжатие проводились по ГОСТ 2055-43 (скорость нагружения при испытаниях на сжатие составила 10 мм/мин.); испытания для определения ударной вязкости проводились согласно ГОСТ 9454.

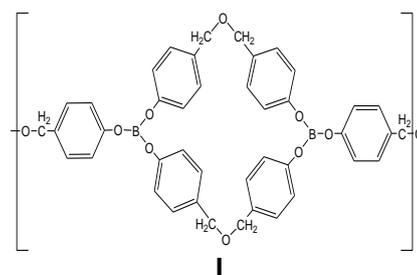
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сначала для исследований нами были приготовлены образцы отвержденных композиций с гомополимерной матрицей в состав которых, помимо эпоксидной смолы и

ПМТФБ, входил пластификатор «Лапралат» (1-2 %) и до 5 % отвердителя «Арамин». Содержание микромодификаторов УДАГ и УДА составляло 0,2; 0,45; 0,75; и 1,5 % масс. Так как углеродные наноматериалы в вышеуказанных компонентах не растворяются, но при обработке ультразвуком образуют устойчивые коллоидные системы, то предварительно осуществляли ультразвуковое диспергирование нанопорошков УДАГ и УДА в порции отвердителя, которую затем вводили в материал [4].

Известно, что при отверждении эпоксидных смол аминными отвердителями в образующемся полимерном материале, помимо основной линейной или слабозветвленной структуры, образуются блоки сетчатого строения [9]. Это объясняет более высокую термостойкость таких материалов. Формирование сетчатого полимера в этом случае идет только за счет реакционных центров эпоксидианового олигомера. Особенностью отверждения эпоксидных композиций является и одновременное протекание процессов химического и физического пространственного структурирования.

При введении же ПМТФБ в эпоксидную матрицу и их совместном отверждении формирование развитой трехмерной структуры блок сополимера осуществляется за счет нелинейного строения как мономерных звеньев, так и разветвленной олигомерной цепи борполимера (I).



Поэтому кинетическая жесткость и степень сшивки таких блоков на единицу цепи будет гораздо более высокой, чем гомоэпоксидного полимера, отвержденного аминами.

В тоже время присутствие ароматических циклов, увеличивает как внутрцепную, так и межцепную жесткость сетчатого полимера, что увеличивает масштаб кинетических единиц сегментального движения и приводит к росту диссипативных свойств матрицы. Это способствует повышению когезионной и адгезионной прочности получаемых из таких полимеров композиций [3, 6].

На окончательный механизм структурирования эпоксидных смол в присутствии

ПМТФБ может оказывать влияние и наличие в полимерной матрице наноразмерных частиц, которые содержит на поверхности функциональные полярные группы аналогичные группам отвердителя «Арамин».

Такие данные можно получить, исследуя результаты термического анализа отверждаемых составов. Однако полученные нами результаты показывают, что при введении в гомоэпоксидную композицию продукта УДАГ существенных изменений теплоты полимеризации не наблюдается.

Иначе проявляет себя при отверждении материал, содержащий нанодiamond. Для образцов, полученных отверждением чистого ЭД-22 с наполнителем УДА с увеличением доли наполнителя до 1% масс., теплота полимеризации уменьшается на 25 % относительно исходной композиции.

Теплота полимеризации исходной композиции составляет 1,350 кДж/г, для композиции с концентрацией УДА 0,75 %  $G = 1,110$  кДж/г, а при содержании УДА 1,5%  $G = 0,998$  кДж/г.

Влияние нанодисперсной фазы углеродов на температуру стеклования гомоэпоксидной матрицы представлено на рисунке 1.

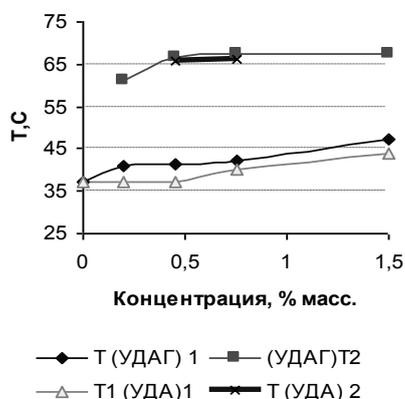


Рисунок 1. Зависимость температуры стеклования гомоэпоксидной матрицы от концентрации и вида наполнителя

Однако при проведении термомеханического анализа образцов холодного отверждения было установлено, что введение нанодисперсной фазы не изменяет значений коэффициента линейного расширения полимера в диапазоне температур 70–200 °C.

Наличие двух этапов структурирования материала свидетельствует о влиянии нанодисперсных фаз на механизм полимеризации, причем при увеличении концентрации частиц наблюдается смещение температуры стеклования в сторону ее увеличения.

Для оценки эффективности микромоди-

фикации смеси олигомеров ЭД-22 и ПМТФБ детонационными нанодiamondами и нанодiamondами проводили механические испытания композитов. В таблице 1 представлены результаты испытаний образцов на растяжение, сжатие и ударную вязкость.

Таблица 1

Физико-механические характеристики материалов

Образец	$\sigma_p^+$ , МПа	$\sigma_p^-$ , МПа	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>
ЭД+ПМТФБ	34±2	212±10	4,0±0,2
0,25 % УДА	46±3	281±15	5,0±0,1
1,25 % УДА	34±2	200±12	3,1±0,1
0,25 % УДАГ	40±3	260±12	2,7±0,1
1,25 % УДАГ	35±2	272±15	1,9±0,1

Известно, что при отверждении эпоксидной смолы формируется микрогетерогенная структура глобулярного типа, образование которой начинается уже в жидкой фазе на начальных стадиях отверждения и зависит от состава композиции и условий отверждения. Присутствие наноразмерной углеродной фазы модифицирует процесс формирования глобул, что приводит к дополнительному микроструктурированию, протекающему в две стадии.

Полимеризация гомоэпоксидного олигомера протекает без фазового расслоения композиции. Вероятно, что микрогетерогенный характер холодного отверждения в данном случае обусловлен локализацией гелеобразования в области наночастиц, а функциональные группы поверхности наночастиц инициируют реакцию полимеризации.

Анализ результатов физико-механических испытаний материалов, полученных отверждением смеси ЭД-22 и ПМТФБ показывает, что введение ультрадисперсных частиц в малых концентрациях позволяет повысить ударную вязкость смешанной матрицы на 25–50 %, т.е. происходит увеличение демпфирующих характеристик материала.

Подтверждается тот факт, что ультрадисперсные частицы способны эффективно сдерживать рост трещин, положительно влияя на процессы структурообразования в матрице, и, в то же время, не приводят к возникновению новых концентраторов напряжений [2, 4].

Однако положительный эффект упрочнения нам удалось получить не для всех микромодифицированных систем [5]. Так, наполнение гомоэпоксидного связующего частицами оксида алюминия не привело к поло-

## МИКРОМОДИФИКАЦИЯ СМЕСИ ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕТИЛЕН-*л*-ТРИФЕНИЛБОРАТА ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОУГЛЕРОДАМИ И НАНОАЛМАЗАМИ

жительным эффектам, а в системе с УДАГ наблюдалось ухудшение характеристик при любых степенях наполнения. Подобное отклонение может быть объяснено влиянием повышенной агрегации частиц наполнителя, плохой совместимостью наполнителя с композицией определенного компонентного состава.

Если рассматривать поведение материалов при испытаниях на сжатие, то можно отметить, что для систем на основе композиции №1 с практически любым ультрадисперсным наполнителем наблюдается наличие усиливающего эффекта. Из систем на основе композиции №2 хорошо себя проявили только материалы с содержанием УДАГ. Главным механизмом усиления при сжатии здесь вероятно является образование непрерывного усиливающего пространственного каркаса из частиц наполнителя, связанных структурированными прослойками полимера, на разрушение которого требуются дополнительные затраты энергии.

При испытаниях на растяжение наибольший усиливающий эффект (>35%) наблюдался для систем №1 с микрочастицами  $Al_2O_3$  и №1 с УДА. Для системы №2 с  $Al_2O_3$  характерно существенное падение прочности при растяжении по сравнению с немодифицированной композицией и материалом, содержащим УДА и УДАГ.

Таким образом, экспериментальные исследования дали широкий разброс результатов, неоднозначность которых говорит о многообразии и сложности механизмов упрочнения КМ ультрадисперсными частицами.

В ходе проведения исследований было отмечено, что на уровень прочностных свойств влияет степень агрегатности частиц.

На рисунке 2 приведены основные факторы, влияющие на эффективность микромодификации полимерной матрицы ультрадисперсными частицами. Причем, главными препятствиями для существенного повышения механических характеристик являются, как видно, высокая склонность ультрадисперсных частиц к агрегации и плохая совместимость их с полимерными матрицами.

Крупные агрегаты частиц, образующиеся на стадии изготовления композиционного материала, являясь концентраторами напряжений, способны свести эффект модификации на ноль. Поэтому дальнейшая работа должна быть направлена на разработку методов снижения степени агрегации наполнителя в композиционном материале, повышение совместимости частиц с полимерными матрицами.

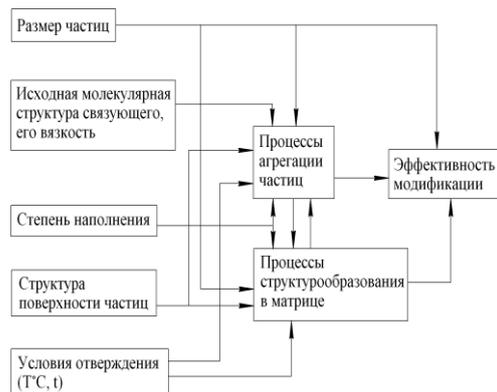


Рисунок 2. Факторы, влияющие на эффективность модификации термореактивных композиций ультрадисперсными частицами

В связи с этим большой интерес представляет соотношение, описывающее изменение максимального радиуса агрегата частиц  $R_a^r$  в процессе необратимой агрегации кластер-кластер для частиц одинакового размера [5]:

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

где  $c_0$  – начальная концентрация частиц;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $\eta$  – вязкость среды;  $m_0$  – масса исходной частицы;  $D$  – фрактальная размерность агрегата частиц;  $t$  – время агрегации.

Рассмотрим возможное влияние разных факторов, описываемых параметрами соотношения (1), на величину  $R_a^{\max}$ . Увеличение  $c_0$  в любом случае приведет к росту  $R_a^{\max}$ . Это же можно сказать и о повышении температуры переработки  $T$ . Увеличение плотности исходных частиц при их неизменных размерах увеличит  $m_0$  и, следовательно, уменьшит  $R_a^{\max}$ . Увеличение вязкости расплава ослабляет агрегацию частиц наполнителя. Очевидно, этот фактор может быть очень важным при использовании разных полимерных матриц. Увеличение времени переработки  $t$  также приведет к росту  $R_a^{\max}$ , а о параметре  $D$  нужно сделать следующее замечание.

В процессе агрегации кластер-кластер параллельно протекают процессы присоединения частиц к кластеру (агрегату частиц) и отделения (деагрегации) частиц от кластера.

Увеличение  $D$ , вызванное деагрегацией, приводит к существенному снижению  $R_a^{\max}$ . Влияние на параметр дисагрегации способна оказывать активность поверхности

наполнителя, и степень химического сродства частиц к полимерной матрице.

Принимая во внимание вышеперечисленные факторы, можно предложить три возможных способа снижения степени агрегации частиц: оптимизация параметров технологического процесса (температуры и времени отверждения); модификация поверхности частиц модификатора с целью повышения степени сродства к полимерной матрице; разрушение агрегатов частиц после смешивания компонентов.

Исследование выполнено в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ-Сибирь № 08-08-98005.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционные стеклопластики. Справ. М.: Машиностроение, 1979.
2. Путилов А.В. Наноматериалы и нанотехнологии – прорыв в будущее. Сб. «Инженерно – химическая наука для передовых технологий». М.: Наука, 2002.
3. Юдин В.Е., Лексовский А.М. и др. Влияние диссипативных свойств связующего на процесс разрушения углепластиков // Механика композитных материалов. – 1986. № 6. С. 1021.
4. Ананьева Е.С., Михальцова О.М., Ленский М.А., Белоусов А.М. Исследование физико-механических свойств связующего на основе термостойких борсодержащих олигомеров // Тез. VII Всеросс.н.-п. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке».- Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С.88.
5. Ленский М.А., Белоусов А.М., Ананьева Е.С., Ишков А.В. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенол-формальдегидной смолы. // Вестник ТГУ. Бюлл. опер. научн. инф. № 65. Март, 2006. С.62.
6. Натрусов В.И., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е. и др. Аспекты формирования прочностных свойств клеевых соединений на основе эпоксиаминных связующих полимеризационного типа. ЖПХ, 2003 т. 76 вып. 12.
7. Патент РФ № 2041165 от 12.02.93.
8. Патент РФ № 2051092 от 25.12.91.
9. Тагер А.Г. Физико-химия полимеров. М.:Химия, 1968.

## ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКООБЖИГОВОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО-КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Козлова, И.Г. Сутула, Е.Н. Гущина, А.М. Маноха

*Рассмотрена возможность получения смешанных магнезиальных вяжущих на основе низкообжигового высокоактивного каустического брусита с органическими добавками. Предложено применение в качестве затворителей для получения материалов на их основе воды или слабых растворов солей магния и алюминия.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возросли, и продолжают расти, цены на основной компонент традиционных строительных материалов – цемент. В связи с увеличением объемов современного строительства в связи с нехваткой вяжущего широко используется цемент, импортируемый из-за границы.

В странах Европы и Китае наряду с цементом в производстве строительных материалов широко применяются магнезиальные вяжущие. Из стран ближнего Востока на наш рынок поступают материалы на основе магнезиального вяжущего. Несмотря на огромные запасы высокомагнезиального сырья, в

России не получили распространение производства по получению из них вяжущих веществ и строительных материалов на их основе.

В России в последние годы стало больше внимания уделяться изучению свойств магнезиальных цементов на основе таких горных пород, как магнезиты и доломиты различных месторождений.

Основные достоинства магнезиальных вяжущих веществ – это низкая энергоемкость производства, быстрый темп твердения, способность к армированию и наполнению древесной, стекловолоконной, волокнами растительного происхождения, экологическая чистота и декоративность. Вяжущее имеет высо-