

УДК 678.747.2

В.А. Большаков¹, Н.В. Антюфеева¹**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ШУНГИТОМ УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-103-110

Конструкционные полимерные композиционные материалы по комплексу характеристик находятся на уровне, а иногда и превосходят характеристики других конструкционных материалов. В последнее время особый интерес представляет модификация полимерных композитов углеродными наночастицами, но ввиду их высокой стоимости и ограниченного объема может возникать ряд трудностей их применения. Шунгиты же представляют собой природную породу, содержащую фуллероидные наноструктуры. Кроме того, они имеют существенно более низкую стоимость по сравнению с синтезированными углеродными наночастицами и использование их в больших объемах не представляет трудности. Целью данной работы является исследование влияния модификации полимерных композиционных материалов шунгитом на их свойства.

Ключевые слова: термоанализ, полимерные композиционные материалы, шунгиты, теплопроводность, электропроводность, кинетика отверждения, термogravиметрия.

V.A. Bolshakov¹, N.V. Antyufeeva¹**INVESTIGATION OF THE MODIFICATION SHUNGITE OF CARBON PLASTIC ON THE BASIS OF EPOXY MATRIX**

Structural polymeric composite materials on the set of characteristics are at a level, and sometimes exceed the characteristics of other structural materials. Recently, modification of polymer composites by carbon nanoparticles is of particular interest, but due to their high cost and limited volume, a number of difficulties in their application may arise. Shungites are a natural rock containing fulleroid nanostructures. In addition, they have a significantly lower cost compared to synthesized carbon nanoparticles and their use in large volumes is not difficult. The purpose of this work is to study the effect of modification of polymeric composites with shungite.

Keywords: thermoanalysis, polymeric composite materials, schungites, thermal conductivity, electrical conductivity, kinetics of curing, thermogravimetry.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Актуальность изучения углепластиков в настоящее время очень велика и растет с каждым годом. Пластики, несмотря на свою более низкую стоимость при изготовлении по сравнению с другими конструкционными материалами, имеют довольно высокие характеристики, благодаря чему они нашли применение почти во всех областях промышленности [1, 2]. Представляет интерес также тот немаловажный факт, что пластики можно модифицировать различными активными и неактивными наполнителями для повышения целого ряда их свойств – теплопроводности, электропроводности, физических свойств и т. д. Исследования воздействия наполнителя на углепластик ведутся постоянно с целью получения более качественного по характеристикам материала [3] – в данной работе исследовано действие шунгитового наполнителя. В настоящее время к

шунгиту проявляется интерес для использования его в качестве активной и неактивной добавок. Немаловажен также тот факт, что сам шунгит можно модифицировать с помощью определенного химического воздействия. Цель данной работы – исследование влияния шунгитового наполнителя на целый ряд свойств углепластиков – от физических характеристик и кинетики процесса отвержения до электро- и теплопроводности.

Шунгитовые породы по содержанию в них углерода, которое варьируется от нескольких долей до 98% (по массе), классифицируются на 5 типов. Наибольший интерес представляют 1 и 3 типы пород с содержанием углерода соответственно 96–98 и 30% (по массе). Повышение интереса к шунгитовому углероду вызвано обнаружением в шунгитовых породах фуллеренов (фуллероидных структур). Наличие фуллероидных структур открывает широкие возможности использования шунгитовых пород в качестве наполнителей при изготовлении различных видов изделий и их модификации [3–5]. При введении фуллереновых нанонаполнителей наблюдается увеличение физических и технологических свойств материала. В отличие от чистых наномодификаторов главным достоинством шунгитовых наполнителей являются доступность, низкая (по сравнению с другими наномодификаторами) стоимость и наличие кремниевых и других примесей, что может благотворно сказаться на физических свойствах модифицируемого материала (армирующие свойства).

Известно, что при введении фуллереновых наномодификаторов в состав эпоксидных связующих может повышаться температура стеклования и физические характеристики готовых изделий [6–9]. Но чистые фуллереновые модификаторы крайне дороги и изготавливаются небольшими партиями, поэтому актуальность исследований и разработок новых материалов на основе шунгитовых наполнителей на данный момент очень высока. Кроме того, имеется широкий спектр шунгитовых наполнителей различных по составу, содержанию углерода и фуллероидных структур, что позволяет расширить также области модификации самого шунгита как по составу и дисперсности, так и по химическим свойствам.

В данной статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований по комплексному научному направлению 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль», выполненных в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.» [10–13].

Материалы и методы

В работе использовали шунгит со следующим усредненным химическим составом ($H_2O_{крис}$ входит в состав минералов – хлорита и слюд), в % (по массе):

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O _{крис}
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	29,0	4,2

Далее приведены физические свойства шунгита:

Прочность при сжатии, МПа	100–120
Электропроводность, См/м	1500
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	5
Развитость внутренней поверхности, м ² /г	До 20
Адсорбционная активность, мг/г:	
по фенолу	14
по термолизным смолам	20
по нефтепродуктам	Более 40

Шунгит адсорбционно-активен по отношению к бактерицидным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам и др. Частицы шунгита (независимо от их размера) обладают биполярными свойствами. Следствием этого является высокая адгезия и способность шунгита смешиваться со всеми веществами без исключения.

Связующее представляет собой раствор эпоксидной смолы – тетраглицидилового эфира 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана в смеси растворителя (ацетона) с введенным в него отвердителем (4,4'-диаминодифенилсульфоном), которое имеет температуру стеклования 190°C, жизнеспособность – до 120 сут, и предназначено для изготовления высокопрочных композиционных материалов. Препреги на таком связующем хранятся при отрицательных температурах и имеют жизнеспособность ~14 сут. Такая полифункциональная смола обеспечивает густоту сетки при отверждении. Наличие атомов хлора в структуре заметно снижает горючесть отвержденной матрицы, а третичные атомы азота при нагревании катализируют процесс отверждения. Эта смола может отверждаться щелочными и кислотными отвердителями каталитического типа.

В качестве отвердителя использовали диаминодифенилсульфон, что обеспечило высокую температуру стеклования; кроме того, такие системы являются более жизнеспособными.

Для улучшения механических свойств матрицы добавляли катализатор – комплекс тетрафторида бора с бензиламином. Это связано с тем, что комплексы тетрафторида бора с бензиламином инициируют полимеризацию эпоксидов по координационному механизму, что приводит к образованию некоторого количества линейных полимеров, выступающих в роли пластификаторов.

В качестве углеродного волокна в данной работе использовали углеродную ткань марки УТ-900 на основе ПАН волокна.

Ацетон и этиловый спирт используются в данной смеси в качестве инертного растворителя для других компонентов; перед смешением эпоксидную смолу необходимо разогреть.

После получения исходной смеси компонентов в растворителе в него вводили шунгитовый наполнитель, предварительно взвесив его в количестве 5 и 10% от сухого остатка связующего без растворителя. Полученные смеси обрабатывали в ультразвуковой ванне для лучшего распределения наполнителя в связующем.

Полученную таким образом смесь чистого и модифицированного шунгитом (5 и 10%) связующего наносили на углеродное волокно. Масса нанесенного связующего в соответствии с рецептурой должна быть равна 45% от общей массы пластика. Причем это должна быть масса непосредственно связующего без растворителей – этанола и ацетона. После нанесения на углеродное волокно связующего из полученного пропитанного участка вырезали необходимые по форме и количеству (12 шт.) листы препрега. Укладывали их друг на друга в форму и помещали под пресс. В процессе формования задавали необходимый температурный режим отверждения препрега – в данном случае это: 120°C, 1 ч; 150°C, 30 мин; 180°C, 4 ч.

После проведения режима отверждения оставляли получившийся пластик под прессом на сутки. В процессе формования происходит отверждение эпоксидной матрицы в препреге, под воздействием давления излишки связующего вытесняются из композиции, а также вытесняется испаряющийся растворитель, чтобы не образовывать полости внутри композиции. После прохождения всех ступеней изготовления готовые плиты углепластика разрезали на образцы для испытаний механических свойств и электропроводности.

Исследования разрабатываемых материалов проводили на универсальном термоаналитическом лабораторном комплексе модульного типа швейцарской фирмы Mettler Toledo, предназначенном для исследования широкого спектра технологических и эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) при нагревании и охлаждении в широком интервале температур. Комплекс снабжен системой компьютерного управления экспериментом, сбора и математической обработки результатов, формирования архива данных. Методы термического анализа позволяют при минимальных затратах материалов (~5–20 мг) и времени (~40 мин) всесторонне исследовать ПКМ на различных стадиях их разработки: изучение физических и химических свойств исходных компонентов, технологических характеристик полуфабрикатов, технологических параметров их

переработки в изделия; оценка и прогнозирование эксплуатационной надежности разрабатываемого материала. Использовали методы исследования тепло- и электропроводности, а также механических характеристик с помощью специального оборудования.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 822 используется для определения реакционной способности термореактивных связующих и препрегов, тепловых эффектов реакции отверждения [14], температурных и термодинамических характеристик фазовых переходов и химических превращений в исследуемых образцах в широком интервале температур ($-50 \div +350^\circ\text{C}$), определения кинетических параметров процессов отверждения.

Термогравиметрический анализатор TGA/ SDTA 851 используется для определения термоокислительной деструкции при нагревании с постоянной скоростью нагрева от комнатной температуры до 1000°C – для последующего определения состава исходных шунгитов.

Динамический механический анализатор DMA 861 применяется для исследований зависимости механических вязкоупругих свойств материалов от температуры, времени и частоты при воздействии периодических нагрузок.

Прибор для измерения теплопроводности ИТ-С-400 (ГОСТ 263630.1–79) обеспечивает измерение теплоемкости с погрешностью не более 10%, состоит из измерительного блока, основой которого является С-калориметр, блока питания и регулирования, обеспечивающего монотонный режим нагрева со средней скоростью $0,1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и автоматическое регулирование температуры адиабатной оболочки.

Прибор для измерения электрического сопротивления TER-2000Н «Синку-Рико» (Япония) обеспечивает измерение удельного электрического сопротивления образцов [15].

Результаты

В результате предварительных исследований образцов из шунгитового наполнителя, не прошедших химическую обработку (Ш1 – рис. 1) и обработанных концентрированными кислотами (Ш2 – рис. 2), установили, что образец Ш1 обладает более низкой термической устойчивостью и содержит ряд примесей (табл. 1). Это можно объяснить тем, что образец Ш1, не подвергавшийся химической обработке, содержал оксиды железа, которые ускоряют процесс термического разложения. В то же время за счет удаления оксидов железа образец Ш2 обладает более высокой термической стойкостью и содержит меньше примесей. Различие начала точки термического разложения этих образцов составляет приблизительно 40°C .

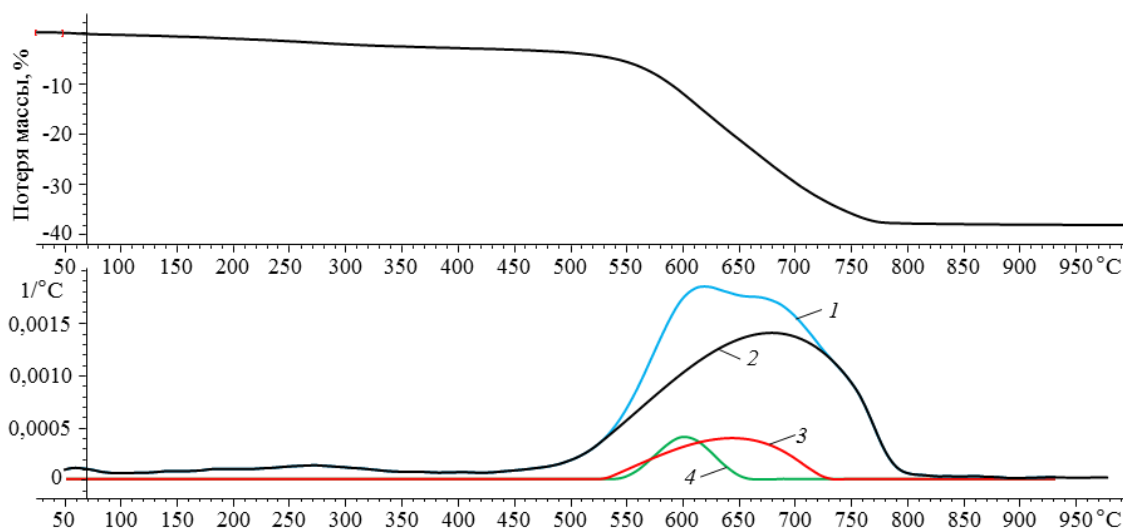


Рис. 1. Зависимость потери массы шунгита (Ш1) от температуры и ее первой производной (1), разделенной на фазы (2, 3, 4), нормированные по величине образца и скорости нагрева

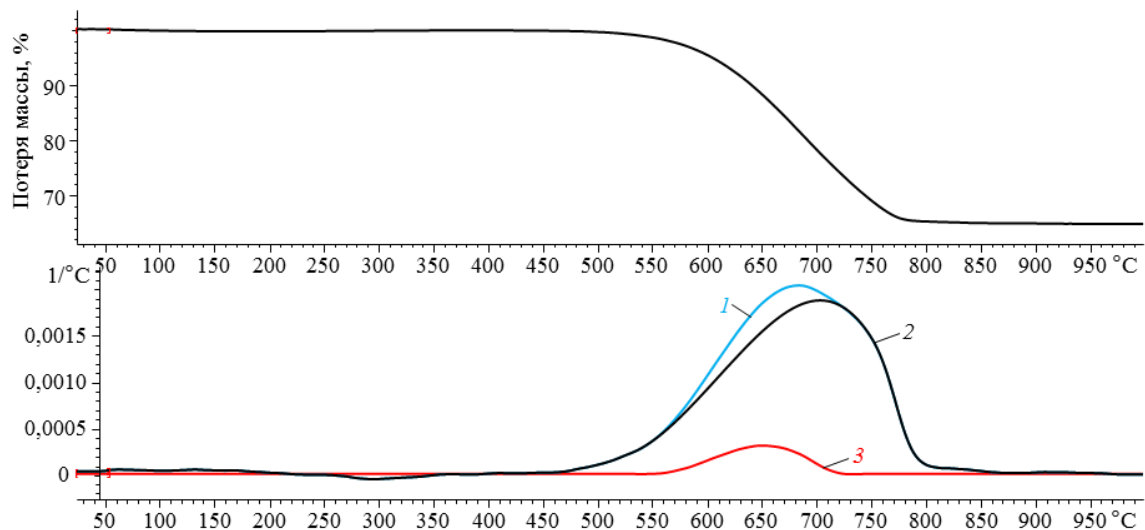


Рис. 2. Зависимость потери массы шунгита (Ш2) от температуры и ее первой производной (1), разделенной на фазы (2, 3), нормированные по величине образца и скорости нагрева

Таблица 1

Приблизительный фазовый состав и температура начала деструкции шунгитов Ш1 и Ш2

Показатель	Шунгит Ш1			Шунгит Ш2	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3	Фаза 1	Фаза 2
Приблизительное содержание, %	74	15	11	90	10
Температура начала деструкции, °С	557,5			597,4	

Процесс отверждения трех образцов с различным содержанием шунгитового наполнителя при различных скоростях нагрева (табл. 2) обладает почти одинаковой энергией активации (~67 кДж/моль). Таким образом, установлено, что шунгитовый наполнитель не является активным наполнителем и не взаимодействует со связующим. Однако тепловые эффекты по своей интенсивности выше и прямо пропорциональны содержанию шунгита в образцах, температуры начала процессов отверждения смещены влево относительно контрольного образца. Следовательно, шунгитовый наполнитель несколько замедляет процесс отверждения эпоксидного связующего. Это можно объяснить тем, что шунгит, с одной стороны, является пористым наполнителем и тем самым замедляет процесс отверждения эпоксидного связующего, а с другой – сказывается эффект наполнения. Это подтверждается кривыми ДМА (рис. 3), построенными для контрольного и исследуемого образцов.

Таблица 2

Значения теплового эффекта реакции отверждения и энергии активации контрольного и модифицированных шунгитом Ш2 образцов связующего

Содержание шунгита Ш2 в образце, %	Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г, при скорости нагрева, °С/мин			Энергия активации, кДж/моль
	5	10	20	
Без шунгита	0,22	0,41	0,60	66,18
5	0,29	0,50	0,92	68,0
10	0,19	0,36	0,82	67,24

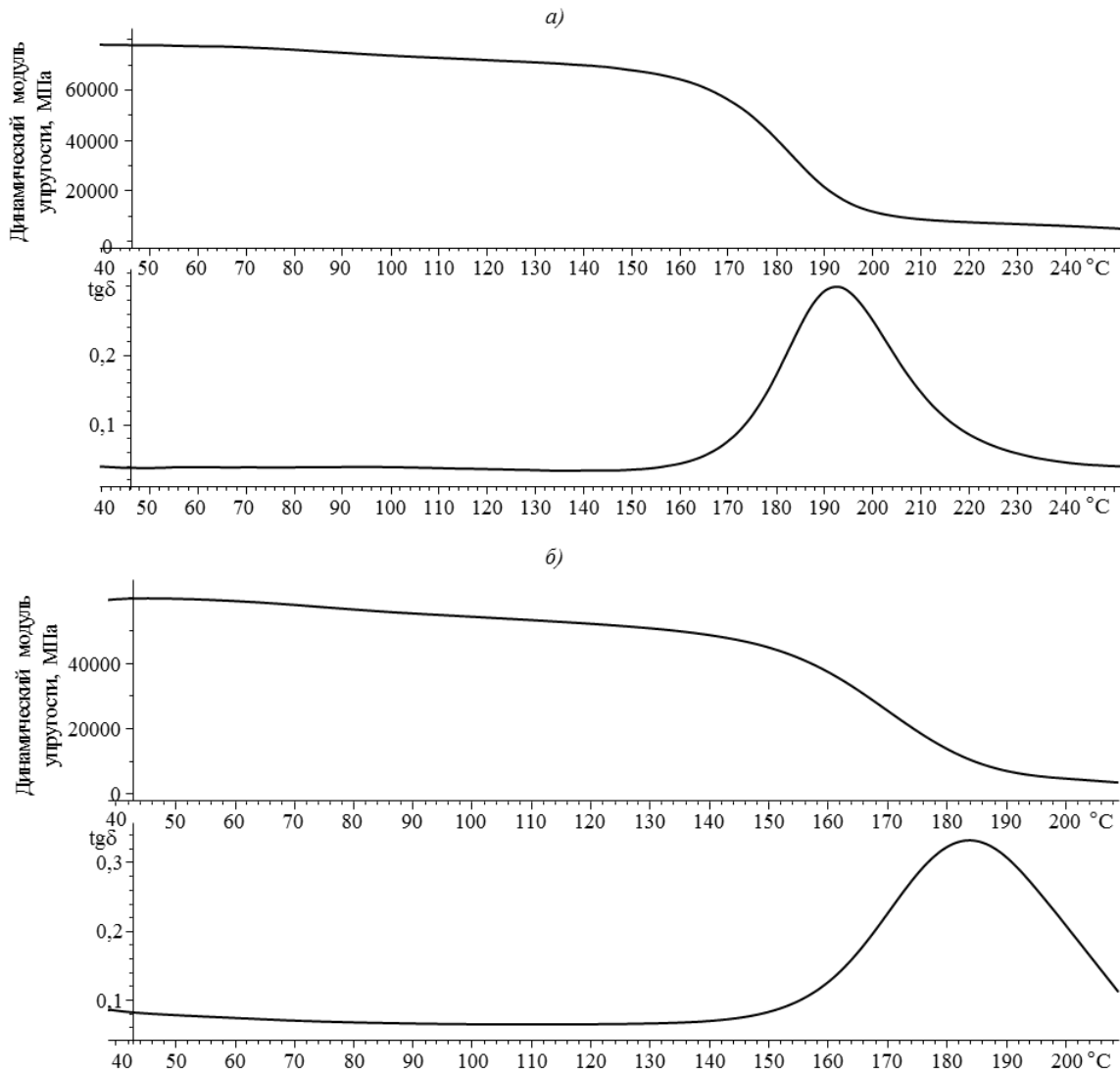


Рис. 3. Зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры образцов углепластика, модифицированного шунгитом Ш2 (а), и контрольного (б)

Температуры стеклования, приведенные на этих графиках, свидетельствуют о том, что образец, модифицированный шунгитом, обладает немного более высокой температурой стеклования, чем контрольный образец (167 и 156°C). На основе этих исследований можно также установить, что образец, модифицируемый шунгитом, обладает более высокими физическими характеристиками (модулем упругости), но демпфирующие свойства ($\text{tg}\delta$) такого образца ниже по сравнению с контрольным образцом за счет более высокого модуля упругости исследуемого образца – чем выше модуль упругости, тем меньше тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$).

Результаты исследований теплопроводности (табл. 3) свидетельствуют о том, что полученный ранее эффект теплостойкости образца шунгита Ш2 влияет и на теплопроводность модифицированных им пластиков по сравнению с контрольным образцом и образцом, наполненным шунгитом Ш1. Образец, наполненный шунгитом Ш2, имеет более высокую теплопроводность чем образец, наполненный шунгитом Ш1, и контрольный образец – следовательно, такой образец более термостоек.

Таблица 3

Значения теплопроводности для образцов исходного и модифицированных шунгитами Ш1 и Ш2 пластиков при различных температурах

Температура, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К), для образцов с содержанием шунгита, %				
	без шунгита	5 Ш1	10 Ш1	5 Ш2	10 Ш2
50	0,22	0,19	0,22	0,22	0,23
75	0,26	0,22	0,26	0,26	0,30
100	0,28	0,25	0,28	0,29	0,33
125	0,29	0,26	0,29	0,30	0,35
150	0,31	0,28	0,31	0,31	0,36
175	0,32	0,29	0,32	0,32	0,37
200	0,33	0,31	0,33	0,34	0,38

Результаты исследований электропроводности полученных образцов (табл. 4) показали, что электрическое сопротивление образцов, модифицированных шунгитом, в среднем в 2 раза выше, чем у ненаполненного образца.

Таблица 4

Значения удельного электрического сопротивления исходного и модифицированного шунгитом Ш2 пластиков

Вид образца	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^5$, Ом·м
В исходном состоянии	6,3
Модифицированный шунгитом Ш2	14,0

Это объясняется тем, что шунгит – как неактивный наполнитель – не способен образовывать в массе пластика связанные друг с другом структуры. Шунгит, являясь углеродным образованием, имеет довольно высокую электропроводность. В массе связующего, которое является диэлектриком, частицы шунгита имеют четкую границу фаз со связующим – следовательно, являются в своей массе изолированными друг от друга. В пластиках основной вклад в электропроводность вносит углеродное волокно, которое не является диэлектриком в отличие от связующего. При введении в пластик модификатора (в массу связующего) его количество увеличивается между слоями углеродной ткани, уменьшая тем самым проводимость образца. Но исходя из того, что пластик в своем объеме является диэлектриком и его электропроводность ничтожно мала, ее понижение не будет столь ощутимо.

Заключения

На основании исследований образцов с различными видами наполнителей (Ш1 и Ш2) и разными степенями наполнения сделан обзор материалов по приобретенным ими свойствам в результате их модификации этими шунгитами, а именно:

- проведен анализ самих шунгитов с целью определения их приблизительного качественного состава;
- созданы образцы пластиков для исследований;
- проведены исследования по определению механических характеристик и кинетики процесса стеклования этих пластиков;
- проведены исследования тепло- и электропроводности полученных образцов.

Таким образом, полученный материал обладает всем комплексом свойств, характерных для конструкционных материалов, ряд из которых превышает показатели ненаполненных образцов, такие как: механические характеристики, температура начала процесса стеклования, теплопроводность и термостойкость, не оказывая существенного влияния на электропроводность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов И.И., Раскутин А.Е., Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.02.2018).
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
3. Алексагин В.М., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Влияние производных фуллерена C₆₀ на свойства полимерной матрицы углеродного композита // Нанотехника. 2004. №4. С. 89.
4. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. С. 10–28.
5. Гуняев Г.М., Комарова О.А., Ильченко С.И. и др. Фуллероидные наноматериалы – активные структурные модификаторы полимеров и полимерных композитов // Пластические массы. 2003. №10. С. 18–21.
6. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1. С. 3–11.
7. Gojnya F.N., Wichmanna M.G.H., Fiedlera B. et. al. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites // Composites: Part A. 2005. Vol. 36. P. 1525–1535.
8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
9. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // I Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснанотех 08»: сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. М., 2008. С. 385–387.
10. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Технологии получения и адаптации материалов для применения в Арктике // V Междунар. конференция-школа по химической технологии: сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2016. С. 9–10.
13. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.
14. Кондрашов С.В., Гуняева А.Г., Шашкеев К.А., Баринов Д.Я., Солдатов М.А., Шевченко В.Г., Музафаров А.М. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №2. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.02.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10.
15. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.