

На правах рукописи

**Хвостов
Станислав Александрович**

**ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧА-
СТИЦАМИ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**05.02.01 «Материаловедение»
в отрасли «Машиностроение»**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Барнаул – 2007

Работа выполнена на кафедре физики и технологии композиционных материалов в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Маркин Виктор Борисович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Марков Андрей Михайлович

кандидат технических наук, доцент
Пазников Евгений Александрович

Ведущая организация: ОАО НПО «Комполит», г. Королев

Защита состоится «14» ноября 2007 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.07 в ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» по адресу: 656066, Барнаул, пр. Ленина, 46. E-mail: berd50@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

Автореферат разослан «14» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**Актуальность темы**

Динамичное развитие отраслей промышленности невозможно без постоянного совершенствования материалов. Применение композиционных материалов (КМ) вместо традиционных позволяет существенно снизить вес изделий без ухудшения прочностных характеристик, что особенно важно для авиационной и космической промышленности. Кроме того, зачастую КМ могут обладать уникальными, не присущими традиционным материалам, свойствами, что делает их незаменимыми при использовании в определенных областях техники.

Однако, несмотря на высокие удельные прочностные характеристики, потенциал КМ реализован не полностью. Главная причина заключается в низкой реализации прочности армирующих волокон в готовом материале. В настоящее время в качестве связующих используются термореактивные матрицы. Для них присущи следующие недостатки: невысокая вязкость разрушения, трещиностойкость. Именно недостаточные вязкоупругие свойства термореактивных матриц не позволяют в большинстве случаев эффективно реализовать прочность армирующих материалов в КМ. Решение данной проблемы позволит получить материалы с повышенной прочностью и надежностью.

Повышения вязкоупругих характеристик полимерных связующих целесообразно добиваться путем модификации существующих материалов. Наиболее перспективным методом модификации термореактивных матриц является введение углеродных наночастиц. В последние десять лет исследованиями по данному научному направлению развиваются очень активно. Необходимо также отметить, что большинство исследований посвящено изучению таких упорядоченных форм углерода как фуллерены, астралены и нанотрубки. В то же время «простым» наночастицам углерода не уделяется столько внимания. Главное их отличие от фуллеренов и нанотрубок состоит в том, что они представляют собой не замкнутую, а открытую по краям π -электронную систему. Данный факт позволяет ожидать от углеродных наночастиц высокой активности и необычных свойств. Поэтому изучение вопроса модификации КМ наночастицами алмаза и алмазографита представляет собой весьма актуальную проблему.

Цель диссертационной работы

Целью работы является разработка метода модификации эпоксидных связующих углеродными наночастицами с неупорядоченной структурой (синтетический алмаз и алмазографит) и технологии получения углепластиков на их основе с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Аналитически исследовать и выявить механизмы взаимодействия углеродных наночастиц и их агрегатов с термореактивными матрицами, определить особенности влияния углеродных наночастиц на трещиностойкость эпоксидной матрицы;

2. Экспериментально определить оптимальную степень наполнения эпоксидной матрицы углеродными наночастицами;

3. Экспериментально оценить эффективность модификации эпоксидного связующего частицами алмаза и алмазографита и возможность трансляции улучшенных характеристик в углепластик;

4. Разработать технологию диспергирования углеродных наночастиц в объеме эпоксидного связующего с целью достижения равномерного распределения и оптимизировать параметры технологического процесса получения углепластиков на основе модифицированной матрицы.

Объект, предмет и методы исследования

В настоящей работе объектом изучения является процесс получения углепластика на основе эпоксидианового связующего, модифицированного наночастицами. Предмет исследования – эпоксидные композиции, усиленные углеродными наночастицами, и углепластики на их основе.

Применяемые методы исследования: динамический механический анализ (ДМА), исследование структуры методом электронной сканирующей микроскопии, механические испытания образцов материала на растяжение, сжатие, сдвиг, изгиб, ударную вязкость.

Научная новизна работы

1. Впервые показана возможность эффективного использования углеродных наночастиц с неупорядоченной структурой для модификации термореактивных матриц эпоксидной группы: зафиксировано одновременное увеличение физико-механических характеристик матрицы (прочность при сжатии, изгибе, модуль упругости, ударная вязкость, температура стеклования) на 10 – 40% при содержании наночастиц до 0,5 объемных %.

2. Экспериментально установлена трансляция свойств модифицированной матрицы на свойства углепластика на его основе.

3. Предложены вероятные механизмы взаимодействия углеродных наночастиц нерегулярной структуры с эпоксидной матрицей на микро- и макроуровнях. На микроуровне частицы залечивают дефекты структуры материала, повышают его однородность и сопротивляемость образованию трещин. На макроуровне агрегаты частиц, с прилегающими радиально ориентированными областями полимера, тормозят развитие трещин.

4. Оптимизированы параметры процесса изготовления углепластиков на основе эпоксидиановой матрицы, модифицированной наночастицами алмаза и алмазографита, позволяющие получить равномерное распределение наночастиц в КМ и стабильные характеристики материала.

Значение для науки и практики

Разработаны принципы введения углеродных наночастиц в эпоксидное связующее, которые обосновывают возможность целенаправленного управления свойствами материала. Доказано, что при введении частиц происходит комплексный рост свойств матрицы (прочность при сжатии, изгибе, модуль упругости, ударная вязкость, температура стеклования) на 10–40%. Свойства связующего, модифицированного наночастицами, в полной мере проявляются и в композите с волокнистым наполнителем, т.е. можно говорить о возникновении синергетического эффекта при комбинированном наполнении.

Разработан комплекс технологических решений (технология диспергирования частиц в связующем, температурно-временной процесс отверждения), обеспечивающий достижение стабильного эффекта от модификации углепластиков наночастицами, что дает практическую возможность использовать результаты работы для получения композитов с улучшенными диссипативными и прочностными характеристиками.

На защиту выносятся:

1. Модель механизма взаимодействия углеродных наночастиц с материалом эпоксидной матрицы;
2. Результаты экспериментальных исследований влияния наночастиц на свойства эпоксидной матрицы и углепластиков на его основе;
3. Технология получения эпоксидного связующего и углепластиков, модифицированных углеродными наночастицами.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, теоретическом обосновании путей их решения, проведении экспериментов, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Реализация результатов работы

Направления исследований вошли в программу научно-исследовательских работ по проекту INTAS-AIRBUS Ref. 04-80-6791 (2005 – 2007 гг.).

Апробация работы

Основные положения работы докладывались на Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство» (г. Барнаул, 2005), XII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2006, 2007), VI Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2006» (г. Томск, 2006), Международной научной конференции «XIV Туполевские чтения» (г. Казань, 2006, награжден дипломом II степени), I Региональной науч-

но-практической конференции «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них» (г. Бийск, 2007, награжден дипломом победителя), Международной школе-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (г. Барнаул, 2007). Направления исследований вошли в программу УМНИК-06.

Композиционные материалы, изготовленные с применением разработанной технологии, были продемонстрированы в рамках представительства Алтайского края на XI Петербургском международном экономическом форуме в 2007 г.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 9 научных работах, в том числе 2 работы опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов по работе, списка литературы. Общий объем работы 120 машинописных страниц, в том числе 50 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 101 наименование использованных литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи.

В первом разделе приведены теоретические сведения о влиянии матрицы на реализацию прочностных характеристик армирующих волокон в КМ, методах модификации полимерной матрицы.

При нагружении КМ с хрупкими волокнами разрушение отдельных волокон вследствие дисперсии их прочности может происходить уже на ранних стадиях деформирования. В зависимости от соотношения упругих и пластических свойств компонентов, их объемной доли, равномерности укладки разрушение отдельных волокон может или локализоваться, не вызывая полного разрушения материала, или инициировать полное его разрушение.

Роль полимерной матрицы состоит в перераспределении нагрузки между волокнами и снижении концентрации напряжений в местах образующихся дефектов. Для обеспечения высокой прочности материала необходимо стремиться не только к повышению прочности самих волокон, но и к более полной ее реализации. В КМ большую роль в реализации прочностных свойств волокон играют вязкоупругие свойства матрицы. К ним относятся энергоемкость процесса разрушения, диссипативные и деформационные свойства связующего. Следовательно, комплексный рост данных характеристик приведет к повышению реализации прочности армирующих волокон в КМ.

Второй раздел посвящен анализу возможных вариантов распределения наночастиц в связующем, механизмов влияния частиц на структуру полимера.

Известно, что вследствие высокой поверхностной энергии вводимые в связующее наночастицы практически всегда представлены в виде агрегатов. Слишком крупные агрегаты в полимерной системе являются опасными концентраторами напряжений, поэтому возникает необходимость их диспергирования или отсеивания.

В работе были рассмотрены возможные варианты диспергирования агрегатов (рисунок 1). В идеальном случае агрегат можно разбить на отдельные ультрадисперсные частицы (рисунок 1, а), что весьма трудоемко и обычно неосуществимо в реальных условиях производства. Наиболее целесообразен вариант (рисунок 1, б), при котором происходит разбиение крупного агрегата на более мелкие, а также откалывание одиночных частиц.

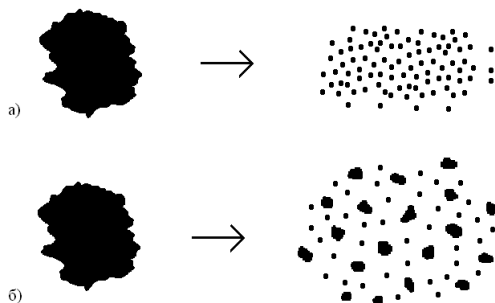


Рисунок 1 – Варианты диспергирования агрегата частиц, где: а – на первичные наночастицы; б – на небольшие агрегаты и отколовшиеся от них наночастицы

В представленном варианте (рисунок 1, б) можно выделить два уровня распределения частиц. На первом уровне основу составляют первичные наночастицы размером от 1 до 12 нм, на втором – устойчивые агрегаты частиц размером от ста нанометров до нескольких микрометров. В полимерной системе могут присутствовать и другие уровни, состоящие, например из видимых невооруженному глазу ча-

стиц. Но такие крупные частицы желательно отсеивать.

В соответствии с уровнями распределения можно выделить два уровня усиления полимерного материала:

1. Взаимодействия на микроуровне с отдельными частицами и их небольшими агрегатами, образовавшимися в ходе процессов совмещения компонентов и отверждения материала;

2. Взаимодействия на макроуровне с более крупными агрегатами.

В зависимости от уровня взаимодействия возможна работа следующих механизмов. На микроуровне наночастицы могут служить дополнительными узлами сшивки полимерной сетки, «залечивать» дефекты, что привести к увеличению однородности структуры эпоксидной матрицы, снижению дефектности. На макроуровне агрегаты частиц могут тормозить развитие трещин за

счет увеличения затрат энергии на их продвижение, приводить к упорядочению структуры полимера в граничных слоях по сравнению с объемом. Но при этом следует избегать образования слишком крупных агрегатов, поскольку они приводят к росту дефектности структуры материала, являются опасными концентраторами напряжений.

Таким образом, нельзя отдельно рассматривать воздействие на полимер частиц или агрегатов, необходимо учитывать их комплексное влияние на структуру полимера на различных уровнях. Только достигнув однородного распределения частиц на всех уровнях, можно добиться реального роста физико-механических характеристик КМ за счет модификации.

Третий раздел описывает исследуемые материалы, методы изготовления образцов и их исследования.

В работе изучались алмазные и алмазографитовые частицы различной дисперсности (размер первичных частиц составляют от 1 до 12 нм). Алмазографитовые порошки (шихта) представляет собой смесь графита (не менее 65%), алмаза (не более 20%) и различных примесей (карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, лактоидные группы, примеси металлов). Алмазные порошки на 95% состоят из алмазной фазы. Исследуемые наночастицы вводились в эпоксидное связующее (ЭД-22 + изо-МТГФА + агидол). Для изготовления микропластиков использовалось углеродное волокно УКН-П-5000.

Для определения характеристик полученных образцов использовались следующие методы исследования:

- определение ударной вязкости по Шарпи – ГОСТ 4647-80;
- испытание на растяжение – ГОСТ 11262-80;
- испытание на сжатие – ГОСТ 4651-82;
- испытание на статический изгиб – ГОСТ 4648-61;
- определение модуля упругости – ГОСТ 9550-81;
- динамический механический анализ – исследование изменения тангенса угла механических потерь, области температуры стеклования в зависимости от структуры материала (ширина пика на половине высоте характеризует уровень структурной однородности, высота пика коррелируется с ударной вязкостью и опасным размером магистральной трещины).

са угла механических потерь, области температуры стеклования в зависимости от структуры материала (ширина пика на половине высоте характеризует уровень структурной однородности, высота пика коррелируется с ударной вязкостью и опасным размером магистральной трещины).

Четвертый раздел посвящен анализу экспериментальных данных, характеризующих влияние углеродных наночастиц на свойства КМ.

Основной задачей введения наночастиц в эпоксидную матрицу было снижение её хрупкости, повышение вязкости разрушения. Одним из показателей, по которому можно судить о хрупкости и трещиностойкости материала, является ударная вязкость. Зависимость ударной вязкости от степени наполнения представлена на рисунке 2. Анализ графика позволяет четко определить оптимальные степени наполнения. Для частиц алмазографита оптимальное количество вводимых частиц находится в интервале от 0,20 до 0,30 объемных

%. При данном содержании наполнителя частицы и их агрегаты распределяются в полимере наиболее однородно, и достигается максимальное значение ударной вязкости. Для частиц алмаза зафиксировано наличие двух пиков (от 0,10 до 0,20 объемных %; от 0,50 до 0,70 объемных %), что обусловлено особенностями распределения и взаимодействия наночастиц в полимере.

Исследование ряда других физико-механических характеристик показал наличие схожих оптимальных интервалов степеней наполнения. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

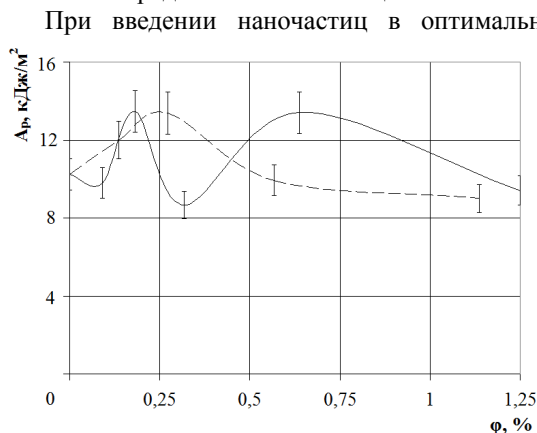


Рисунок 2 – Зависимость ударной вязкости от объемного содержания наночастиц в эпоксидном связующем, где: — УДА-С; — — УДП-АГ;

комплексный рост ряда характеристик (прочность на сжатие, изгиб, ударная прочность, температура стеклования, жесткость) эпоксидиановой матрицы на 10–40%. Прочность на растяжение при оптимальных степенях наполнения падает (на 20% при введении частиц алмаза и на 30% — частиц алмазографита) и возрастает только при введении частиц в количестве, приводящем к падению остальных исследованных характеристик (таблица 1).

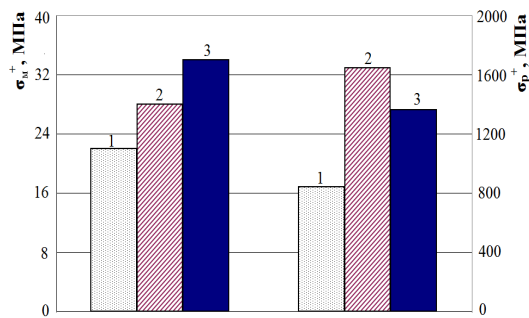
Но если взять углепластик на основе связующего такого же компонентного состава, то здесь наблюдается прирост прочности при растяжении вдоль направления армирования на 62% для частиц алмазографита и на 95% — для частиц алмаза (рисунок 3).

Подобное несоответствие можно объясняется более высокими упругими и диссипативными характеристиками матрицы, содержащей углеродные наночастицы, что позволяет эффективней реализовывать прочность волокна. Кроме того, хотя предел прочности на растяжение модифицированной матрицы ниже же, чем у чистого связующего, в интервале удлинений, при которых происходили разрушения исследуемых углепластиков, прочность матрицы, содержащей частицы, повышается за счет снижения деформативности (рисунок 3). Такой рост хорошо коррелируется с ростом прочности углепластиков.

Таблица 1 – Результаты исследования образцов отвержденного эпоксидианового связующего различного компонентного состава

Состав композиции	Чистое связующее	Связующее + алмаз (0,15 объемных %)	Связующее + алмазографит (0,25 объемных %)
Ударная вязкость, кДж/м ²	11,0±0,6	15,0±1,2	14,0±1,1
Предел прочности на растяжение, МПа	100±7	80±5	70±4
Предел прочности на изгиб, МПа	75±2	85±4	85±4
Предел текучести на сжатие, МПа	100±4	118±4	122±4
Модуль упругости, ГПа	1,10±0,05	1,30±0,06	1,40±0,07
Температура стеклования, °С	124±2	126±1	135±1

Экстремальное увеличение прочности пластика модифицированного частицами алмаза следует объяснять процессами, проходящими на границе раздела. В результате низкая прочность при растяжении модифицированной



Компонентный состав связующего

Рисунок 3 – Прочность эпоксидной матрицы на растяжение при деформации разрушения углепластика σ_m^+ и прочность углепластика на растяжение σ_r^+ , где 1 – чистое связующее; 2 – связующее+алмаз (0,15 объемных %), 3 – связующее+алмазографит (0,25 объемных %)

эпоксидной матрицы не оказывает негативного влияния на свойства углепластика (кроме растяжения в направлениях, трансверсальных осям армирования).

На рисунке 4 показано влияние углеродных наночастиц на характер зависимости тангенса

угла механических потерь от температуры. При введении частиц степень структурной однородности и диссипативные характеристики матрицы возрастают, сохраняется температурный интервала стеклования. Необходимо отметить, что положительные эффекты транслируются и на углепластик.

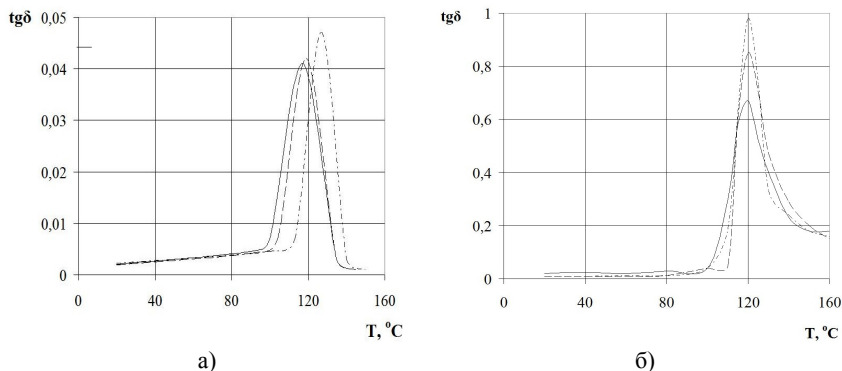


Рисунок 4 – Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры для модифицированной эпоксидной матрицы (а) и углепластиков на её основе (б), где: — чистое связующее; — — связующее + алмаз (0,15 объемных %), — - — связующее + алмазографит (0,25 объемных %)

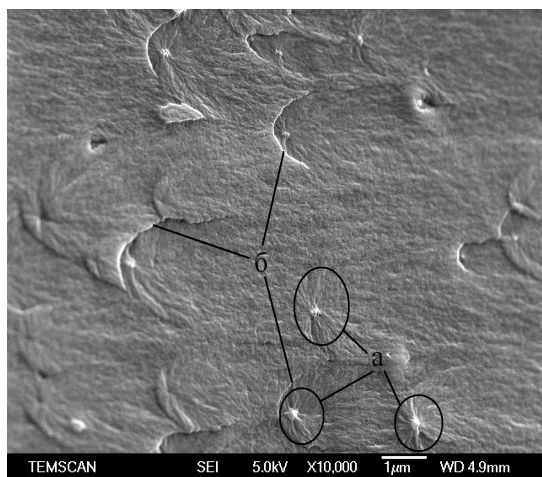


Рисунок 5 – Фотография поверхности разрушения отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного наночастицами алмаза: где а – радиально-ориентированные области полимера; б – места задержки фронта трещины.

Таким образом, получены доказательства, что модификация эпоксидного связующего углеродными

наночастицами позволяет транслировать свойства модифицированной матрицы на свойства углепластика на его основе, повышать реализацию прочности углеродных волокон в КМ.

Анализ и сопоставление теоретических и экспериментальных данных показал, что все типы исследуемых наночастиц эффективно влияют на трещиностойкость эпоксидной матрицы. Но при этом, в зависимости от дисперсности частиц различается влияние частиц на процесс разрушения. Для более крупных частиц основным является механизм задержки фронта трещины прилегающими к агрегатам структурированными областями полимера (рисунок 5). Для более мелких – преобладает механизм сопротивления образованию трещин на счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы.

Особенности влияния агрегатов наночастиц на структуру эпоксидной матрицы на макроуровне хорошо видны на микрофотографии поверхности разрушения полученных образцов (рисунок 5). Области полимера в окрестностях агрегатов радиально ориентированы по отношению к частицам (рисунок 5,а) в отличие от объема, где подобного структурирования не наблюдается.

Очень важно, что прилегающие к агрегатам структурированные области полимера являются эффективными местами задержки фронта трещины, заставляют его огигать себя (рисунок 5,б). Следовательно, образуются новые площади поверхностей разрушения, что приводит к увеличению длины фронта и росту энергии, необходимой для разрушения материала. Наблюдения показали, что работа данного механизма зависит от дисперсности частиц (эффективность сопротивления росту трещин выше для более крупных), но не зависит от состава их поверхности.

О влиянии наночастиц на структуру матрицы на микроуровне свидетельствует увеличение жесткости материала, температуры стеклования (рисунок 4, таблица 1). Эти изменения особенно заметны для частиц алмазографита, что свидетельствует об их более активном влиянии на структуру полимера.

В пятом разделе на основе проведенных исследований разработан технологический процесс изготовления КМ, модифицированных углеродными наночастицами.

Главное отличие технологии приготовления модифицированного эпоксидного связующего от стандартной состоит в необходимости разбивания наночастиц, достижения равномерного их распределения. В качестве метода диспергирования частиц предложено использовать ультразвуковые колебания (УЗК).

Следствием введения наночастиц в связующее становится уменьшение его вязкости. Вероятная причина заключается в определенном влиянии частиц на сегментальную подвижность макромолекул полимера. Воздействие на систему ультразвуком приводит к дополнительному снижению вязкости (рисунок 6), а

также росту температуры связующего. При этом угол смачивания поверхности углеродных волокон падает (рисунок 7). После прекращения УЗ воздействия значения вязкости постепенно восстанавливаются. Сохранение низких значений вязкости в течение 20–50 мин после воздействия УЗ вполне достаточно для пропитки наполнителя связующим. Таким образом, технологичность связующего при введении наночастиц и УЗ обработке повышается.

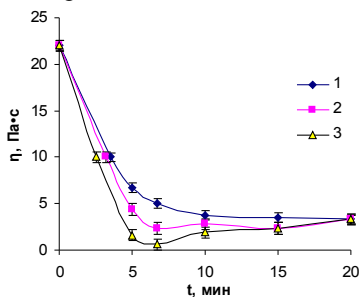


Рисунок 6 – Зависимость вязкости олигомера ЭД-22 η от времени воздействия УЗК при различной интенсивности, где 1) 15 кВт/м², 2) 30 кВт/м², 3) 60 кВт/м²

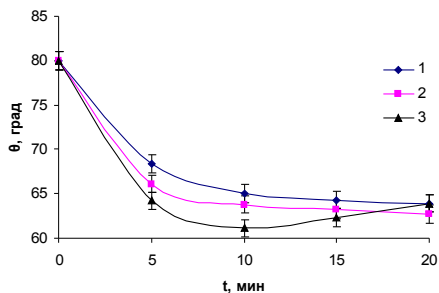
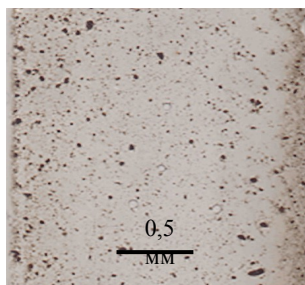


Рисунок 7 – Зависимость угла смачивания углеродной поверхности олигомером ЭД-22 от времени воздействия УЗК различной интенсивности, где 1) 15 кВт/м², 2) 30 кВт/м², 3) 60 кВт/м²

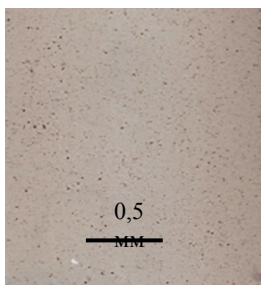
В процессе обработки композиции УЗК также происходит осаждение крупных агрегатов частиц, которые не удалось разбить. Данную особенность можно использовать для их естественного отсева. Замечено, что с увеличением интенсивности УЗК количество крупных агрегатов в объеме связующего падает (рисунок 8), что говорит о росте эффективности диспергирования. Об этом же свидетельствует уменьшение доли осевших агрегатов (рисунок 9).

Однако безгранично повышать мощность ультразвука нельзя. На рисунке 10 представлена зависимость ударной вязкости от интенсивности УЗК. Из графика хорошо видно, что при обработке композиции ультразвуком необходимо учитывать два противоборствующих фактора.

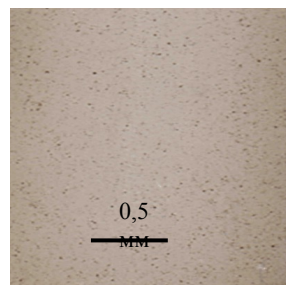
С одной стороны рост интенсивности УЗК позволяет более эффективно разбивать агрегаты частиц и равномерно распределять частицы в объеме, что благотворно сказывается на характеристиках материала. С другой – ультра-



а)



б)



в)

Рисунок 8 – Однородность распределения наночастиц в связующем при различной интенсивности УЗК, где а) без обработки; б) 30 кВт/м²; в) 60 кВт/м²

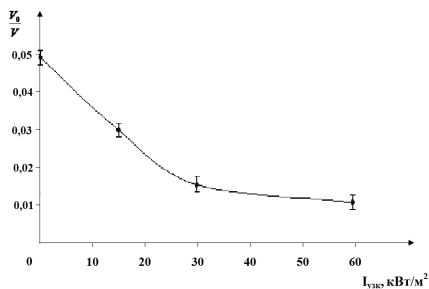


Рисунок 9 – Зависимость объема осевших агломератов к объему всей композиции V_0/V от интенсивности I воздействия ультразвука

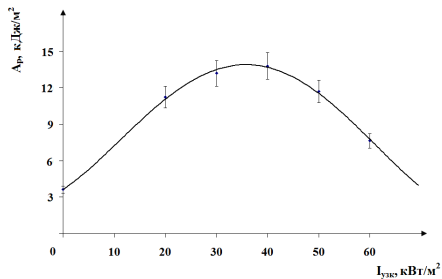


Рисунок 10 – Зависимость ударной вязкости образцов отвержденного эпоксидного связующего, содержащего 0,25 объемных % частиц алмазографита, от интенсивности I воздействия УЗК

звук оказывает существенное влияние на структуру термореактивной матрицы, и рост его мощности приводит к деструкции отдельных связей. Для исследуемой эпоксидной композиции оптимальное значение интенсивности УЗК составило 30 кВт/м².

Время воздействия ультразвука зависит от объема композиции и выбирается с учетом скорости разогрева связующего при обработке. Для композиции объемом 200 см³ время воздействия УЗК составляет 15 мин. Важно, что после УЗ обработки эпоксидная композиция с содержащимися в ней наночастицами сохраняет седиментационную устойчивость, а, следовательно, и технологичность, в течение суток.

Наблюдения показали, что вязкость среды, в которую вводятся наночастицы, также имеет большое значение, и наиболее выгодно вводить частицы в менее вязкую среду. В такой среде препятствия для дисагрегации и равномерного распределения частиц должны быть минимальны. Кроме того, крупные агрегаты частиц в среде с невысокой вязкостью склонны к быстрому осаждению, что благоприятствует их естественному отсеву. Если рассматривать эпоксидную композицию состава ЭД-22 + изо-МТГФА, то в данном случае отвердитель обладает наименьшей вязкостью. Следовательно, внесение частиц в отвердитель (а не в смолу или композицию) представляется наиболее выгодным для достижения равномерного распределения частиц. Данное заключение подтверждается рисунком 11. Хорошо заметно, что введение частиц в смолу сопровождается образованием более крупных агрегатов, чем при введении в отвердитель. Дополнительное использование УЗК позволяет получить композицию с высокой однородностью распределения частиц.

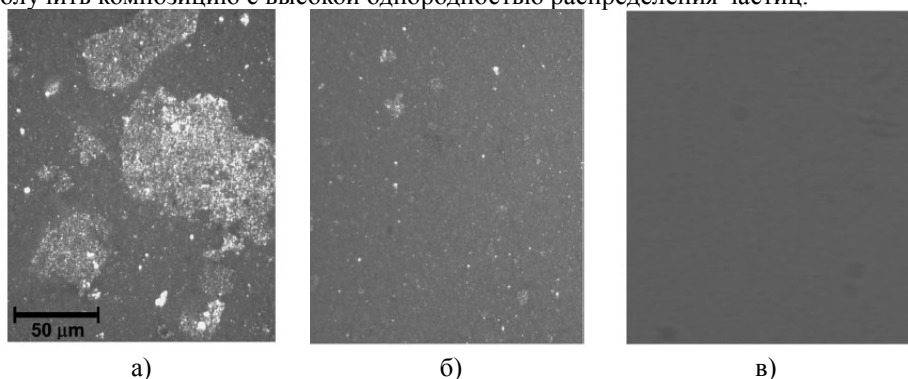


Рисунок 11 – Однородность распределения наночастиц в связующем при различной интенсивности УЗК, где а) частицы введены в смолу; б) в отвердитель; в) в отвердитель с обработкой ультразвуком

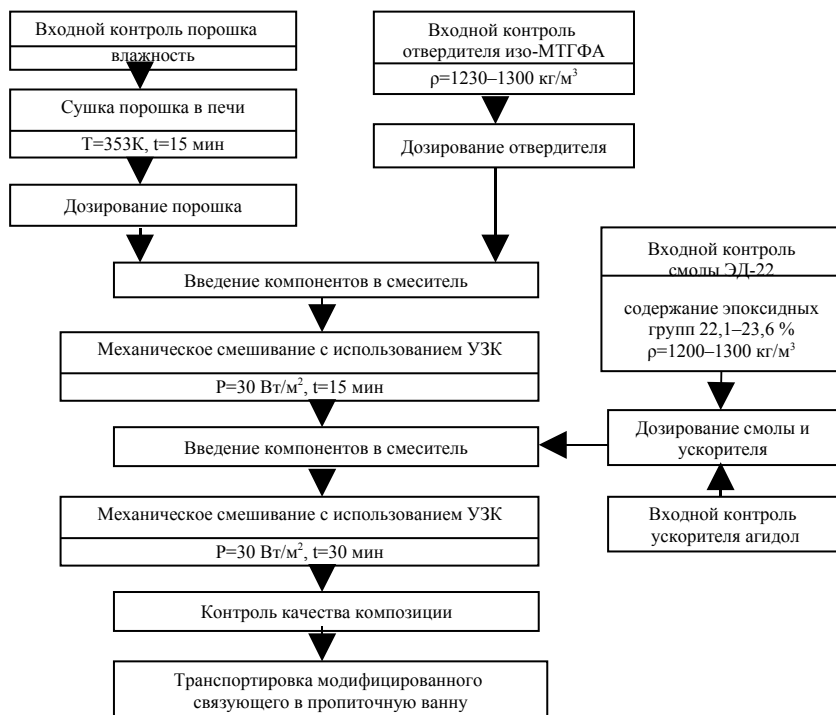


Рисунок 12 – Технологическая схема приготовления модифицированного связующего

Технологическая схема приготовления связующего, модифицированного углеродными наночастицами, показана на рисунке 12. В смесителях необходимо предусмотреть наличие двух сливных патрубков: нижнего – для удаления связующего с осевшими крупными агрегатами; верхнего – для слива рабочей композиции.

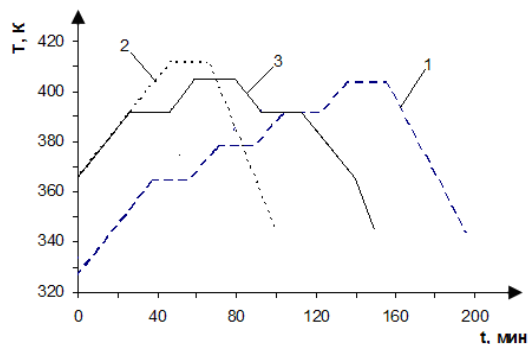


Рисунок 13 – Исследуемые температурно-временные режимы отверждения модифицированного связующего, где 1, 2, 3 – номера режимов

Во избежание нежелательной агрегации частиц после совмещения модифицированного связующего и волокна, необходимо также произвести коррекцию стандартного температурно-временного режима отверждения. Отверждение термореактивных полимеров обычно

осуществляется ступенчато, с выдержкой на заданных температурах. Необходимо заметить, что вязкость полимеров резко падает с ростом температуры. Регулируя количество ступеней, температуру на них и время выдержки, можно влиять на степень агрегации наночастиц и, соответственно, механические характеристики получаемого материала.

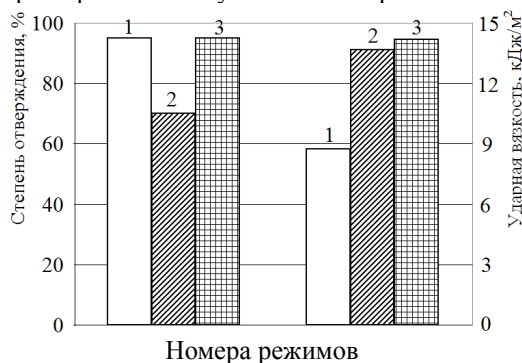


Рисунок 14 – Характеристики образцов (связующее + алмазографит (0,25 объемных %)), отвержденных различными режимами, где 1, 2, 3 – номера режимов

тивно сказывается на трещиностойкости и ударной прочности материала.

Максимально ускоренный процесс отверждения (рисунок 13, №2) обеспечивает быструю фиксацию частиц в пространстве, но не дает материалу возможности полностью отвердиться, а также может привести к возникновению значительных остаточных напряжений. Поэтому оптимальным представляется режим с достаточно быстрым отверждением (скорость нагрева составляет 1°C/мин, предусмотрена выдержка длиной 20 мин при температуре на 120°C), не дающим образоваться крупным агрегатам, выдержкой на максимальной температуре ($t = 30$ мин, $T = 140^\circ\text{C}$) и последующим длительным ступенчатым охлаждением, позволяющим снять остаточные напряжения (рисунок 13, №3).

У образцов, отвержденных по стандартному (рисунок 13, №1), с медленным ступенчатым ростом температуры, режиму наблюдается двукратное падение ударной вязкости (рисунок 14). Это может быть обусловлено длительным временем выдержки композиции в низковязком состоянии до отверждения и, следовательно, созданием возможности образования крупных агрегатов наночастиц, что нега-

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Аналитически определены механизмы взаимодействия углеродных наночастиц с эпоксидной матрицей на микро- и макроуровнях. На микроуровне частицы залечивают дефекты структуры материала, повышают его однородность, создают дополнительные узлы шивки. На макроуровне агрегаты частиц приводят радиальному упорядочению структуры полимера по сравнению с объемом. На основе теоретических и экспериментальных данных опре-

делены особенности влияния наночастиц на трещиностойкость эпоксидной матрицы в зависимости от их размера. Для более крупных частиц основным является механизм задержки фронта трещины прилегающими к агрегатам структурированными областями полимера, для более мелких – преобладает механизм сопротивления образованию трещин за счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы.

2. Определены оптимальные степени наполнения эпоксидной матрицы наночастицами: от 0,20 до 0,30 объемных % – для связующих, модифицированных частицами алмаза; для связующих, модифицированных частицами алмазографита, подтверждено наличие двух оптимумов – от 0,10 до 0,20 объемных % и от 0,50 до 0,70 объемных %. При введении углеродных наночастиц в оптимальных пропорциях увеличиваются следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность на сжатие (на 18–22 %), ударная прочность (на 26–32 %), температура стеклования (на 2–10 %), прочность при статическом изгибе (на 13 %), жесткость (на 20–30%). Прочность на растяжение снижается на 20% для связующего, модифицированного частицами алмаза, на 30% – частицами алмазографита.

3. Доказано, что введение углеродных наночастиц в связующее позволяет транслировать свойства модифицированной матрицы на свойства углепластика на её основе. Прочность на растяжение, тангенс угла механических потерь увеличиваются в 1,5 – 2,0 раза. Необходимо отметить, что низкая прочность при растяжении модифицированной эпоксидной матрицы не оказывает критического влияния на свойства углепластика (кроме растяжения в направлениях, трансверсальных осям армирования).

4. Разработан технологический процесс, позволяющий достичь максимального эффекта от модификации эпоксидной матрицы наночастицами путем интенсификации процесса диспергирования агрегатов за счет использования УЗК. Установлено, что оптимальная интенсивность ультразвука, обеспечивающая достаточно эффективное диспергирование наночастиц, но не вызывающая негативных структурных изменений в эпоксидном связующем, составляет 30 кВт/м². Время обработки для композиции объемом 200 см³ составляет 15 мин.

5. Установлено, что наночастицы наиболее выгодно вводить в наименее вязкую среду, поскольку в такой среде препятствия для дисагрегации и распада частиц должны быть минимальны. Для системы ЭД-22 + изо-МТ-ГФА средой с наименьшей вязкостью является отвердитель.

6. Установлено, что оптимальный температурно-временной режим отверждения должен включать в себя следующие стадии: достаточно быстрый нагрев ($V = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, предусмотрена выдержка длиной 15 мин при температуре на 120°C), не дающий образоваться крупным агрегатам, выдержку на мак-

симальной температуре ($t = 30$ мин, $T = 140^{\circ}\text{C}$) и последующее длительное ступенчатое охлаждение, позволяющее снять остаточные напряжения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хвостов С.А. Влияние процессов агрегации ультрадисперсных частиц на эффективность модификации полимерных матриц эпоксидной группы [текст] // Труды Международной научно-технической конференции «Композиты – в народное хозяйство». – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2005. – с. 62–69.

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

3. Перспективы применения ультрадисперсных частиц для модификации термореактивных полимеров [текст] / С.А. Хвостов, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Труды VI Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2006». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – с. 204–209.

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

5. Проблемы технологии модификации термореактивных полимерных матриц наночастицами и способы их решения [текст] / С.А. Хвостов, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. Т.2. – с. 239–241.

6. Особенности влияния наночастиц углерода на структуру и свойства эпоксидных матриц и углепластиков на их основе [текст] / С.А. Хвостов, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них («Полимер – 2007»): Материалы I Региональной научно-практической конференции. – Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2007. – с. 78–80.

7. Влияние уровней распределения ультрадисперсных частиц на структуру термореактивных матриц [текст] / С.А. Хвостов, А.В. Рогалев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Ползуновский альманах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. Т. 1. – с. 5–8.

8. Прогнозирование свойств композиционного материала, наполненного наноразмерными частицами в рамках фрактально-кластерного подхода [текст] / С.А. Хвостов, А.В. Рогалев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. Т. 3. – с. 98–104.

9. Технология получения наноструктурированных материалов [текст] / С.А. Хвостов, А.В. Рогалев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Ползуновский вестник. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. Т. 3. – с. 162–167.