

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ ВЫШЕ 200°C *

Д.М. Кисельков, *Институт технической химии УрО РАН*

А.И. Слободинюк, *Институт технической химии УрО РАН*

Разработано высокотемпературное эпоксидное связующее, модифицированное различными наноразмерными наполнителями с целью повышения конструкционной прочности и электропроводности материала. В качестве наполнителей использовали многостенные углеродные нанотрубки серии «Таунит-М» и одностенные углеродные нанотрубки Tuball. Изучено влияние данных наполнителей на электрофизические и физико-механические свойства связующего. Изучена морфология нанонаполнителей как в эпоксидной смоле, так и в отвержденном композите. МУНТ «Таунит-М» более склонны к агломерации, что затрудняет их равномерное распределение, и менее эффективны в обеспечении электропроводности и повышении прочностных характеристик.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, наноструктура, углеродные нанотрубки, физико-механические свойства, эпоксидные связующие.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря комплексу уникальных свойств находят широкое применение в разнообразных отраслях современной техники и индустрии. Проблема повышения их физико-механических характеристик и придания дополнительных функциональных свойств является актуальной задачей современного материаловедения и имеет важнейшее значение для реализации крупномасштабных проектов в области авиации, авиадвигателестроения, ракетно-космической техники и т.д.

Многочисленные научные исследования последнего десятилетия показывают, что использование углеродных нанонаполнителей является одним из перспективных методов улучшения и модифика-

ции свойств ПКМ. В частности, нанодобавки позволяют повысить конструкционную прочность и электропроводность материала. При этом повышение конструкционной прочности, как правило, связано с повышением межслоевой прочности ПКМ, что является чрезвычайно важным при создании авиационных конструкций со сложной геометрией, с изменяющимися схемами армирования, имеющими закладные элементы, вырезы и т.д. и подверженные сложному пространственному нагружению. Примерами таких конструкций являются композитные лопатки вентилятора и спрямляющего аппарата авиационного двигателя, силовые шпангоуты и стрингеры планера, а также двигательной установки и т.п.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-48-59040p_a).

Повышение электропроводности обеспечивает придание полимерному композиту нового комплекса свойств. Электропроводность композита позволяет защитить конструкции из ПКМ от накопления зарядов статического электричества, решение этой проблемы актуально для изделий авиационной и ракетно-космической техники [2]. При больших значениях электропроводности можно получить ПКМ, обеспечивающий молниезащиту конструкций. Кроме того, в электропроводящих полимерах можно установить влияние процессов накопления повреждений, возникновения и развития микротрещин и расслоений в материале, возникающих в процессе эксплуатации конструкций, на параметры электропроводности. Это дает возможность установить зависимость параметров электропроводности композиционного материала с его физико-механическими свойствами с учетом накопленных в процессе эксплуатации повреждений, а это, в свою очередь, позволяет оценивать остаточную прочность и остаточный ресурс конструкции из композиционного материала в процессе эксплуатации.

Таким образом, многофункциональные полимерные композиционные материалы с использованием углеродных наноструктур позволяют решить комплекс актуальных проблем при создании композитных конструкций авиационной техники: повысить конструкционную прочность сложных конструктивных элементов, защитить от воздействия статического электричества и удара молнии, обеспечить возможность диагностики и оценки остаточной прочности и ресурса конструкций.

Несмотря на большое количество научных работ в данном направлении, в настоящее время использование наноструктурных добавок в серийных технологиях производства конструкций из композиционных материалов недостаточно. Основными причинами запаздывания внедрения научных разработок в этом направлении в серийное производство ПКМ является недостаточное понимание влияния технологических факторов создания конструкций на физико-механические свойства композиционного мате-

риала. Поскольку и материал, и конструкция создаются в едином технологическом процессе, необходимо понимать, как при этом происходит модификация композиционного материала нанонаполнителями на нескольких структурных уровнях: на уровне связующего, армирующего слоя и конструкционного многослойного пакета. Необходимо установить зависимости влияния технологических параметров на морфологические особенности наномодификаторов в структуре композиционного материала, а также на физико-механические свойства материала в составе многослойной конструкции.

Задачей настоящего исследования являлась разработка электропроводящего эпоксидного связующего с повышенными деформационно-прочностными характеристиками и оценка возможности использования его при производстве ПКМ.

Объекты и методы исследования

Исследования были проведены на серии низковязких смесей эпоксисодержащих олигомеров, включающих триглицидил-*p*-аминофенол, 2,2-бис(4-(2,3-Эпоксипропоксид) фенил) пропан и *N,N'*-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан. В качестве отвердителя был использован жидкий циклоалифатический амин 2,2'-диметил-4,4'-метиленис(циклогексиламин). Свойства компонентов приведены в табл. 1.

Образцы отверждали при следующем режиме: 80 °С (1 ч) → 150 °С (1,5 ч) → 180 °С (1 ч) → 180 °С (5 ч). Данный вид отверждения выбран неслучайно. В рамках исследования нами было показано [3], что данный режим отверждения позволяет максимально реализовать деформационно-прочностные характеристики связующего при температуре стеклования выше 200 °С.

Механические испытания образцов полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 при температуре 25±1 °С и 170±1 °С согласно ISO 37–2013. Определяли условную прочность σ_k (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критиче-

Свойства компонентов связующего

Название	Брутто-формула	Молекулярная масса, г/моль ⁻¹	Плотность г/см ³ , при 25°С	Показатель преломления, nD при 20°С	Температура вспышки, °С
N,N,N-Glycidyl-p-aminophenol	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄	277,32	1,22	1,567	>110
4,4'-Methylenebis (N,N-diglycidyl aniline)	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄	422,52	1,15	1,601	>110
Poly(Bisphenol-A-co-epichloro hydrin)	C ₂₁ H ₂₄ O ₄	340,42	1,17	1,580	>110
2,2'-Dimethyl-4,4'-methylenbis-(cyclohexylamin)	C ₁₅ H ₃₀ N ₂	238,00	0,94	1,499	>110

скую деформацию ε_k в %. Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822° фирмы METTLER TOLLEDO при скорости сканирования 0,08 град·с⁻¹. Время гелеобразования в процессе отверждения композиций изучали на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с рабочим узлом «конус – плита» при температуре 25±1°С и скорости сдвига 180 с⁻¹ [6].

В работах [1, 6] показано, что введение углеродных нанотрубок (УНТ) в количествах 0,005 – 10 % обеспечивает электропроводность полимерного материала. Причем зависимость электропроводности от концентрации использованного наполнителя имеет ярко выраженный линейный характер.

Анализ распределения углеродного наполнителя проводили на оптическом микроскопе Olympus BX-51 в проходящем свете при увеличениях 200× и 1000× для жидкого мастербатча и отвержденного связующего. Удельное электрическое сопротивление образцов модифицированного связующего измеряли на промышленном цифровом мультиметре Fluke 289.

Результаты и обсуждение

Для изготовления образцов применяли 2 типа УНТ: 1) Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) серии «Таунит-М» производства ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов), представляющие

собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом [7]. Характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики нанодисперсных наполнителей [7]

Параметр	МУНТ «Таунит-М»	ОУНТ Tuball
Средний диаметр, нм	8-15	1,6
Длина, мкм	≥2	>5
Общее количество примесей, %: начальное (после очистки)	≤5 (≤1)	≤15

2) Одностенные (ОУНТ) Tuball производства OCSiAl (г. Новосибирск).

Эффективность модификации полимерных материалов любым наполнителем, а в особенности наноразмерным, во многом зависит от качества диспергирования данного наполнителя [5]. Введение МУНТ в эпоксидную матрицу осуществлялось в ФГБОУ ВПО «ТГТУ» на трехвалковой мельнице «ЕХАКТ 80Е», за счет сдвиговых течений в микронном зазоре между валками. Затем суспензию диспергировали воздействием ультразвука на установке «ИЛ100 6/4» с использованием отработанных режимных параметров. Интенсивность подводимой ультразвуковой энергии составляла $W_{\text{ул.эн}}=707 \text{ кН}\cdot(\text{м}^2\cdot\text{с})^{-1}$

в спроектированной проточной ячейке, позволяющей гарантированно подвергнуть ультразвуковой обработке весь объем материала в тонком слое.

Модификацию эпоксидного связующего ОУНТ Tuball производили путем введения предварительно изготовленной 10%-й суспензии ОУНТ в этоксилированном спирте (Tuball 301 производства OCSiAl) и диспергирования в диссольтвере Dispermat LC при 2000 об/мин в течение 40 минут с последующим перемешиванием в планетарном смесителе при вакуумировании для удаления пузырей.

На рис. 1–5 представлены микрофотографии модифицированного наполнителем связующего после диспергирования (без отвердителя), а также после отверждения при различных концентрациях наполнителя.

В случае с УНТ Tuball агломераты с размерами, различимыми оптической микроскопией, отсутствуют, в то же время видно, что МУНТ не распределяется равномерно по объему образца и, как следствие, не образует цепочки электропроводящего наполнителя; размер агломератов со-

ставляет порядка 20–40 мкм. Результаты измерения удельного электрического сопротивления представлены в табл. 3.

На всех образцах наблюдается снижение удельного электрического сопротивления в процессе отверждения, что связано с существенным понижением вязкости при нагреве композиции и коагуляцией наполнителя. ОУНТ марки Tuball являются более эффективными с точки зрения обеспечения электропроводности.

В табл. 4 приведены массовые типы и массовые доли использованных наполнителей, а также физико-механические характеристики отвержденных связующих.

Зависимость условной прочности от массового содержания ОУНТ имеет ярко выраженный экстремальный характер как при комнатной температуре, так и при 170°C. Стоит отметить, что условная прочность повышается в 1,25 раза при комнатной температуре и в 1,93 раза при 170°C при содержании ОУНТ 0,1 масс.%. При дальнейшем увеличении массовой доли наполнителя условная прочность понижается, что связано с невозможностью изготовления бездефектного образ-

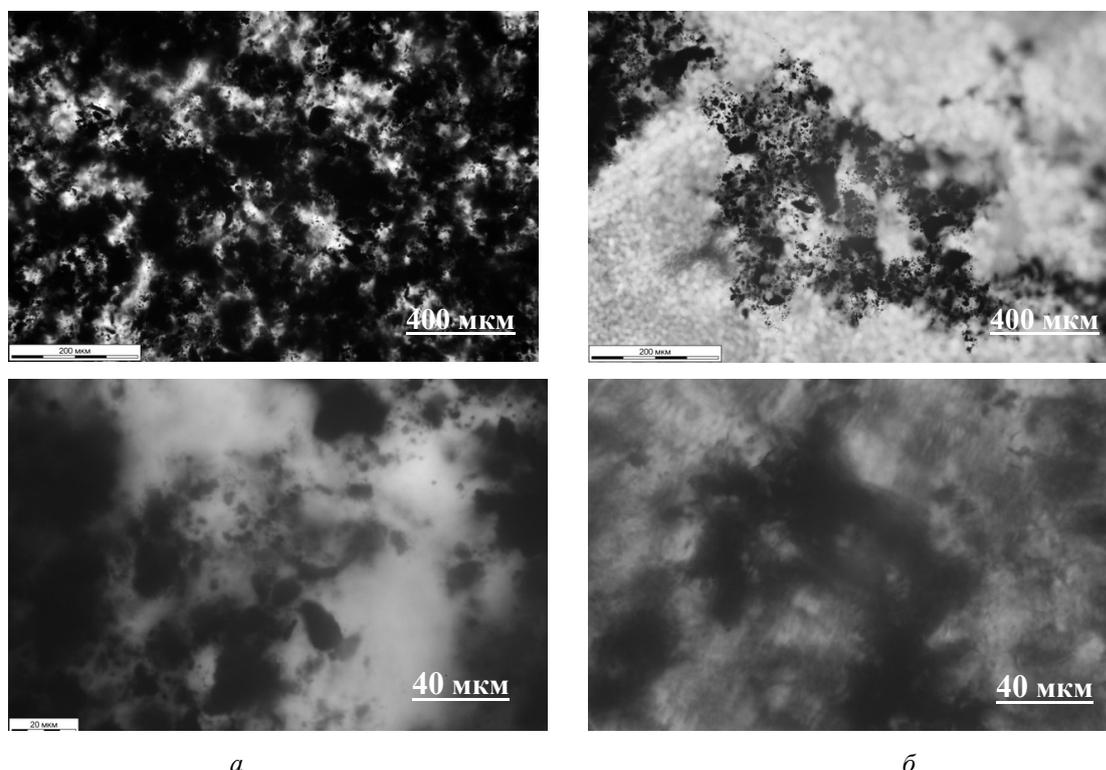
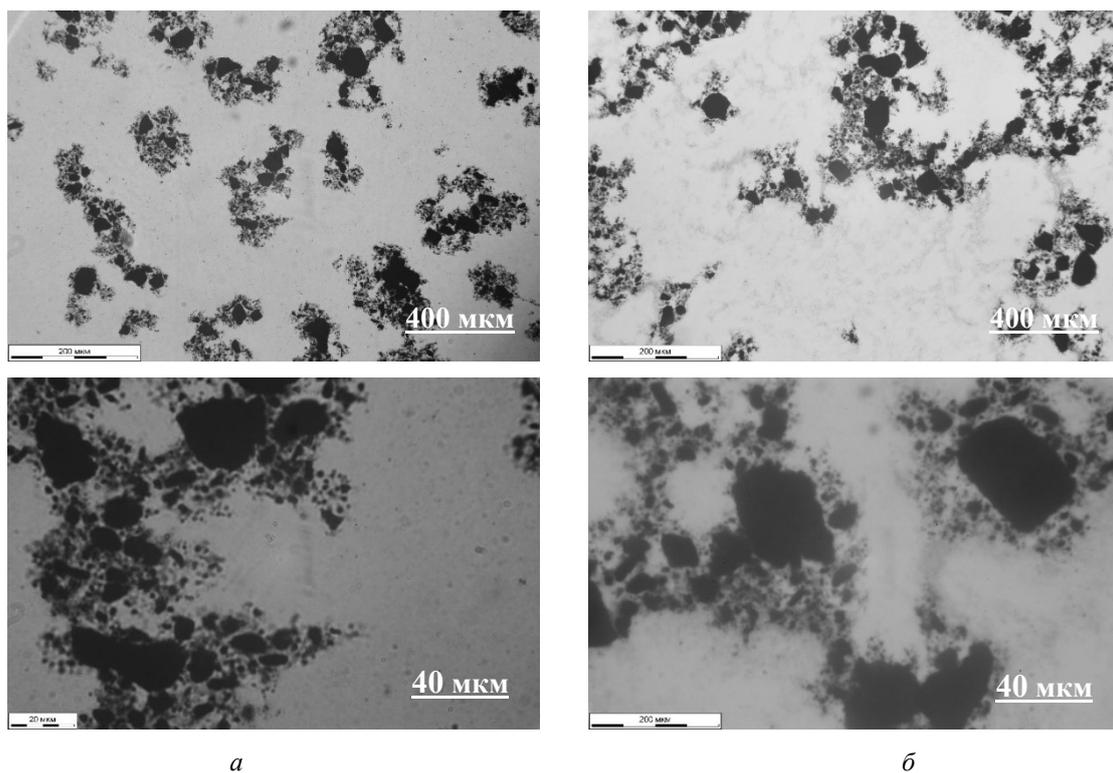
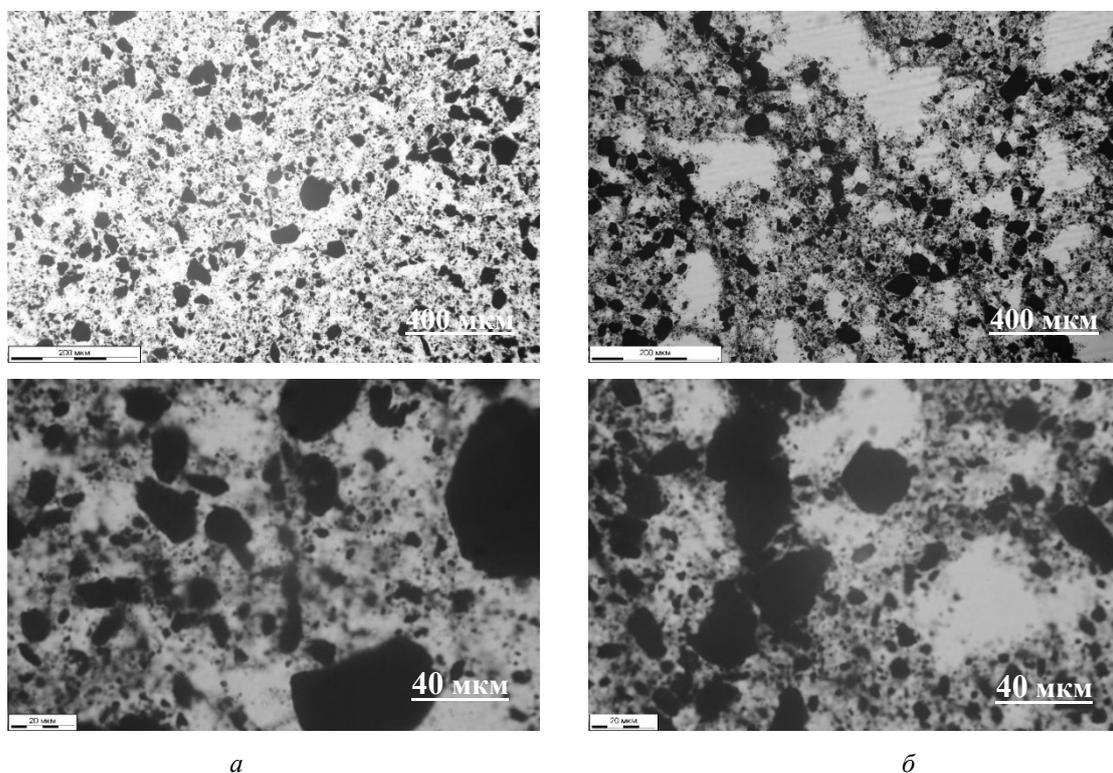


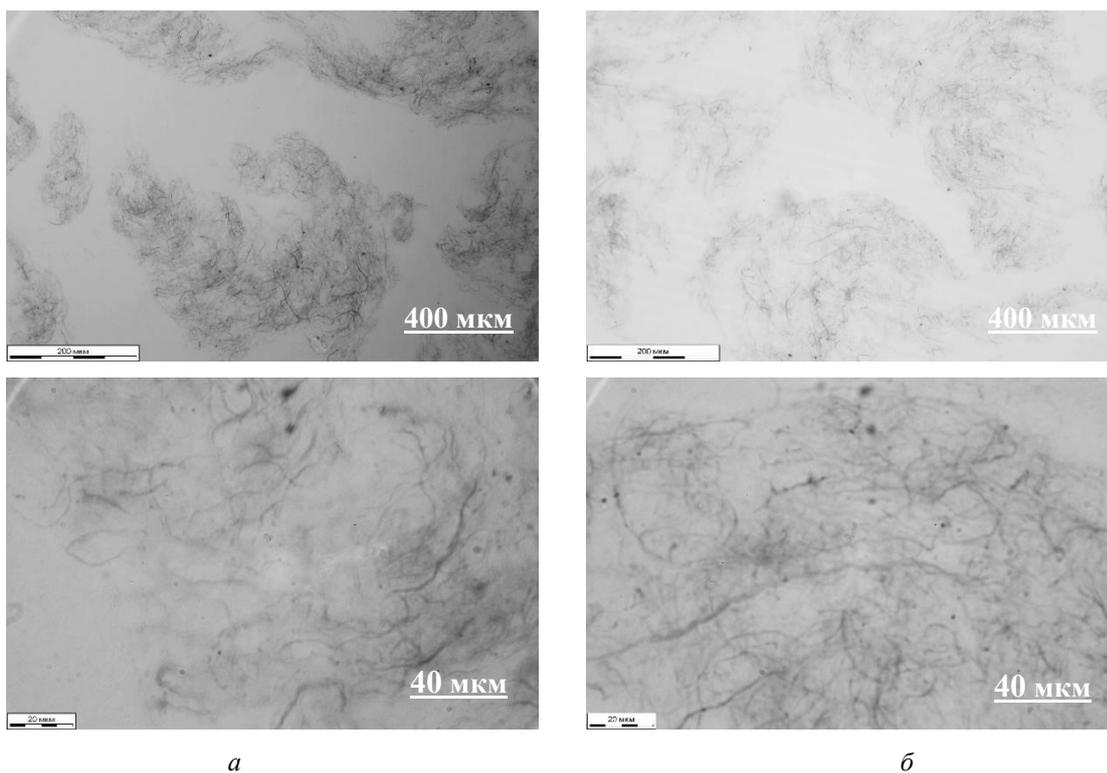
Рис. 1. Микрофотография распределения МУНТ 0,5 масс.%.
а – эпоксидная смола, б – отвержденное связующее



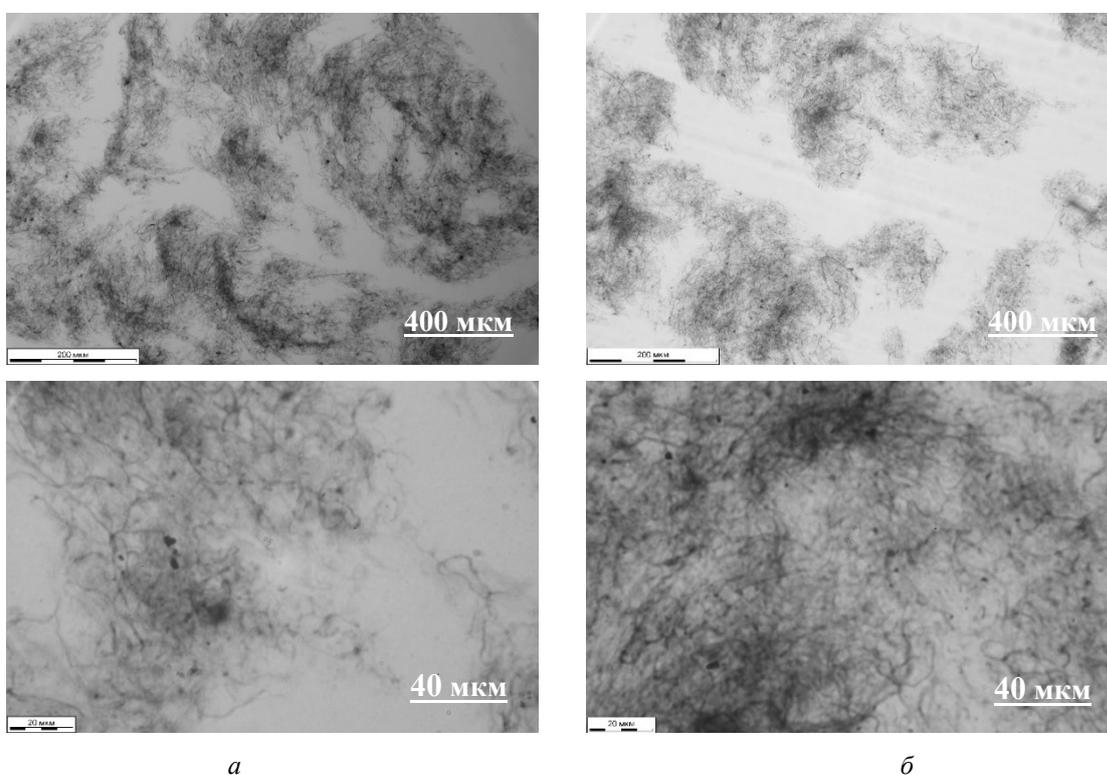
*Рис. 2. Микрофотография распределения МУНТ 1 масс. %:
а – эпоксидная смола, б – отвержденное связующее*



*Рис. 3. Микрофотография распределения МУНТ 2,5 масс. %:
а – эпоксидная смола, б – отвержденное связующее*



*Рис. 4. Микрофотография распределения ОУНТ 0,05 масс. %:
а – эпоксидная смола, б – отвержденное связующее*



*Рис. 5. Микрофотография распределения ОУНТ 0,1 масс. %:
а – эпоксидная смола, б – отвержденное связующее*

Удельное электрическое сопротивление модифицированных связующих

Наполнитель	Доля наполнителя, % масс.	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	
		связующее без отвердителя	отвержденная композиция
МУНТ	0,05	$>390 \cdot 10^6$	$>390 \cdot 10^6$
МУНТ	0,1	$>390 \cdot 10^6$	$>390 \cdot 10^6$
МУНТ	1	$>390 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^3$
МУНТ	2,5	$1,4 \cdot 10^3$	612
МУНТ	5	1,2	1,2
ОУНТ	0,05	$1,4 \cdot 10^3$	120
ОУНТ	0,1	575	37

Таблица 4

Физико-механические характеристики образцов

Наполнитель	Условная прочность, МПа		Максимальная деформация, %		T_g^s , °C	Время гелеобразования, мин.
	25°C	170°C	25°C	170°C		
-	21,7	15,3	12	26	218	27
МУНТ (0,50 масс. %)	23,6	22,2	49	34	215	26
МУНТ (1,00 масс. %)	4,1	2,3	6	4	216	27
ОУНТ (0,05 масс. %)	24,0	20,0	13	21	218	28
ОУНТ (0,10 масс. %)	27,1	29,4	10	27	217	26
ОУНТ (0,50 масс. %)	19,0	10,0	9,8	9	215	25

ца из-за высокой вязкости композиции и характерно для такого типа систем. Относительная критическая деформация при этом меняется незначительно и составляет 10 %. Использование в качестве наполнителя МУНТ также приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик с максимумом 0,5 масс. %.

Оба типа наполнителя для обеспечения эффективного диспергирования и стабильности композиции содержат функциональные группы, которые, в свою очередь, влияют на процесс отверждения эпоксидных смол [8]. Однако данное влияние не существенно; как видно из результатов экспериментов, при введении наполнителей сохраняются высокие значения температуры стеклования и, что очень важно с технологической точки зрения, не изменяется время гелеобразования.

На основе разработанных модифицированных связующих в НОЦ АКТ (г. Пермь) были изготовлены 16 образцов ПКМ из стеклоткани Т-10-14 и углеткани Porcher 4510. Показано, что при исполь-

зовании современных авиационных тканей с высокой плотностью плетения и промышленных технологий изготовления изделий, таких как вакуумная инфузия и метод пропитки под давлением, происходит фильтрация углеродного нанонаполнителя в верхних слоях композиционного материала, что делает недопустимым применение такой модификации.

Результаты испытаний разработанного полимера показали возможность успешного применения доступного наноразмерного наполнителя российского производства в качестве модификатора эпоксидного связующего, повышающего электрофизические и прочностные характеристики, но для получения бездефектных изделий требуется оптимизация технологических режимов получения ПКМ.

Показано, что более перспективным наполнителем, обеспечивающим электропроводящие свойства полимера наряду с высокими прочностными характеристиками при меньшей степени наполнения, являются ОУНТ.

Библиографический список

1. *Блохин А.Н.* Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность эпоксидной матрицы // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2012. – № 3. – С. 384–386.
2. *Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В.* Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. – 2013. – № 4.
3. *Кисельков Д.М., Слободинюк А.И., Ощепкова Т.Е.* Оптимизация режима отверждения теплостойкого связующего для ПКМ. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 3. – С. 91–102.
4. *Мартюшева Е.П., Абатуров А.Л., Кисельков Д.М., Москалев И.В.* Влияние одностенных нанотрубок на свойства синтетических пеков из тяжелой смолы пиролиза. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 4. – С. 73–85.
5. *Мищенко С.В., Качев А.Г.* Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
6. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов / *Яковлев Е.А.* [и др.] // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 3 (5). С. 15–23.
7. *Piau J.M., Piau M.* Letter to the editor: Comment on «origin of concentric cylinder viscometry» // Journal of Rheology. – 2005. – Vol. 49. – № 6. – P. 1539–1550.
8. *Cividanes L.S., Simonetti E.A., Moraes M.B., Fernandes F.W., Thim G.P.* (2014). Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: a comprehensive review. Polymer Engineering & Science. – Vol. 54. – № 11. – P. 2461–2469.

DEVELOPMENT OF A HIGH-STRENGTH ELECTRIC CONDUCTIVE EPOXY BINDER WITH GLASS FUNCTIONS TEMPERATURE ABOVE 200°C

D.M. Kiselkov, A.I. Slobodinyuk

Institute of Technical Chemistry UB RAS

A high-temperature epoxy binder has been developed, modified with various nanoscale fillers in order to increase the structural strength and electrical conductivity of the material. «Таунит-М» series multiwall carbon nanotubes and Tuball single wall carbon nanotubes have been used as fillers. The effect of these fillers on the electrophysical and physico-mechanical properties of the binder has been studied. The morphology of nanofillers has been studied both in epoxy resin and in the cured composite. «Таунит-М» are more prone to agglomeration, which complicates their uniform distribution and are less effective both in providing electrical conductivity and in increasing the strength characteristics.

Keywords: polymer composite materials, nanostructure, carbon nanotubes, physical and mechanical properties, epoxy binders.

Сведения об авторах

Кисельков Дмитрий Михайлович, кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, ул. Академика Королева, 3; e-mail: dkiselkov@yandex.ru
Слободинюк Алексей Игоревич, кандидат технических наук, научный сотрудник, ИТХ УрО РАН); lewaizpermi@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 14.07.2020 г.