

МЕХАНІЗМ НАНОМОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВНаціональний аерокосмічний університет ім. М.С. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»

У сучасній авіаційно-космічній техніці однією з проблем залишається зниження ваги конструкцій літальних апаратів. Заміна металевих вузлів на полімерні дає змогу знизити вагу конструкції апаратів на 20-30%. Однак полімерні матеріали повинні поєднувати в собі високу міцність, стійкість до динамічних навантажень і мати малу вагу. Найперспективнішими матеріалами стають матеріали на основі скло- і вуглеволоконних наповнювачів з наномодифікованою епоксидною матрицею. Проблемою є пошук ефективного наномодифікатора, розробка технології його введення в матрицю і пошук оптимальних технологій виготовлення деталей і вузлів конструкцій літальних апаратів.

Отриманню полімерних композиційних матеріалів з різними наномодифікаторами в останнє десятиліття приділяється величезна увага. Про це свідчать обсяги фінансування програм з нанотехнологій провідних країн світу [1]. Щорічно уряд США інвестує в розвиток нанотехнології близько 4,4 млрд. дол., країни Європи - 3,5 млрд. дол, країни Азії - близько 4,0 млрд. дол.

Перші результати з отримання та використання нановуглецевих модифікаторів наведено в роботі американських вчених [2]. Нанотрубки, астралени, фулерени використовувалися ними для модифікації епоксидних смол. Кількість наномодифікатора була від 20 до 60 %. Ці модифікатори надзвичайно дорогі, технологія їх отримання прецизійна. Однак, саме астралени і фулерени - структурні різновиди вуглецю, і в даний час широко вивчаються. Особливий інтерес представляє C_{60} , пропонований вченими до застосування від медицини до аерокосмічної промисловості [2-4].

Особливість нановуглецю полягає в поверхні частинок (до $300 \text{ м}^2 / \text{г}$), що є активною за рахунок вільних π -електронів

Пропонуються дешевші методи отримання нановуглецю [4, 5]. Одержуваний ультрадисперсний алмазний порошок (УДА) містить як алмазну, так і графітову складову (УДА-Г) [4].

Найперспективнішим для застосування в промисловому масштабі пропонується шунгіт - мінерал, до складу якого входить від 30 до 70% нановуглецю [6].

Модифікація епоксидної смоли C_{60} , УДА і шунгітом значно покращують фізико-механічні характеристики: за даними робіт [2,4,6], межа міцності під час розриву і межа міцності під час зсуву збільшується на 30%.

Однак, більшість авторів не розглядають механізм взаємодії наномодифікаторів з матрицею на молекулярному рівні, обмежуючись твердженнями про зміну структури, хоча не тільки експериментальні результати, а й теоретична їх інтерпретація можуть забезпечити раціональний технологічний процес.

Метою роботи є розробка технології отримання полімерних композиційних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними характеристиками за допомогою модифікації наночастинками.

Вибір та ідентифікація модифікаторів епоксидної матриці

Об'єктом дослідження були модифікатори різної природи - аеросил і вуглецеві матеріали - (алмазний порошок, шунгіт, графіт) з різною структурою. Метод досліджень - рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми отримано на дифрактометрі ДРОН-І, випромінювання $\text{CuK}\alpha$.

Ідентифікацію зразків проводили з використанням таблиць [7]. Розрахунок

міжплощинних відстаней (d) визначали за рівнянням Вульфа-Брегга:

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d}, \quad (1)$$

Дисперсність порошоків була розрахована за формулою:

$$\beta = \xi \lambda / D \times \cos \theta, \quad (2)$$

де θ - кути відбиття «біля підшви»;

D - середній розмір кристалітів;

ξ - множник, що враховує форму частинок та індекси площини, що відбиває, оскільки діапазон змін від 0,98 до 1,39, на практиці заведено вважати $\xi=1$;

β - інтегральна ширина;

λ – довжина хвилі випромінювання.

Цей метод найчастіше застосовується для визначення дисперсності кристалітів коксу, що мають дископодібну форму з товщиною 2-5 нм і діаметром 5-12 нм. [8].

Дані розмірів кристалів, розраховані за розширенням ліній на рентгенограмі задовільно збігаються з даними електронної мікроскопії.

Ідентифікація модифікаторів за рентгенограмами показала наступне:

а) аеросил, на рентгенограмі (рис.1) чітко індикуються рефлекси від площин 101; 112; 100, що відповідає кристалічній структурі SiO_2 гексагональної модифікації. Домішні лінії не ідентифікувалися. Дисперсність порошоків до 5 нм.

б) алмазний порошок (рис.2) містить дві кристалічні структури вуглецю - алмазну та графітову. Індекси площин чітко визначаються та наведені в таблиці 1.

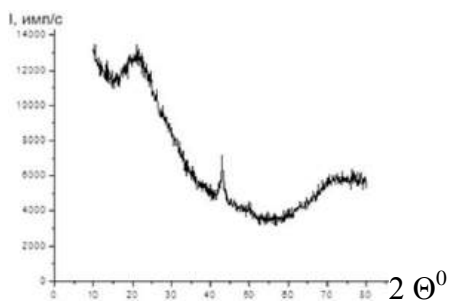


Рис. 1. Дифрактограма аеросилу А-300

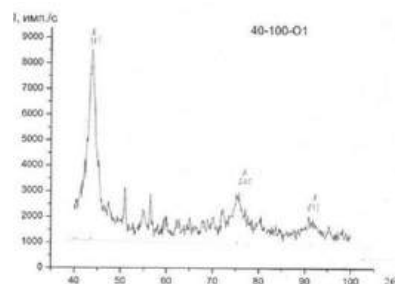


Рис.2. Дифрактограма алмазного порошку УДАГ

Таблиця 1- Розшифрування рентгенограм

Інтенсивність	Індекси (h, k, l)	Тип
100	111	А
22	220	А
11	311	А

Співвідношення алмазної та графітової складової приблизно 4:1. Дисперсність складала 5-10 нм, що узгоджується з даними роботи [4].

в) шунгіт (рис.3) – природний матеріал, що містить від 30 до 70% вуглецю. У шунгіті, який використовується в нашому експерименті міститься вуглець в одному з різновидів - графіті. Матеріал текстурований з чітко вираженою орієнтацією графіту за площиною 002; 004 та вмістом SiO_2 більше 50%.

г) терморозширений графіт (ТРГ), що випускається промисловістю України, має таку ж кристалічну структуру, що й шунгіт (рис. 4).

На відміну від шунгіту, він не має значної кількості домішок (рис. 3, 4).

Виходячи з порівняння вивчених модифікаторів, були обрані - аеросил, шунгіт та терморозширений графіт з метою дослідити вплив (кількісного та якісного) модифікатора на фізико-хімічні властивості наномодифікованого композиту на основі епоксидного компаунду.

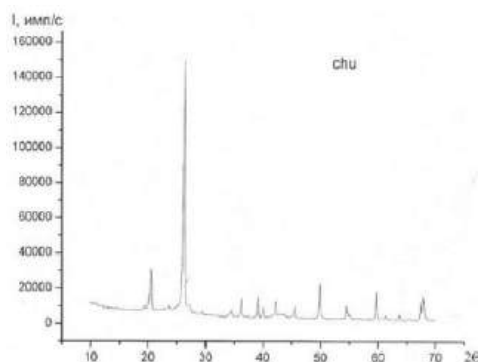


Рис. 3. Дифрактограма шунгіту

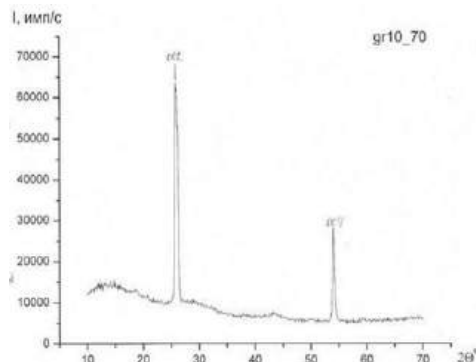


Рис. 4. Дифрактограма терморозширеного графіту ГС-4

Оптимізація режимів одержання наномодифікованих полімерних композитів

Об'єктом дослідження обрано полімерні композити на основі епоксидної смоли, наномодифіковані: а) аеросилом; б) шунгітом; в) терморозширеним графітом; г) алмазним порошком. Епоксидні смоли – це продукти поліконденсації епіхлоргідрину з поліатомними фенолами. Активними групами, що беруть участь у процесі полімеризації, в даному випадку утворення сітчастої структури при введенні затверджувача є: епоксидна $\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$ та гідроксильна OH групи.

Затверджувачем служив гексаметилендіамін (ГМДА) - $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$. Згідно з літературними даними, найбільший ефект отримували при співвідношенні матриця-модифікатор 100:(1-10) вага %. Для з'ясування механізму взаємодії матриці з твердою фазою модифікатора отримано серії зразків із вмістом модифікаторів від 1 до 20% (табл.2).

Висушений модифікатор вводили в затверджувач, ретельно перемішували і витримували при температурі $t=120^\circ\text{C}$ до припинення виділення бульбашок повітря. Затвердіння зразків проводили за наступним режимом:

- на повітрі ($20-40^\circ\text{C}$) 6 годин + 5 годин при температурі 120°C .

Таблиця 2 – Співвідношення матриця: модифікатор

Модифікатор	На 100 вагових % матриці							
	1	2	3	4	5	6	10	20
Аеросил	+	+	+	+	+			
Шунгіт	+	+	+	+	+		+	+
Графіт	+	+	+	+	+	+	+	+
Алмазний порошок		+			+		+	+

Про зміну у структурі судили щодо зміни інтенсивності ліній на рентгенограмах. На рис. 5 наведена рентгенограма полімерної матриці ЕДТ-10 без модифікаторів. Максимуми вказують на стабільну структуру з відстанню $4,52 \text{ \AA}$ між блоками.

Введення аеросилу до 5% не призводить до зміни основної відстані, але знижує інтенсивність. Ймовірно, дисперсність SiO_2 дозволяє впровадитись у сітчасту структуру

матриці (рис.6). Такий самий ефект спостерігали при введенні 2% алмазного порошку.

Модифікаторам шунгіту та терморозширеному графіту приділено особливу увагу, оскільки механізм взаємодії вуглецевих наповнювачів з епоксидною матрицею не з'ясовано, а саме співвідношення «модифікатор: матриця» є визначальним для отримання композитних матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями.

Аналіз рентгенограм серій зразків, модифікованих шунгітом (рис.7) та терморозширеним графітом (рис.8) показує значну зміну в структурі полімерного композиту.

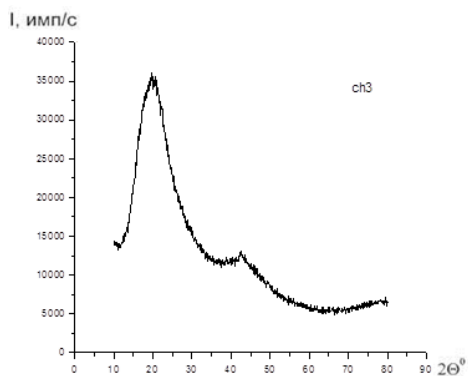


Рис.5. Дифрактограма епоксидної матриці ЕДТ-10 без модифікатора

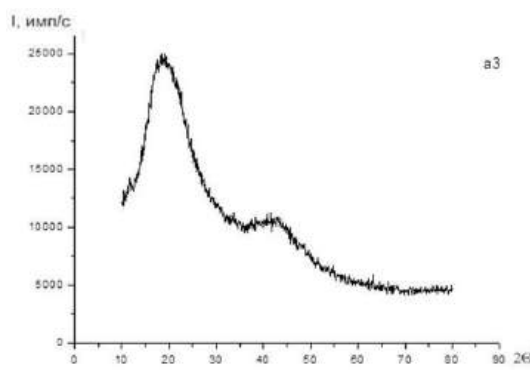


Рис.6. Дифрактограма епоксидного композиту + 3% аеросилу

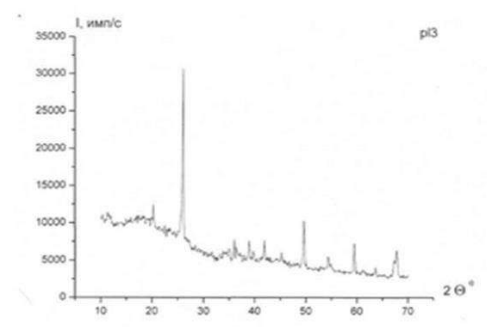


Рис.7. Дифрактограма епоксидного композиту +3% шунгіту

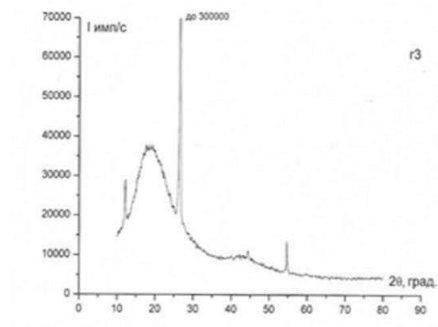


Рис.8. Дифрактограма епоксидного композиту + 3% технічного графіту ГС-4

Зміна інтенсивності максимумів, що характеризують структуровані блоки і відстані між ними в полімері, залежить від кількості модифікатора, що вводиться.

На основі раціональних режимів отримання модифікованих полімерних композитів розроблено механізм взаємодії наномодифікаторів з полімерною матрицею.

Висновки

1. Проведено аналіз сучасного стану проблеми створення матеріалу на основі полімерних матриць з наномодифікатором та обґрунтовано значний вплив наномодифікаторів різної природи на структуру полімерного композиту.
2. Зроблено вибір наномодифікаторів, ідентифіковано їх структуру та дисперсність.
3. Встановлено, що утворення більш однорідної структури призводить до підвищення властивостей міцності полімерних композитів.
4. Вивчення дослідних зразків модифікованих епоксидних композитів методом рентгенофазового аналізу підтверджує зміну структури композиту.
5. Запропоновано механізм взаємодії наномодифікаторів з епоксидною матрицею на молекулярному рівні.

Список використаних джерел

1. Ляшенко, В.И. Большая книга о малом наномире /В.И. Ляшенко, И.В. Жихарев, К.В. Павлов, Т.Ф. Бережная – Луганск: «Альмаматер», 2008. – 580 с.
2. A. Bogdanovich etal. Fabrication and Mechanical characterization of Carbon Nanotube Yarn, 3-D Braids and Their Composites. SAMPE Journal.Vol. 43№1, 2007. – p.6-17.
3. Пономарев, А.Н. Астролены - углеродные наномодификаторы фуллероидного типа / А.Н. Пономарев, В.А. Никитин, Б.А. Шахматов и др. // Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» – М.: Знание, 2006. – С. 147-154.
4. Пузырь, А.П. Модифицированные наноалмазы детонационного синтеза: фракционирование, свойства, варианты применения / А.П. Пузырь, В.С. Бондарь и др. //Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» – М.: Знание, 2006. – С. 649-653.
5. Гуняев, Г.М. Использование природных шунгитов для упрочнения и придания проводящих свойств конструкционным углепластикам / Г.М. Гуняев, Г.В. Начинина, И.А. Ковалевский // Труды 4-й Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов» – М.: Знание, 2006. – С. 102-106.
6. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.
7. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский [и др.] – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
8. Малков, И.В. Физико-химические основы наномодификации полимеров / И.В. Малков, Л.П. Бондарь, Г.В. Сыровой // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КДПУ, 2008, вип. 5/ 2008 (52) частина 1. – С. 70-71.