

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ФУНКЦИАЛИЗОВАННЫМИ НАНОТРУБКАМИ*

Методом дифференциально-механического анализа показано, что в условиях, не обеспечивающих полного отверждения эпоксидных олигомеров, в присутствии функционализированных в смеси кислот углеродных нанотрубок формируется более частая и регулярная полимерная сетка, сформированная в нанокompозите в условиях полного отверждения, более подвижная и склонная к релаксации по сравнению с полимерной сеткой в исходном олигомере.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, углеродные нанотрубки.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных нанокompозитам на основе эпоксидного связующего с углеродными нанотрубками (УНТ), механизм повышения свойств в таких системах остается недостаточно изученным. Анализ литературы, отобранной по критерию полноты информации о способе приготовления нанокompозита, позволяет сделать следующие выводы:

– существенное увеличение термомеханических (температура стеклования и динамический модуль упругости) и физико-механических свойств (предел прочности при деформации) эпоксинанокompозитов происходит одновременно. При этом максимальный эффект усиления достигается при умеренных температурах отверждения [1–3] или в ходе двухстадийного процесса отверждения, температура первой стадии которого существенно ниже температуры стеклования [4–7];

– в случае отверждения при высоких температурах [8–10] температура стеклования нанокompозитов падает или остается постоянной (исключением являются УНТ, функционализированные аминогруппами), а повышение прочности происходит лишь за счет увеличения деформации при постоянном значении модуля упругости.

Поскольку одновременное повышение свойств эпоксидной матрицы возможно в случае увеличения густоты сшивающей сетки, то представленные результаты позволяют предположить, что УНТ оказывают существенное влияние на отверждение эпоксидных связующих, увеличивая густоту химических сшивок, в условиях, не обеспечивающих полного отверждения эпоксидной композиции (например, недостаточная температура при отверждении).

Таким образом, задача исследования особенностей формирования полимерных сеток в эпоксинанокompозитах является крайне актуальной для понимания процесса образования эпоксидной матрицы с углеродными нанотрубками.

Приготовление нанокompозита

В качестве эпоксидной основы выбран эпоксиноволачный олигомер, в качестве отвердителя – 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан.

Многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М», подвергнутые функционализации в смеси кислот (ФМУНТ), изготовлены ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). По данным производителя, ФМУНТ имеют диаметр 8–15 нм и длину >2 мкм. Углеродные нанотрубки совмещали с расплавом отвердителя методом перемешивания. В полученную дисперсию добавляли необходимое количество олигомера, перемешивали в течение 2 мин высокоско-

*В работе принимали участие В.Г. Железняк, Я.М. Гуревич, А.А. Егоров, И.А. Мокрецова.

ростным диспергатором IKA ULTRA-TURRAX T-25 со скоростью 11000 об/мин. Готовую композицию заливали в форму и дегазировали в вакуумном шкафу при давлении ≤ 2 Па и выдерживали при температуре 120°C до прекращения кипения (20 мин). Образцы отверждали при температуре 170°C в течение 5 ч.

По способу, описанному выше, изготовили по пять образцов нанокompозита и исходной смолы с концентрацией отвердителя от 10 до 50% (по массе), концентрация ФМУНТ во всех исследованных композициях составляет 0,5%.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена зависимость температуры стеклования исходной и модифицированной систем от концентрации отвердителя.

Анализ приведенных результатов позволяет сделать вывод о том, что при концентрациях отвердителя равных или меньше стехиометрической, увеличение температуры стеклования в нанокompозите происходит быстрее, чем в случае исходного реакционноспособного олигомера. Однако в условиях избытка отвердителя температура стеклования нанокompозита оказывается меньше, чем температура стеклования исходной системы.

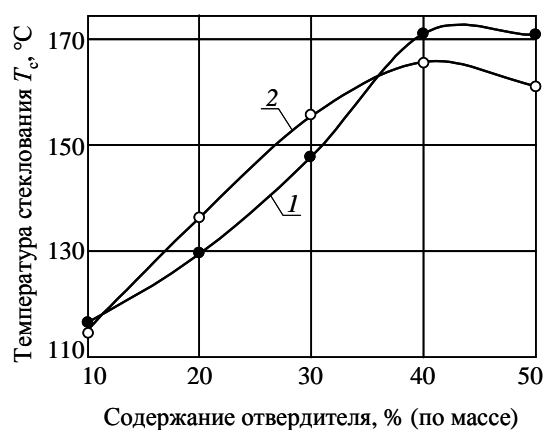


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от концентрации отвердителя в исходной (1) и модифицированной ФМУНТ композициях (2)

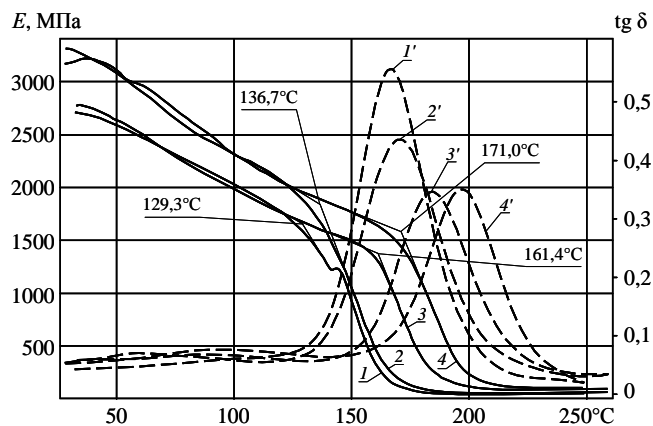


Рис. 2. Термомеханические кривые (— E ; - - $\text{tg } \delta$) исходной (1, 1' и 4, 4') и модифицированной композиций (2, 2' и 3, 3') с содержанием отвердителя: 20 (1, 1' и 2, 2') и 40% по массе (3, 3' и 4, 4')

На рис. 2 приведены термомеханические кривые композиций с содержанием отвердителя 20 и 40% (по массе).

Анализ термомеханических кривых (см. рис. 2) показывает, что при концентрации отвердителя 20% (по массе) введение ФМУНТ приводит к росту температуры стеклования от 129 до 136°C и росту величины модуля упругости E от 2600 до 3100 МПа, что свидетельствует о более высокой частоте сшивок в нанокompозите. Стоит отметить, что при отверждении в условиях недостатка сшивающего агента, исходная система является двухфазной (о чем свидетельствует наличие точек перегиба на кривой температурной зависимости модуля упругости) в отличие от однофазного нанокompозита, что, вероятно, связано с большей регулярностью полимерной сетки, которая формируется при наличии ФМУНТ.

В случае более высокой концентрации отвердителя (40% по массе), результат модификации диаметрально противоположен: температура стеклования падает на 10°C, величина модуля упругости уменьшается.

Полимерные сетки, которые формируются в условиях избытка отвердителя в исходной и модифицированной системах, существенно отличаются друг от друга. Как показывают исследования релаксации образцов, содержащих 40% (по массе) отвердителя, в частотном диапазоне 1–100 Гц (релаксация определялась как величина, обратная частоте колебаний в точке максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь) энергия активации релаксационных процессов в случае нанокомпозиита на 25% меньше, чем для исходной системы (рис. 3).

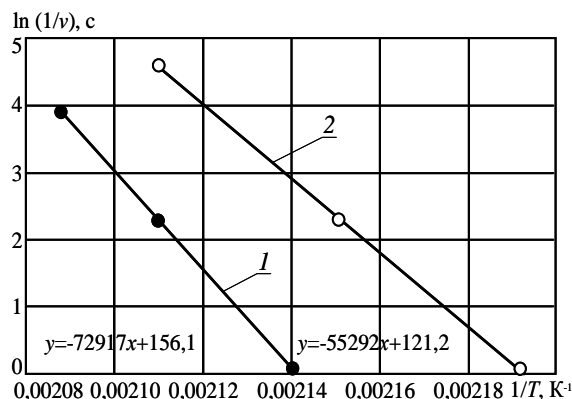


Рис. 3. Логарифмическая зависимость продолжительности релаксации системы от параметра $1/T$ (T – температура, v – скорость релаксации): 1 – в исходном состоянии (без УНТ); 2 – с УНТ

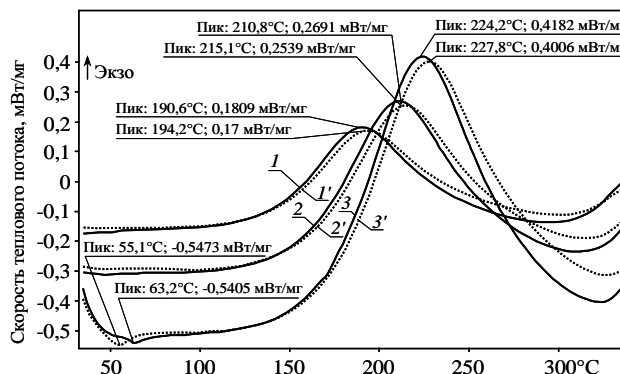


Рис. 4. Кривые ДСК отверждения исходной (1–3) и модифицированной ФМУНТ композиций (1'–3') при скоростях отверждения 5 (1, 1'), 10 (2, 2') и 15 °С/мин (3, 3'). Содержание отвердителя: 30% (по массе)

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что в условиях, не обеспечивающих полного отверждения эпоксидной смолы (недостаток отвердителя, недостаточная температура отверждения, ограничение подвижности в случае высокой степени наполнения связующего), полимерные сетки, формирующиеся в присутствии углеродных нанотрубок, – при прочих равных условиях – обладают большей частотой и регулярностью.

Изучение кинетики протекания отверждения проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скоростях нагрева: 5; 10 и 15 °С/мин (рис. 4).

Видно, что во всем исследованном диапазоне скоростей нагрева, пик максимальной скорости отверждения модифицированных систем (при наличии ФМУНТ) сдвигается относительно пика максимальной скорости отверждения исходной системы в сторону более высоких температур на 4–5 °С. Величина теплового эффекта для модифицированной смолы на 7–8% меньше, чем для исходной системы.

Для анализа кинетических данных использована комплексная программа для кинетического анализа различных типов измерений фирмы «NETZSH» (NETZSH Advanced Software). В качестве аппроксимирующей модели выбрана автокаталитическая реакция Праута–Томпкинса с параметрами, указанными в таблице.

Кинетические параметры отверждения композиции на основе эпоксिनволачного олигомера с отвердителем

| Композиция | Логарифм начальной скорости реакции $\log A_1, \text{c}^{-1}$ | Энергия активации скорости реакции $E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$ | Порядок реакции |
|----------------------|---|--|-----------------|
| В исходном состоянии | 4,03 | 57,34 | 1,45 |
| Модифицированная | 4,17 | 58,99 | 1,47 |

На рис. 5, а представлены результаты расчета степени конверсии исходной и модифицированной композиций в зависимости от продолжительности отверждения в изотермических условиях при температуре 140°C. Анализ приведенных данных показывает, что при избранном в данной работе способе модификации композиции, введение ФМУНТ незначительно уменьшает скорость протекания реакции отверждения.

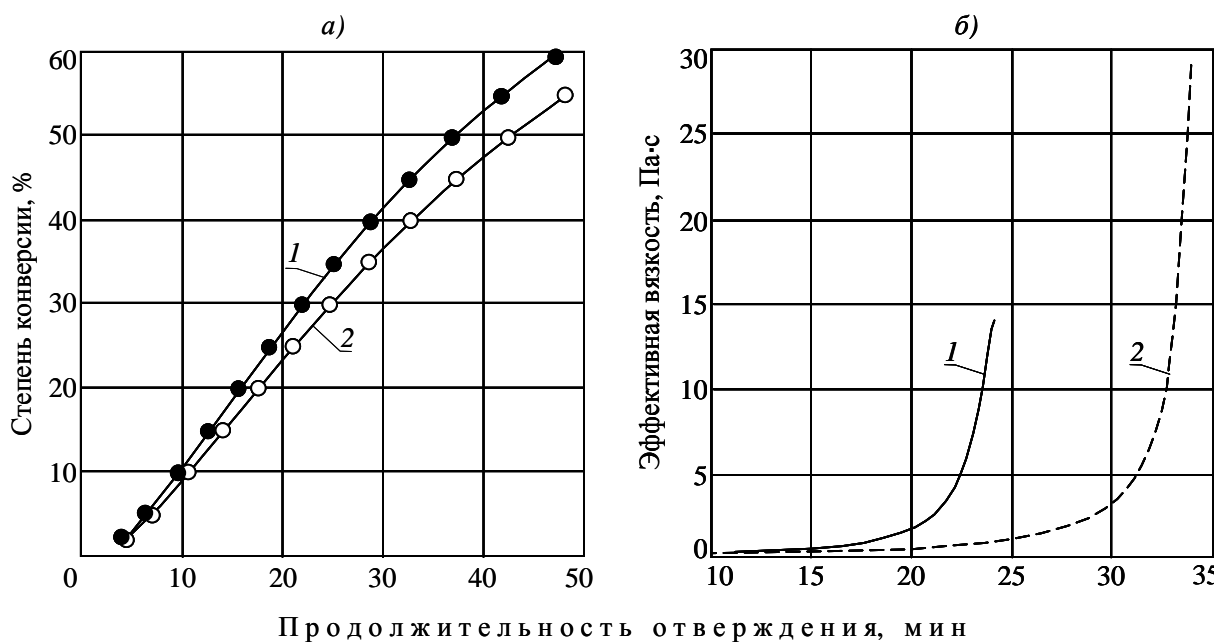


Рис. 5. Зависимость степени конверсии (а) и эффективной вязкости (б) от продолжительности отверждения (изотермический режим при температуре 140°C) исходной (1) и модифицированной ФМУНТ композиций (2) на основе эпоксиноволачного олигомера с отвердителем (содержание отвердителя: 30% по массе)

Стоит отметить, что полученные результаты противоречат ряду работ, посвященных изучению кинетики отверждения эпоксидных олигомеров с УНТ, где модификация приводила к увеличению скорости отверждения [11–14].

Однако в большинстве цитируемых источников при приготовлении нанокомпозита использовалось длительное УЗ диспергирование (не менее 60 мин) углеродных нанотрубок или волокон в жидкой смоле. Такое воздействие на эпоксидные олигомеры в зависимости от продолжительности диспергирования может приводить как к ускорению, так и замедлению реакций отверждения [15–16].

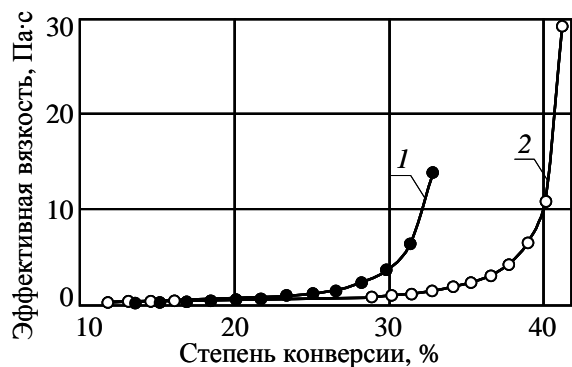


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от степени конверсии (при отверждении в изотермическом режиме при температуре 140°C) исходной (1) и модифицированной ФМУНТ композиций (2) на основе эпоксиноволачного олигомера с отвердителем (содержание отвердителя: 30% по массе)

На рис. 5, б представлены зависимости эффективной вязкости исходной и модифицированной композиций от продолжительности отверждения при температуре 140°C и концентрации отвердителя 30% (по массе).

Сравнение зависимостей степени конверсии и эффективной вязкости от продолжительности отверждения позволяет построить кривую зависимости эффективной вязкости от степени конверсии (рис. 6).

Анализ представленных зависимостей показывает, что момент гелеобразования в модифицированном ФМУНТ эпоксидном олигомере сдвинут в сторону больших значений конверсии. Таким образом, к моменту гелеобразования, когда скорость реакции существенно снижается, наноконпозиты отверждены в большей степени, следовательно, сформировавшаяся полимерная сетка имеет большую частоту и регулярность.

На рис. 7 приведены реокинетические кривые отверждения для исходной и модифицированной ФМУНТ композиций на основе эпоксиноволачного олигомера с отвердителем. Анализ приведенных данных показывает, что в отличие от исходной системы, модуль упругости эпоксинаноконпозита изменяется ступенчато, что, вероятно, свидетельствует о многостадийности формирования геля с ФМУНТ.

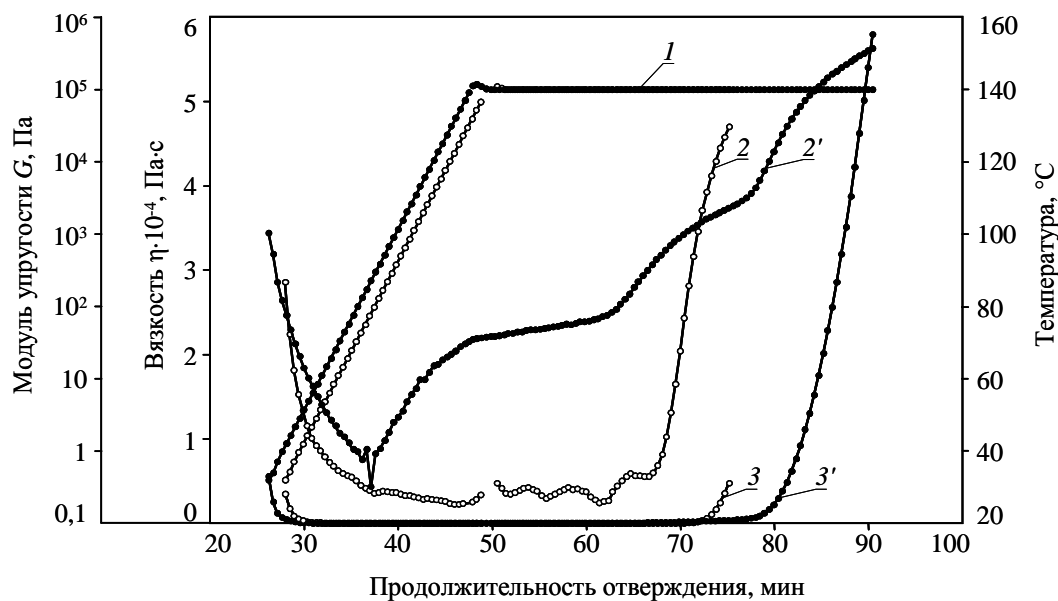


Рис. 7. Реокинетические кривые отверждения исходной (2, 3) и модифицированной ФМУНТ композиций (2', 3') на основе эпоксиноволачного олигомера с отвердителем:

1 – температурный режим испытания; 2, 2' – модуль упругости; 3, 3' – вязкость связующего

Вероятной причиной изменения механизма гелеобразования в модифицированных ФМУНТ композициях является сорбция отвердителя на поверхности функционализированных УНТ.

На рис. 8 показаны ДСК кривые плавления отвердителя, содержащего 1% (по массе) ФМУНТ, и исходного отвердителя. Анализ представленных результатов показывает, что теплота плавления отвердителя, содержащего 1% (по массе) ФМУНТ, на 28% меньше, чем для исходного отвердителя. Кроме того, пик поглощения тепла для наноконпозита сдвинут в сторону меньших температур на 10°C.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что отвердитель 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, содержащий 10% (по массе) ФМУНТ, является полностью аморфным. Представленные данные дают основание предположить, что существенная часть отвердителя в процессе приготовления наноконпозита сорбируется на поверхности углеродных нанотрубок.

В этом случае изменение механизма гелеобразования в эпоксинаноконпозитах можно объяснить следующим образом. На первом этапе, в результате уменьшения вязкости, ФМУНТ агрегируют и образуют сеточную структуру в объеме наноконпозита. Такой переход согласно работам [17–19] приводит к увеличению модуля упругости.

Образовавшаяся структура имеет время релаксации >1 с. Поэтому система начинает вести себя как упругое тело. Кривые модуля упругости и модуля потерь пересекаются.

На втором этапе происходит отверждение полимера в межсеточном пространстве и на поверхности ФМУНТ. При этом система сохраняет текучесть, так как отверждение происходит в условиях недостаточного количества отвердителя.

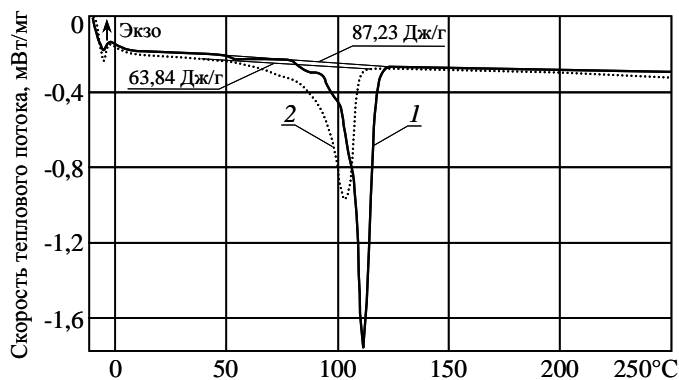


Рис. 8. Кривые ДСК плавления исходного отвердителя (1) и отвердителя, содержащего 1% ФМУНТ (2)

ФМУНТ формируются более частые и регулярные сетки. Полимерные сетки, сформированные в нанокompозите в условиях полного отверждения, более подвижны и склонны к релаксации по сравнению с полимерными сетками в исходном олигомере.

Существенная часть отвердителя в процессе приготовления нанокompозита локализуется на поверхности ФМУНТ в аморфизированной форме, что и определяет особенности формирования сетки в отверждаемом нанокompозите. Процесс образования геля становится многостадийным, длительным, при этом конечная стадия отверждения связана с диффузией отвердителя с поверхности ФМУНТ. В результате величина конверсии, которая достигается в точке гелеобразования нанокompозита, существенно больше, чем в исходной композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Köpke U., Fiedler B., Schulte K. Carbon nanotube-reinforced composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content //Composites Science and Technology. 2004. V. 64. № 15. P. 2363–2371.
2. Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite //Composites Science and Technology. 2002. V. 62. P. 1993–1998.
3. Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R. Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/Epoxy Composites //Carbon. 2006. №44(10). P. 1898–1905.
4. Wang J., Fang Z., Gu A., Xu L., Liu F. Effect of Amino-Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Dispersion with Epoxy Resin Matrix //J. of Applied Polymer Science. 2006. V. 100. P. 97–104.
5. Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z-Y., Ingram J., Jeelani S. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube //Express Polymer Letters. 2008. V. 2. № 1. P. 40–48.

6. Zhang X.-H., Zhang Z.-H., Xu W.-J., Chen F.-C., Deng J.-R., Deng X. Toughening of Cycloaliphatic Epoxy Resin by Multiwalled Carbon Nanotubes //J. of Applied Polymer Science. 2008. V. 110. P. 1351–1357.
7. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites //J. of Applied Polymer Science. 2010. V. 116. P. 191–202.
8. Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application //Polymer composites. 2009. P. 1050–1057.
9. Wang S., Liang Z., Liu T., Wang B., Zhang C. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites //Nanotechnology. 2006. №17. P. 1551–1557.
10. Choi W.J., Powell R.L., Kim D.S. Curing Behavior and Properties of Epoxy Nanocomposites With Amine Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes //Polymer composites. 2009. P. 415–421.
11. Byun J., Kim D.S. Curing Behavior and Physical Properties of Epoxy Nanocomposites Comprising Amine-Functionalized Carbon Nanofillers //Polymer composites. 2010. №31. P. 1449–1456.
12. Zhou T., Wang X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/diglycidyl ether of bisphenol A/2-ethyl-4-methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/EMI-2,4(6%)) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs //Polym Int. 2009. №58. P. 445–452.
13. Tao K., Yang S., Grunlan J.C., Kim Y.-S., Dang B., Deng Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X. Effects of Carbon Nanotube Fillers on the Curing Processes of Epoxy Resin-Based Composites //J. of Applied Polymer Science. 2006. V. 102. P. 5248–5254.
14. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy //J. of Applied Polymer Science. 2003. V. 88. P. 452–458.
15. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука. 2008. 270 с.
16. Магсумова А.Ф. Совершенствование процессов получения изделий из композитов регулированием поверхностной энергии и межфазного взаимодействия: Автореф. канд. дис. Казань. 2006. 21 с.
17. Ma A.W.K., Mackley M.R., Chinesta F. The microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions //Int. J. Mater. Form. 2008. №1. P. 75–81.
18. Xu J., Chatterjee S., Koelling K.W., Wang Y., Bechtel S.E. Shear and extensional rheology of carbon nanofiber suspensions //Rheol Acta. 2005. №44. P. 537–562.
19. Fan Z., Advani S.G. Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions //J. Rheology. 2007. V. 51. №4. P. 585–604.