

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ*

Королев Е.В., д.т.н., проф., Смирнов В.А., к.т.н., доц.

Московский государственный строительный университет, Россия

Реализация технологии наномодифицирования

Многообразие исходных компонентов – олигомеров, сшивающих агентов, модификаторов и дисперсных фаз – композиционных материалов с термореактивной матрицей является одной из предпосылок резервов усиления таких композитов и, как следствие, предпосылкой их успешного применения в качестве конструкционных и функциональных материалов, в том числе – в специальном строительстве.

Одним из наиболее эффективных способов управления свойствами полимерных композитов является реализация комплекса мер, направленных или на улучшение адгезионной связи на границе раздела фаз, или на формирование переходных слоев, способствующих релаксации напряжений и увеличивающих полноту включения дисперсной фазы в механическую работу композита. Типичное значение толщины переходного слоя синтезируемых новообразований, формирование которого на межфазной границе достаточно для реализации комплекса положительных изменений физико-механических показателей, по порядку величины близко к 10 нм. Свойства новообразований с такими размерами существенно зависят от масштаба [1]; проявление масштабного фактора – характеристический признак, позволяющий говорить о *наномодификации* полимерных композитов. Практическая реализация нанотехнологии осуществляется посредством технологических операций нанесения слоя прекурсора наномодификатора на поверхность тонкодисперсного наполнителя с последующей тепловой обработкой по оптимальному режиму.

Исследование модельных систем

В качестве прекурсора целесообразно применять олигомер с силоксановой связью в основной цепи. Базой выбора являются не только известные представления о свойствах полисилоксанов, но и экспериментальные исследования модельных систем, включающих выбранный прекурсор. В качестве модельной системы (рис. 1, 2; цена делений

* Печатается при поддержке ГК 16.518.11.7080 от 26.08.2011 г.

шкал – 10 и 1 мкм) использован дисперсно-наполненный композит, изготовленный на основе диановой смолы, отверждаемой алифатическим аминным агентом. Дисперсная фаза модельной системы – полые стеклосферы диаметром 5...30 мкм – обработана раствором силоксанового олигомера в ароматическом растворителе. Результат обработки – создание слоя новообразований увеличенной толщины (до 500 нм) с целью регистрации структурных изменений (матричного материала) методами, наиболее подходящими для исследования структуры полимера в блоке. В качестве указанного метода нами использована спектроскопия комбинационного рассеяния (рис. 3).

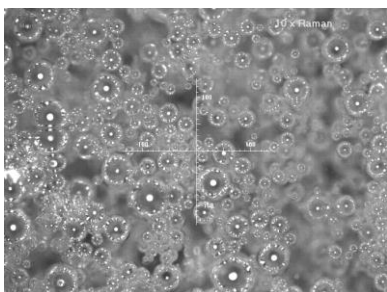


Рис. 1. Модельная система

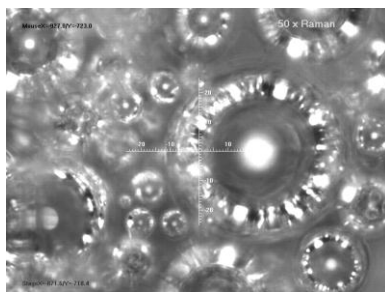


Рис. 2. Модельная система (фрагмент)

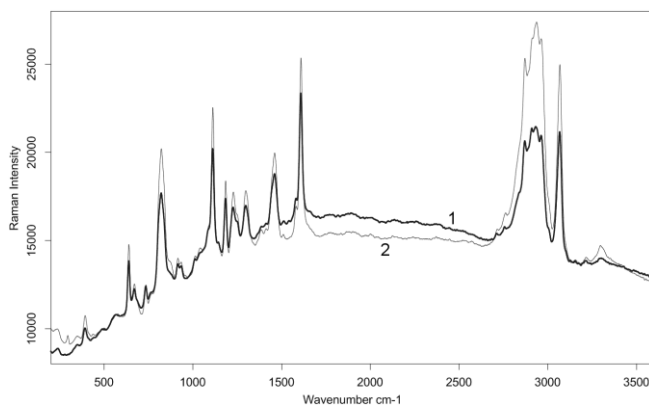


Рис. 3. Раман-спектры контрольной (1) и модельной (2) систем

Контрольная система включала необработанные стеклосферы. Объемные доли дисперсной фазы для контрольной и модельной систем были выбраны равными.

Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния в ИК-области ($200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) свидетельствует, что введение силоксана может сопровождаться увеличением степени кристалличности продуктов отверждения эпоксидного олигомера: об этом свидетельствует повышенная интенсивность пиков, отвечающих надмолекулярным структурам с повышенной упорядоченностью.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что реализация технологических операций формирования слоя новообразований сопровождается положительными изменениями комплекса физико-механических свойств. Вместе с тем, указанные операции не оказывают заметного влияния на элементный состав и специальные свойства материала. Последние должны являться предметом дополнительного исследования.

Элементный состав

Для композиционных материалов носителями специальных свойств, характеризующих способность ослаблять гамма- и нейтронное излучение, являются дисперсные фазы. Основным способом получения композиционных материалов, экранирующих ионизирующее излучение, является применение заполнителей, содержащих элементы с большими атомными номерами. Защитные свойства по отношению к нейтронному излучению обеспечиваются введением компонентов, содержащих водород.

Исходя из требований к композиту в качестве тонкодисперсного наполнителя был использован полиминеральный материал (ПММ), массовое содержание оксида свинца в котором составляет около 70%. В качестве грубодисперсных фаз использованы свинцовосодержащие отходы, содержащие преимущественно свинцовый глет (СГ) и свинцовый сурик (СС) с примесью сульфата свинца, а также свинцовые волокна (СВ).

В качестве действующей переменной принято объемное содержание всех дисперсных фаз. Изготовлены три серии образцов:

- серия 1: суммарная объемная доля дисперсных фаз 0,33;
- серия 2: суммарная объемная доля дисперсных фаз 0,61;
- серия 3: суммарная объемная доля дисперсных фаз 0,65.

Значения показателей специальных свойств определяются содержанием и атомными номерами химических элементов, входящих в состав материала. Поэтому исходными данными для моделирования защитных характеристик являются брутто-формулы компонентов. В качестве брутто-формулы матричного материала принята брутто-формула $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ одного звена олигомерной цепи. В качестве брутто-формулы сшивающего агента принята брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$ триэтилентетра-

мина. Для определения брутто-формулы ПММ принято, что в его состав входят 71 мас. % оксида свинца и 29 мас. % диоксида кремния. В качестве брутто-формул заполнителей приняты: для СВ – Pb; для СС и СГ – Pb₂O.

Специальные свойства

Исходя из брутто-формул и рецептов составов каждой серии выполнен расчет коэффициента выведения нейтронов и линейного коэффициента ослабления гамма-излучения. По результатам расчета построены линии равного коэффициента ослабления и линии равного коэффициента выведения (рис. 4...9)

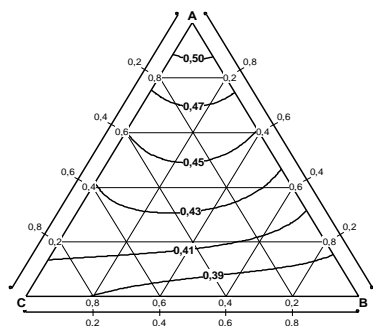


Рис. 4. Линии $\mu = \text{const}$, серия 1

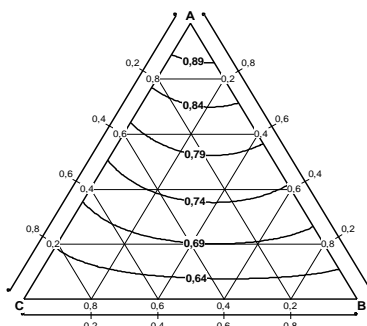


Рис. 5. Линии $\mu = \text{const}$, серия 2

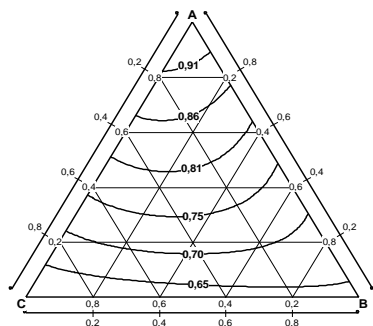


Рис. 6. Линии $\mu = \text{const}$, серия 3

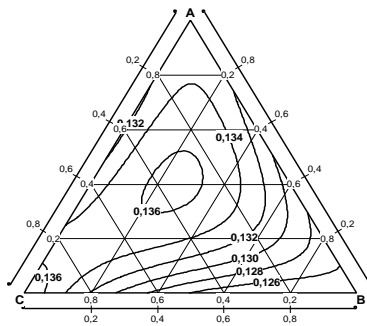


Рис. 7. Линии равного коэффициента выведения, серия 1

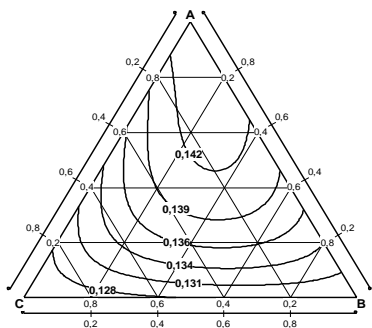


Рис. 8. Линии равного коэффициента выведения, серия 2

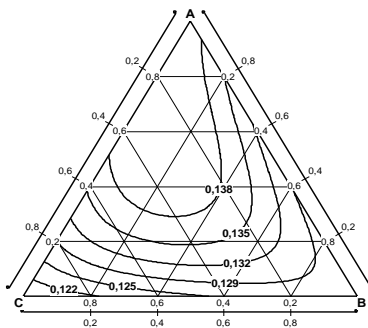


Рис. 9. Линии равного коэффициента выведения, серия 3

Из представленных результатов следует, что наилучшими защитными свойствами в пределах каждой серии обладают составы с максимальным содержанием СВ; наибольший линейный коэффициент ослабления имеет состав А серии 3.

Незначительные отличия в характере изменения средней плотности и линейного коэффициента ослабления обусловлены отличиями в химическом составе использованных компонентов. При равной средней плотности лучшими защитными свойствами обладают материалы, содержащие большее количество тяжелых элементов. Выявлено, что для серии 3 при переходе от состава А к составу С изменение средней плотности составляет 35%, но линейный коэффициент ослабления снижается более чем на 38%.

Представленные данные также свидетельствуют, что средняя плотность материала не оказывает определяющего влияния на коэффициент выведения нейтронов. При изменении рецептуры материала коэффициент выведения нейтронов изменяется достаточно сложным образом. Наибольший интерес представляет зависимость коэффициента выведения нейтронов от рецептуры в случае серии 1, материал которой содержит сравнительно высокое количество водорода и углерода. В пределах концентрационного треугольника существуют две области, в которых исследованный показатель достигает максимума; ни одна из этих областей не включает базовый состав А. Подобная зависимость обусловлена резким различием в химическом составе матричного материала (доминирующее воздействие оказывают водород и углерод) и дисперсных фаз (доминирующее воздействие оказывает свинец).

В целом, элементный состав разработанных композиционных материалов обеспечивает высокие защитные показатели по отношению к гамма- и нейтронному излучению.

Заключение

Реализация методов нанотехнологии посредством интродукции наноразмерных объектов в строительную композицию – известный, но далеко не всегда оправданный [2] метод повышения показателей свойств композитов. Возможна иная стратегия наноструктурирования строительных материалов – стратегия, состоящая в использовании реактивов, которые в процессе изготовления претерпевают физические или химические преобразования, приводящие к формированию наноразмерных объектов, участвующих в структурообразовании.

Выявлено, что использование олигомерных силоксановых соединений позволяет сформировать на поверхности дисперсной фазы наноразмерный слой новообразований, влияние которого проявляется повышением показателей физико-механических свойств. Варьирование элементного состава композита открывает возможность одновременно обеспечения требуемых физико-механических и специальных показателей.

Summary

One specific scheme of nanotechnology implementation in material science is offered. It is shown that the scheme is applicable for the epoxy composites of functional purpose. Special properties of composites are studied. It is shown that by means of composition adjustment it is possible to simultaneously achieve good protective properties against α - and neutron radiation.

Литература

1. Смирнов В.А., Королев Е.В., Альбакасов А.И. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2011. №4. С. 17–27.
2. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // Строительные материалы. 2012. №4. С. 76–83.