

## РАЗДЕЛ 5. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 539.2-022.532; 67.02

### ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Е.А. Новиковский, Е.С. Ананьева

*В статье приводятся технологические рекомендации и указываются особенности процесса совмещения ультрадисперсных наполнителей и эпоксидных компаундов. В исследованиях применялись ультрадисперсные частицы как в сухом виде – УДП-АГ (г. Бийск), УНТ «Таунит-4» (г. Тамбов), так и в составе мастербатча – УНТ «Tuball™» (г. Новосибирск). В качестве эпоксидного компаунда для УДП-АГ и «Таунит-4» применялось эпоксидное связующее ЭДИ (РТП-СП2-20994511-1999Т), «Tuball™» – композиция на основе D.E.R.™ 330 и D.E.H.™ 24.*

*Ключевые слова: технология, эпоксидная смола, компаунд, ультрадисперсные частицы, алмазографит, нанотрубки.*

Развитие современного машиностроения невозможно без применения различных полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые, обладая уникальным сочетанием высоких удельных прочностных и упругих характеристик, обеспечивают значительное превосходство над традиционными конструкционными материалами. Особо широкое распространение среди ПКМ получили волокнистые полимерные композиционные материалы (ВПКМ) на основе различных типов волокон и полимерных матриц.

Наиболее широкое распространение для получения ВПКМ конструкционного назначения получили эпоксидные связующие на основе эпоксидных смол «горячего» и «холодного» отверждения. Однако, наряду с высоким сочетанием прочности в направлении армирования, в трансверсальном направлении и при угловых нагрузках прочность композита оказывается существенно меньше. Это обусловлено тем, что прочность в трансверсальном направлении определяется в большей степени прочностными характеристиками связующего. А как известно, современные связующие, за счет протекающих процессов деструкции в процессе эксплуатации композитов, не позволяют волокнам до конца реализовать свои возможности. В связующем развивается процесс накопления и развития повреждений, которые в свою очередь могут привести к разрушению армирующих волокон. Поэтому всегда необходимо выбирать связующее, обладающее наибольшим сопротивлением к зарождению и развитию повреждений.

Возможны два основных варианта решения данной проблемы: разработка новых полимерных связующих с повышенным уровнем физико-механических характеристик, либо модификация уже существующих с целью доведения их свойств до требуемых показателей. Реализация первого варианта требует значительного объема научных работ, проведение которых потребует значительных материальных и временных затрат. Более перспективным является способ модификации, который помимо меньших затрат на разработку, обеспечивает при внедрении преемственность существующего технологического оборудования и процесса.

Одним из наиболее перспективных методов модификации полимеров является их наполнение различными углеродными ультрадисперсными частицами (УУДЧ), таких как углеродные нанотрубки и детонационные наноалмазы [1, 2, 3, 4]. Несмотря на большой объем исследований в этой области, технологическим аспектам получения модифицированных данными частицами полимерных связующих уделяется малое внимание. А так как именно правильно разработанная технология позволяет обеспечить формирование и реализацию заданных свойств, то разработка технологии получения модифицированных связующих, представляет собой весьма актуальную задачу.

Технологический процесс получения полимерного связующего в общем виде состоит в входном контроле компонентов, их дозировке и последующим смешивании смоляной части и отвердителя. Для ускорения процесса

## ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

отверждения или придания/повышения пластичности при смешивании добавляют различные виды ускорителей, пластификаторов и модификаторов. Если же требуется придание полимерной матрице каких-то специфических свойств (электропроводность, повышенная теплостойкость) либо регуляция её физических и эксплуатационных характеристик, то в процессе смешивания связующего в его состав вводят различные виды наполнителей.

Из-за высокой удельной поверхности наполнителя, даже при незначительном по времени хранении в открытом виде происходит адсорбция влаги на его поверхности, что негативно сказывается на характеристиках модифицированных систем. Для снижения содержания влаги следует провести подсушивание ультрадисперсного наполнителя. Основными параметрами процесса является температура (°C) и время выдержки (мин), оценочным критерием – относительная остаточная масса наполнителя (%). Процесс считается завершенным при достижении скорости падения массы наполнителя менее 0,01 %/мин.

Температура с одной стороны ограничивается пределом термостойкости используемого модификатора, а с другой – экономической и временной целесообразностью нагрева до указанной температуры. Более целесообразно выглядит сушка при невысоких температурах, но при приложении вакуума порядка 10 кПа, позволяющего значительно интенсифицировать процесс. Результаты экспериментального исследования процесса подсушивания УДП-АГ и УНТ «Таунит-4» приведены на рисунке 1.

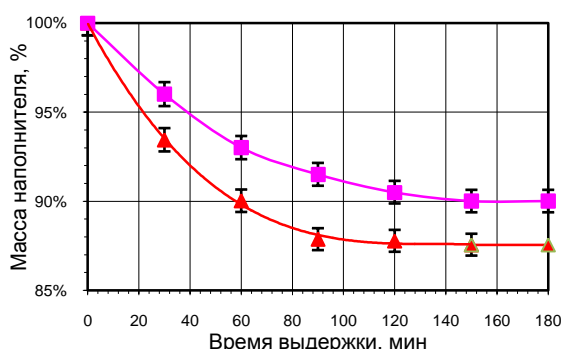


Рисунок 1 – Зависимость массы наполнителя от времени сушки при давлении 10 кПа и температуре 120 °C, где ▲ – УДП-АГ; ■ – УНТ «Таунит-4»

После проведения сушки ультрадисперсный наполнитель всё ещё представляет собой смесь крупных агрегатов. Как показывают исследования, чрезмерная агрегация

вредна, т.к. слишком большие агрегаты, присутствующие в модифицированной полимерной системе, негативно влияют на однородность структуры, являются опасными концентраторами напряжений. Данные агрегаты достаточно разбиваются под действием механической нагрузки, для их разбиения предлагается проводить предварительное механическое диспергирование в смесителе.

Традиционно применяемые для особо тонкого измельчения вибрационные и струйные мельницы не подходят для данной операции, так как они позволяют получать частицы с размером не менее 1...5 мкм, а первичный размер частиц используемого наполнителя (УДП-АГ) составляет от 6 до 10 нм. В связи с этим рекомендуется применение высокооборотного лопастного смесителя закрытого типа. Основными параметрами процесса является скорость вращения рабочего органа (об/мин) и время обработки (с). С повышением частоты вращения снижается требуемое время диспергирования, но значительное повышение частоты может привести к замедлению процесса перемешивания материала из-за подъема и нахождения частиц в верхней части смесителя. Как показали практические эксперименты, оптимальное число оборотов находится в диапазоне от 1200 до 1700 об/мин.

Контролем качества может являться оптический контроль на микроскопе с оценкой среднего размера агрегатов, но в качестве более технологичного контроля предлагается использовать оценку по изменению насыпной плотности (кг/м<sup>3</sup>). Снижение данного показателя может свидетельствовать о разбиении крупных агрегатов, а стабилизация – о завершенности процесса (рисунок 2).

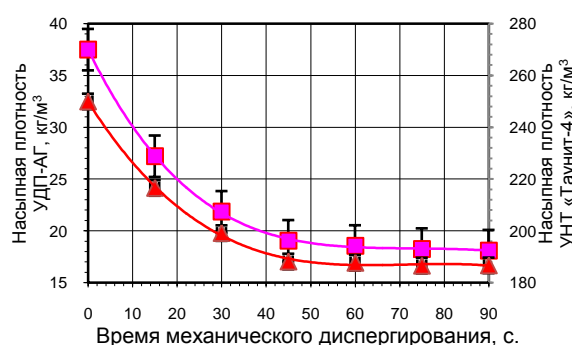


Рисунок 2 – Зависимость насыпной плотности наполнителя от времени механического диспергирования при 1500 об/мин, где ▲ – УДП-АГ; ■ – УНТ «Таунит-4»

При смешивании компонентов эпоксидного компаунда особую роль имеет порядок

их смешивания, при этом имеет значение как порядок совмещения смоляной части и отвердителя, так и порядок совмещения наполнителя и компаунда.

После завершения подготовительных операций с сухим ультрадисперсным наполнителем, следует определить оптимальную среду для его ведения в состав эпоксидной композиции для достижения максимально равномерного распределения частиц по объему. В свою очередь равномерность распределения зависит от вязкости среды, в которую они вводятся, и чем меньше вязкость среды, тем проще достичь их равномерного распределения.

В состав эпоксидного компаунда входит как минимум 2 компонента – эпоксидная смола и отвердитель, и, как правило, отвердитель обладает наименьшей вязкостью. Можно сделать вывод, что внесение наполнителя в отвердитель является наиболее выгодным для достижения равномерного его распределения. Но также следует обратить внимание на массовое содержание отвердителя в составе композиции, так как невозможно получить композиции с содержанием УУДЧ более чем  $\omega_{\text{отв}} \times \omega_{\text{уудч}}$ , где  $\omega_{\text{отв}}$  – массовая доля отвердителя в составе композиции;  $\omega_{\text{уудч}}$  – максимально возможная получаемая концентрация УУДЧ в отвердителе, %<sub>масс.</sub>

Одной из важных проблем при работе с композициями с низкими степенями наполнения является обеспечение требуемой точности дозирования компонентов. В случае с УУДЧ эта проблема усугубляется нелинейной зависимостью свойств отвержденного модифицированного связующего от степени наполнения. Традиционный метод дозирования наполнителя взвешиванием на лабораторных весах оказывается неэффективными, так как точность взвешивания весов превышает необходимую точность дозирования компонентов. К примеру, для получения композиции весом 100 гр. с массовым содержанием наполнителя 0,02 %<sub>масс.</sub> требуются лабораторные весы с точностью взвешивания от 1 мг и минимальным порогом взвешивания в 10 мг. Наиболее распространенные в лабораториях весы имеют порог взвешивания около 20...500 мг. Также при взвешивании значительное и непостоянное количество наполнителя остаётся на подложке для взвешивания. Решением данной проблемы является подготовка концентрированных растворов (по сравнению с концентрацией УУДЧ в готовой композиции).

Степень наполнения выбирается в зависимости от того, с какой максимальной степенью наполнения следует приготовить готовый

компаунд. Повышение процентного содержания ведет к перерасходу наполнителя (в меньшей степени используется приготовленный раствор) и снижению точности дозирования за счет повышения содержания наполнителя в одном и том же объеме дозирования. С другой стороны, снижение выбранного процентного содержания не даёт возможность получения композиций с большей степенью наполнения, чем у раствора.

После введения УУДЧ в состав отвердителя и его механического перемешивания, необходимо дальнейшие предпринять меры по разбиению агрегатов, так как механическое перемешивание не обеспечивает достаточную степень однородности смеси. Для этого рекомендуется применение применяется ультразвуковой (УЗК) обработки. Результаты такой обработки на примере УДП-АГ и отвердителя изо-МТГФА приведены на рисунке 3 [4, 5].

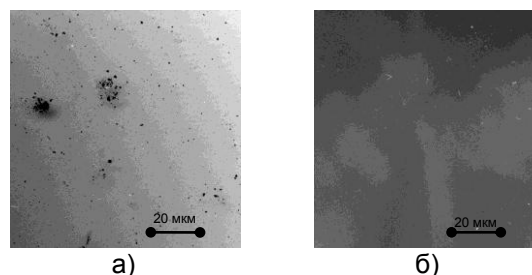


Рисунок 3 – Распределение частиц УДП-АГ в изо-МТГФА, где а) – без УЗК обработки, б) – с обработкой УЗК

Но также следует обратить внимание на повышение температуры отвердителя в процессе УЗК обработки. Так, достижение температуры выше 80 °С является критической для ангидридного отвердителя (рисунок 4).

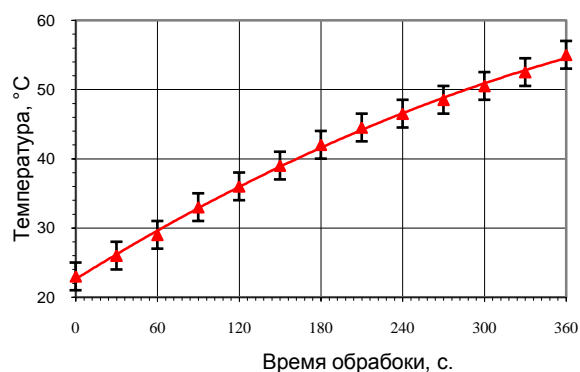


Рисунок 4 – Влияние УЗК ( $P=Вт/м^2$ ) на температуру изо-МТГФА ( $V=100$  мл)

По этой же причине не рекомендуется провозить УЗК обработку уже приготовленной композиции.

## ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Другим перспективным способом введения УУДЧ в состав эпоксидных композиций является использование уже готовых концентрированных суспензий УУДЧ в смоляной части, получившие название мастербатчей. Данные мастербатчи изготавливаются на производстве, обладают хорошей равномерностью распределения частиц по объему и сами УУДЧ не подвержены адсорбции атмосферного кислорода, так как постоянно окружены «барьерным» слоем эпоксидной смолы. Также сокращается необходимое время смешивания, т.к. в случае использовании «сухих» УУДЧ для их равномерного распределения по его объему требуется существенное время, которое нужно не только для их равномерного распределения, но и для завершения процессов «смачивания» поверхностей наполнителя. Таким образом, технологический процесс будет состоять из стадий смешивания мастербатча со смоляной частью и последующего введения отвердителя в полученную композицию.

При смешивании мастербатча с эпоксидной основой особое влияние оказывает вязкость смешиваемых компонентов. Для снижения вязкости рекомендуется применение подогрева смешиваемой композиции до температуры  $90 \pm 5$  °С. Нагрев до больших температур не рекомендуется из-за возможности закипания смолы и её порчи. Следует также обратить внимание, что введение в состав эпоксидной композиции УУДЧ оказывает существенное изменение на её динамическую вязкость за счет образования ориентированных слоёв макромолекул полимера на поверхности наполнителя. Ещё больше увеличивается вязкость в случае применения УНТ, обладающих протяженной структурой и большим аспектным соотношением (рисунок 5).

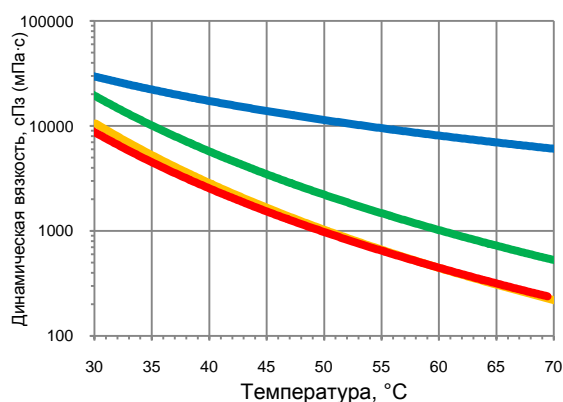


Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости D.E.R.™ 330 +УНТ«Tuball™» от температуры,

где — 0,000 %масс УНТ; — 0,011 %масс УНТ;  
— 0,055 %масс УНТ; — 0,110 %масс УНТ

Так, даже незначительная добавка УНТ «Tuball™» в эпоксидную смолу D.E.R.™ 330 приводит к существенному росту её динамической вязкости во всем диапазоне измеряемых температур. Также происходит снижение соотношения между минимальным и максимальным значением вязкости. Так, если подогрев указанной эпоксидной смолы до 70 °С приводил к снижению её вязкости в 6–8 раз, то подогрев смолы с добавкой 0,110 %масс УНТ приводит к снижению в 5,44 раза.

Возросшая вязкость композиции требует применения специальных технологических мер по дегазации полученной после смешивания смеси, так в процессе смешивания в открытом смесителе происходит активное насыщение смеси воздухом (рисунок 6), а наличие пор существенно сказывается на упруго-прочностные свойства и механизм разрушения получаемого материала, т.к. при различных видах нагрузок поры являются инициаторами разрушения.

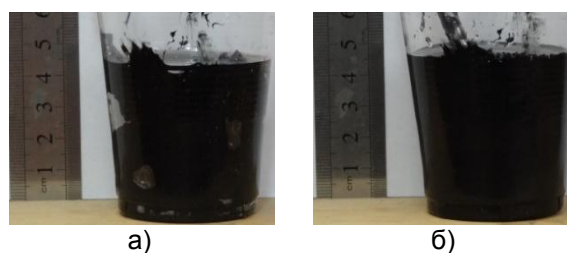


Рисунок 6 – Внешний вид D.E.R.™ 330 + 20 %масс УНТ «Tuball™», где  
а) – перед смешиванием;  
б) – после смешивания

Одним из решений данной проблемы может являться применение дегазационной установки, основанную на приложении вакуума к обрабатываемой смеси (рисунок 7).

Установка предназначается для дегазации различных жидкостей при остаточном давлении не более 1,5 кПа. Достижение меньшего давления не представляется возможным из-за особенностей конструкции эксикатора. Назначение электромагнитного клапана – автоматический сброс вакуума при выключении насоса (для предотвращения подъема уровня масла в вакуумный тракт). Вакуумная лампа предназначается для контроля исправности насоса.

Другим решением является применение на производстве вакуумных смесителей, чтобы изначально исключить попадание воздуха в композицию в процессе смешивания.

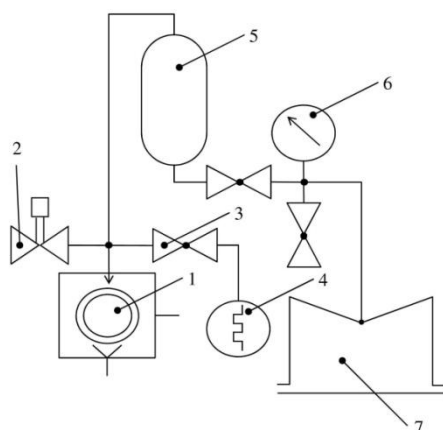


Рисунок 7 – Схема установки для дегазации, где 1 – вакуумный насос MLW 2DS8 ( $8 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $10^{-5}$  торр); 2 – нормально открытый электромагнитный клапан; 3 – шаровый кран; 4 – вакуумная лампа ПМТ-2М; 5 – вакуумный ресивер ( $V=20$  л); 6 – вакуумметр ВПЗ-У; 7 – вакуумный эксикатор ( $V=3$  л)

Также следует обратить внимание на влияние УУДЧ на процесс отверждения эпоксидных композиций. Так как УУДЧ, при введении в эпоксидную композицию, выступают в роли физических центров сшивки для эпоксидных молекул, следует ожидать изменение в процессе отверждения при использовании данного модификатора. Для оценки данных изменений были разработаны и применены методики по оценке экзотермического эффекта и анализа кинетики отверждения.

Методика оценки экзотермического эффекта основана на динамической регистрации температуры эпоксидной композиции «холодного» отверждения одинаковой массы и формы в процессе её самостоятельного нагрева после смешивания. Результаты измерения на примере композиции D.E.R.<sup>TM</sup> 330 + D.E.H.<sup>TM</sup> 24(100/10)+УНТ «Tuball<sup>TM</sup>» приведены на рисунке 8.

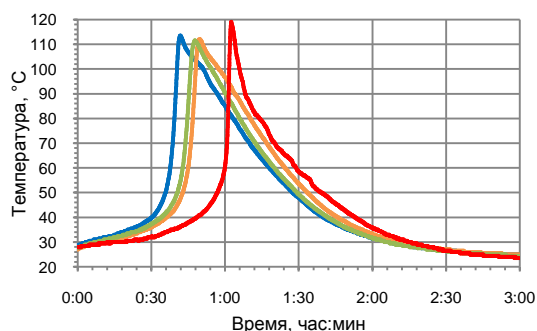


Рисунок 8 – Зависимость температуры от времени отверждения при различных степенях наполнения, где  
 — 0,00 %<sub>масс</sub> УНТ; — 0,01 %<sub>масс</sub> УНТ;  
 — 0,05 %<sub>масс</sub> УНТ; — 0,10 %<sub>масс</sub> УНТ

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что введение УУДЧ в эпоксидную композицию ускоряет процесс отверждения эпоксидного связующего, т.е. УУДЧ ведут себя как механический отвердитель. Но при этом не происходит увеличение критической температуры, чтобы наблюдалось при увеличении содержания отвердителя. Данное явление можно объяснить тем, что экзотермический эффект определяется только соотношением химического отвердителя к эпоксидной смоле.

Данные выводы также подтверждаются проведенными исследованиями по анализу кинетики отверждения, выполненными в микромасштабе по отношению к предыдущей методике (рисунок 9).

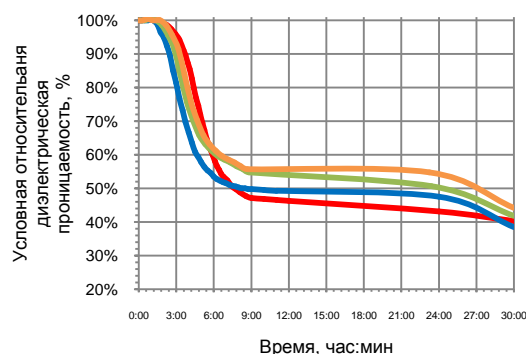


Рисунок 9 – Зависимости условной относительной диэлектрической проницаемости от времени отверждения при различных степенях наполнения, где  
 — 0,00 %<sub>масс</sub> УНТ; — 0,01 %<sub>масс</sub> УНТ;  
 — 0,05 %<sub>масс</sub> УНТ; — 0,10 %<sub>масс</sub> УНТ

На рисунке хорошо видно, что процесс схожий с проведенными выше исследованиями по термограмме отверждения – наблюдается ускорение процесса отверждения на степени наполнения 0,01 %<sub>масс</sub> УНТ, которое замедляется с ростом степени наполнения. Если основной процесс отверждения у чистой композиции завершается примерно за 12 часов, то добавка 0,01 %<sub>масс</sub> УНТ приводит к сокращению этого времени до 9 часов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е. Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е. Н. Каблов, С. В. Кондрашов, Г. Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 8, Вып. 3-4. – С. 24–42.
2. Yang, Z. Effect of matrix glass transition on reinforcement efficiency of epoxy-matrix composites with single walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphite /

ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ  
ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Z. Yang, K. McElrath, J. Bahr, N. A. D'Souza // Composites: Part B. – 2012. – Vol. 43. – P. 2079–2089.

3. Ткачев, А. Г. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками [Текст] / А. Г. Ткачев, А. П. Харитонов, Г. В. Симбирцева, Л. Н. Харитонов, А. Н. Блохин, Т. П. Дьячкова, В. Н. Дружинина, А. В. Максимкин, Д. И. Чуков, В. В. Чердынцев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2.

4. Новиковский, Е. А. Сравнительный анализ эффективности модификации эпоксидианового связующего углеродными наночастицами различной морфологии [Текст] / Е. А. Новиковский, Е. С. Ананьева // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9, № 4-2. – С. 591–596.

5. Ананьева, Е. С. Технология и эффективность модифицирования углепластиков наночастицами детонационных алмазов [Текст] / Е. С. Ананьева, Е. А. Новиковский, В. Б. Маркин // Нанотехника. – 2012. – № 2(39). – С. 66–72.

**Новиковский Е.А.** – ассистент кафедры современных специальных материалов АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: Yegor2003@mail.ru.

**Ананьева Е.С.** – к.т.н., доцент, профессор кафедры современных специальных материалов АлтГТУ им. И.И. Ползунова, e-mail: eleana2004@mail.ru.