

УДК 691.175.2

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Д. В. ОНИЩЕНКО<sup>1</sup>, А. Е. ПРОЦЕНКО<sup>2</sup>, В. В. ПЕТРОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Дальневосточный федеральный университет, Владивосток;

<sup>2</sup> Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

Показано, что модифицирование эпоксидного связующего многослойными углеродными нанотрубками, сформированными в условиях механоактивации, улучшает механические свойства материала, а, следовательно, повышает эксплуатационные характеристики полимерной композитной системы.

**Ключевые слова:** сфагновый мох, пиролиз, аморфный углерод, механоактивация, многослойные углеродные нанотрубки, полимерная композитная система, механические характеристики.

В основе полимерных композитов и стеклопластиков – как правило, волокна и ткани различной природы и структуры, а также связующие – термореактивные синтетические смолы. Российские и мировые производители полимерных композитных материалов в качестве связующего используют эпоксидно-диановые смолы марок ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22, Э-40, Э-37, ЭДТ-69Н, обладающие высокой вязкостью в исходном состоянии и хрупкостью в отвержденном. Поэтому их модифицируют, чтобы уменьшить эти показатели [1].

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) рассматривают как эффективное средство улучшения физико-механических свойств различных композитных материалов [2]. Углеродные нановолокна и нанотрубки могут играть роль армирующего материала из-за высокой прочности и большого модуля упругости, а также являться центрами направленной кристаллизации. При использовании МУНТ как модификатора удается в среднем повысить прочность строительных и конструкционных материалов на 10...30% [3, 4].

Сегодня существует множество способов получения углеродных нанотрубок, однако они остаются одними из самых дорогих материалов. К тому же технология их очистки – отделение качественных от дефектных и способ их введения в другие системы – требует совершенствования.

Ниже механические свойства эпоксидного связующего полимерного композитного материала повышали модифицированием МУНТ, сформированными в условиях механоактивации из сфагнового мха.

**Материал и методика.** Использовали сфагнум бурый мох (*Sphagnum fuscum*), собранный на болотах нижнего Приамурья, который предварительно просушивали, просеивали для удаления избыточной влажности и инородных примесей, подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100...150 мкм. Для получения углерода с аморфной структурой применяли технологию, включающую пиролитическую обработку мха при 950°C, химическое отмывание в смеси кислот, нейтрализацию и сушку [5–7]. Далее его обрабатывали на плане-

тарной мельнице Pulverisette-4 фирмы “Fritsch” (Германия), механореактор которого изготовлен из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6. Размалывающими телами были шары из этого сплава диаметром 16 мм. Испытывали при таком режиме: количество оборотов главного диска  $400 \text{ min}^{-1}$ , количество оборотов сателлитов  $800 \text{ min}^{-1}$ , интенсивность (отношение масс исходных материалов и размалывающих шаров) 1:50, в качестве защитной атмосферы был аргон.

Удельную площадь поверхности исследовали с помощью анализатора серии Сорбтометр-М, ЗАО “КАТАКОН” (Новосибирск) и автоматизированной системы ASAP 2020 (США) и устанавливали ее значение по термодесорбции азота. Структуру поверхности, форму и размер частиц углерода, полученных из мха, изучали на электронно-сканирующем микроскопе EVO-60XVP фирмы “Carl Zeiss” (Германия). Строение нановолокнистого углерода – на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для просвечивающей микроскопии.

Изучали влияние МУНТ [7–9] на механические свойства полимерного композитного материала. Для этого использовали четырехслойный пластик, изготовленный из стеклоткани марки Т-10 и эпоксидного связующего ЭДТ-69Н. МУНТ различной концентрации (см. таблицу) вводили в навеску связующего, перемешивали при помощи ультразвука в течении 40 min, при этом учитывали коэффициент содержания летучих компонентов в смоле. Затем этой смесью пропитывали стеклоткань, которую предварительно выдерживали в сушильном шкафу 2 h для удаления замазливателя. Полученные препреги просушивали при комнатной температуре 24 h, после чего выкладывали в автоклав с углом армирования  $0^\circ$ . Для отвердевания препрега применяли вакуум-автоклавный метод при скорости нагрева  $2,4^\circ\text{C}/\text{min}$  до  $120^\circ\text{C}$ . Образцы выдерживали 4 h.

#### Предел прочности при растяжении и статическом изгибе (МПа)

| Концентрация МУНТ, mass. % | 0      | 0,6    | 1,24   | 2,4    |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Растяжение                 | 316,22 | 338,91 | 322,9  | 271,4  |
|                            | 287,13 | 315,92 | 324,45 | 281,78 |
|                            | –      | 310,26 | –      | –      |
| Изгиб                      | 127,3  | 178    | 176,4  | 163,12 |
|                            | 149,7  | 175,9  | 213    | 149    |

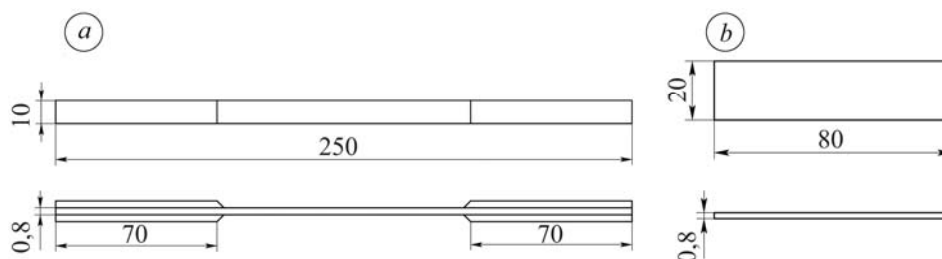


Рис. 1. Схема образцов на растяжение (а) и статический изгиб (b).

Fig. 1. The scheme of the samples in tension (a) and static bending (b).

Нарезанные из пластиков образцы испытывали на растяжение и трехточечный изгиб на разрывной машине фирмы Instron 3380 (Швеция). Скорость раздвижения зажимов  $5 \text{ mm}/\text{min}$  (рис. 1). Исследовали образцы со скоростью  $0,4 \text{ mm}/\text{min}$ , расстояние между опорами 24 mm.

**Результаты экспериментов.** Установили, что зависимость предела прочности препрега от концентрации МУНТ имеет квадратичный характер (рис. 2*a*). Максимальная прочность достигается при его содержании в пределах 1 mass.%. Однако из-за недостаточного объема выборки и сильного разброса данных нельзя уверенно говорить о наличии положительного эффекта (разница между максимальным (300 МПа) и минимальным (330 МПа) значениями находится в пределах ошибки эксперимента). Подобный результат можно объяснить и тем, что основным нагружаемым компонентом пластика здесь является наполнитель (стекловолокно), а не матрица.

Более показательны испытания для определения предела прочности при статическом изгибе, так как в этом случае за прочность отвечает полимерная матрица (рис. 2*b*).

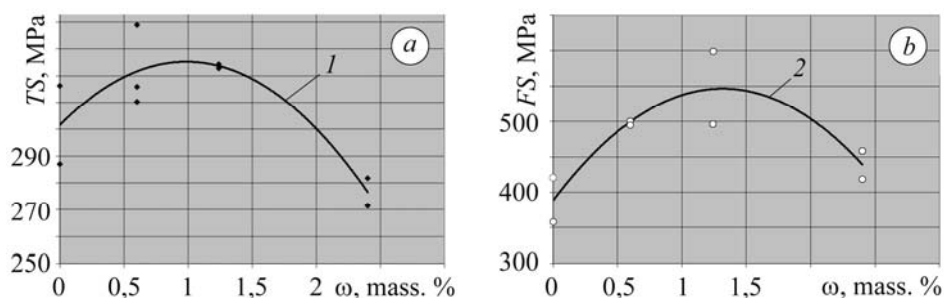


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении (*a*) и статическом изгибе (*b*) от концентрации МУНТ в стеклопластике: 1, 2 – предел прочности на разрыв и изгиб.

Fig. 2. Dependence of the ultimate strength (*a*) under tension and static bending (*b*) on the concentration of multi-layer carbon nano-tubes (MLCNT) in fiberglass: 1, 2 – ultimate breaking and bending strength.

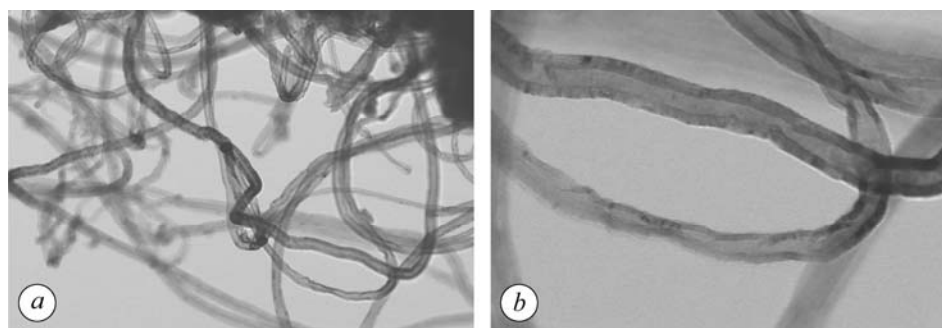


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия МУНТ, сформированных в условиях механоактивации из сфагнома бурого: *a* – длина метки 300 nm; *b* – 100 nm.

Fig. 3. Transmission-electron microscopy (TEM) of MLCNT formed under mechanical activation of brown peat moss: *a* – the length of the mark 300 nm; *b* – 100 nm.

В данном случае также наблюдается выраженная квадратичная зависимость прочности стеклопластика от концентрации МУНТ (с максимумом при 1,25 mass.%). Есть основание полагать, что эти результаты не раскрывают все возможности модифицирования, так как при пропитке стеклоткани смолой с МУНТ выявили комочки частиц, что говорит о несовершенстве технологии перемешивания.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что в процессе механоактивации аморфного углерода пиролизом сфагнового мха при 950°C формируется нановолокнистая структура из мно-

гостенных нанотрубок диаметром от 10 до 70 nm. Вследствие модифицирования эпоксидного связующего многослойными углеродными нанотрубками улучшаются механические свойства материала, а следовательно, эксплуатационные характеристики полимерного композита.

*РЕЗЮМЕ.* Виявлено, що модифікацією епоксидного зв'язувального багат шаровими вуглецевими нанотрубками, сформованими під час механоактивації, поліпшуються механічні властивості матеріалу, а отже, експлуатаційні характеристики полімерної композитної системи.

*SUMMARY.* It is shown that the modification of epoxy binder multilayer carbon nanotubes formed under mechanical activation leads to an increase of the material mechanical properties, which increases the performance of polymer composite systems.

1. *Структура* и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, Ю. Н. Карнет. – М.: Альянстрасатом, 2008. – 364 с.
2. *Бучаченко А. Л.* Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. – 2003. – 72, № 5. – С. 419–437.
3. *Дьячков П. Н.* Электронные свойства и применение нанотрубок. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 488 с.
4. *Модификация* цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Корженко и др. // Строит. материалы. – 2011. – № 2. – С. 47–51.
5. *Патент РФ* на полезную модель № 67777. Устройство для изготовления анодного материала / А. А. Попович, Д. В. Онищенко. – От 27.10.2007.
6. *Онищенко Д. В., Рева В. П.* Углеродные модификации из растительного сырья для формирования функциональных материалов // Кокс и химия. – 2012. – № 5. – С. 40–45.
7. *Перспективные* нанокompозитные материалы на основе возобновляемых растительных ресурсов / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков и др. // Металлург. – 2012. – № 9. – С. 59–62.
8. *Комплексная* переработка сфагнового мха с целью получения углеродных нанотрубок / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. Г. Курявый и др. // Кокс и химия. – 2012. – № 9. – С. 35–39.
9. *Формирование* многостенных нанотрубок в результате механической активации аморфного углерода / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков, Б. А. Воронов // Докл. Академия наук. – 2012. – 447, № 4. – С. 418–420.

Получено 25.03.2013