



## НАПОЛНЕННЫЕ НАНОПОРОШКАМИ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ\*

А.Пыриков, к.т.н., В.Золотарева / laert@meta.ua

Внимание исследователей привлекают наноразмерные наполнители полимерных композитов. Они имеют уникальные физико-механические, электрические и триботехнические свойства. Вместе с тем в литературе представлено мало данных об их влиянии на свойства эпоксидных полимеров (ЭП). Авторы статьи попытались восполнить указанный пробел.

**В**ведение в полиметилметакрилат 0,1-5 массовых частей (МЧ) сферических наночастиц  $ZrO_2$  позволяет повысить износостойкость материала более чем в два раза, существенно снизить его коэффициент трения. Композит перспективен при изготовлении фар и остеклении кабин. При наполнении политетрафторэтилена (ПТФЭ) частицами  $ZrO_2$  в 10-500 нм и его радиационной обработке удается изменить надмолекулярную структуру материала, и, в зависимости от состава, повысить его износостойкость в 1,5-30 раз. Наполнители выступают в роли центров зародышеобразования сферолитов [1, 2]. Наполнение ПТФЭ порошками металлов и их оксидов обеспечивает снижение износа материала и его коэффициента трения [3]. В частности, введение  $ZrO_2$  в полиамид снижает его износ в 2-2,5 раза, а коэффициент трения уменьшается в два раза. Зависимости деформационно-прочностных свойств от концентрации нанопорошков имеют экстремум (рис.1), положение и величина которого зависят от природы и предыстории наполнителя.

Если для  $ZrO_2$  максимумы прочности и жесткости наблюдаются при содержании около 12 МЧ, то для  $Al_2O_3$  - при ~5 МЧ. В точке максимума  $\sigma_p$  превосходит прочность не содержащего наполнитель образца более чем в два раза для  $ZrO_2$  и почти в 1,8 раза для  $Al_2O_3$ . Модуль упругости выше для образцов с  $Al_2O_3$ , отвержденных в режиме I, а при режиме II - для  $ZrO_2$ .

Деформация при разрыве  $\epsilon_p$  (рис.2) для  $ZrO_2$  в области максимума возрастает почти в 1,3 раза. При введении  $Al_2O_3$  для образцов, отвержденных по режиму I, после слабого максимума при содержании 1-2 МЧ наполнителя наблюдается монотонное снижение  $\epsilon_p$ . Для образцов, обработанных по режиму II, максимум вырождается, а уменьшение

## EPOXY POLYMERS FILLED WITH NANOPOWDERS\*

A.Pyrikov, PhD, V. Zolotareva / laert@meta.ua

Attention of researchers is attracted to nano-sized fillers for polymeric composites. These materials have unique physical-mechanical, electric and tribotechnical properties. At the same time little is written about the influence of nanopowders on the properties of epoxy polymers (EP). Authors of the article undertake attempt to fill in the above gap.

**I**ntroduction of mass particles (MP) of spherical nanoparticles of  $ZrO_2$  into polymethylmethacrylate allows us to more than double the wear resistance of a material, and to reduce considerably its coefficient of friction. Composite is a promising material for manufacture of headlights and cabin glass for various vehicles. If polytetrafluorethylene (PTFE) is filled in with particles  $ZrO_2$  of 10-500 nm and then subjected to a radiation processing, the submolecule structure of the material can be changed and depending on the brand of the obtained material, its wear resistance can be increased 1.5-30 times.

The fillers play the role of the centers of nucleation of spherulites [1, 2]. It was also established that filling of PTFE with powders of metals and their oxides ensures a sharp reduction of the materials' wear and coefficient of friction [3]. In particular, introduction of  $ZrO_2$  nanopowder into a polyamide reduces its wear 2-2.5 times, and halves the coefficient of friction. The dependency of the deformation-strength properties on the concentration of nanopowders have an extremum (Fig.1), the situation and size of which are determined by the nature and thermal prehistory of the filler.

If for  $ZrO_2$  the strength and rigidity maximums are observed at the content of the filler around 12 MP, then for  $Al_2O_3$  - at about ~5 MP. It should be pointed out that  $\sigma_p$  in the point of maximum surpasses the strength of a sample without a filler more than 2 times, if  $ZrO_2$  is used, and almost 1.8 times, if  $Al_2O_3$  is used. Modulus of elasticity is higher for the samples with  $Al_2O_3$  hardened in regime I, and in regime II - for the samples with  $ZrO_2$ .

If  $ZrO_2$  filler is introduced, deformation at rupture  $\epsilon_p$  (Fig.2) in its maximum increases almost 1.3 times. If  $Al_2O_3$  is introduced in the samples hardened in regime I, after a slightly expressed maximum with a content of

\*Донецкий университет экономики и торговли им. М.Туган-Барановского.

\*Donetsk University of Economy and Trade named after M.Tugan-Baranovsky.



происходит с разными скоростями при концентрации от 0 до 5 МЧ. При концентрации большей 15 МЧ снижение очень мало, а в интервале от 5 до 15 МЧ деформация при разрыве убывает достаточно быстро. Такое влияние нанопорошков можно объяснить тем, что они образуют агрегаты с размерами до 300 нм и даже до 3000 нм [4]. Структура с сильно агрегированными частицами при деформации допускает их поворот и скольжение. На это расходуется энергия развивающейся трещины, что обуславливает повышение пластичности материала. Значение имеют количество и распределение агрегатов на пути трещины. Когда их мало, она продвигается быстрее. Если агрегатов много, они начинают работать как преграды для продвижения трещины. В результате реализуется упрочняющий эффект. Исходя из такого механизма и учитывая зависимость  $\epsilon_p$  – концентрация, можно предположить, что наночастицы  $ZrO_2$  связаны в агрегатах намного прочнее, чем  $Al_2O_3$ .

Влияние нанопорошков на износ композиций весьма незначительно. Наполнение полимера частицами  $ZrO_2$  несколько ухудшает его износостойкость, а для  $Al_2O_3$  она, напротив, немного улучшается. Малое влияние оказывает также природа порошков на прочность ЭП при сжатии (рис.3) и на адгезионную прочность (рис.4), однако для их повышения  $ZrO_2$  предпочтительнее.

С увеличением концентрации  $ZrO_2$  наблюдаются снижение температуры стеклования ( $T_g$ ) (при 15 МЧ она снижается приблизительно на 10°C). Подобное снижение наблюдалось также для ЭП, наполненных нанопорошком SiC (при массовой доле 20%  $T_g$  уменьшается на 8°C) [5]. Этому предложено объяснение: переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние изменяется в присутствии поверхностей раздела полимерная матрица–наночастица, увеличивается скорость и/или число фронтов превращений.

Еще одно объяснение снижения температуры стеклования при введении нанопорошков заключается в следующем. Для материалов на основе ЭП наблюдается пластификация, обусловленная избирательной адсорбцией компонентов наполнителем [6]. В результате в композите возможно образование участков с недостатком или избытком отвердителя, которые имеют меньшую  $T_g$  и оказывают пластифицирующее действие на всю полимерную матрицу.

Интересные результаты получены при исследовании влияния толщины образцов на их прочностные характеристики (рис.5) –  $\sigma_p$  и  $E$  возрастают, достигая максимума при его толщине ~0,4 мм, а затем монотонно снижаются, причем наименьшей прочностью обладает самый тонкий образец, а наименьшим модулем упругости – самый толстый.

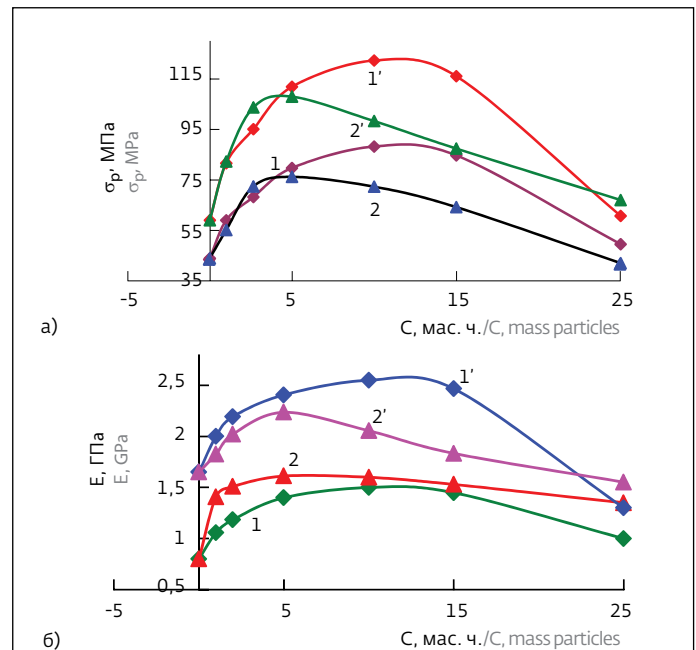


Рис.1. Зависимость  $\sigma_p$  (прочность при растяжении) (а) и  $E$  (модуль упругости) (б) от концентрации  $ZrO_2$ , прокаленного при 500 °С (1, 1') и  $Al_2O_3$  (2, 2'). Режимы отверждения: I (1, 2) – без подвода тепла, II (1', 2') – термообработка

Fig.1. Dependence  $\sigma_p$  (tensile strength) (a) and  $E$  (elasticity module) (b) on the concentration of  $ZrO_2$ , calcinated at 500 °C (1, 1') and  $Al_2O_3$  (2, 2'). Modes of hardening: I (1, 2) – without heat supply, II (1', 2') – heat treatment

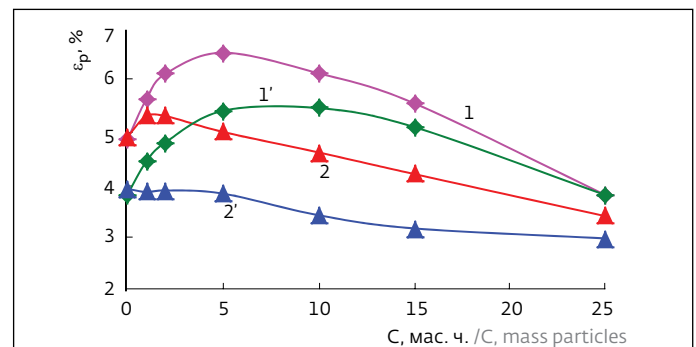
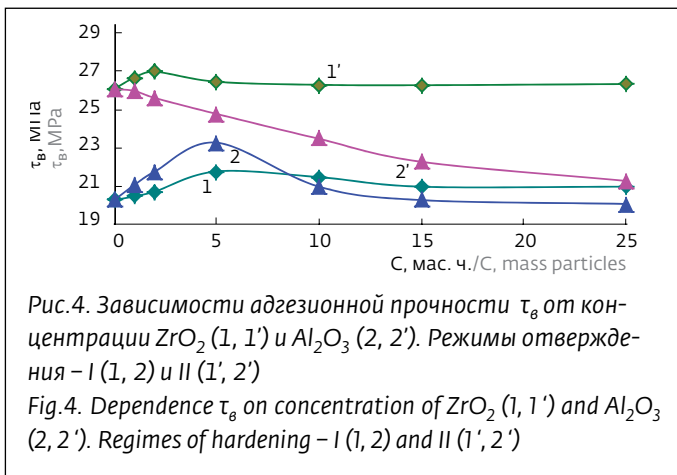
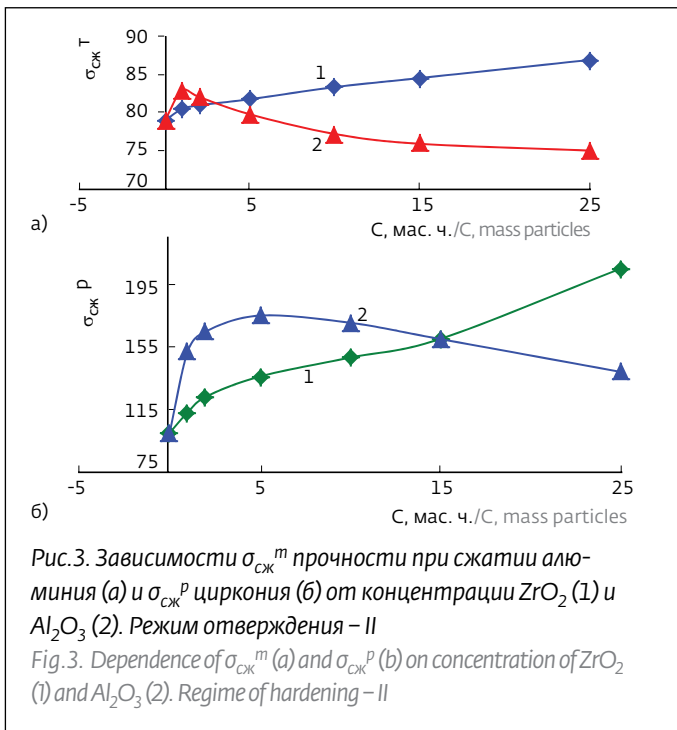


Рис.2. Зависимость деформации при разрыве ( $\epsilon_p$ ) от концентрации  $ZrO_2$  (1, 1') и  $Al_2O_3$  (2, 2'). Режимы отверждения – I (1, 2) и II (1', 2')

Fig.2. Dependence of deformation at rupture ( $\epsilon_p$ ) on the concentration of  $ZrO_2$  (1, 1') and  $Al_2O_3$  (2, 2'). Regimes of hardening – I (1, 2) and II (1', 2')

a filler of 1-2 MP, a monotonous lowering of  $\epsilon_p$  is observed. For the samples hardened in regime II the maximum degenerates, and lessening of  $\epsilon_p$  goes on at two speeds: with concentration from 0 up to 5 MP.



Микротвердость (Н) зависит от геометрических размеров образца (рис.6). В поперечном его сечении с удалением от центра Н вначале несколько уменьшается, достигая минимума на расстоянии около 0,6 мм, а затем по мере приближения к поверхности образца возрастает, причем мало зависит от природы наполнителя.

Экспериментальные кривые достаточно хорошо описываются зависимостями  $H_1=105,375-4,73121x+4,0179x^2$  (1) и  $H_2=107,9762-13,75x+10,4167x^2$  (2), где  $x$  – расстояние слоя образца до его центра.

В продольном сечении образца микротвердость линейно уменьшается при удалении от торца к центру (рис.7). Экспериментальная зависимость хорошо описывается уравнением:  $H=117,5769-1,1096x$ .

With concentrations over 15 MP a decrease is insignificant, and in the interval of concentrations from 5 up to 15 MP the value of deformation at rupture diminishes quite rapidly. Such an influence of the nanopowders can be explained, in particular, by the fact that they form aggregates with sizes up to 300 nm and even up to 3000 nm. When deformed, a structure with strongly aggregated nanoparticles allows their turning and sliding.

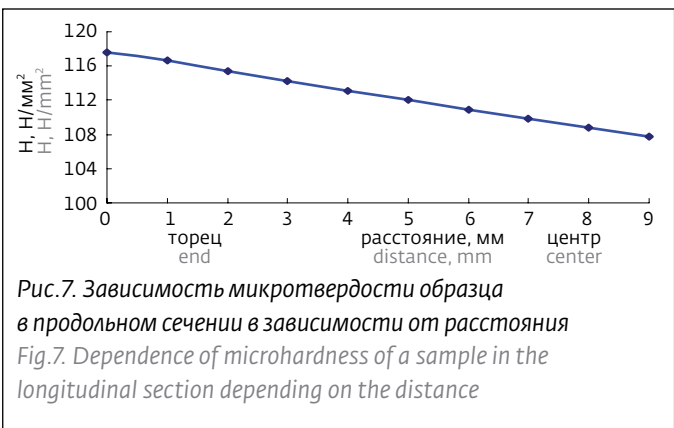
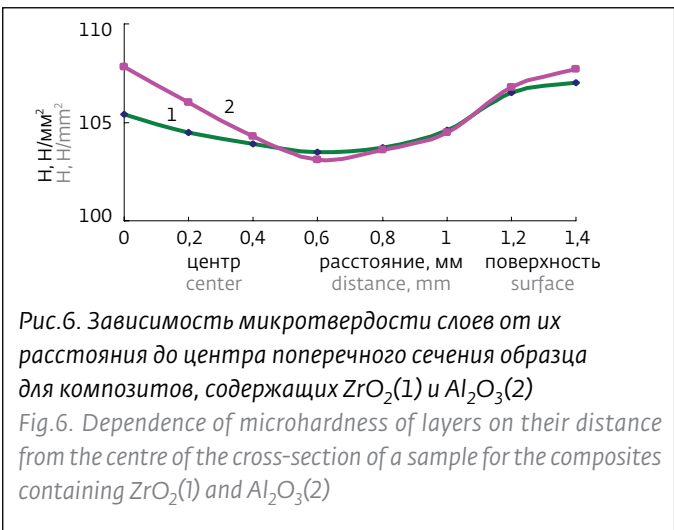
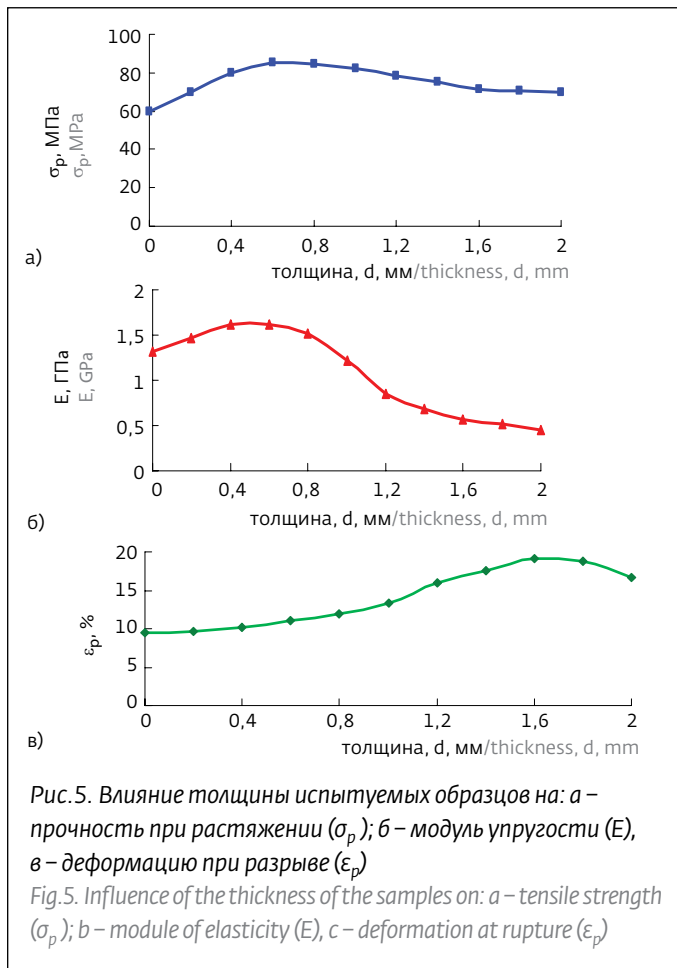
The energy of a growing crack is expended on this, which results in improvement of the material's plasticity. Also important are the number and distribution of the aggregates on the way of the crack, which moves faster, if they are not many. When the number of the aggregates exceeds a certain level, they begin to act as numerous obstacles for the advancement of the crack. As a result a strengthening effect is implemented. With account of such a mechanism and the nature of dependence  $\epsilon_p$  – concentration, we can assume that bonds of  $ZrO_2$  nanoparticles in aggregates are much stronger than those of  $Al_2O_3$ .

The influence of the nanopowders on compositions' wear is very insignificant. Filling of a polymer with  $ZrO_2$  particles somewhat deteriorates its wear, while for  $Al_2O_3$  this parameter even improves a little. The nature of the powders has little influence on the strength of EP in case of compression (Fig.3) and on adhesive strength (Fig.4), however for improvement of these parameters application of  $ZrO_2$  is more preferable.

It is observed that with a growth of concentration of  $ZrO_2$  the temperature of vitrification becomes lower (at 15 MP this parameter decreases approximately by 10°C) Such a decrease was observed in research of EP filled with SiC nanopowder (with mass share of 20% Tc decreases by 8°C) [5]. This is explained by the following: transition from a vitriform state into a highly elastic state changes in the presence of the surfaces of division polymeric matrix – nanoparticle, and the speed and/or number of fronts of transformations in the composition increases.

Another explanation of the decrease in temperature of vitrification with introduction of nanopowders consists in the following. For EP-based materials an effect of plasticization is observed caused by a selective adsorption of components of the system by a filler [6]. As a result formation of sites is possible in a composite with a lack or surplus of a hardener. These sites have a smaller Tc and render a plasticizing effect on all the polymeric matrix.

Interesting results were obtained during research of the influence of the thickness of the tested samples on their deformation-strength characteristics (Fig.5) –  $\sigma_p$  and  $E$  grow, reaching their maximum at the thickness of the



Таким образом, результаты свидетельствуют о неоднозначном влиянии нанопорошков на механические, триботехнические и теплофизические свойства ЭП. Это стимулирует дальнейшие исследования.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.
2. Петровская А.В., Хатипов С.А. Трибологические свойства наномодифицированных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. Материаловедение, 2011, №24, с.49–53.
3. Garera M., Rooij M., Winnubst L. et al. Friction and Wear Studies on Nylon-6/ SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. – Journal of Polymer Science, 2004, v.92, №3, p.1855–1862.
4. Yiand X.L., Jorolan E., Shaw L., Gell M. Depolarization of nanostructure ceramic coatings. – Фізико-хімічна механіка матеріалів, 2003, №2, с.122.
5. Gall K., Dunn M.L., Lin Y. Internal stress storage in shays memory polymer nanocomposites. – Appl. Phys. Lett., 2004, v.85, №2, p.290–292.
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: изд-во ПИК "Дом печати", 2004.

sample of ~ 0.4 mm, and then monotonously decrease, at that, the thinnest sample has the lowest durability, and the thickest one has the lowest module of elasticity.

Microhardness (H) depends on the geometrical dimensions of a sample (Fig.6). In the cross section of a sample, the further from the center, the less is the value of H, reaching its minimum at the distance of about 0,6 mm, and then when approaching the surface of it, it increases, at that, the effect does not depend much on the nature of the filler.

The experimental curves are described well enough by the dependences  $H_1=105.375-4.73121x+4.0179x^2$  (1) and  $H_2=107.9762-13.75x+10.4167x^2$  (2), where x - is the distance of a layer of the sample from its centre.

In the longitudinal section of a sample the microhardness decreases linearly with moving away from a butt to the centre of the sample (Fig. 7). The experimental dependence is well described by the following equation:  $H=117.5769-1.1096x$ .

Thus, the results testify to an ambiguous influence of the nanopowders on mechanical, tribotechnical and thermal-physical properties of EP. This encourages continuation of the research works.