

## НАНОМОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева, А.К. Кычкин

*Представлены результаты исследований по влиянию наномодификации эпоксидного связующего на его технологические и физико-механические характеристики. Показано, что введение в состав связующего нанодисперсного диоксида кремния приводит к возрастанию вязкости в допустимых для его переработки пределах. При этом прочность связующего значительно повышается, достигая максимального значения при 0,75 %-ном содержании наномодификатора.*

*Ключевые слова: наномодификация, диоксид кремния, эпоксидное связующее, вязкость, жизнеспособность, прочность, базальтопластик.*

### ВВЕДЕНИЕ

Среди композиционных полимерных структур армированные волокнами конструкционные полимерные материалы занимают особое место, так как обладают наиболее высокими удельными механическими свойствами. Использование их в различных отраслях промышленности и техники позволяет значительно снизить металлопотребление, уменьшить массу конструкционных изделий и повысить их долговечность, поэтому тенденции исследований в области создания новых композиционных материалов и изучение их свойств с определением сфер применения, по мнению ведущих специалистов в этой области, сохранятся в ближайшие десятилетия. Одним из рациональных сфер применения армированных композитов является производство из них базальтопластиковой арматуры и корпусных изделий методами пултрузии и «мокрой» намотки.

При изготовлении таких изделий используются в основном связующие на основе эпоксидных олигомеров, выбор которых обусловлен их превосходными механическими свойствами, теплостойкостью, лучшей адгезией к армирующим материалам и меньшей усадкой при отверждении.

Однако в некоторых случаях возникает необходимость изменить технологические свойства связующего или повысить характеристики полимерного композиционного материала на его основе для выполнения требований, предъявляемых к создаваемым изделиям, для чего прибегают к его модификации наночастицами. Введение наночастиц обеспечивает композиту достижение новых, не свойствен-

ных ненаполненному полимеру характеристик, не снижая пригодности его к переработке и не приводя к увеличению массы материала, поскольку используются они в очень малых количествах.

Исходя из этого, целью настоящей работы явилось исследование возможности улучшения механических свойств полимерной эпоксидной матрицы при сохранении уровня реологических характеристик, позволяющего перерабатывать ее в базальтопластиковые изделия в достаточно широком температурном диапазоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходной композиции выбрано наиболее часто используемое в производстве пластиков, армированных базальтовыми или стеклянными волокнами, связующее ЭДИ на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) в присутствии ускорителя 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП 606/2). Активность последнего проявляется только при высоких температурах, что обеспечивает длительную жизнеспособность композиций в обычных условиях. Все указанные компоненты выпускаются в промышленном масштабе.

Измерение условной вязкости связующих проводили с использованием вискозиметра ВЗ-1, который представляет собой цилиндр с конусным дном, в центре которого находится отверстие (сопло) диаметром 5,4 мм. Вискозиметр снабжен рубашкой для теплоносителя, с помощью которой поддерживается заданная температура. Условная вязкость выражается в

секундах (время истечения через сопло вискозиметра определенного объема жидкости при температуре эксперимента).

Жизнеспособность связующих определяли по времени нарастания вязкости при температуре переработки от исходной до величины, при которой она еще возможна (60–70 с).

Механические характеристики отвержденного связующего оценивали по прочности на изгиб в соответствии с ГОСТ 4648-71 при расстоянии между неподвижными опорами 100 мм и скорости нагружения 10 мм/мин.

Физико-химическую модификацию эпоксидного связующего осуществляли введением в него нанодисперсных частиц кремнезема – аэросила различных марок под торговым названием «Таркосил». Это наиболее удачный объект для изучения модифицирующего влияния наполнителя на свойства полимерной матрицы, поскольку первичные частицы аэросила сферичны, поверхность их имеет хорошее сродство с эпоксиполимерами, а химия поверхности достаточно хорошо изучена [1]. Известно, что аэросил используется как загущающая добавка, повышающая прочность и термостойкость эпоксидных композиций [2, 3]. Для исследования взяты образцы «Таркосила» с размером частиц 20, 35, 50 нм и удельной поверхностью 150, 80 и 50 м<sup>2</sup>/г соответственно. Каждый из них (в концентрации 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 % масс.) вводили в матрицу, содержащую 100 масс. ч. ЭД-20, 85 масс. ч. ИМТГФА и 1,4 масс. ч. УП-606/2.

Обязательным условием положительного влияния наномодификации на свойства полимерных матриц является равномерное распределение в ней наночастиц. Высокие значения удельной поверхности и поверхностной энергии наноматериалов приводят к мощному когезионному взаимодействию их частиц, вследствие чего в обычном сухом состоянии они находятся в виде довольно крупных агломератов. Для разрушения сил, связывающих агломераты, наиболее эффективной является предварительная подготовка растворов и/или суспензий наночастиц [4]. Дисперсная среда для модифицирующей суспензии обычно выбирается из используемых для получения композиционных материалов компонентов: смолы, отвердителя, пластификатора и др., либо их комбинаций. Эксперименты по выбору дисперсной среды, в которой участвовали компоненты связующего ЭДИ, показали, что наибольший эффект реализуется при введении наночастиц в смолу ЭД-20. При этом было установлено, что для равномерного распре-

деления наночастиц оптимальна 2,8 %-ная их концентрация в смоле. Приготовление суспензии осуществляли следующим образом: навеску наночастиц прокаливали в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы для удаления влаги с поверхности частиц. Проведенные ранее эксперименты показали, что попадание воды в связующее отрицательно сказывается на его реологических и термомеханических свойствах. При повышенном содержании влаги происходит резкое возрастание вязкости связующего и переход его в желеобразное состояние, непригодное для дальнейшей переработки в изделия. К тому же, оно теряет способность к отверждению. Даже при малом содержании влаги возможно неполное отверждение связующего из-за взаимодействия гидроксильной группы воды с эпоксидными группами смолы, в результате чего нарушается стехиометрическое соотношение компонентов, а пространственная сетка имеет неполную поперечную сшивку. Влага ведет также к образованию раковин (пустот) в объеме изделия при полимеризации из-за вытеснения воды из структуры образующегося пространственного полимера, снижая физико-механические характеристики изделий.

Просушенные частицы «Таркосила» вмешивали в смолу ЭД-20 при помощи стеклянной палочки 10–15 мин. Полученную суспензию помещали в водяную баню и нагревали до 80 °С в течение 30 мин при перемешивании, после чего охлаждали до комнатной температуры и с помощью ультразвукового аппарата перемешивали в течение 1 мин. Изготовленную таким образом суспензию добавляли в смолу ЭД-20 так, чтобы концентрация наночастиц составляла 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 % масс. в пересчете на конечное связующее. После введения в реакционную массу остальных компонентов (отвердителя и ускорителя) она подвергалась УЗ-воздействию, два раза по одной минуте с обязательным контролем температуры. После этого связующее охлаждали на воздухе до 40 °С и вакуумировали в течение 20 мин при разряжении минус 0,8 атм.

Существенное значение при изготовлении изделий из ПКМ имеют реологические характеристики связующего: вязкость и жизнеспособность. После введения в смолу отвердителя сначала происходит постепенное нарастание вязкости (желатинизация) вплоть до образования геля, а затем смола переходит в твердое состояние. Для качественной пропитки армирующего материала необходима низкая вязкость связующего. Поэтому очень важ-

но, чтобы вязкость практически не менялась в течение всего времени изготовления изделия.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что при введении в состав связующего от 0,25 до 0,75 % масс. нанодисперсного кремнезема вязкость композиции, измеренная при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , возрастает, оставаясь в течение 2,5–3 ч в пределах, позволяющих осуществлять переработку полимера в изделия методами намотки и пултрузии (рис. 1).

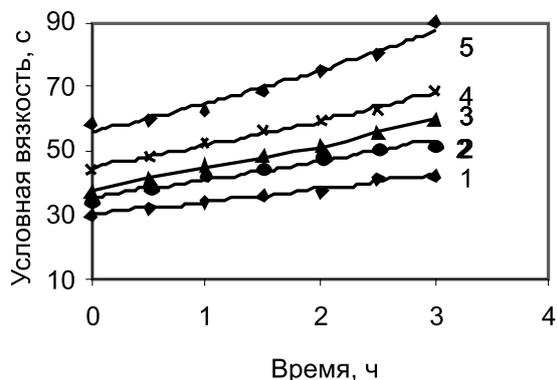


Рисунок 1 – Временная зависимость вязкости связующего от содержания наномодификатора, % масс.: исх. (1); 0,25 (2); 0,50 (3); 0,75 (4); 1,00 (5)

Из представленной на рисунке 2 температурной зависимости вязкости модифицированного наночастицами аэросила связующего видно, что необходимый для переработки уровень вязкости (20–70 с) реализуется при довольно низких температурах, что в промышленных условиях позволяет снизить энергозатраты на изготовление изделий.

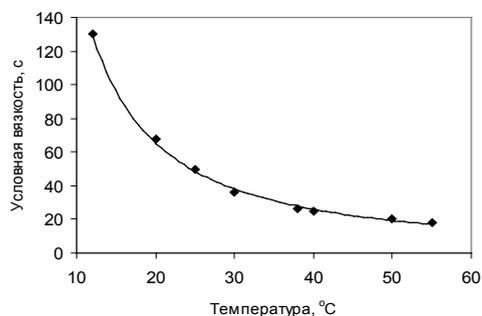


Рисунок 2 – Температурная зависимость вязкости наномодифицированного связующего

Отработку условий отверждения связующего проводили с учетом технологических режимов, которые можно реализовать на промышленной линии изготовления базальтопластиковых изделий. В соответствии с этим для исследований был выбран трехступенчатый режим отверждения. На начальном этапе термостатирование эпоксидного связующего проводили при температуре  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч, так как примерно столько времени требуется для полного его обновления в пропиточных ваннах в условиях производства изделий из стекло- или базальтопластика. Затем в течение, примерно, получаса температуру поднимали до  $140\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при заданной температуре в течение 1–3 часов.

Вследствие сильного взаимодействия между наночастицами и эпоксидной смолой кинетика реакции отверждения нанокompозита отличается от таковой для ненаполненной полимерной матрицы. Нанодисперсные частицы диоксида кремния замедляют ее и сдвигают температурную зависимость превращения в сторону более высоких температур (рис. 3), что согласуется с данными, приведенными в работах [5, 6]

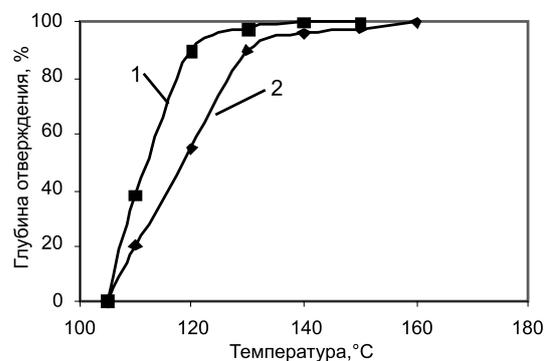


Рисунок 3 – Кривые отверждения эпоксидной смолы (1) и нанокompозита на ее основе (2)

Испытания на статический изгиб показали, что с введением нанодисперсного наполнителя прочность композиции повышается, достигая максимального значения при его содержании в связующем 0,75 % масс. (рис. 4). При дальнейшем увеличении концентрации наномодификатора прочность на изгиб снижается. Такой ход кривых объясняется противоположным влиянием на процессы роста дефектов в композите дисперсных частиц наполнителя и деформаций полимерной матрицы.

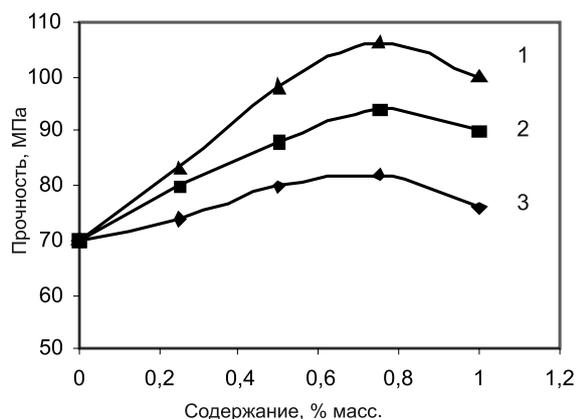


Рисунок 4 – Зависимость прочности связующего от содержания наномодификатора с размером частиц, нм: 20 (1); 35 (2); 50 (3)

Полученные результаты находятся в соответствии с опубликованными многочисленными данными об экстремальных зависимостях физико-механических свойств композиций (прочность на сжатие и изгиб, ударная вязкость, модуль упругости и др.) от содержания наночастиц, на которых имеются максимумы в области 0,01–1,50 % масс. [7–10].

### ВЫВОДЫ

Проведены исследования по улучшению прочностных характеристик эпоксидного связующего модификацией его наночастицами диоксида кремния.

Отработаны технологические приемы приготовления наномодифицированного связующего, и оптимизированы условия его отверждения.

Показано, что введение наномодификатора в количестве 0,75% масс. повышает прочность на изгиб эпоксидангидридных композиций на 20–50 % в зависимости от удельной поверхности наполнителя. При этом вязкость связующего остается на уровне, позволяющем осуществлять его переработку в базальтопластиковые изделия методами пултрузии и намотки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р.К. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. – Ч. 1, 2. – 1128 с.
2. Билогубка О.Р., Малахова И.В., Шийчук О.В. // Полимерный журнал. – 2005. – Т. 27. – № 4. – С. 268–271.
3. Kim W.G., Ryu J.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. N 10. – P. 1975–1982.
4. Винг Май. Мир материалов и технологий. Полимерные композиты / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
5. Zhand M.Q., Rong M.Z., Yu S.L. et al. // Macromol.Mater.Eng. 2002. 287 (2). P.111–115.
6. Shi G., Zhand M.Q., Rong M.Z. et al. // Wear. 2003. 254. P. 784–796.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Алексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 7–12.
8. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. – 336 с.
9. Kinloch F.J., Hunston D.L., Shaw B.J. // J. Mater. Sci. 9. 1985. – V. 20. – № 12. – P. 4169–4176.
10. Анисимов Ю.А., Анисимов Ю.Н. // Пластические массы. – 2007. – № 2. – С. 47–50.

*Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта № 27 программы V.37 РАН «Научные основы создания наномодифицированных базальтовых композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами»*

**Зимин Дмитрий Евгеньевич**, к.т.н., научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, раб. тел. 30-59-06 E-mail: labmineral@mail.ru.

**Татаринцева Ольга Сергеевна**, д-р техн. наук, доцент, зав. лабораторией материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1. Раб. тел. 30-58-82. E-mail: labmineral@mail.ru.

**Кычкин Анатолий Константинович**, к.т.н., ученый секретарь Учреждения Российской Академии Наук Института физико-технических проблем Севера им В.П. Ларионова СО РАН, 677007, г. Якутск, ул. Автоторожная, 20, т. (4112) 358205, ф. (4112)358205. E-mail: kychkinplasma@mail.ru.