

Исследования микроструктуры наномодифицированных полимерных композиционных материалов

07, июль 2012

DOI: 10.7463/0712.0431361

Муранов А. Н., Александров И. А., Буянов И. А., Чуднов И. В.,
Бородулин А. С., Миронов Ю. М., Нелюб В. А.

УДК. 539.21

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

yury.mironov@gmail.com

mail@emtc.ru

asb@emtc.ru

chudnovi@yandex.ru

iab@emtc.ru

alexandrovislam@gmail.com

muranovalecs@mail.ru

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются перспективным материалом для различных отраслей промышленности, ПКМ находят применение в авиационной и космической технике, опорных конструкциях и других областях. Нанотехнология является наиболее перспективным направлением развития технологий получения композиционных материалов с заданным комплексом свойств, посредством контроля и управления расположения нанобъектов. Наиболее известными нанобъектами являются углеродные нанотрубки, открытые в 1991 г. Они обладают уникальными оптическими, химическими и механическими свойствами. Особое внимание получают материалы, создаваемые включением металлических наночастиц в полимерную матрицу.

В настоящее время мировые технологии новых композиционных материалов выходят на наномасштабный молекулярный уровень полимеров.

Единицы процента объемного содержания наночастиц в композите увеличивают физические характеристики на величину от 10 до 15 %, а температура деструкции при этом повышается с плюс 65 до плюс 150 °С. Многие западные страны связывают экономический рост своих стран в ближайшие 30 лет с ориентированием отраслей на производство и использование наноструктурированных материалов и нанокомпозитов. При получении полимерного композита с нановолокнистой упрочняющей фазой важным является выбор эффективного способа введения наночастиц в матрицу, обеспечение равномерного распределения волокон в полимере и оптимизация технологических режимов его получения. Производство данных систем требует контролируемого смешивания, стабилизации полученного распределения наночастиц, а также ориентации дисперсной фазы [1].

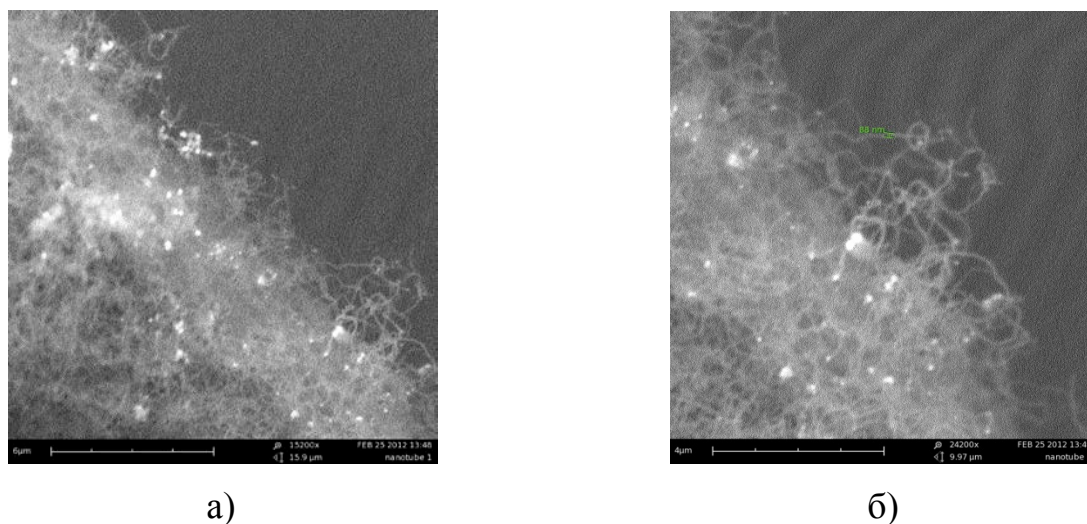
Одной из наиболее важных проблем, возникающих при получении наномодифицированных полимерных композитов, является необходимость однородного распределения наночастиц в материале матрицы [2]. Углеродные нанотрубки обладают большой поверхностной энергией, что приводит к агломерированию УНТ в матрице. Размер агломератов может достигать десятки и сотни микрометров. В этом случае эффект механического упрочнения и армирования матрицы не достигается, который характерен для однородного распределения наночастиц. Это приводит к ухудшению как механических, так и физических свойств композита [3, 4].

1. Объекты и метод исследований

Объектами исследования были наномодифицированные образцы из отверждённой смолы, модифицированной УНТ с различным содержанием (0; 5; 30 %). В качестве полимерной матрицы была использована полиэфирная смола "холодного" отверждения.

В качестве УНТ были использованы нанотрубки производства Baytubes® C 150 P. Они представляют собой агломераты из нескольких углеродных нанотрубок с малым внешним диаметром, узким распределением по

диаметру и сверхвысоким соотношением сторон (длины к диаметру). Изображения трубок, полученных методом растровой электронной микроскопии, показаны на рисунке 1.



а) увеличение в 15 200 раз;

б) увеличение 24 200 раз;

Рисунок 1 – УНТ Baytubes® С 150 Р

Как показано на рисунке 1, диаметр нанотрубки равен 88 нм. Свойства УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства нанотрубок Baytubes® С 150 Р

Внешний вид	Черный агломерированный порошок
Тип	Многостенные углеродные нанотрубки
Содержание углерода	95 %
Содержание аморфного углерода	Не обнаружено
Длина	>1 мкм
Объемная плотность (EN ISO 60)	130-150 кг/м ³
Свободные размер агломерата	0,1-1 мм

2. Результаты и их обсуждение

При введении наномодификаторов в полимерное связующее необходимо обеспечить равномерное распределение модификатора по объему связующего. Углеродные нанотрубки в силу высокой удельной площади поверхности склонны к образованию агломератов. Поэтому при введении углеродных нанотрубок в полиэфирную матрицу необходимо осуществлять ультразвуковую обработку связующего с помощью ультразвукового диспергатора. При ультразвуковой обработке в полимере образуются газонаполненные микропузырьки, которые создают пористую структуру и образуют естественные концентраторы напряжений. Поэтому приготовленная смесь, после введения катализатора процесса отверждения, проходила вакуумирование. В качестве катализатора отверждения смолы использовался пероксид метилэтилкетона Butanox[®] M50. Катализатор добавлялся в количестве 1 % от массы смолы. Приготовленную композицию вакуумировали в вакуумной камере при 700 мм.рт.ст. до полного удаления газовых включений, потом заливали в формы и проводили дополнительно вибрационную обработку в форме.

Отверждение полиэфирной смолы происходило при комнатной температуре. Затем все образцы подвергались постотверждению при одинаковом термическом режиме для уменьшения количества непрореагировавшего стирола и создания на его базе сополимера. Для уменьшения усадочных деформаций постотверждение заготовок проводилось под прижимным пуансоном в сушильном шкафу.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии проводился образцов с предварительно нанесенным тонким проводящим слоем из золота с целью устранения эффекта накопления статического заряда на поверхности диэлектрического материала (рисунок 2).

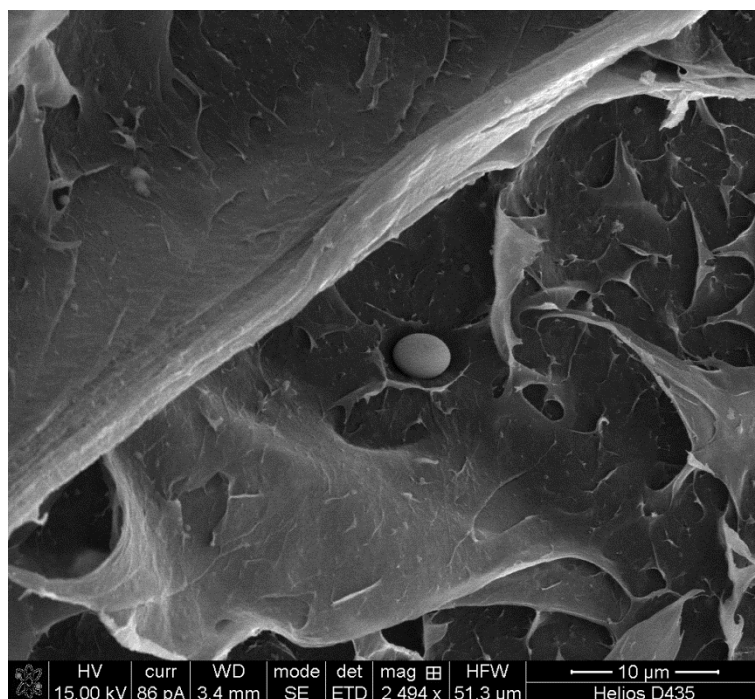


Рисунок 2 – Изображение поверхности ПКМ с нанесенной золотой пленкой

Проведенный элементный анализ образцов методом энергодисперсионного анализа полимерного композиционного материала (рисунок 3) показал наличие углерода, кислорода, кремния и проводящего покрытия из золота в количественном соотношении.

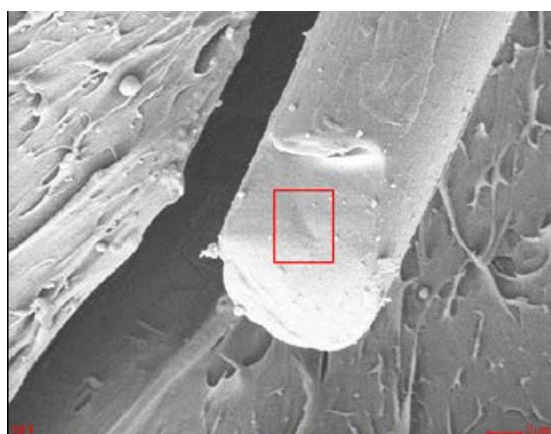


Рисунок 3 – Электронное изображение микронаполнителя из мелкодисперсного стекловолокна

Элементный состав выделенного участка микронаполнителя (рисунок 3) соответствует следующему распределению концентрации элементов: углерод – 28 % атомного содержания (ат.), кремний – 21 % ат., кислород – 25 % ат., золото – 26 % ат. Элементный состав матрицы показал следующие результаты по элементному содержанию: углерод – 84 % ат., кислород – 7,5 % ат., золото – 8,5 % ат.

На рисунке 4 представлены результаты микроскопического анализа поверхности образца с 30 % содержанием УНТ в полимерной матрице.

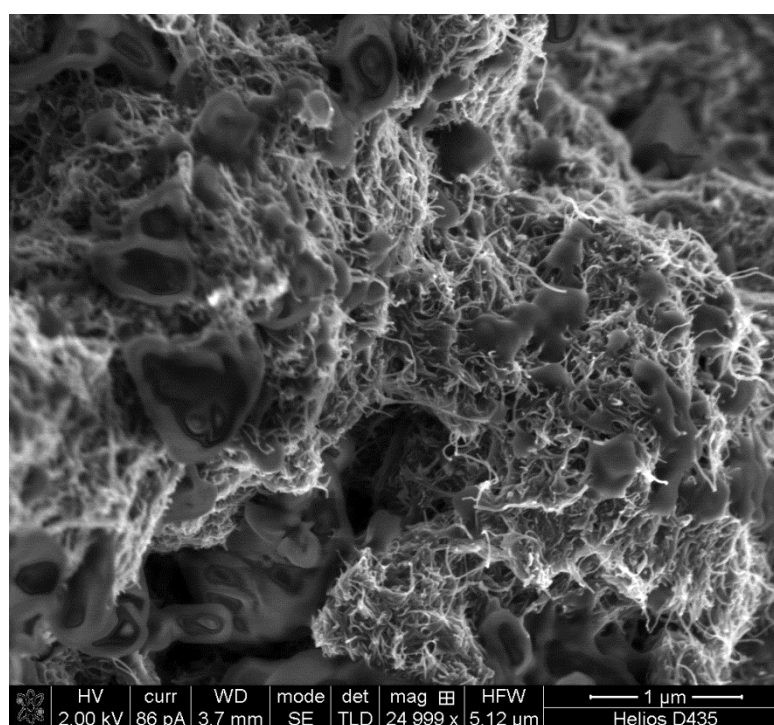


Рисунок 4 – Изображение поверхности ПКМ с содержанием УНТ 30 %, увеличение 25 000 раз

Изображение образца полиэфирного связующего с содержанием УНТ 5 % представлено на рисунке 5.

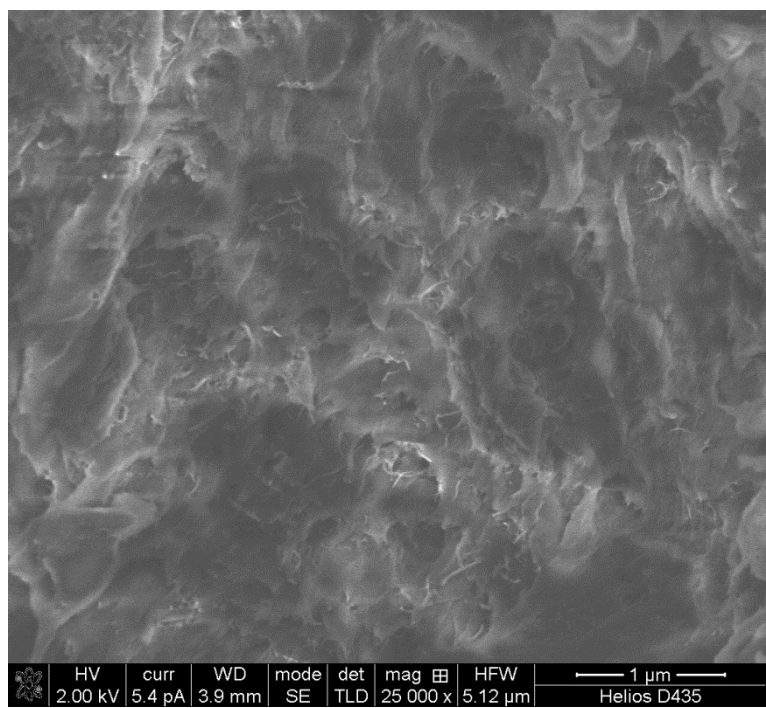


Рисунок 5 – Изображение поверхности ПКМ с содержанием УНТ 5 %, увеличение 25 000 раз

На рисунке 6 было определено, распределение УНТ в полимерной матрице, которое заметно равномерно по сравнению с содержанием 30 %.

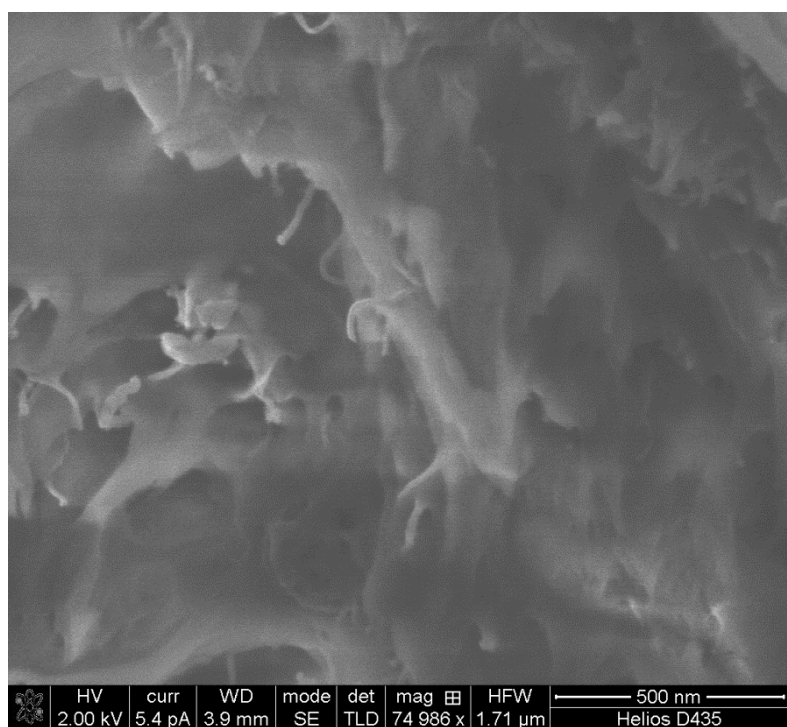


Рисунок 6 – Изображение поверхности ПКМ с содержанием УНТ 5 %, увеличение 75 000 раз

Выводы

Были изготовлены полимерные композиционные материалы на основе полиэфирного связующего с наномодификацией углеродными нанотрубками. Полученные результаты исследования структуры полимерной матрицы с нанотрубками выявили особенности диспергирования УНТ в связующем методом сканирующей электронной микроскопии. Выявлены закономерности распределения УНТ по полимерной матрице в зависимости от концентрации нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержки государственного контракта №16.518.11.7081 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» и представленные результаты выполнены в ходе выполнения данного государственного контракта.

Используемая литература

1. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокompозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». М.: РОСНАНО, 2008. Т.1. с.385-386.
2. В.А. Тарасов, Н.А. Степанищев. Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы композиционного материала. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана №, 2010, с. 25-36.
3. Ray, S.S. Polymer Nanocomposites and Their Applications, American Scientific Publishers , Stevenson Ranch, California, 2006, pp. 68-187.
4. Smrutisikha B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // Bull. Mater. Sci., Vol. 33, No. 1, 2010, pp. 27–31.

Investigation of microstructure of nano-modified polymer composite materials

07, July 2012

DOI: **10.7463/0712.0431361**

**Muranov A.N., Aleksandrov I.A., Buyanov I.A., Chudnov I.V.,
Borodulin A.S., Mironov Yu.M., Nelyub V.A.**

Russia, Bauman Moscow State Technical University

yury.mironov@gmail.com

mail@emtc.ru

asb@emtc.ru

chudnovi@yandex.ru

iab@emtc.ru

alexandrovislam@gmail.com

muranovalecs@mail.ru

In this article the authors present polymer composite materials based on polyester matrix modified with carbon nanotube; these materials were investigated and manufactured. The obtained results of microstructural investigation of samples indicate a promising outlook of using carbon nanotube as nano-modificator for increasing the strength characteristics of polymer composites.

Publications with keywords: [polymeric composite materials](#), [nanomodificator](#), [carbon nanotube](#)

Publications with words: [polymeric composite materials](#), [nanomodificator](#), [carbon nanotube](#)

References

1. Aldoshin S.M., Badamshina E.R., Kablov E.N. Polimernye nanokompozity – novoe pokolenie polimernykh materialov s povyshennymi ekspluatatsionnymi kharakteristikami [Polymer nanocomposites – a new generation of polymeric materials with enhanced performance characteristics]. *Nanotechnology Int. Forum “Rusnanotech 2008” Proc.* Moscow, Rusnano Publ., 2008, vol. 1, pp. 385-386.
2. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A. Primenenie nanotekhnologii dlia uprochneniia poliefirnoi matritsy kompozitsionnogo materiala [The use of nanotechnology for reinforcement the polyester matrix of a composite material]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser.*

Mashinostroenie [Herald of the Bauman MSTU. Ser. Mechanical Engineering], 2010, no. S, pp. 207-216.

3. Ray S.S., Bousmina M. *Polymer nanocomposites and their applications*. Stevenson Ranch, CA, American Scientific Publ., 2006. 600 p.

4. Bal S. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*, 2010, vol. 33, no. 1, pp. 27-31. DOI: 10.1007/s12034-010-0004-1.