На правах рукописи

БЛОХИН Александр Николаевич

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНОУГЛЕРОДНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И ЕГО АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ

05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий»
05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов 2012

Работа выполнена на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»).

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Ткачев Алексей Григорьевич

Официальные оппоненты: ***Леонтьева Альбина Ивановна,***
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», кафедра «Химические технологии органических веществ», заведующая кафедрой

Устинова Татьяна Петровна,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина», кафедра «Химическая технология», заведующая кафедрой

Ведущая организация Открытое акционерное общество
«Корпорация «Росхимзащита»

Защита состоится «____» _____2012 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 при Тамбовском государственном техническом университете по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», ученому секретарю диссертационного совета Д 212.260.02.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Тамбовского государственного технического университета и на официальном сайте ТГТУ www.tstu.ru.

Автореферат разослан «____» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ***Нечаев Василий Михайлович***

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время нанотехнологии все шире используются в различных технологических процессах химической и других отраслей промышленности. Одним из современных направлений нанотехнологий является применение в промышленности углеродных нанотрубок. Они обладают рядом уникальных свойств, которые позволяют решать проблемы, возникающие при производстве полимерных композиционных материалов. Наиболее перспективным методом улучшения полимерных композиционных материалов является их модификация углеродными наноструктурными компонентами.

Внесение углеродных нанотрубок в структуру композита влияет не только на структуру и свойства полимерного связующего, но и на композиционный материал в целом. На данный момент отсутствуют промышленные технологии по внесению, распределению и стабилизации дисперсии углеродных нанотрубок в полимерных композитах. Выработка эффективных методов и определение степени их влияния на качественные показатели конечного продукта, а также разработка аппаратурно-технологических схем является актуальной и приоритетной задачей. Разрабатываемые методы, несомненно, найдут широкое применение в производстве конструкционных и функциональных полимерных композиционных материалов. Уменьшение массы изделия, вызванное улучшением его физико-механических характеристик, является актуальной задачей ресурсосбережения в промышленных масштабах.

Работа выполнялась в соответствии с приоритетным направлением развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Индустрия наносистем и материалов», исследования поддержаны в рамках программ «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.»), 1-й год – Госконтракт № 7343р/10205 по проекту 10205 от 28 декабря 2009 года, 2-й год – Госконтракт № 8680р/13989 по проекту 13989 от 14 января 2011 года; «СТАРТ» на 2013 г.

Цель работы – разработка методов повышения физико-механических характеристик полимерных композиционных связующих путем модифицирования структурированным наноуглеродом; разработка соответствующих технологических процессов и их аппаратурного оформления. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

– проведение комплексного анализа современного состояния вопроса по методам и способам наноуглеродного модифицирования, выбора связующего и модифицирующих добавок, удовлетворяющих современным тенденциям и требованиям промышленности;

– теоретическое обоснование повышения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) при их объемном модифицировании многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ);

– осуществить разработку методов введения, распределения и стабилизации наносостояния МУНТ в ПКМ с целью улучшения их характеристик;

– выполнить разработку структурной схемы процесса наноуглеродного модифицирования ПКМ, получение опытных образцов с улучшенными характеристиками;

– провести всестороннюю характеризацию физико-механических свойств наномодифицированного связующего и композитов на его основе;

– разработать необходимое аппаратурное оформление процессов наноуглеродного модифицирования.

Научная новизна.

Впервые предложен и научно обоснован комплексный физико-химический метод воздействия на перерабатываемый материал, включающий механические процессы подготовки сырья и введение наноуглеродного наполнителя в вязкую полимерную матрицу, с целью улучшения её прочностных характеристик.

Разработана технология подготовки сырья при получении дисперсии с ультрамикрогетерогенными частицами углеродного наноматериала, основными стадиями которой являются: диспергирование в трехвалковой мельнице, ультразвуковое воздействие. Разработанная технология станет основой энерго- и ресурсосберегающего промышленного производства.

Из экспериментальных данных получены расчетные зависимости физико-механических свойств эпоксидной матрицы в зависимости от химического воздействия наноуглеродного материала и его модификаций.

Экспериментально изучен нестационарный процесс физического воздействия ультразвуком на суспензию, содержащую многостенные углеродные нанотрубки.

Предложен и теоретически обоснован способ улучшения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе диановых эпоксидных смол за счёт объёмного модифицирования многослойными углеродными нанотрубками серии «Таунит».

Практическая значимость работы.

Показана и обоснована возможность промышленного производства наномодифицированных полимерных композиционных материалов с улучшенными характеристиками.

Разработан метод введения, распределения и стабилизации дисперсий многослойных углеродных нанотрубок в связующем на основе диановых эпоксидных смол.

Экспериментально установлена требуемая массовая доля многослойных углеродных нанотрубок, вносимых в эпоксидное связующее, обеспечивающая значительное улучшение физико-механических характеристик.

Получены и исследованы лабораторные образцы наномодифированного связующего и полимерных композиционных материалов с улучшенными характеристиками. Физико-механические характеристики (по отношению к изгибающим нагрузкам) связующего улучшились на 20…30%, предел прочности на сжатие и температура теплостойкости увеличились на 70%, а разрушающая нагрузка стеклопластика на основе наномодифицированной эпоксидной смолы – в 2–3 раза. Удельное электросопротивление наномодифицированного эпоксидного связующего снизилось до величины 2,5 Ом·м при наполнении многослойными углеродными нанотрубками марки «ТАУНИТ-М» порядка 6% мас., а его теплопроводность возросла в 2 раза при наполнении 10% мас.

Модернизирована конструкция ультразвуковой ячейки для проведения непрерывного процесса диспергирования и распределения углеродного нанонаполнителя в эпоксидном связующем (пат. на ПМ № 2443470).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях, конкурсах и школах: II Международная практическая конференция «Прогрессивные технологии развития» (Тамбов, 2005), Международный форум Rusnanotech-2008 (Москва, 2008), Всероссийская школа-семинар молодых ученых и преподавателей «Функциональные и конструкционные наноматериалы» (Белгород, 2008), I Российский молодежный инновационный конвент (Москва, 2008), II Всероссийский молодежный инновационный конвент (Санкт-Петербург, 2009), IX Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи (Москва, 2009), Международный форум Rusnanotech-2009 (Москва, 2009), II Всероссийская школа-семинар для студентов, аспирантов, молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (Рязань, 2009), научная конференция «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий» (Тамбов, 2009), Окружной инновационный конвент (Дубна, 2009), II Всероссийская научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2010), III Всероссийская научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2011), XIX Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 2011), Russian Innovate (Москва, 2011), IV Всероссийский молодежный инновационный конвент (Москва, 2011).

Публикации. Материалы, изложенные в диссертации, нашли отражение в 10 опубликованных печатных работах, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых научно-технических журналах, а также 2 патента.

Стуктура и объем работы. Диссертация изложена на 117 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников, включающего 72 наименования, и приложения. Работа включает 73 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность, структура и объем диссертационной работы.

В первой главе диссертации выполнен поиск и анализ литературных источников о нанокомпозитных полимерных материалах: получении, свойствах и применении, который проводился по всем областям знаний (отраслям науки и техники), где возможны создание и использование этих материалов. В аналитическом обзоре приводятся методологические обоснования исследования свойств и результаты использования нанокомпозитных материалов в различных областях. На основе анализа научно-технических и патентных источников выбраны наиболее перспективные материала и методы введения наномодифицирующей добавки в эпоксидную матрицу для проведения дальнейших исследований и определены основные этапы проводимого исследования.

Во второй главе диссертации изложено теоретическое обоснование влияния нанодисперсных частиц на физико-механические свойства полимерных матриц.

Прогнозирование свойств дисперсно-наполненных композиционных материалов (КМ) является весьма сложной задачей, так как они характеризуются комплексом механических свойств. Это связано с наличием различных видов включений и дефектов, которые предопределяют различные механизмы разрушения. Еще более сложной задачей является прогнозирование свойств композитов с наполнителем нанометрового диапазона. Рассмотрен механизм разрушения дисперсно-наполненной полимерной матрицы, который наиболее часто встречается в конструкционных композиционных материалах. Включения представляют препятствие для движущегося фронта трещины. По мере того, как этот фронт прогибается между каждой парой частиц, его длина увеличивается. Согласно модели Ленга увеличенная длина фронта трещины может давать существенный вклад в энергию разрушения хрупкого композитного материала с дисперсными частицами. Данная модель была применена нами на наноуровне. На рисунке 1 схематически показана часть фронта трещины, взаимодействующая с рядом расположенных на одинаковых расстояниях неоднородностей и в отсутствии их. Искривленная линия соответствует состоянию, предшествующему прорыву фронта, и последующему разрушению. После приложения значительного напряжения фронт трещины начинает продвигаться между каждой парой включений, образуя новые площади поверхностей разрушения, что приводит к увеличению длины фронта. Чтобы это происходило, приложенные силы должны произвести работу на образование новой поверхности разрушения и на увеличение длины фронта трещины. На основе предположений, что места задержки представляют собой в сечении трещины безразмерные точки и состояние прорыва наступает, когда фронт трещины между местами задержки имеет полукруглую форму. Уменьшение расстояния между частицами (повышение концентрации) должно способствовать росту энергии разрушения. При сближении материал представляет собой сплошную систему, фронт трещины перестает взаимодействовать с отдельными частицами и энергия разрушения уменьшается.

Большое влияние на распространение трещин оказывает размер дисперсных включений. С одной стороны, большие частицы эффективнее задерживают продвижение трещин, с другой – частицы дисперсного наполнителя можно рассматривать как дефекты внутри матрицы и, следовательно, инициаторы трещин и концентраций напряжений, возникающих в процессе изготовления

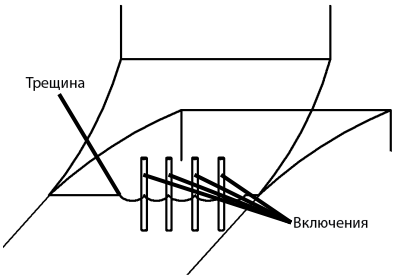

Рис. 1. Схема взаимодействия фронта трещины с неоднородностями, линейно расположенными на равном расстоянии друг от друга

или нагружения. Матрица и частицы имеют различные термические расширения, что вызывает возникновение остаточных термических напряжений внутри и около дисперсной частицы в процессе охлаждения ниже температуры изготовления КМ. Чем больше размер частицы, тем больше напряженные зоны как внутри частицы, так и вокруг нее и, следовательно – больше накопленная энергия деформации, связанная с частицей. Такой подход означает, что при данных условиях растрескивание будет происходить только в том случае, когда размер частиц больше критического. Критический размер определяется критической энергией образования новой поверхности.

Внешние напряжения, которые могут быть приложены к материалу, не должны превышать предел прочности для хрупких материалов и предел текучести для пластичных. Исходя из этого, может быть проведен анализ критических размеров включений ($d_{кр}$), при которых в материале могут появиться отслоения по границам раздела фаз. В случае необработанных аппретирующими составами наполнителей для стеклообразного эпоксидного полимера критический размер включений составляет $d_{кр} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ мкм. Приведенное значение эквивалентного диаметра носит оценочный характер, так как в каждом конкретном случае диаметр зависит от состояния границы раздела, локального напряженного состояния, механизма образования отрыва и других факторов, однако его значение показывает, что для инициирования отслоения в низкомодульных матрицах требуются большие включения.

Также немаловажное значение имеет эффект ориентирующего влияния дисперсного наполнителя на связующее. Причем ориентирование осуществляется не только в адсорбированных молекулах, но и в молекулах, которые непосредственно с ними связаны и в которых ориентирование происходит как отклик на ближнее взаимодействие. Дальнодействие не ограничивается влиянием поверхностных силовых полей. Установлено, что микроусадочные явления, наблюдающиеся в процессе формирования полимерных КМ, также вызывают объемное ориентирование (рис. 2).

В граничном слое происходит увеличение степени кристалличности за счет уменьшения доли межглобулярных аморфных прослоек полимера. Поэтому плотность полимера в слое повышается в сравнении с объемной фазой.

В граничном слое наблюдается упорядочение структуры полимера, в результате чего проявляется эффект ориентации. Не менее значительным фактором является наличие в объеме полимерного КМ пространственного каркаса, сформированного из частиц наполнителя, чередующихся со структурирован-

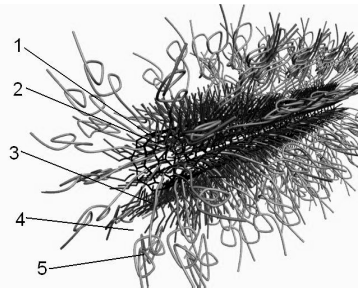

Рис. 2. Схематическое изображение морфологии граничного слоя полимера у поверхности углеродной нанотрубки:
1 – углеродная нанотрубка; *2* – адсорбированный микрослой полимера; *3* – ориентированный слой полимера; *4* – переходный слой полимера; *5* – полимер в объемной фазе

ной фазой матрицы. Собственно каркас образуется из граничных слоев матрицы, а частицы наполнителя служат их носителями. Структура такого каркаса с усиленной матрицей оказывает существенное влияние на физико-механические характеристики композита. Важное значение имеет равномерность распределения дисперсного наполнителя в КМ, характеризующая формирование непрерывного усиливающего пространственного каркаса из частиц наполнителя, связанных структурированными прослойками полимера.

Таким образом, в соответствии с вышеуказанными факторами для получения положительного эффекта при наполнении густосетчатых термореактивных полимерных матриц жесткими дисперсными частицами необходимо соблюдать следующие условия:

– степень наполнения должна находиться в оптимальных пределах, определенных размером частиц;

– желательно использовать частицы нанометрового диапазона;

– дисперсный наполнитель должен обладать хорошей адгезией к материалу матрицы, предпочтительно с химической связью между наполнителем и матрицей.

Наиболее полно предъявленным требованиям удовлетворяют углеродные нанотрубки. Существенный вклад в физико-химические свойства вносят поверхностные атомы МУНТ, относительное количество которых при этих размерах частиц значительно увеличивается.

Таким образом, необходимо исследовать влияние параметров наполнения, природы дисперсных частиц на структурные изменения в полимерном материале с учетом всех гипотез «усиления» физико-механических характеристик эпоксидной матрицы и ПКМ, изготовленных с применением наномодифицированного связующего. На основе изложенных выше предпосылок представляется целесообразным:

– проведение исследования процессов распределения дисперсных частиц в полимерном связующем;

– экспериментально исследовать влияние модифицирования матрицы углеродными наночастицами серии «Таунит»;

– разработка технологии введения частиц в эпоксидное связующее.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям вопросов введения, распределения и стабилизации дисперсии.

Испытаниям на стойкость к изгибающей нагрузке подвергли серию образцов с различным процентным содержанием МУНТ. Лабораторные образцы подверглись испытанию на изгиб по трехточечной схеме.

В области малого процентного содержания МУНТ (0,01…1% мас.) наблюдается незначительное увеличение физико-механических характеристик, которое заметно снижается с увеличением процентного содержания твердой фазы. Испытания не показали прогнозируемого прироста прочности.

Метод механического перемешивания углеродных нанотрубок с эпоксидной смолой с целью улучшения физико-механических характеристик оказался малоэффективен. Для выявления причин такого разупрочняющего действия была изучена суспензия МУНТ в эпоксидной неотвержденной смоле после перемешивания.

Большая доля частиц представляет собой агломераты, размеры которых выходят из нанодиапазона.

Агломераты МУНТ являются дефектами структуры и концентраторами напряжений, став зародышем магистральной трещины. Это вызвало уменьшение физико-механических показателей эпоксидной матрицы.

Для модифицирования эпоксидных смол углеродными нанотрубками требуется дезинтеграция агломератов и их равномерное распределение в объеме матрицы.

Для дезинтеграции МУНТ с сохранением их структуры существует несколько способов, еще меньше способов, которые можно было бы масштабировать в промышленном производстве. На основе литературного обзора нами были выбраны следующие способы:

– высокоэнергетического удара мелющих шаров и трения между шарами и стенкой размольного стакана (шаровые мельницы);

– воздействия растягивающих, сжимающих, сдвигающих сил, повышенных температур и статического электричества (валковые мельницы);

– ультразвукового воздействия (ультразвуковые установки).

В качестве измельчающего инструмента использовалась планетарная шаровая мельница «пульверизетте 5». Измельчение проводилось при нескольких режимах.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что наилучшее измельчение дает режим в 300 об/мин в течение 30 мин и наибольший процент весовой доли частиц находится в диапазоне 4…45 мкм.

После обработки материал подвергся изучению в высокоразрешающем двухлучевом электронно-микроскопическом комплексе Neon 40, функционирующем на базе учебно-инновационного центра «Нанотехнологии и наноматериалы» при ТГУ им. Г.Р. Державина. МУНТ после обработки на планетарной мельнице представлены на рис. 3, 4.

Обработка в планетарной мельнице дает увеличение дисперсности частиц, выраженное в эквивалентном размере, из-за агломирирования и объединения их в глобулы; также происходит уменьшение длины МУНТ.

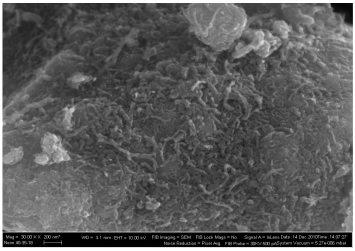

Рис. 3. СЭМ-изображение МУНТ после обработки в трехвалковой мельнице (увеличение $3 \cdot 10^6$-кратное)

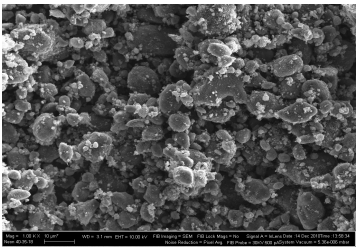

Рис. 4. СЭМ-изображение МУНТ после обработки в трехвалковой мельнице (увеличение 10^5-кратное)

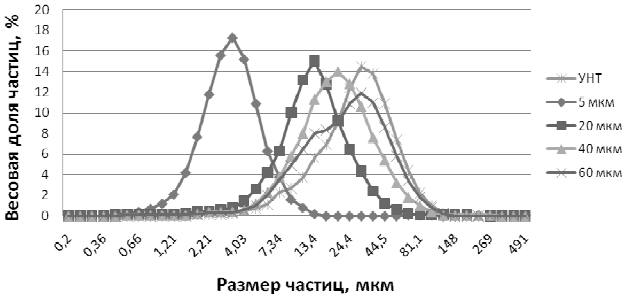

Рис. 5. Дисперсность МУНТ после обработки в валковой мельнице

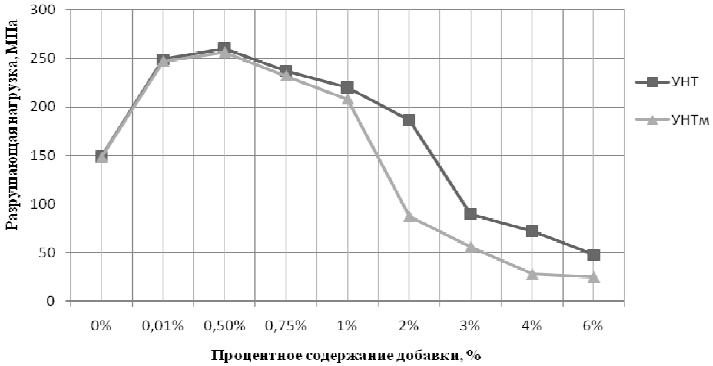

Рис. 6. Зависимость стойкости наномодифицированной матрицы к изгибающим нагрузкам от массового содержания и вида наполнителя

Уменьшение длины трубок может положительно сказаться на структуре эпоксидной матрицы ввиду увеличения центров кристаллизации для образования областей с более плотной упаковкой молекул. Однако это также приведет к уменьшению поверхности единичной нанотрубки, что уменьшит показатель сцепления с матрицей отдельно взятой трубки и будет препятствовать работе трубки как армирующего наполнителя, способного к диссипации энергии разрастающейся трещины. Также потребуются дополнительные затраты энергии для дезинтеграции глобул на отдельные нанотрубки.

Как альтернатива, была предложена трехвалковая мельница EXAKT 80E. Результаты испытаний приведены на рис. 5. При прохождении эпоксидной смолы, содержащей углеродные нанотрубки, в пространстве между валками на МУНТ действует много факторов. В силу сдвигового течения в межвалковом зазоре происходит разделение агломератов и пропитка неразделившихся агломератов эпоксидной смолой, которая замещает пузырьки воздуха. Материал подвергается предварительной дегазации, что не может не отразиться положительно на механических свойствах конечного продукта. Средняя дисперстность МУНТ в эпоксидной смоле после обработки на валках оказалась равна величине зазора, умноженной на коэффициент 0,6.

Суспензию подвергали диспергированию в ультразвуковой установке ИЛ100-6/4 наложенным и прямым действием в различных по вязкости средах с интенсивностью подводимой ультразвуковой энергии $W_{ул.эн} = 707$ кН/ (м^2·с).

Эксперимент показал, что время оптимального воздействия, с точки зрения технико-экономических показателей, составило 6 мин в среде с высокой вязкостью. Так же УЗ способствует дегазации.

Были выявлены эффективные методы дезинтеграции, которые было предложено использовать в следующей последовательности:

– обработка смеси на трехвалковой мельнице,

– воздействие ультразвуком.

С помощью этого набора операций нами были получены лабораторные образцы для физико-механических испытаний. В качестве модифицирующей добавки использовались МУНТ марки «ТАУНИТ» и «ТАУНИТ-М» (рис. 6, 7).

Из-за разного количественного содержания единичных МУНТ в «Таунит» и «Таунит-М» максимум на графиках, приведенных выше, наступает раньше у того наполнителя, где количественное содержание частиц больше; соответственно и падение прочности наступает при меньших концентрациях.

Зависимости, представленные на рис. 5, 6, в максимальных диапазонах прочностных характеристик с высокой степенью точности аппроксимируются в следующие зависимости (1 – 4):

– зависимость стойкости наномодифицированной матрицы к изгибающим нагрузкам от массового содержания наполнителя для МУНТ «Таунит»

$$y = (102 + 11550x - 21047x^2 + 11440x^3)/(1 + 82x - 151x^2 + 83x^3)\,; \qquad (1)$$

для МУНТ «Таунит-М»

$$y = (101{,}3 + 21540x - 31264x^2 + 16210x^3)/(1 + 150x - 220x^2 + 118x^3)\,; \qquad (2)$$

– зависимость стойкости наномодифицированной матрицы к сжимающим нагрузкам от массового содержания наполнителя для МУНТ «Таунит»

$$y = (160 + 1590x^{0,5})/(1 + 2x^{0,5} + 3x)\,; \qquad (3)$$

для МУНТ «Таунит-М»

$$y = (148 + 3471x^{0,5} - 31264x^2 - 2235x)/(1 + 9x^{0,5} - 3x)\,, \qquad (4)$$

где y – разрушающая нагрузка, МПа; x – содержание МУНТ, % (мас).

Рис. 7. Зависимость стойкости наномодифицированной матрицы к сжимающим нагрузкам от массового содержания и вида наполнителя

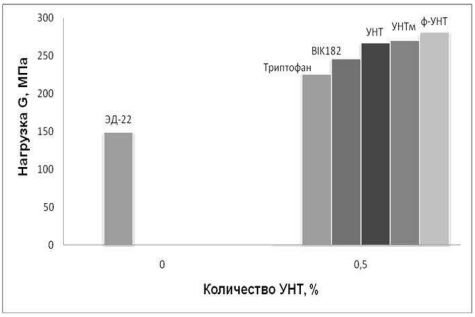

Рис. 8. Влияние добавки на физико-механические характеристики конечного связующего

С помощью предложенных методов был изготовлен ряд образцов с целью выявления роли поверхностно-активных вевеществ (ПАВ) и МУНТ, функционализованных карбоксильными группами, для оценки распределения и адгезии их к эпоксидной матрице. Полученные данные (рис. 8) свидетельствуют о том, что ПАВ ухудшают физико-механические характеристики связующего. Можно предположить, что они блокируют активные центры наночастиц и создают адгезионный слой на поверхности нантрубки. Лучшие результаты по физико-механическим характеристикам показали функционализированные МУНТ в концентрации 0,5 % (мас.) от общей массы, однако технология их производства сейчас находится на лабораторном уровне и их себестоимость значительно выше МУНТ серии «Таунит». На основании технико-экономического обоснования нами рекомендуются для применения в промышленных масштабах МУНТ серии «Таунит».

Далее нанотрубки, прошедшие обработку на валковой мельнице и в ультразвуковой установке, исследовались с помощью метода ИК-спектроскопии с целью определения наличия химических связей с эпоксидной матрицей. Проанализировав полученные данные (рис. 9), можно сделать вывод о том, что ИК-спектр Фурье МУНТ, внесенных в эпоксидную матрицу, представляет собой совмещенные спектры МУНТ и эпоксидной смолы, но также присут-

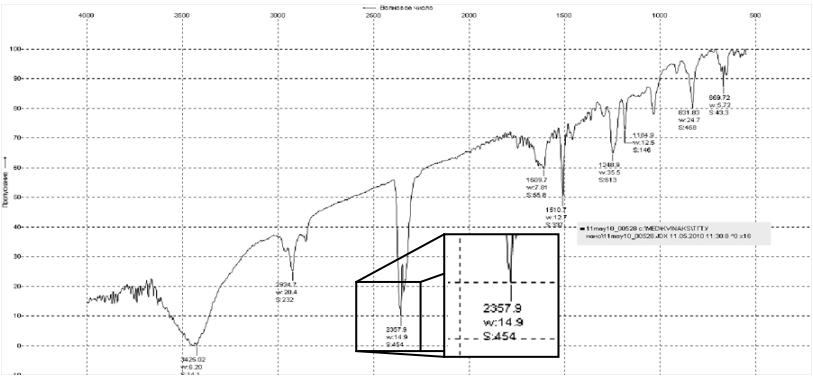

Рис. 9. ИК-спектр Фурье МУНТ, введенных в эпоксидную матрицу

ствует новый пик в области волнового числа 2360, что свидетельствует об образовании новых связей между МУНТ и молекулами матрицы. Адгезия, вызванная наличием химической связи между наполнителем и матрицей, является наиболее предпочтительной, так как является одной из самых прочных форм связи, благодаря чему матрица сможет перераспределять напряжения по объему и предотвратить свое отслоение от наполнителя.

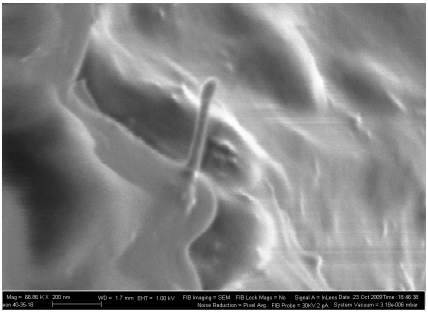

Рис. 10. МУНТ с адсорбированным слоем эпоксидного связующего на сколе после испытаний на прочность

Исследование наномодифицированного связующего с помощью электронного микроскопа в наибольшей мере может дать визуальное представление о нахождении МУНТ в эпоксидной матрице и ее структуре. Использование электронного микроскопа дало представление о поверхности образца, изготовленного с использованием предложенных методов введения и распределения. На рисунке 10 представлена одиночная МУНТ с адсорбированным слоем эпоксидного связующего на сколе образца после испытания на изгиб, что говорит о наличии прочной связи наполнителя и матрицы.

Также было изучено влияние МУНТ на теплопроводность эпоксидной матрицы. Повышение теплопроводности полимерных композиционных материалов является актуальной задачей в авиационной и аэрокосмической областях. Внесение 10% МУНТ в 2 раза увеличило теплопроводность эпоксидной матрицы (рис. 11).

В лабораторной установке для определения электрического сопротивления наномодифицированной эпоксидной матрицы использовался измеритель сопротивления «Тераомметр Е6-13А». Результаты исследований представлены на рис. 12.

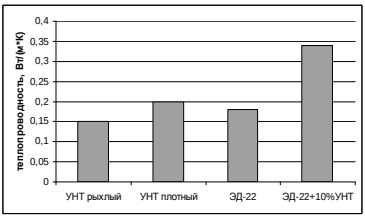

Рис. 11. Теплопроводность МУНТ, эпоксидной смолы и эпоксидной смолы, содержащей МУНТ

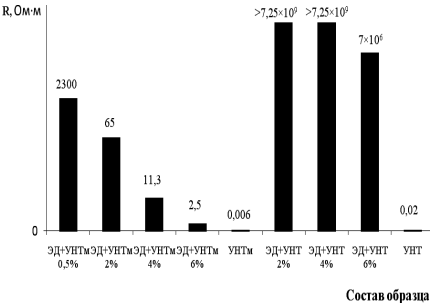

Рис. 12. Удельное сопротивления в зависимости от добавки и ее содержания, % мас.

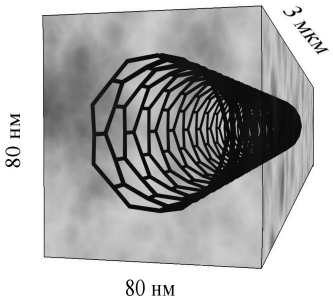

Рис. 13. Средний объем эпоксидной смолы, приходящейся на одну нанотрубку в 2% связующем

По данным расчета на одну углеродную нанотрубку в наномодифицированной матрице, содержащей 2% мас. МУНТ, приходится объем эпоксидного полимера $0{,}5 \cdot 10^{-20}$ м^3 (рис. 13) при их идеальном распределении.

Предполагается, что углеродные нанотрубки, являющиеся проводником электричества, образуют замкнутый пространственный каркас, который выстраивается на границе макромолекул эпоксидной смолы в процессе ее полимеризации, что и придает электропроводящие свойства материалу, при этом рекомендуется использовать «ТАУНИТ-М».

Температурный коэффициент сопротивления эпоксидного полимера можно варьировать количеством вносимых углеродных нанотрубок. Для эпоксидной матрицы, содержащей 0,5% (мас.) МУНТ, $\alpha = 8{,}2 \cdot 10^{-3}$ °С$^{-1}$, что свойственно для металлов, а для 2% (мас.) $\alpha = -3{,}2 \cdot 10^{-4}$ °С$^{-1}$, что присуще полупроводникам.

Готовые образцы подверглись определению времени осаждения твердой фракции в зависимости от условий хранения. Образцы, приготовленные по предложенной технологии, выстаивались в течение 8 месяцев и сохранили устойчивость дисперсной фазы. Также готовые образцы подверглись определению времени осаждения твердой фракции в зависимости от температуры хранения. Установлено, что хранение в течение 8 месяцев при температуре 15…35 ºС возможно. Не допускается нагрев во время хранения и перевозки выше чем на 100 ºС в течение 3–4 часов, а также кратковременный нагрев свыше 120 ºС.

Четвертая глава посвящена разработке аппаратурно-технологического оформления процесса наноуглеродного модифицирования и апробации в условиях реального производства. Разработана принципиальная схема аппаратурного оформления производства наномодифицированных связующих на основе эпоксидных смол (рис. 14). Исходные компоненты 0.1 – МУНТ и 9.4 – эпоксидная смола или отвердитель для предварительного перемешивания подаются из бункеров Б1 и Б2 весовым дозаторам Д1 и объемным дозатором Д2 соответственно в лопастной смеситель периодического действия.

Предварительно смешанные ингредиенты, через объемный дозатор Д3, попадают непосредственно на валковую машину ВМ, где в процессе обработки между валками с минимальным зазором 3 мкм происходит диспергирование и равномерное распределение наполнителя в связующем, после продукт 9.5.1 поступает в устройство для обработки жидких сред, где подвергается воздействию ультразвука, после чего поступает в Б4 на хранение.

Лимитирующей стадией, с точки зрения качества и количества получаемого продукта, является стадия обработки УЗ. В рамках задачи аппаратурного оформления была разработана и предложена эжекционная ультразвуковая проточная ячейка с отражателем, способным изменять угол наклона с целью

гарантированного и максимально эффективного воздействия на среду, находящуюся в этом зазоре (рис. 15), так как свойства суспензии, содержащей МУНТ, изменяются по мере прохождения в зазоре между излучателем и отражателем. Данная разработка позволяет легко масштабировать предложенную схему в промышленном производстве. Данная разработка легко интегрируется в уже функционирующие технологические схемы производства КМ. Также можно использовать метод модификации эпоксидного связующего за счет введения в прекурсоры концентрата наномодификатора на стадии смешения компонентов, что позволит максимально упростить усовершенствование уже функционирующих технологических схем производства ПКМ.

Использование наномодифицированного связующего в стеклопластиках позволило увеличить стойкость к изгибающей нагрузке в 8 раз с сохранением других характеристик (совместно с БПЛА «Транзас», г. Санкт-Петербург) (рис. 16).

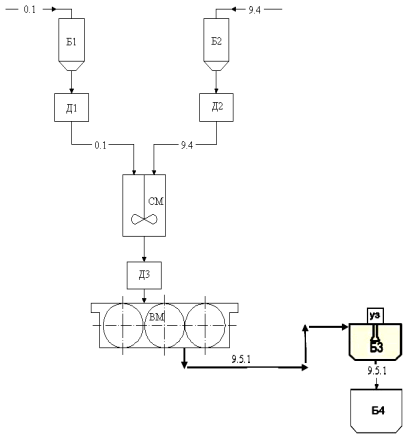

Рис. 14. Структурная схема производства наномодифицированного связующего

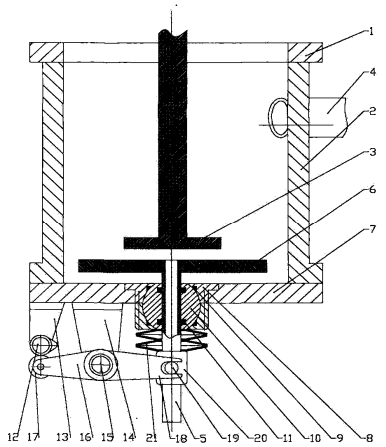

Рис. 15. Устройство для обработки жидких сред

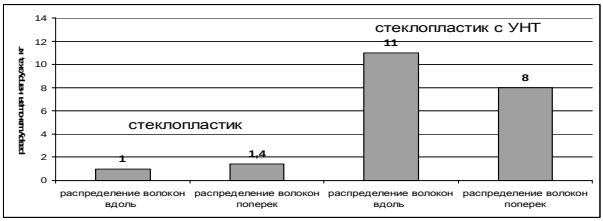

Рис. 16. Результаты испытаний стеклопластиков на изгиб

Совместно с «Казанским научно-исследовательским институтом авиационной техники» и «Казанским государственным техническим университетом» исследована эффективность применения нанотрубок в качестве структурных наномодификаторов КМ на основе полимерных бумаг Nomex® и Kevlar®:

– достигнуто повышение прочности КМ на основе полимерных бумаг Nomex® и Kevlar® в 4 и 2 раза соответственно;

– разработаны лабораторные регламенты дезинтеграции нанотрубок в растворах и суспензиях связующих составов;

– опробованы технологические схемы совмещения наномодифицированных связующих составов с полимерными бумагами Nomex® и Kevlar® (получение препрегов).

Совместно с ООО «Научно-технологический испытательный центр АпАТэК-Дубна» были изготовлены образцы пултрузионных профилей и установлено, что многослойные МУНТ позволяют регулировать структурообразование полимерной матрицы и тем самым управлять размеростабильностью пултрузионных профилей, обеспечивая высокую производительность и требуемый уровень качества.

Совместно с НПО «Новый Проект», г. Москва был разработан и апробирован метод армирования сердечника из параамидного волокна для улучшения прочностных характеристик бикомпонентной проволоки (рис. 17).

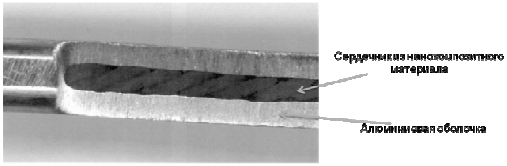

Рис. 17. Бикомпонентная проволока «Алкон»

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Научно обосновано и экспериментально подтверждено решение задачи повышения физико-механических характеристик эпоксидного связующего за счет введения многослойных углеродных нанотрубок серии «Таунит-М».

Осуществлена разработка методов и режимов введения, распределения и стабилизации дисперсии в ПКМ с целью улучшения их характеристик.

Исследовано влияние выбранных технологических режимов на физико-механические характеристики конечного продукта: мощность ультразвукового воздействия $7 \cdot 10^5$ Н/ ($м^2 \cdot с$), время воздействия 300 с; число проходов 2, в зазоре между валками на трехвалковой мельнице $5 \cdot 10^{-6}$ м.

Исследованы физико-механические характеристики наномодифицированного связующего и композитов на его основе, показано что предел прочности на изгиб возрос на 20…30%, предел прочности на сжатие и теплостойкость – на 70%, разрушающая нагрузка стеклопластика на основе наномодифицированной эпоксидной смолы – в 2–3 раза. Удельное электросопротивление наномодифицированного эпоксидного связующего снизилось до 2,5 Ом·м при наполнении 6% мас. МУНТ, а его теплопроводность возросла в 2 раза при внесении 10% мас.

Разработана структурная схема процесса наноуглеродного модифицирования композиционных материалов многослойными углеродными нанотрубками, получены лабораторные образцы наномодифицированной эпоксидной матрицы и композитов на ее основе.

Предложена конструкция проточного ультразвукового устройства мощностью 2 кВт для обработки жидких сред и эпоксидной матрицы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

В периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Блохин, А.Н. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А.Н. Блохин, В.П. Таров, М.С. Толстых // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 737 – 741.

2. Блохин, А.Н. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность эпоксидной матрицы / А.Н. Блохин // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2012. – Вып. № 3(34). – С. 384 – 387.

3. Многофункциональный углеродный наномодификатор «Таунит» / А.Н. Блохин, А.Е. Бураков, И.В. Иванова, Н.Ю. Колесникова, А.Г. Ткачев // Строительные и дорожные машины. – 2010. – № 2. – С. 14 – 17.

В других изданиях:

4. Блохин, А.Н. Армирование полимера углеродными материалами на примере эпоксидного клея / А.Н. Блохин. // Тезисы докладов всероссийской студенческой олимпиады «Технология химических волокон и композиционных материалов на их основе». – СПб. : СПГУТД, 2006. – С. 26.

5. Блохин, А.Н. Улучшение свойств эпоксидных композиционных материалов введением в них наноуглерода / А.Н. Блохин, М.Н. Ладохина // Сборник научных статей молодых ученых и студентов. «Труды ТГТУ». – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – Вып. 20. – С. 10.

6. Блохин, А.Н. Армирование эпоксидного клея наноуглеродными трубками / А.Н. Блохин, М.Н. Ладохина // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование : сб. трудов XII науч. конф. ТГТУ. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – С. 124.

7. Блохин, А.Н. Композиты на основе углеродного наноматериала «Таунит» и эпоксидной матрицы / А.Н. Блохин // Сборник тезисов докладов участников международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. – М., 2008. – С. 167.

8. Блохин, А.Н. Наномодифицированные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы и углеродного наноматериала «Таунит» / А.Н. Блохин // Сборник тезисов докладов участников международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. – М., 2009. – С. 285.

9. Блохин, А.Н. Наномодифицированные композиты в летательных аппаратах / А.Н. Блохин, Н.А. Колесникова // Сборник материалов конференции «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий». – Тамбов, 2009. – С. 62 – 64.

10. Влияние ультразвука на дисперсность углеродных нанотрубок в эпоксидной матрице / А.Н. Блохин, А.Г. Ткачев, А.А. Ансимов, Н.А. Колесникова // Материалы II Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции (с международным участием) «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент». – Тамбов, 2011. – С. 62 – 66.

Патенты:

11. Пат. на полезную модель № 106137 РФ, МКИ B 01 F 11/02(2006.01). Ультразвуковое устройство для обработки жидких сред / А.Н. Блохин, А.Г. Ткачев ; опубл. 10.07.2011.

12. Пат. на полезную модель № 2443470 РФ, МКИ B 01 J 23/26. Способ активации металлоксидных катализаторов синтеза углеродных наноматериалов / А.Н. Блохин, Е.А. Буракова, А.Г. Ткачев, А.Е. Бураков, И.В. Иванова ; опубл. 27.02.2012.

Подписано в печать 25.10.2012
Формат 60×84/16. 0,93 печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 549

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14