

УДК 678.01.539.3:539.27

**Л.Р. Вишняков, д.т.н., В.С. Петропольский, к.т.н.*,
В.Н. Морозова, н.с., С.М. Гайдукова*, Е.А. Чеботарева****НАНОКОМПОЗИТЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ**Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ, leonvish@ipms.kiev.ua

* ГП «Антонов», г. Киев

Представлены преимущества композитов на полимерной основе, модифицированных наноструктурными наполнителями и обладающих высокими физико-механическими характеристиками. Показана важность выбора наполнителя, который может обеспечить необходимые упругие, прочностные и деформационные свойства нанокompозитов. Рассмотрен вопрос о влиянии углеродных наноструктурных наполнителей на структурообразующие процессы в полимерных связующих и на уровень эксплуатационных свойств композитов.

Ключевые слова: нанокompозиты, наполнители, полимерная матрица, углеродные нанотрубки, эпоксидные углепластики.

За последние два десятилетия в материаловедении значительно возрос интерес к новому виду материалов – нанокompозитам. Первые публикации по наноматериалам появились в начале 80-х годов, когда Г. Глейтером [1] была сформулирована концепция наноматериалов и был введен в науку и сам термин (сначала как нанокристаллические материалы, потом наноструктурные, нанофазные, нанокompозитные и т.д.). Такое название эти материалы получили благодаря входящим в них структурным элементам размерами от 1 до 100 нм. Границы данного диапазона определяются наличием ряда размерных эффектов. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии нанокристаллического материала. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, электрических характеристик и др.) начинаются при снижении размеров зерен ниже 100 нм.

Авторами [1-2] был сделан вывод, что многочисленные поверхности раздела в нанокompозитах играют решающую роль в существенном изменении свойств материалов. В соответствии с этим размер зерен в наноматериалах определяется в интервале нескольких нанометров.

Свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств других материалов, поскольку свойства наночастиц отличны от свойств крупных частиц. К тому же, наночастицы взаимодействуют между собой иначе, чем крупные частицы, так как расстояния, на которых происходит взаимодействие в электронной, фононной и магнитной подсистемах соизмеримы с размером самих частиц [3]. В настоящее время проявляется значительный интерес к разработке и исследованию нанокompозитов с полимерной матрицей, причем в качестве матрицы используются практически все известные промышленные полимеры. Наполнителями в таких композитах являются: нанотрубки, нанонити, нановолокна, наночастицы, наноглины, нанофибриллы, нанопластины [4]. Введение наноразмерных наполнителей в полимерную матрицу качественно изменяет ее свойства. Ряд работ [5-8] посвящен разработке и исследованию полимеров, наполненных наночастицами глины. Для этого используют слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонин и др. В основном применяемые наноглины имеют в своем составе пластинки толщиной порядка 1 нм и длиной от 50 до 1500 нм. Наиболее часто используемой наноглиной является слоистый силикат – монтмориллонит (ММТ). Следует отметить, что расслаивание наноглин значительно увеличивает площадь поверхности, а это существенно влияет на свойства конечного материала.

Полимерный композиционный материал (ПКМ) на основе слоистых силикатов разделяют на три основных типа в зависимости от природы исходных компонентов, условий и способа синтеза. Первый тип – это природный микрокомпозит, в котором частицы сохраняют исходные размеры (несколько нанометров). У такого композита полимер практически не проникает между слоями частиц. Во втором случае происходит увеличение межслоевого расстояния, однако сохраняется слоистая структура. Третий тип – нанокompозит, в котором происходит расслоение силиката на отдельные слои толщиной около 1 нм и диспергирование их в полимерной матрице. Эти три типа структур представлены схематически на рис. 1

Показатели механических свойств полимерных нанокompозитов на основе стиролакрилового сополимера (САС) существенно улучшаются при введении в него немодифицированной глины [7]. При введении ММТ в количестве 15 % по массе (7 % по объему) значения модуля упругости, предела текучести и прочности при растяжении увеличиваются по сравнению с ненаполненными

САС в 3,0; 1,2 и 1,4 раза, соответственно. Надо отметить, что с ростом содержания ММТ увеличение модуля упругости замедляется, что обусловлено неравномерным распределением частиц наполнителя вследствие появления частиц в виде пакетов пластинчатого строения.

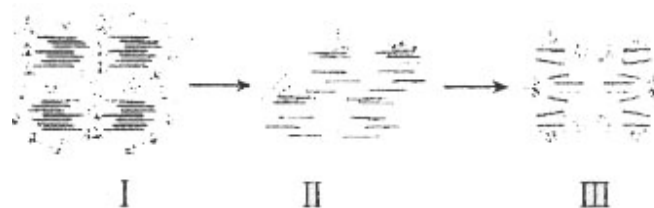


Рис.1 Схема образования полимерного нанокompозита на основе слоистых силикатов.

В 80-90-х годах прошлого века широкое развитие нанотехнологии стало возможным благодаря существенному прогрессу в области микрокристаллической техники. Были усовершенствованы как просвечивающие, так и сканирующие электронные микроскопы. Их разрешающая способность доведена до 0,2-0,5 нм. В это время были открыты новые соединения углерода – фуллерены (1985 г.) и нанотрубки (1991 г.). Фуллерены представляют собой сферические углеродные кластеры, образованные преимущественно шестизвенными циклами, состоящие в основном из 60 атомов углерода. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой полые волокна диаметром 2,5-30 нм, длиной 2-3 мкм. Нанотрубки получают из графитовых электродов в электрической дуге или путём облучения графита пучком электронов. Однако наиболее приемлемым методом при производстве углеродных нанотрубок является пиролиз органических соединений. Углеродные нанотрубки обладают необычайно высокими механическими свойствами. Их модуль упругости по данным [9] равен 1280 ГПа, тогда, как теоретический модуль для графита равен 1060 ГПа. Прочность УНТ при сжатии составляет 100-150 ГПа. Благодаря этим свойствам углеродные нанотрубки стали широко применять при создании высокопрочных полимерных нанокompозитов.

В работе [10] сообщается об исследованиях по созданию эпоксидной композиции с добавками наночастиц силикатной природы (воластонит, бентонит) и углеродных нанотрубок с целью применения её в качестве связующего в композитах для моделей летательных аппаратов.

Наилучшими упругими свойствами обладают образцы с добавками УНТ и воластанита. Модуль упругости таких композитов более, чем в 2 раза выше, чем модуль упругости традиционно применяемых ПКМ для изготовления материалов моделей летательных аппаратов, обычно используемых для изучения явлений аэроупругости в аэродинамических трубах.

Получение «тройного» композита [11] на основе полиимидной (ПИ) матрицы, углеродных волокон типа ЭЛУР (объёмное содержание ~ 55%) и углеродных нановолокон (диаметром 150 нм и длиной 10-20 мкм), содержание которых в ПИ-матрице ~ 3% масс, позволило получить теплоустойчивые углепластики с достаточной вязкостью межслоевого разрушения.

Модификацию эпоксиглепластиков на основе ЭЛУР-П (однонаправленной углеродной ленты) и равнопрочностной углеродной жгутовой ткани УТ-900 проводили, вводя небольшие количества (0,01-1%) углеродных наночастиц [12]. Применение таких наномодификаторов позволило улучшить морфологию полимерных матриц и микроструктуру границы раздела фаз, образующих ПКМ. Это обеспечило повышение на 60% прочности углепластиков при межслоевом сдвиге и сжатии. Существенно повысился показатель остаточной прочности композита, который характеризует трещиностойкость материала, а следовательно, – вязкость его разрушения.

Эффект повышения физико-механических и эксплуатационных свойств углепластика при введении в состав матрицы наночастиц рассмотрен на примере углепластиков на эпоксидном связующем, армированных равнопрочной углеродной тканью. В работе ФГУП ВИАМ были разработаны состав и технология изготовления такого угленанокompозита, модифицированного путем введения в состав матрицы на основе высокопрочной эпоксидной смолы ЭНФБ-2м углеродных наночастиц фуллероидного строения – астраленов NTS. Разработанный материал ВКУ-18тр обеспечивает увеличение физико-механических и эксплуатационных свойств по сравнению с материалом-аналогом, не содержащим в своем составе углеродных наночастиц. Так, усталостная и длительная прочность возрастают на 15-20%, температура эксплуатации на 20 °С, прочность при сжатии и межслоевом сдвиге с 10 до 45% и с 10 до 35% при увеличении температурного интервала испытаний от 20 до 170 °С. Материал обладает повышенной тепло- и электропроводностью, что придает ему повышенную молниестойкость [13].

С целью обеспечения эффективной передачи нагрузки с полимерной матрицы на нановолокна, а также для лучшего смешивания полимера с наполнителем, углеродные нановолокна модифицируют полимерным веществом [14]. Так, исследовали нанокompозит на основе поливинилхлорида (ПВХ) и

многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с привитым поли-*n*-метакрилатом. При сравнении с композитом, содержащим чистые МУНТ, было отмечено возрастание модуля упругости – на 83%, прочности на растяжение – на 84%, предельной деформации – на 38% и ударной вязкости – на 145% при содержании модифицированных нанотрубок 0,5% масс. О необходимости модифицирования УНТ сообщают авторы [15], показывая, что деформация при разрушении композита ПВХ с УНТ, привитыми сополимером стиролmaleинового ангидрида в 5 раз больше, чем композита с немодифицированными нанотрубками. Однако, даже при добавлении немодифицированных УНТ возрастают такие свойства, как электро-, теплопроводность и влагопроницаемость композита.

Одним из методов создания полимерных композитов является так называемая «золь-гель» технология (метод *in situ*), которую можно отнести к перспективным нанотехнологиям. Этот метод предусматривает вначале получение золя, который в последующем переходит в гель. Одним из важных преимуществ золь-гель синтеза является возможность комбинировать фрагменты неорганических и органических веществ на молекулярном уровне [16], осуществляя синтез нового класса соединений – гибридных органо-неорганических соединений, которые могут обладать достоинствами как керамики, так и полимеров. Так, разработан способ диспергирования в полимерной матрице графита в виде нанопластин [17], включающий проведение *in situ* полимеризации мономеров в присутствии частиц графита. Полученные композиции в виде тонких пластин имеют электрическую проводимость, которая оказалась гораздо выше, чем у композитов, получаемых обычными методами.

Практика получения нанокомпозитов показала, что использование в них добавок в виде углеродных наночастиц связано со специфическими затруднениями. Наночастицы склонны образовывать конгломераты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и, тем самым не позволяющие достичь желаемой эффективности при модификации полимера. В большинстве случаев механические свойства композиционных материалов тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками может привести к повышенной хрупкости при относительно невысоких нагрузках [18].

Одной из практических задач полезного использования наноструктурных углеродных частиц как модификаторов полимерных связующих является улучшение свойств углепластиков, армированных низко- или среднепрочными углеродными волокнами, которые требуют полезного применения или утилизации. Введение в незначительных количествах (до 2 %) наноструктурных углеродных частиц в композиты, армированные углеродными или углетканями производства 90-х годов, могло бы без существенного увеличения стоимости таких композитов поднять их характеристики [19].

Таблица 1

Состав и свойства углепластика на углепленке УОЛ-300-2А со связующим ЭДТ-69Н, модифицированным УНТ.

№ партии / № образца	Состав углепластика			Свойства углепластика	
	Наполнитель, %	Связующее, %	УНТ, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1/1	57	43	0	1,54	369,2
1/2	57	42,8	0,2	1,59	486,8
1/3	57	42,5	0,5	1,56	514,3
1/4	57	42	1	1,56	680,5
2/1	57	43	0	1,55	602,4
2/2	57	42,8	0,2	1,59	593,1
2/3	57	42,5	0,5	1,55	775,6
2/4	57	42	1	1,53	801,9

Нами были проведены исследования по разработке углепластиков на основе углеродной ленты УОЛ-300-2А, изготовленной в 2002 году, и связующего ЭДТ-69Н, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ). В качестве многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) была взята продукция завода «ТМ Спецмаш», г. Киев. Для равномерного распределения в объеме полимерного связующего МУНТ использовали ультразвуковое оборудование. Наночастицы вводили в композит при содержании от 0,2 до 1% по отношению к массе связующего (партия образцов № 1). Для функционализации МУНТ часть из них предварительно обрабатывали в азотной кислоте (партия образцов № 2). На основании проведенных испытаний образцов углепластика был

определен предел прочности при сжатии. Полученные результаты представлены в таблице 1.

При введении углеродных нанотрубок в состав этих композитов при содержании углеволокон ~57% масс со связующим ЭДТ-69Н наблюдается увеличение предела прочности образцов углепластика при сжатии примерно в 1,33 раза (партия №1) и в 1,84 раза (партия №2).

При использовании функционализированных углеродных нанотрубок (обработанных азотной кислотой) наблюдается повышение прочности при сжатии. Это свидетельствует о том, что на активированных азотной кислотой поверхностях нанотрубок образуются привитые функциональные группы, которые эффективнее взаимодействуют с эпоксидным связующим, образуя прочные сетчатые структуры. В результате происходит уплотнение эпоксидной матрицы при отверждении и повышение прочности углепластика.

Следует, однако, признать, что увеличение прочности на сжатие за счет наномодифицирования УНТ в наших экспериментах не был существенным. Уровень характеристик полученных ПКМ не превысил ~ 75 % от возможной прочности, что позволяет рассчитывать лишь на применение их в ненагруженных элементах конструкций. Результаты проведенных экспериментов подтверждают необходимость дальнейшего развития работ, связанных с наномодификацией полимерного связующего для использования в угленанокомпозитах для дополнительного упрочнения ПКМ, например, при использовании среднепрочных углеродных волокон в композитах конструкционного и функционального назначения [20].

На основании анализа литературных данных и собственных исследований, можно сделать вывод, что введение нанонаполнителей в полимеры заметно улучшает их свойства: повышается модуль упругости, вязкость разрушения, прочность при сжатии, растяжении и сдвиге, повышаются износостойкость и электропроводность. Однако достичь высоких результатов при наномодификации углепластиков можно, если при изготовлении нанокомпозитов стремиться к соблюдению следующих условий: обеспечения равномерного распределения наноструктурного наполнителя в полимере и использования функционализации нановключений. Таким образом, перед исследователями и технологами в области нанотехнологий стоят достаточно сложные задачи, от реализации которых во многом зависит прогресс стратегических отраслей современной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H.: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd Symposium on Metallurgy and Materials Science. (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Litholde) Roskild, RISO Nat. Lab, 1981. P.15-21
2. Birringer R. Gleiter H. Klein H. Marquard P. Phys.Lett.B.1984. v. 102.P.365-369
3. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии, 2007. – №76 (5). – С.492-497
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М. Логос, 2006
5. Salanuddin N. Akelan A. Polymer Adv. Technol. 2002. 13. №5. P.339-345
6. Патент USA № 6828371, 2004
7. Максимов Р.Д., Гайдуков С., Калнинь М., Зицанс Я., Плуме Э. Механические свойства и влагопроницаемость полимерного нанокомпозита на основе немодифицированной глины. // Пластические массы, 2007. – №2. – С.39-43
8. Борисов В.А., Беданков А.Ю., Кармоков А.Г., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. Свойства полимерных нанокомпозитов на основе органомодифицированного Na⁺-монтмориллонита. // Пластические массы, 2007. – №5. – С.30-33
9. Coleman J. Khan U. Blau W. and Gunko Y. 2006. Carbon 44. 1624
10. Одинцов Н.О., Осипчик В.С., Смотрова С.В. Применение полимерных композиционных материалов с добавками наночастиц, для изготовления динамических подобных моделей Труды ЦАГИ. Выпуск 2675, 2007
11. Юдин В.Е., Светличный В.М., Добровольская И.П., Попова Е.Н., Диденко А.Л., Шумаков А.Н. Углепластики на основе кристаллизующей полимерной матрицы, модифицированной углеродными волокнами. Получение, структура и механические свойства. // Пластические массы, 2008. – №4. С. 80-85
12. Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Комарова О.А., Деев И.С., Алексашкин В.М. Технология и эффективность модифицирование углепластиков углеродными наночастицами // Конструкции из композиционных материалов, 2004. – №4 С. 77-79
13. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Конструкционные полимерные угленанокомпозиты – новое направление материаловедения. // Все материалы. Энциклопедический справочник 2011. – №12 с.2-9
14. Jia-Hua, Bing-Xing Y. K.P. Pramoda and Suat Hong G. 2007. Nanotechnology, P.375-704
15. Wang Guajian, QuZenua, Liu Lin, Shi Quan, GuoJiamong. Materials Science and Engineering A. 472. 136-139.
16. Шилова О.А., Шилов В.В. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии // Збірник наукових праць, Киев – 2003. – вып. 1, т.1, С.10-50
17. Chen G. Wu D. Wu G. Weng W. Polymer. 2003, 44, No.6, 1781-1784
18. Вишняков Л.Р., Чеботарева Е.А. Полимерные композиционные материалы: формирование структуры и влияние ее на свойства (Обзор). // Вісник Інженерної Академії України, 2012. - № 2 С. 157 – 163.
19. Вишняков Л.Р. Тенденции развития и перспективы выпуска в Украине углеродных материалов на основе ПАН-волокон для композиционных материалов // Технологические системы, 2012. - №1. - С.34-40.
20. Вишняков Л.Р. Разработка и внедрение вязано-паяных медных проволочных сеток для молниезащиты углепластиков в самолетостроении // Технологические системы, 2012. - №1. - С.29-33.