

УДК 532.591; 539.3.371

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНОВОЙ РЕЗИНЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В. М. Кулик

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: vkulik@itp.nsc.ru

Проведено исследование изменения динамических вязкоупругих свойств силиконовой резины при добавлении малой доли (0,05; 0,10 %) однослойных углеродных нанотрубок. В области линейной деформации выполнены измерения модуля упругости и коэффициента потерь. Установлено, что добавление нанотрубок и старение материалов приводят к увеличению модуля упругости, а коэффициент потерь может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Ключевые слова: силиконовая резина, одностенные углеродные нанотрубки, модуль упругости, коэффициент потерь.

DOI: 10.15372/PMTF20220518

Введение. Свойства полимерных материалов можно существенно изменять путем введения небольшой доли высокоактивного нанодисперсного наполнителя. Одним из таких наполнителей являются углеродные нанотрубки [1, 2].

Углеродная нанотрубка представляет собой цилиндр очень малого размера, стенка которого состоит из одного слоя атомов углерода, плотно связанных в двумерной гексагональной решетке. В работе [3] впервые описаны углеродные нанотрубки, что стимулировало проведение исследований углеродных наноструктур. В зависимости от метода синтеза получаются одностенные или многостенные нанотрубки. Нанотрубки обладают уникальной комбинацией механических, термических, электрических и оптических свойств [4]. В последнее время объем производства нанотрубок достиг нескольких тысяч тонн в год, а их стоимость существенно снизилась [5].

Добавление нанотрубок к полимерной основе приводит к улучшению механических свойств при меньшей по сравнению с другими наполнителями объемной доле добавки (0,01–0,02 % [6]). Под механическими свойствами материалов понимаются как эксплуатационно-прочностные свойства (предельное растяжение, гибкость, твердость, истираемость и т. д.), так и физические характеристики (модуль упругости, коэффициент потерь и коэффициент Пуассона).

Использование нитевидных наноструктур для модификации свойств эластомеров ограничено характерной для таких наноструктур самоассоциацией. Поэтому при создании эластомерных нанокомпозитов основной задачей является дезагрегирование агломератов [7]. Диспергирование агломератов наноструктур осуществляется путем ультразвуковой обработки материала или под действием больших сдвиговых напряжений [8].

Большинство исследований посвящено улучшению механических свойств композитов при статическом деформировании [9], в то время как динамическое деформирование материалов с нанотрубками изучено недостаточно.

В экспериментах на сдвиг эпоксидных тонких пленок, содержащих многостенные углеродные нанотрубки, обнаружено увеличение коэффициента демпфирования на 1400 % [10]. Это может быть объяснено недостаточным сцеплением нанотрубок и окружающих их полимерных цепей при достаточно больших деформациях, что приводит к проскальзыванию поверхности раздела. В работе [11] измерена величина акустического поглощения кремниевых пенопластов, заполненных нанотрубками с массовой долей 0,1; 0,2; 0,5 %. Добавление одностенных нанотрубок приводило к увеличению коэффициента поглощения в диапазоне частот 0,5 ÷ 1,5 кГц и к его уменьшению в диапазоне частот 1,5 ÷ 6,4 кГц.

В настоящей работе впервые описаны вязкоупругие характеристики (модуль упругости и коэффициент потерь) вулканизированной при комнатной температуре силиконовой резины с массовой долей одностенных нанотрубок $C = 0,05; 0,10$ %. Измерения проводились при малых амплитудах колебаний в линейной области деформаций в диапазоне частот 80 ÷ 2560 Гц.

1. Эксперимент. При проведении экспериментов основное внимание уделялось исследованию равномерного диспергирования нанотрубок в объеме кремнийорганической резины.

1.1. Материалы и изготовление образцов. В данной работе в качестве базового материала использована кремнийорганическая резина марки RT 604 фирмы Wacker, полимеризующаяся при комнатной температуре. Сшивка происходила при добавлении платинового катализатора. Основное вещество и катализатор смешивались в низкооборотной мешалке (материал 1). Для удаления пузырьков воздуха, возникающих при смешивании компонентов смеси, она выдерживалась в вакуумном контейнере в течение 30 мин.

Одностенные нанотрубки были синтезированы фирмой OCSiAl (Новосибирск). Согласно данным, полученным с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, массовая доля частиц металлов и прочих загрязнений составляет менее 1 %. Диспергирование нанотрубок проводилось путем облучения ультразвуком с частотой 23,1 кГц. Для этого резина марки RT 604A объемом 50 мл, в которую были добавлены нанотрубки массой 0,1 г, помещалась в цилиндр из нержавеющей стали, охлаждаемый проточной водой. В процессе облучения температура обрабатываемой смеси повышалась до 70 °С. Размер зазора между кавитатором и стенками цилиндра составлял 3,5 мм. После облучения в течение 1 ч раствор загустевал и превращался в нетекучую вязкую суспензию. Затем требуемое количество полученной суспензии добавлялось в материал 1 массой 100 г, в котором масса катализатора составляла 10 г, для получения материалов 2 и 3 с массовой долей нанотрубок 0,05 и 0,10 % соответственно. После добавления катализатора раствор тщательно перемешивался в зазоре между коаксиальными цилиндрами и дегазировался в течение 15 мин.

Полученная смесь инжектировалась в специальную форму для изготовления образцов в виде цилиндра диаметром и высотой 10 мм. Чтобы избежать повреждения поверхности образцов при их извлечении из формы, контактная поверхность формы обрабатывалась специальной смазкой. Через 24 ч образцы извлекались и приклеивались к вибростолу. Сверху на образцы приклеивался груз (рис. 1). Предварительно металлические поверхности обрабатывались специальным праймером для увеличения адгезии. В качестве клея использовалась смесь, из которой готовились образцы. Толщина слоя клея была пренебрежимо мала и поэтому в расчетах не учитывалась.

1.2. Измерение вязкоупругих характеристик. Схема установки для измерения вязкоупругих характеристик исследуемых материалов приведена на рис. 2. Измерялись ам-



Рис. 1. Цилиндрические образцы, приклеенные к вибростолу

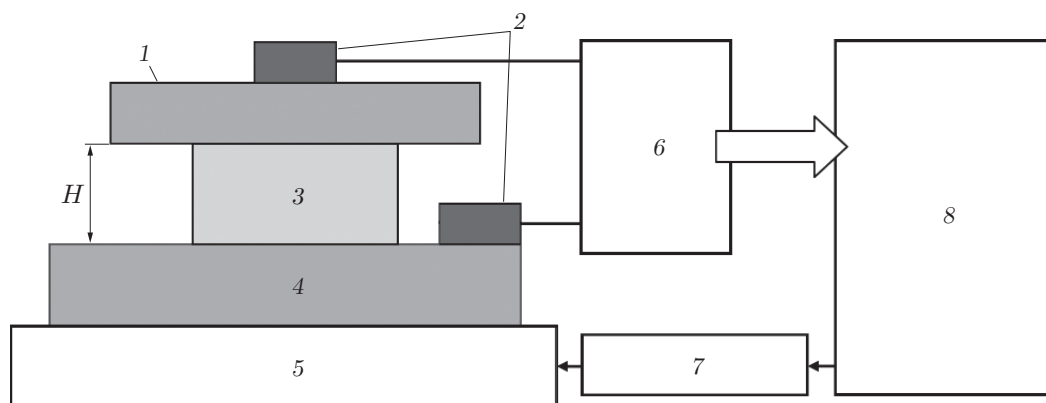


Рис. 2. Схема установки для измерения вязкоупругих характеристик:

1 — масса нагрузки, 2 — акселерометры, 3 — образец, 4 — вибростол, 5 — вибратор, 6 — аналого-цифровой преобразователь, 7 — усилитель, 8 — компьютер

плитуды гармонических колебаний на верхней и нижней поверхностях образцов и фазовый сдвиг между ними. При вычислении вязкоупругих свойств материала образцов использовались двумерная модель их линейной деформации и экспериментально измеренные параметры: отношение величин деформации верхней и нижней граней образца, их фазовое смещение, диаметр и высота цилиндров, отношение массы образца к массе нагрузки. Для того чтобы использовать метод измерения вязкоупругих характеристик, не требуется знать формфактор образца, что позволяет проводить испытания образцов с различными формами и размерами. Детальное описание метода приведено в работах [12–14]. Все измерения выполнены в области линейного деформирования, в которой вязкоупругие свойства материалов не зависят от величины деформации.

2. Результаты исследования и их обсуждение. Известно, что вязкоупругие свойства силиконовых резин зависят от времени [15, 16]. Этот так называемый эффект старения обусловлен непрекращающимся процессом перекрестных сшивок макромолекул. На рис. 3–5 показано влияние концентрации нанотрубок на вязкоупругие характеристики исследуемых материалов.

Вязкоупругие характеристики материала 1 (без нанотрубок) изменяются сложным образом. Через промежуток времени, превышающий 27 сут, они практически не изменяются. При этом на частотах $f < 200$ Гц значения модуля упругости (см. рис. 3,а) и коэффици-

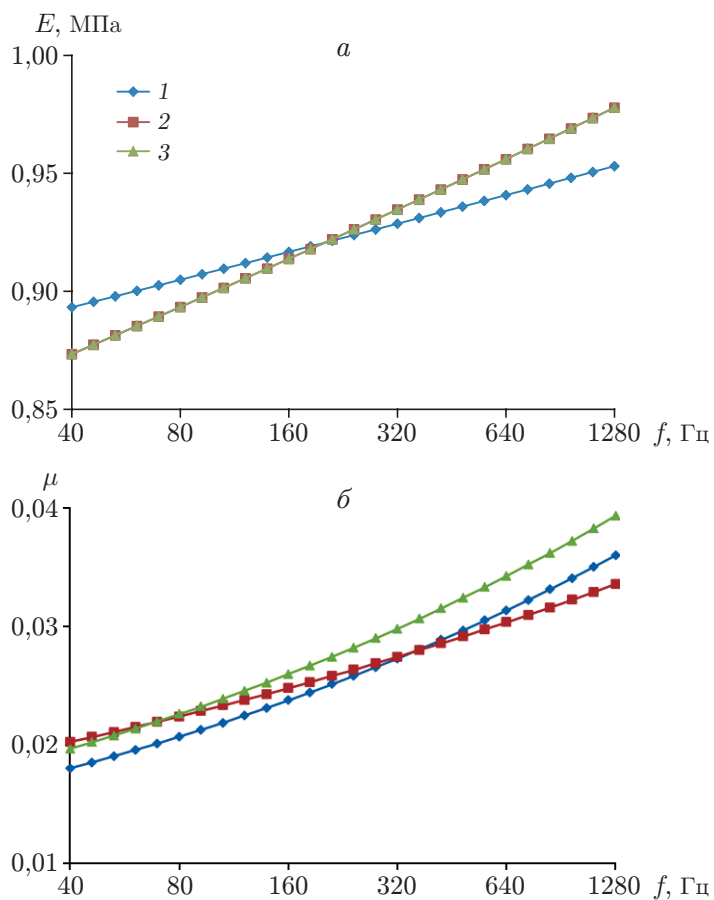


Рис. 3. Зависимости модуля упругости (а) и коэффициента потерь (б) материала 1 от частоты f :
1 — $t = 27$ сут, 2 — $t = 73$ сут, 3 — $t = 120$ сут

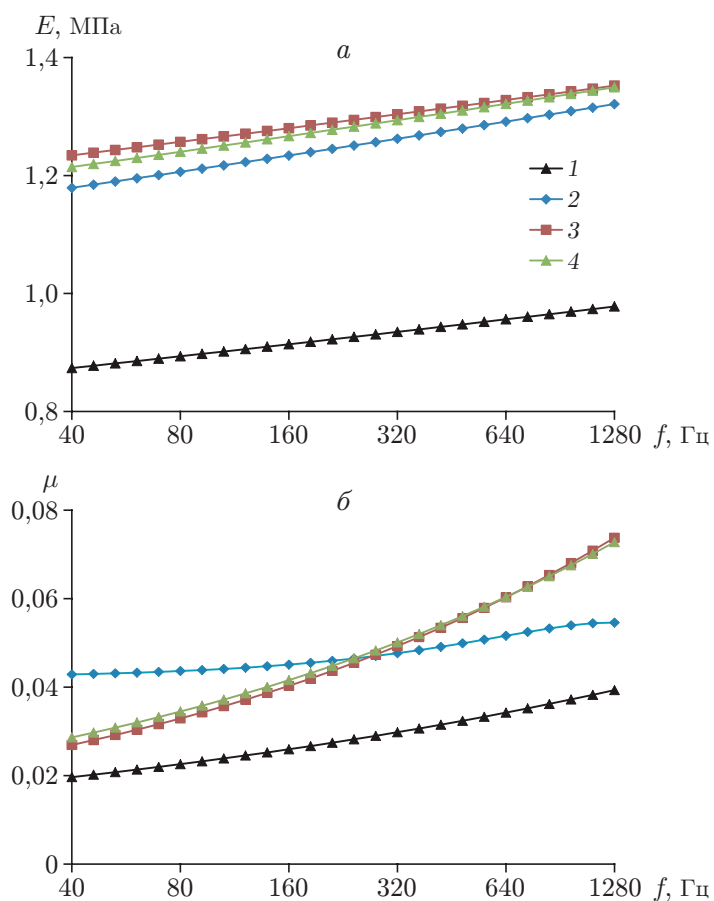


Рис. 4. Зависимости модуля упругости (а) и коэффициента потерь (б) материала 2 от частоты f :
1 — $C = 0, t = 120$ сут, 2 — $t = 26$ сут, 3 — $t = 60$ сут, 4 — $t = 127$ сут

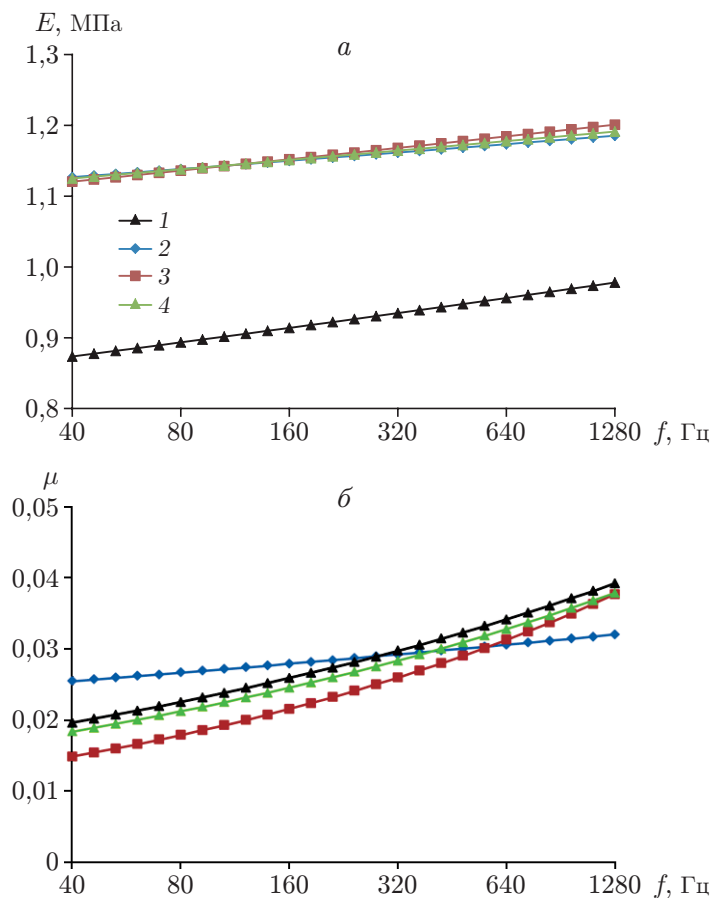


Рис. 5. Зависимости модуля упругости (а) и коэффициента потерь (б) материала 3 от частоты f :
1 — $C = 0$, $t = 120$ сут, 2 — $t = 31$ сут,
3 — $t = 59$ сут, 4 — $t = 132$ сут

ента потерь (см. рис. 3,б) в начале процесса старения (кривая 1) больше установившегося значения (кривые 2, 3), а на больших частотах — наоборот.

Добавление в материал нанотрубок приводит к увеличению модуля упругости во всем диапазоне частот, причем для материала 2 это изменение является более значительным. Так, при $f = 200$ Гц модуль упругости материала 2 увеличился до значения $E = 1,28$ МПа, что на 40 % больше значения E для материала 1. Для материала 3 это превышение составляет 26 %.

Увеличение концентрации нанотрубок способствует более быстрой стабилизации значения модуля упругости (ср. рис. 4,а и рис. 5,а). Стабилизация значений коэффициента потерь, так же как и значений модуля упругости E , для материала 2 наблюдается при $t > 26$ сут, для материала 3 — позднее.

На рис. 6 приведены зависимости от частоты вязкоупругих характеристик материалов 1–3 при больших временах старения, когда их свойства можно считать стабилизированными. Для материала 2 наблюдается значительное увеличение коэффициента потерь по сравнению с материалом 3.

Заключение. Исследовано изменение вязкоупругих свойств силиконовой резины марки RT604 при добавлении одностенных углеродных нанотрубок. Массовая доля нанотрубок составляла 0,05 и 0,10 %. Измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне частот $40 \div 2560$ Гц и величине относительной деформации менее 0,03 %. Обнаружено, что даже небольшая доля однослойных углеродных нанотрубок оказывает существенное влияние на вязкоупругие свойства силиконового каучука. Подтверждено, что добавление нанотрубок приводит к увеличению модуля упругости, но влияние на коэффициент потерь имеет более сложный характер. Старение материалов приводит к увеличению мо-

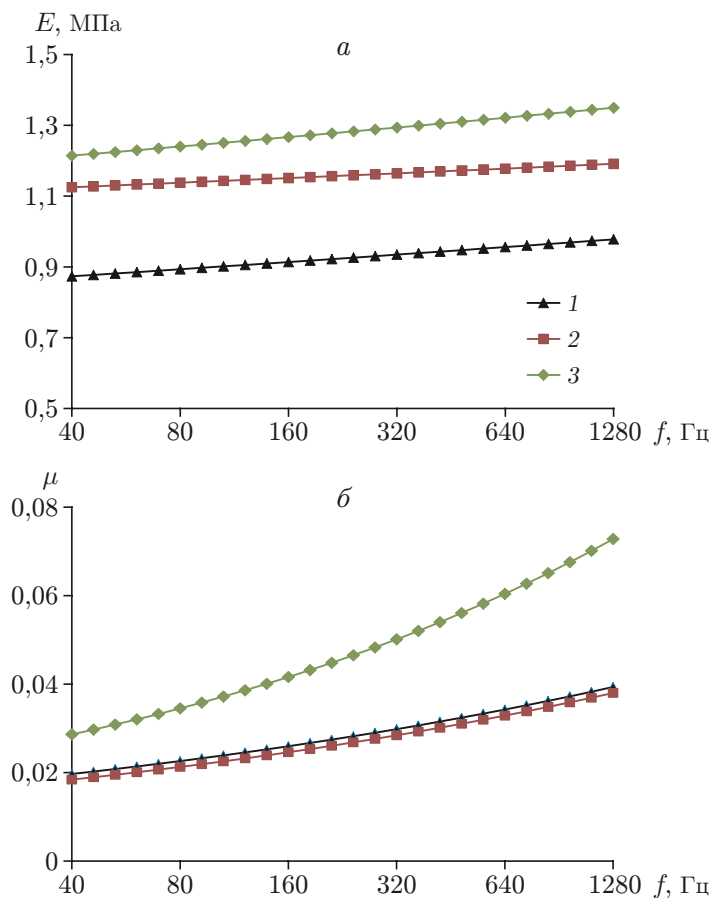


Рис. 6. Зависимости от частоты вязкоупругих характеристик материалов при больших временах старения: a — модуль упругости, b — коэффициент потерь; 1 — $C = 0$, 2 — $C = 0,05\%$, 3 — $C = 0,1\%$

дуля упругости, при этом коэффициент потерь на малых и больших частотах может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличение массовой доли нанотрубок способствует более быстрой стабилизации модуля упругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шашок Ж. С.** Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. Минск: Белорус. гос. техн. ун-т, 2014.
2. **Кондрашов С. В., Шашкеев К. А., Попков О. В., Соловьянчик Л. В.** Физико-механические свойства нанокомпозитов с УНТ (обзор) // Тр. Всерос. науч.-исслед. ин-та авиац. материалов. 2016. Т. 42, № 5. С. 61–83.
3. **Iijima S.** Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58.
4. **Аннин Б. Д., Баимова Ю. А., Мулюков Р. Р.** Механические свойства, устойчивость, коробление графеновых листов и углеродных нанотрубок (обзор) // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 5. С. 175–189.
5. **Jia X., Wei F.** Advances in production and applications of carbon nanotubes // Topics Current Chem. 2017. V. 375. 18.
6. **Якемеева М. В., Усольцева Н. В.** Вязкоупругие свойства композита холестерический жидкий кристалл — многостенные углеродные нанотрубки // Жидкие кристаллы и их практ. использование. 2013. Вып. 2. С. 90–94.
7. **Козлов Г. В., Долбин И. В.** Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокомпозитах полимер — углеродные нанотрубки // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.

8. **Katihabwa A., Wang W., Jiang Yi, Zhang L.** Multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber nanocomposites prepared by high shear mechanical mixing // J. Reinforced Plastics Composites. 2011. V. 30. P. 1007–1014.
9. **Николаев И. В., Даньшина В. В.** Исследование механических характеристик резино-технических изделий, модифицированных углеродными нанотрубками // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. 2015. Т. 17, № 1. С. 54–60.
10. **Jia X., Zhang Q., Zhao M.-Q., et al.** Dramatic enhancements in toughness of polyimide nanocomposite *via* long-CNT-induced long-range creep // J. Material Chem. 2012. V. 22. P. 7050–7056.
11. **Verdejo R., Saiz-Arroyo C., Carretoro-Gonzales J., et al.** Physical properties of silicon foams filled with carbon nanotubes and functionalized grapheme sheets // Europ. Polymer J. 2008. V. 44. P. 2790–2797.
12. **Кулик В. М., Семенов Б. Н., Морозова С. Л.** Измерение динамических свойств вязкоупругих материалов // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14, № 2. С. 219–230.
13. **Kulik V. M., Semenov B. N., Boiko A. V., et al.** Measurement of dynamic properties of viscoelastic materials // Experiment. Mech. 2008. V. 49. P. 417–425.
14. **Кулик В. М., Бойко А. В.** Физические основы методов измерения вязкоупругих свойств // ПМТФ. 2018. Т. 59, № 5. С. 123–136.
15. **Кулик В. М.** Старение податливых покрытий // Инж.-физ. журн. 2000. Т. 73, № 5. С. 1088–1092.
16. **Bandyopadhyay P. R., Henoch C., Hrubes J. D., et al.** Experiments on the effects of aging on compliant coating drag reduction // Phys. Fluids. 2005. V. 17, N 8. 085104.

*Поступила в редакцию 26/I 2022 г.,
после доработки — 2/III 2022 г.
Принята к публикации 27/VI 2022 г.*
