

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ СТЕПЕНИ ИХ НАПОЛНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Е.С. Ананьева, Е.А. Новиковский

*В статье рассматривается способ модификации эпоксидной композиции «горячего» и «холодного» отверждения путем введения углеродных ультрадисперсных частиц термического (углеродные нанотрубки) и детонационного (ультрадисперсный алмазографит) синтеза. Проведен анализ влияния технологии получения на свойства готовых образцов. Разработаны композиции, обладающие повышенными прочностными характеристиками.*

*Ключевые слова: модификация, ультрадисперсный, алмазографит, нанотрубки.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десять лет решением задачи повышения прочности эпоксидных связующих путем их модификации углеродными ультрадисперсными частицами (УУДЧ) занимаются различные исследовательские группы. Их работы [1–4] содержат фундаментальные основы по анализу и описанию механизма упрочнения полимеров при введении в их состав УУДЧ, влияния УУДЧ на надмолекулярную структуру и морфологию матрицы в полимерных композиционных материалах (ПКМ). Однако, большинство исследований направлено на изучение упорядоченных форм углерода, таких как фуллерены, астралены и особенно – нанотрубки. В то же время ультрадисперсным частицам углерода с неупорядоченной структурой уделяется заметно меньше внимания [5–7].

Анализ результатов проведенных исследований свидетельствуют о том, что эффективность модификации в диапазоне степеней от 0,05 %<sub>масс.</sub> до 1,00 %<sub>масс.</sub> является доказанной, выявлены эффекты повышения прочности полимерной матрицы, отмечено влияние введения УУДЧ на кинетику отверждения [1–7]. При этом отмечается, что эффективность модификации в значительной степени зависит от состава модифицируемой матрицы, а стабильность получаемых результатов – от технологии их введения в состав полимера, которая в конечном итоге и определяет эффективность самой модификации.

В исследовании применялись композиции «горячего» (ЭД22+изо-МТГФА+УП-606/2) и «холодного» (D.E.R.<sup>TM</sup>330 (аналог – ЭД-20) + D.E.H.<sup>TM</sup>24 (аналог – ТЭТА)) отверждения.

В качестве УУДЧ применялись УДП-АГ (г. Бийск), УНТ «Таунит-4» (г. Тамбов) и УНТ «TUBALL<sup>TM</sup>» (г. Новосибирск).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовательской части была проведена оценка влияния технологии получения образцов на их характеристики. Исследование проводилось на связующем «холодного» отверждения и велась на образцах для испытания на сжатие, комбинируя различные условия их получения (таблица 1).

Таблица 1 – Виды образцов и стадии их получения

№ п/п	Описание	Дегазация	Пост-отверждение	Термообработка
1	Без пост-отверждения	+	-	-
2	Без дегазации	-	+	+
3	Без термообработки	+	+	-
4	Дегазация + термообработка	+	+	+

Предварительное отверждение образцов заключалось в выдержке готовой после смешения композиции в течение 24 ч. при н.у.

Пост-отверждение проводилось с целью улучшения физико-механических характеристик и проводилось при 80 °С в течение 5 ч.

Дегазация проводилась как исходных компонентов (0,5 кПа, 90 минут), так и готовой композиции (0,5 кПа, 10 минут).

Термообработка заключалась в нагреве образцов до температуры отверждения (80 °С), выдержке в течение часа, и охлаждении со скоростью 0,5°С/мин.

Проведенные исследования показали, что образцы (12,0 мм и высотой 30,0 мм) в процессе испытания теряют устойчивость. Для повышения их устойчивости согласно ГОСТ 4651-82 коэффициент гибкости был уменьшен с 10 до 6, что привело к уменьше-

нию высоты образцов с 30,0 до 18,5 мм.

Результаты исследований (рисунок 1) показали, что для образцов не прошедшие стадию пост-отверждения характерно значительное снижение энергии разрушения по сравнению с образцами, прошедшими данную стадию. Это обусловлено увеличением доли золь-фракций и уменьшения частоты сшивки сетки полимера.

Причиной падение максимального напряжения и энергии разрушения (примерно в 2 раза) с сохранением модуля Юнга скорее всего является недостаточная дегазация образца. Термообработка приводит к снижению среднего отклонения полученных значений от 1,2 до 5,3 раз.

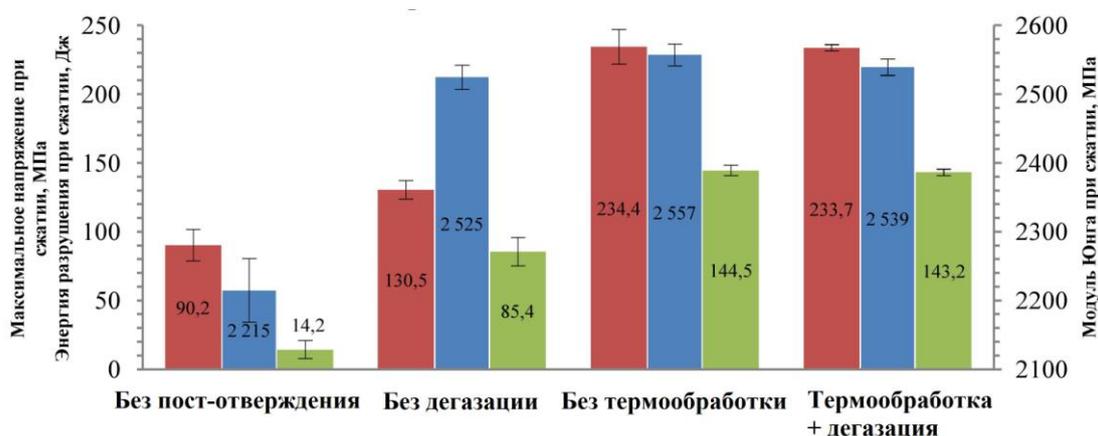
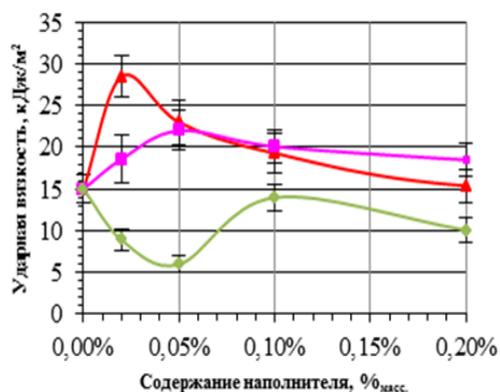


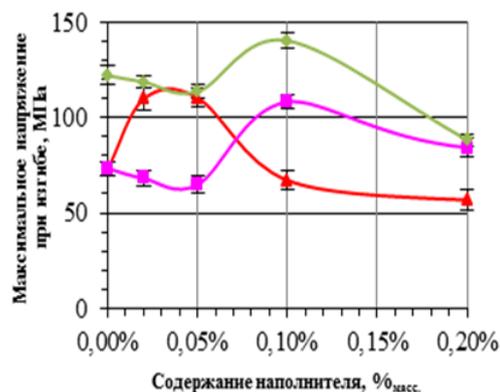
Рисунок 1 – Зависимость максимального напряжения, модуля Юнга и энергии разрушения при сжатии от вида обработки, где ■ – максимальное напряжение при сжатии  $\sigma_{max}$ , МПа; ■ – модуль Юнга при сжатии  $E_c$ , МПа; ■ – энергия разрушения при сжатии, Дж

Далее были получены и термообработаны образцы, которые были испытаны на ударную

вязкость, прочность при изгибе и на сжатие. Результаты представлены на рисунках 2–3.



(а)



(б)

Рисунок 2 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи (а) и максимального напряжения при изгибе (б) от содержания наполнителя в связующем, где ▲ – УДП-АГ; ■ – УНТ «Таунит-4»; ◆ – УНТ «TUBALL™»

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ СТЕПЕНИ ИХ НАПОЛНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

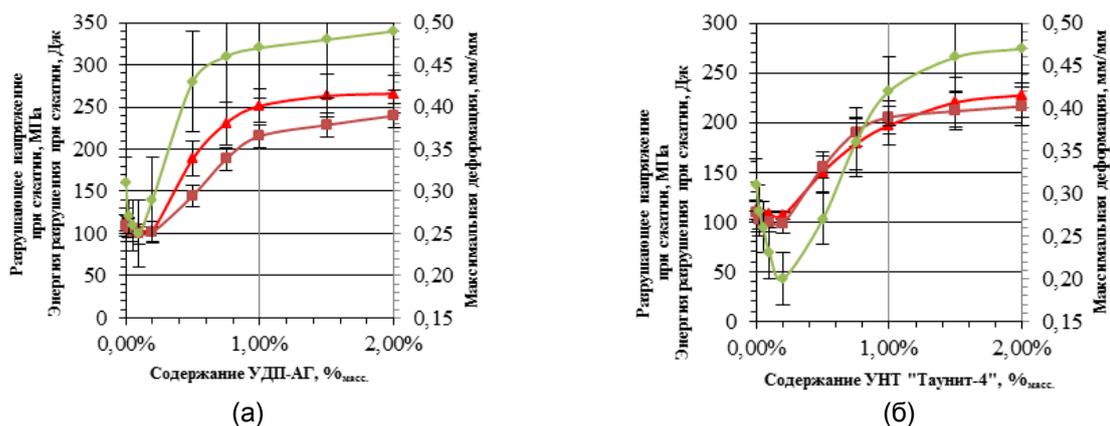


Рисунок 3 – Зависимость разрушающего напряжения, энергии разрушения и максимальной деформации при сжатии от массового содержания УДФ-АГ (а) и УНТ «Таунит-4» (б) в эпоксидном связующем ЭДИ, где ▲ – разрушающее напряжение, МПа; ■ – энергия разрушения, Дж; ◆ – максимальная деформация, мм/мм

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что при проведении статических испытаний эффективная степень модификации ( $\omega_{\text{УДФ-АГ}} = 0,05\%_{\text{масс}}$ ,  $\omega_{\text{УНТ}} = 0,10\%_{\text{масс}}$ ) примерно в 2 раза превышает соответствующую степень наполнения ( $\omega_{\text{УДФ-АГ}} = 0,02\%_{\text{масс}}$ ,  $\omega_{\text{УНТ}} = 0,05\%_{\text{масс}}$ ) при проведении динамических испытаний. После данной степени наполнения наблюдается падение эффективности модификации.

При проведении испытаний с минимальной скоростью испытания (на сжатие, рисунок 4) происходит монотонный рост эффективности модификации с его последующим замедлением и выходом на насыщение при степени наполнения около  $2,00\%_{\text{масс}}$ . Таким образом, введение в состав эпоксидного связующего углеродных ультрадисперсных частиц оказывает наибольший упрочняющий эффект при низких скоростях деформации, когда преобладает механизм разрушений полимерной матрицы за счет накопления в объеме полимера микротрещин с их последующим объединением в магистральную.

Ультрадисперсные частицы, создавая вокруг себя области высокорезориентированного полимера, обладающего высокой прочностью, замедляют распространение фронта трещин, заставляя их «огинать» данные области, что увеличивает их длину и требуемую энергию на разрушение материала.

После комплексного сравнения полученных результатов модификации эпоксидного связующего ЭДИ (рисунок 5) в качестве степени наполнения для получения углепластиков были выбраны степени в  $0,05\%_{\text{масс}}$  для УДФ-АГ и  $0,10\%_{\text{масс}}$  для УНТ «Таунит-4».

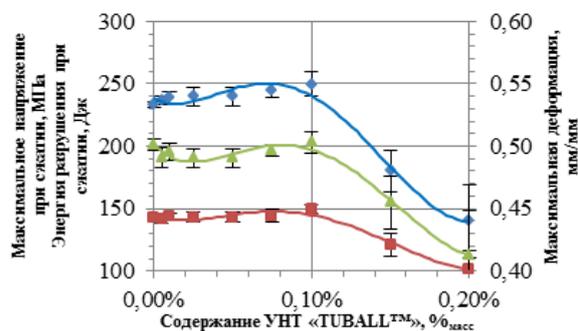


Рисунок 4 – Зависимость разрушающего напряжения, энергии разрушения и максимальной деформации при сжатии от массового содержания УНТ «TUBALL™» в эпоксидном связующем на основе D.E.R.™330, где ◆ – максимальное напряжение, МПа; ■ – энергия разрушения, Дж; ▲ – максимальная деформация, мм/мм

Основной проблемой падения эффективности модификации для компаунда на основе D.E.R.™330 явилась значительно возрастающая вязкость смеси. С одной стороны, она препятствовала качественному смешению (распределению отвердителя в объеме эпоксидной смолы), с другой – осуществлению дегазации в полной мере.

Для выявления пористости образцов, были произведены отливки образцов с целью их плотности. Анализ фактических и расчетных данных показывает, что фактический рост плотности образцов более чем в  $10^5 \dots 10^6$  раз превышает рост расчетной плотности образцов – УНТ выступают в роли механических центров сшивки, которые уплотняют структуру эпоксидного связующего. Данное резкое изменение плотности образ-

цов также может являться причиной первоначального снижения прочности образцов на степенях наполнения до 0,05 %<sub>масс</sub>. Последующее снижение плотности образцов со степенями наполнения выше 0,05 %<sub>масс</sub> объясняется возрастающей дефектностью образцов. Вместе с этим при введении УНТ «TUBALL™» в состав эпоксидной композиции

отмечается значительно возрастающая удельная проводимость и относительная диэлектрическая проницаемость, которая не наблюдалась при использовании УНТ «Таунит-4». Причиной этого является большее аспектное соотношение данного наполнителя ( $l/d > 5000$ ).

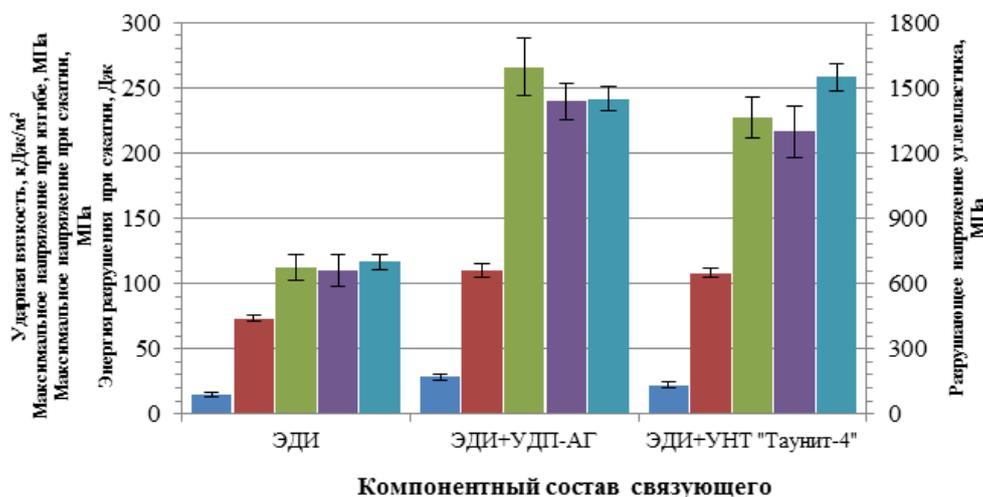


Рисунок 5 – Изменение физико-механических свойств эпоксидного связующего ЭДИ при его модификации УДП-АГ и УНТ «Таунит-4», где

- – ударная вязкость по Шарпи, кДж/м<sup>2</sup> ( $\omega_{\text{УДП-АГ}} = 0,02\%_{\text{масс}}$ ,  $\omega_{\text{УНТ}} = 0,05\%_{\text{масс}}$ );
- – максимальное напряжение при изгибе, МПа ( $\omega_{\text{УДП-АГ}} = 0,05\%_{\text{масс}}$ ,  $\omega_{\text{УНТ}} = 0,10\%_{\text{масс}}$ );
- – максимальное напряжение при сжатии, МПа ( $\omega_{\text{УДП-АГ}} = 2,00\%_{\text{масс}}$ ,  $\omega_{\text{УНТ}} = 2,00\%_{\text{масс}}$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что введение в состав полимерного связующего ЭДИ ультрадисперсных частиц УДП-АГ и УНТ «Таунит-4» приводит к максимальному повышению:

- ✓ Ударной вязкости – в 1,9 раза для УДП-АГ ( $\omega = 0,02\%_{\text{масс}}$ ) и 1,5 раза для УНТ ( $\omega = 0,05\%_{\text{масс}}$ );
- ✓ Максимального напряжения при изгибе – в 1,5 раза для УДП-АГ ( $\omega = 0,05\%_{\text{масс}}$ ) и УНТ ( $\omega = 0,10\%_{\text{масс}}$ );
- ✓ Максимального напряжения при сжатии – в 2,4 раза для УДП-АГ ( $\omega = 2,00\%_{\text{масс}}$ ) и 2,0 раза УНТ ( $\omega = 2,00\%_{\text{масс}}$ );

В случае композиции «холодного» отверждения эффект улучшения физико-механических свойств выявлен в меньшей степени за счет ограничения максимальной степени наполнения (0,10 %<sub>масс</sub>). При этом эффект улучшения физико-механических характеристик проявляется при соотношении характерных размеров УНТ  $l/d = 100$ , однако при этом нивелируется эффект снижения динамической вязкости при росте массового

содержания и повышения удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости. При соотношении  $l/d = 5000$  эффекты инвертируются.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович, В. И. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе / В. И. Вигдорович [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – № 4.
2. Гуняев, Г. М. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами / Г. М. Гуняев // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – № 4. – С. 77–79.
3. Алдошин, С. М. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками / С. М. Алдошин, Э. Р. Бадамшина, Е. Н. Каблов // Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». – М.: РОСНАНО, 2008. – Т. 1. – С. 385–386.
4. Прудков, Е. Н. Оптимизация составов и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов / Е. Н. Прудков, С. В. Кузьмина // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2010. – № 4-2.
5. Верещагин, А. Л. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза / А. Л. Верещагин. – Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2001. – 177 с.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ СТЕПЕНИ ИХ НАПОЛНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

6. Тикунова, Е. К. Композиционные материалы на основе эпоксидного связующего, модифицированного высокодисперсной алмазной шихтой / Е. К. Тикунова [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т. 72, № 4. – С. 282–289.

7. Ананьева, Е. С. Технология и эффективность модифицирования углепластиков наночастицами детонационных алмазов / Е. С. Ананьева, Е. А. Новиковский, В. Б. Маркин // «Нанотехника». – 2012. – № 2 (39). – С. 66–73.

8. Ананьева, Е. С. Углепластики модифицированные наночастицами детонационных алмазов: технология и эффективность / Е. С. Ананьева, Е. А. Новиковский // Сборник трудов X Международной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение», – Барнаул, 2013 – С. 174–182.

9. Новиковский, Е. А. Особенности реализации технологического процесса модификации эпоксидных компаундов углеродными нанотрубками и ультрадисперсными частицами / Е. А. Новиковский, Е. С. Ананьева // Ползуновский вестник. 2016. – № 1. – С. 102–107.

**Новиковский Егор Алексеевич** – ассистент кафедры современных специальных материалов, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», тел.: 8(3852) 290-956.

**Ананьева Елена Сергеевна** – к.т.н., доцент, кафедра современных специальных материалов, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», тел.: 8(3852) 290-956.