

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ПОЛИМЕРКОМПОЗИТНОЙ АРМАТУРЫ¹

Ключевые слова: УНТ, медь/углеродные наноккомпозиты, алюмогель, кремнегель, эпоксидная смола, изо-МТГФА.

Изучено влияние наномодификаторов (многослойных углеродных нанотрубок и медь/углеродного наноккомпозита, алюмогеля, кремнегеля) на прочность при сжатии эпоксидного связующего. Показано, что введение ультрамалых концентраций наночастиц позволяет повысить прочность эпоксидного полимера.

Keywords: CNT, copper / carbon nanocomposites, alumina sol, siliceous, epoxy, iso-MTHFA.

Studied the influence of nanomodifiers (multi-walled carbon nanotubes, copper / carbon nanocomposite, alumina sol, siliceous) on the compressive strength of the epoxy binder. It is shown that the introduction of ultra low concentrations of nanoparticles can increase the strength of the epoxy resin.

Введение

Среди огромного разнообразия полимерных материалов, применяемых в строительстве, значительную группу составляют материалы на основе эпоксидных полимеров. Благодаря уникальному комплексу свойств (высокая прочность при сжатии, высокая прочность на истирание, химстойкость, низкое водопоглощение, хорошая адгезия к металлам и др.), эпоксидные смолы нашли применение при производстве широкого спектра композиционных материалов (армированных пластиков, полимербетонов, клеев, защитных покрытий и др.). К недостаткам эпоксидных матриц и композиционных материалов на их основе можно отнести низкую теплостойкость, трещиностойкость, невысокую эластичность и ударную вязкость.

В последние десятилетия для получения требуемых характеристик эпоксидных конструкционных материалов учёные интенсивно используют введение наномодификаторов различной природы - углеродных нанотрубок, фуллеренов, астраленов, угледисперсных алмазных порошков, наноалмазов, глины, аэросила, шунгита, металлсодержащих наноккомпозитов и др. [1-6].

Экспериментальная часть¹

Для модифицирования эпоксидных связующих для полимеркомпозитной арматуры (ПКА) мы использовали следующие виды наномодифицирующих добавок:

1. Тонкодисперсные суспензии (ТДС) металлуглеродного наноккомпозита в отвердителе эпоксидной смолы – изо-МТГФА (производитель – ООО «ИЭМЗ Купол»).

2. Твердый концентрат многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) фирмы «Arkema»

(Франция) в эпоксидном мономере DGEBA (Graphistrength C S1-25).

3. Алюмогель - коллоидный раствор оксида алюминия производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с pH=4,7 и плотностью 1,013 г/см³ (размер частиц – 3,5-4 нм);

4. Кремнегель - коллоидный раствор оксида кремния производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с pH=9,9-10,0 и плотностью 1,128 г/см³ (диаметр частиц 8 нм).

В случае использования металл/углеродного наноккомпозита, тонкодисперсная суспензия в изо-МТГФА готовилась на производстве ООО «ИЭМЗ Купол» при помощи ультразвуковой обработки (УЗО) в течение 10 минут. Для эксперимента было выбрано две суспензии с концентрацией наночастиц 0,056% и 1,125%.

В случае использования модификатора фирмы «Arkema», содержащего УНТ, под торговой маркой C S1-25 были использованы две технологии введения – в эпоксидную смолу и в отвердитель изо-МТГФА.

Для равномерного распределения твердого концентрата УНТ в эпоксидной смоле (ЭС) использовалось механическое смешение на лопастной мешалке со скоростью 1500 об/мин в течение 6 часов.

При введении УНТ в изо-МТГФА использовали УЗО и механическое смешение. УЗО проводилась в течение 30 минут. Сначала готовили суспензию, содержащую 1% УНТ в изо-МТГФА. Из полученной 1% суспензии готовили 0,5% и ее разбавляли до необходимой концентрации. Для сравнения также была использована технология, включающая только механическое смешение.

Эпоксидное связующее, включающее ЭД-20, изо-МТГФА, ускоритель отверждения, модификатор, отверждали при температуре t=150 °C в течение 3,5 часов.

Для равномерного распределения коллоидных растворов оксида алюминия и оксида кремния в эпоксидном связующем добавки вводили в совместимый с данным классом нанодобавок ускоритель отверждения, после чего добавляли остальные компоненты связующего и смесь

¹ Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1680 «Разработка экспериментально-теоретических основ наномодификации эпоксидных и органосиликатных связующих для создания конструкционных армированных пластиков строительного назначения».

перемешивали на лопастной мешалке со скоростью 1500 об/мин в течение 5 мин.

Для полученных систем был оптимизирован технологический режим отверждения, который включает в себя следующие стадии: подъём температуры до 100 °С и выдержка в течение 1,5 часов, далее - подъём температуры до 150 °С и выдержка в течение 2 часов, затем – постепенное охлаждение до комнатной температуры.

Для всех образцов определялась прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ 4651–82. Испытания проводились при комнатной температуре на разрывной машине Р-5.

Результаты и их обсуждение

Результаты механических испытаний образцов наномодифицированных эпоксидных связующих приведены в таблицах 1-4 и на рис. 1,2.

В табл. 1,2 приведена прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами. Из представленных в табл. 1 данных следует, что в случае использования 0,056 %-ной суспензии максимальный прирост прочности на сжатие (с 127,9 МПа до 155,3 МПа) получен для связующих, содержащих 0,002% наномодификатора от массы отвердителя.

Таблица 1 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация – 0,056 %)

№ образца	Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа	Содержание нанокompозита от массы отвердителя, %
1	127,9	0
2	148,7	0,001
3	155,3	0,002
4	139,1	0,0035
5	134,2	0,007
6	134,3	0,014
7	130,5	0,028
8	128,5	0,056

В табл. 2 представлена прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация суспензии – 1,125%). Из представленных данных видно, что введение более концентрированной суспензии металл/углеродного нанокompозита в состав связующего практически не оказывает влияния на прочностные характеристики материала.

На рис. 1 приведена зависимость прочности при сжатии образцов эпоксидных композитов, модифицированных УНТ (УНТ вводились в эпоксидную смолу). Из графика видно, что

максимальная прочность при сжатии (145 МПа) наблюдается для образцов, содержащих 0,003 и 0,007 % УНТ.

Таблица 2 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация – 1,125 %)

№ образца	Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа	Содержание нанокompозита от массы отвердителя, %
1	127,9	0
2	130	0,001
3	130,7	0,003
4	128,2	0,005
5	129,6	0,007
6	131,7	0,01
7	129,8	0,03
8	128,6	0,05
9	129,4	0,1
10	126,7	0,3
11	129,1	0,5
12	128,5	0,65
13	129,1	0,8
14	128,9	1
15	128	1,125

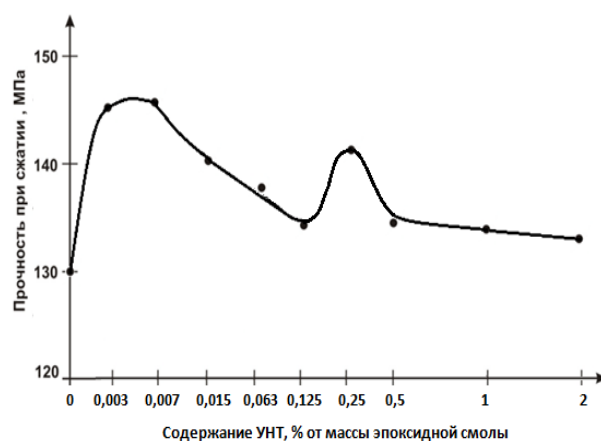


Рис. 1 – Зависимость прочности при сжатии эпоксидного композита от содержания УНТ

Результаты испытаний на механическую прочность образцов, модифицированных УНТ, (УНТ распределены в изо-МТГФА при помощи механического смешения), показали, что максимум наблюдается при концентрации УНТ (от массы отвердителя изо-МТГФА) 0,05% равной 145 МПа (рис. 2).

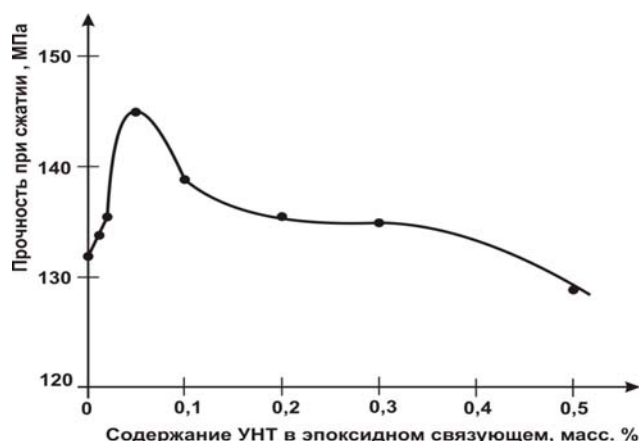


Рис. 2 – Зависимость прочности при сжатии эпоксидного композита от содержания УНТ (в массе эпоксидного связующего)

Из результатов испытаний образцов, модифицированных УНТ (УНТ распределены в изо-МТГФА при помощи УЗО), видно, что наномодификатор практически не влияет на изменение прочность при сжатии.

Таблица 3 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных УНТ

№ образца	Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа	Содержание УНТ от массы отвердителя
1	127,9	0
2	133,4	0,1
3	132,5	0,05
4	134,7	0,025

Для образцов, модифицированных алюмозолом и кремнезолом данные по прочности при сжатии представлены в табл. 4.

Таблица 4 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных алюмозолом и кремнезолом

№ образца	Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа	Содержание наночастиц от массы отвердителя, %
Кремнезоль		
1	127,9	0
2	126,4	0,1
3	127	0,5
4	130	1
5	128,2	1,3
6	128,5	2

Алюмозоль		
1	127,9	0,1
2	130	0,5
3	129,2	1
4	129,1	1,3
5	130,7	1,5
6	125	2

Вывод

Механические испытания образцов эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами различной природы, позволили установить экстремальные зависимости прочности при сжатии от содержания модификатора. Наибольший рост механических показателей установлен для следующих типов модификаторов:

- металл/углеродными нанокомпозитами - при концентрации 0,002% (при использовании суспензии 0,056%) прочность возросла с 127,9 до 155,3 МПа;

- концентрат УНТ (введение в изо-МТГФА при помощи механического смешения) – при содержании 0,05% (от массы отвердителя) прочность возрастала с 127,9 МПа до 145 МПа;

- концентрат УНТ (введение в эпоксидную смолу при помощи механического смешения) – при содержании 0,003-0,007% (от массы эпоксидной смолы) прочность возрастала с 127,9 МПа до 145 МПа.

В случае модификации УНТ выявлены зависимость изменения механической прочности от технологии приготовления связующего. Наиболее оптимальной технологией (с позиций достижения максимальной прочности) является технология, включающая введение концентрата УНТ в изо-МТГФА и в эпоксидную смолу и механическое смешение всех компонентов.

Литература

1. Мочалова Е. Н., Гарипов Р. М. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксиаминных композитов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 14. - С. 205-210.
2. Малков И.В., Бондарь Л.П., Сыровой Г.В. Механизм получения защитных слоёв эпоксидных конструкционных материалов путем их наномодификации//доступна на http://www.nbu.gov.ua/portal/Soc_Gum/VSU/2010_10_2/Malkov.pdf
3. Акатенков Р.В., Алексахин В.Н., Аношкин И.В., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Раков Э.Г. Влияние малых добавок функционализированных многослойных углеродных нанотрубок на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композитов // Сборник тезисов. Rusnanotech'09.
4. Загидуллин А. И., Гарипов Р. М., Ефремова А. А.1, Дебердеев Р. Я. Влияние реакционноспособных

- модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. - № 1. - С. 313-319.
5. Хвостов С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе: автореферат // Барнаул, 2006. С.-7-25
6. О.А. Ковязина, В.И. Кодолов, В.В. Тринеева, Л.Ф. Ахметшина, Ю.М. Васильченко, М.А. Чашкин, Ю.В. Першин. Опыт применения металл/углеродных нанокompозитов для модификации материалов// Материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции. Тамбов, 2011 - С.235-237.

© **В. Г. Хозин** - д-р техн. наук, зав. каф. технологии строительных материалов, изделий и конструкций КГАСУ, barblzka@mail.ru; **Е. С. Зыкова** – асп. той же кафедры.