



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ

А.Завьялов¹, Т.Брусенцева¹, Л.Викулина², С.Бардаханов¹, д.ф.-м.н., Т.Чимытов³, к.ф.-м.н.,
В.Сызранцев¹ / barad@itam.nsc.ru

По сравнению с аналогами с макро- и микрокомпонентами у наноконпозиционных материалов наблюдается повышение или появление новых характеристик [1]. Цель работы – модификация свойств полимера с нанонаполнителями, в качестве которых используются порошки силикатов собственного производства [2].

Наполнители можно разделить по протяженности и ориентации [3]. По первому параметру различаются непрерывные, дискретные и дисперсные наполнители. Их ориентация определяет анизотропию свойств композита. В полимерных композитах часто комбинируются различные типы наполнителей, что позволяет расширить спектр создаваемых материалов.

Использование нанопорошков в силу малых размеров частиц практически устраняет геометрические ограничения. Их введение в эпоксидную матрицу можно рассматривать как создание композита с новыми свойствами. Важно выяснить, как свойства такого наполнителя определяют механические характеристики композита на основе полимерной матрицы.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Авторы в сотрудничестве с рядом организаций изучается возможность применения нанопорошков как наполнителей различных полимерных матриц. Содержание наполнителя составляет от десятых долей до десятков процентов. В последние годы исследования расширены на эпоксидные композиции, используемые, в том числе, в качестве антикоррозионных покрытий, в базальтопластиковой арматуре, как конструкционные электроизоляционные материалы [4-7].

Полимерные композиты с нанопорошками могут иметь повышенные и пониженные характеристики по сравнению с немодифицированным полимером. Такие эффекты могут наблюдаться при использовании одного и того же нанопорошка в сочетаниях с различными матрицами или различных нанопорошков с одной и той же матрицей. Наночастицы диоксида кремния имеют особое строение, что, по-видимому, является причиной сложного взаимодействия с матрицей [8]. Можно отметить также, что наночастицы и других порошков, полученных по способу, приведенному в [2], имеют специфическую поверхностную структуру [9].

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ

Основная роль такого наполнителя: он препятствует образованию трещины [3]. Предполагается также, что в отсутствие химического взаимодействия между матрицей и наполнителем он влияет на прочностные характеристики через формирование новой фазы вблизи границы раздела твердой частицы и полимера. Прямое влияние за счет перераспределения нагрузки на частицы отсутствует, поскольку связь между эпоксидной матрицей и наполнителем намного слабее связи между молекулами отвержденной эпоксидной смолы.

Понять значимость эффекта позволяют численные расчеты [7] механических характеристик полимерных материалов со сферическими твердыми частицами. В частности, проводился расчет зависимости модуля Юнга композита от радиуса включений.

Без учета влияния межфазного слоя модуль Юнга не зависит от размера частиц наполнителя. При его

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (Новосибирск).

² Технологический колледж Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления (Улан-Удэ).

³ Бурятский государственный университет (Улан-Удэ).



учете и меньшем размере включений такой параметр монотонно увеличивается. Это, очевидно, объясняется увеличением объемного содержания межфазного слоя по мере уменьшения размера включений. В [7, 8] продемонстрировано различие зависимости относительного предела текучести от объемной доли наполнителя с межфазным слоем и без него.

Экспериментально невозможно отдельно изучить влияние дисперсности наполнителя на перераспределение напряжений в системе и на собственные свойства матрицы. Однако численный анализ позволяет для малых частиц (от 10 до ~100 нм) показать превалирование второго эффекта над первым. На рис.1а приведена зависимость относительного модуля Юнга для эпоксидной смолы ЭД-22, наполненной порошками кремнезема с разным строением поверхности [9], но близкими размерами – 18 нм для Таркосила (Т150) и 14 нм для Аэросила (А200). Порошки оказывают схожее влияние, но А200 воздействует при меньшей концентрации. На рис.1б приведены зависимости относительного модуля Юнга от размера частиц.

Видно, что упрочнение композитов имеет существенное значение в диапазоне размеров частиц наполнителей 10–25 нм, что согласуется с [7]. По наличию максимума при ~18 нм и по поведению системы вне этого диапазона можно сделать вывод, что существуют факторы, снижающие эффект наполнителей.

Влияние наполнителя можно разделить на механическое и структурное. Механическое влияние определяется перераспределением напряжений при деформациях между матрицей и наполнителем. Структурное влияние заключается в изменении свойств полимерной матрицы при взаимодействии с поверхностью частиц наполнителя. Ситуацию можно рассматривать и с другой стороны: матрица содержит включения ядро-оболочка, где частица играет роль ядра, а межфазный слой – оболочки.

Межфазный слой обладает повышенной плотностью, что приводит к увеличению механической устойчивости материала. В связи с этим возникли, по-видимому, представления о предельно наполненных полимерах – системах, в которых вся полимерная жидкость находится в состоянии межфазного слоя. Это соответствует предельному количеству наполнителя, при превышении которого в системе возникают пустоты, что снижает ее механическую устойчивость. Предельное количество наполнителя определяется в основном геометрией частиц и в меньшей степени толщиной межфазного слоя. Толщина межфазного слоя определяется параметрами взаимодействия матрицы и частицы: пористостью поверхности, ее смачиваемостью полимером, адгезией и другими факторами. Важно, что учет большого числа факторов может сильно ограничить возможности численных методов.

Предполагается рассмотреть структурный фактор как определяющий при изучении полимерных композитов с нанопорошками. Планируются работы по изучению связей между наночастицами и полимерной матрицей.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НАНОПОРОШКАМИ

Введение наночастиц в полимерные жидкости затрудняется их агломерацией. Агломераты можно представить как большие частицы с высокой пористостью. Поэтому следует по возможности применять методы деструкции и препятствовать последующему образованию агломератов.

Эффективно разрушать агломераты позволяет ультразвуковая обработка. Кроме того, эпоксидная смола может содержать препятствующие отверждению кристаллиты [10]. Обработка ультразвуком разрушает и их. Наконец, замешивание порошка в полимерную жидкость приводит к внесению

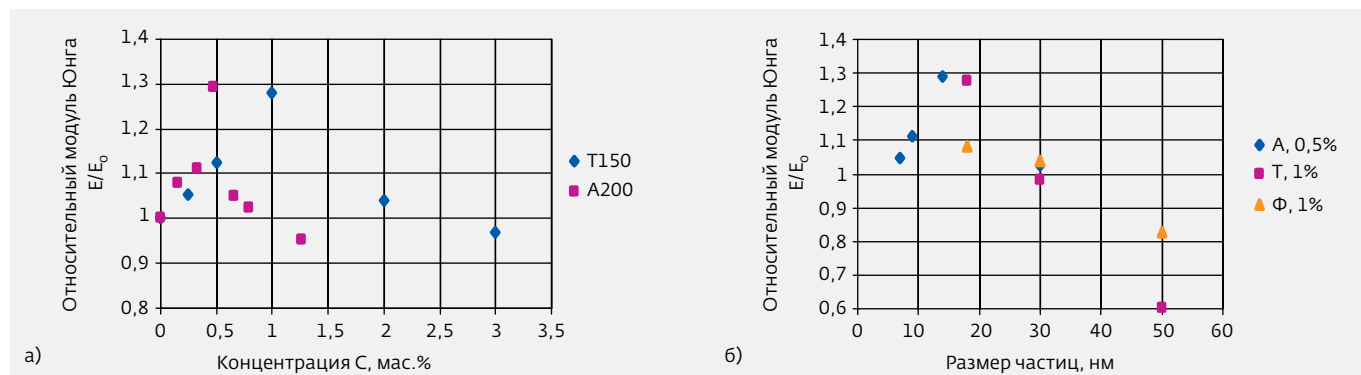


Рис.1. Зависимости относительного модуля Юнга для композитов на основе смолы ЭД-22 с Таркосилом и Аэросилом: а – от концентрации наполнителя; б – от размера частиц

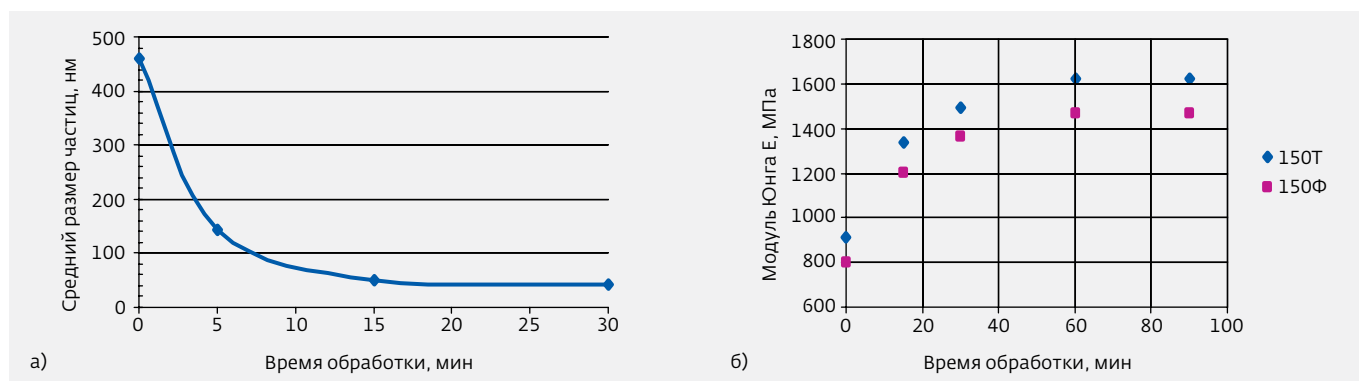


Рис.2. Влияния ультразвуковой обработки на: а – средний размер агломератов; б – прочность образцов с гидрофильными (150Т) и гидрофобными (150Ф) нанопорошками

в неё пузырьков воздуха, который также содержится в полостях между частицами в агломератах и сорбируется на наночастицах. Ультразвуковая обработка с вакуумированием позволяет эффективно удалять воздух, что исключает возникновение воздушных полостей. На рис.2 приведены результаты исследования влияния ультразвуковой обработки на средний размер агломератов и на модуль Юнга образцов с различными наполнителями.

Уменьшение вязкости среды также улучшает диспергирование нанопорошка [11] и способствует при ультразвуковой обработке выведению воздуха. По этим причинам эпоксидная смола или ее смесь с отвердителем нагреваются до $\sim 60^\circ\text{C}$. Лучшему диспергированию наполнителя способствует также большая смачиваемость поверхности наночастиц полимерной жидкостью.

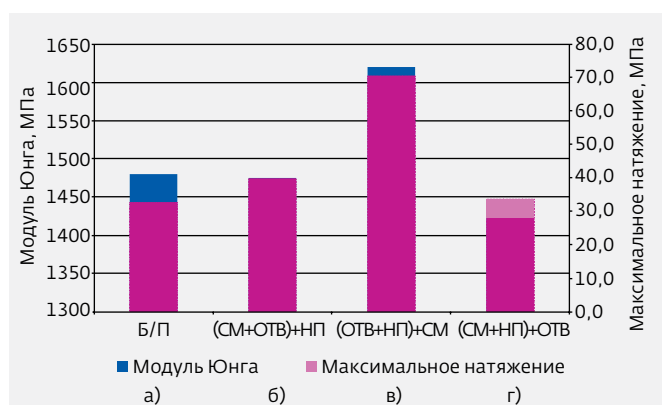


Рис.3. Изменение модуля Юнга и разрывного натяжения от очередности смешения смеси: а – без наполнителя; б – наполнитель введен в смесь отвердителя и эпоксидной смолы; в – наполнитель введен в отвердитель до смешения с эпоксидной смолой; г – наполнитель введен в эпоксидную смолу до смешения с отвердителем

Важен выбор этапа введения нанопорошка. Если наполнитель вводится в эпоксидную смолу до ее смешения с отвердителем, его частицы обволакиваются слоем смолы повышенной плотности. При дальнейшем смешении с отвердителем его молекулы могут испытывать некоторые трудности при смешении со смолой в приповерхностном слое, который будет иметь меньшую степень отверждения. Это приведет к образованию компаунда с включениями мягких частиц, к уменьшению модуля упругости и увеличению ударной вязкости. Аналогичная ситуация может возникнуть и при введении наполнителя в отвердитель до его смешения со смолой.

Следует также принимать во внимание, что эпоксидная композиция до отверждения представляет собой раствор двух веществ, которые могут по-разному взаимодействовать с поверхностью наполнителя. Это может привести к неполному отверждению межфазного слоя. Причиной этого служит различие во взаимодействии отдельных компонентов смеси с поверхностью наночастицы, а не затрудненность механического смешения. В обоих случаях неполнота отверждения может негативно сказаться на устойчивости системы.

В рамках настоящей работы уже получены данные о том, что введение наполнителя в отвердитель оптимально. На рис.3 представлены результаты измерения модуля Юнга и разрывного натяжения для образцов с введением нанонаполнителя на различных этапах.

Соответствующие приемы с применением современного оборудования были отработаны в экспериментах по усилению эпоксидных смол горячего и холодного отверждения.

В целом следует отметить, что, возможно, рассматриваемые модели справедливы и для других нанопорошков. Опыт работы с иными полимерными нанокompозитами [12, 13] был использован при планировании исследований с учетом факторов,



влияющих на прочностные характеристики нанокompозитов на основе эпоксидных смол. Исследовано влияние концентрации и размера частиц, химического состава их поверхности, состава химических групп, привитых на эту поверхность, рецептуры смеси, степени диспергации нанопорошка и порядка смешения компонентов на формирование эпоксидных нанокompозитов. В представленной работе приведены первичные результаты исследований. Более полные данные будут подробно рассмотрены в последующих публикациях.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ №8885, Интеграционным проектом СО РАН 2012-2014 №27, Программой Президиума РАН №8 – проект 8-4.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sridhar Komarneni**. Nanocomposites. – Journal of Materials Chemistry, 2, Issue 12, 1992, p.1219–1230, DOI: 10.1039/JM99202012.
2. **Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В.** Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. – Доклады РАН, 2006, т.409, №3, с.320–323.
3. **Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Агафонов Г.В.** Конструкционные полимерные композиты. – Волгоград, ВолгГТУ, 2010.
4. **Борисова Т.А., Филиппов А.А., Фомин В.М.** Исследование упругих характеристик материала с наличием в структуре нанодисперсного порошка. – Известия Алтайского государственного университета. Математика и механика, 2012, №1–1(73), с.20–21.
5. **Bardakhanov S.P., Vasiljeva I.V., Kuksanov N.K., Mjakin S.V.** Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure. – Advances in Materials Science and Engineering. 2010. Article ID 241695, 5p., DOI:10.1155/2010/241695. – Hindawi Publishing Corp.
6. **Бардаханов С.П., Володин А.М., Зобов К.В., Кенжин Р.М., Лысенко В.И.** Исследование методом электронного парамагнитного резонанса нанопорошков оксида алюминия и других, полученных испарением электронным пучком. – Вестник НГУ. Сер. Физика, 2010, т.5, вып.1. с.97–101.
7. **Черноус Д.А., Шилько С.В., Панин С.В.** Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокompозита. Метод расчета эффективных упругих характеристик. – Физическая мезомеханика, 2010, т.13, №4, с.85–90.
8. **Шилько С.В., Черноус Д.А., Панин С.В.** Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокompозита. Оценка локальной прочности включения, межфазного слоя и приграничного объема матрицы. – Физическая мезомеханика, 2011, т.14, №1, с.67–73.
9. **Сызранцев В.В., Бардаханов С.П., Лысенко В.И.** Вязкость водных дисперсий, содержащих наноразмерные порошки диоксида кремния. – Вестник НГУ. Сер. Физика, 2012, т.7, вып.3, с.96–101.
10. **Прохоров А.М.** и др. Энциклопедия полимеров, в 3-х томах. – М.: 1977.
11. **Хвостов С.А., Роголёв А.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б.** Технология получения наноструктурированных композиционных материалов. – Ползуновский вестник, 2007, №3, с.162–166.
12. **V.M.Kulik, A.V.Boiko, S.P.Bardakhanov, H.Park, H.H.Chun, I.Lee.** Viscoelastic properties of silicone rubber with admixture of SiO₂ nanoparticles. – Materials Science and Engineering, 2011, A 528, p.5729–5732.
13. **Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Соболева К.Н., Трубочеев Г.В.** Исследование прочностных и упругих свойств каучука при добавке наноразмерного порошка диоксида кремния таркосил. – Каучук и резина, 2009, №5, с.5.

THE INTERACTION OF SILICA NANOPARTICLES WITH POLYMERS

A.Zavyalov¹, T.Brusentseva¹, L.Vikulina², S.Bardakhanov¹, DS, T.Chimytov³, Ph.D., V.Syzrantsev¹ / bard@itam.nsc.ru

Nanocomposite materials possess an increase or appearance of new characteristics in comparison with analogues containing macro-and micro-components [1]. Purpose of the work is to modify the properties of the polymer with nanofillers, for which are used mainly the silicates powders of an own production [2].

The fillers can be divided by the length and orientation [3]. Fillers varies in continuous, discrete and disperse according to the first

parameter. Their orientation determines the anisotropy of the properties of the composite. Different types of fillers are combined in polymer composites often. It expands the range of produced materials.

The use of nano-powders because of particle sizes eliminates geometric constraints virtually. Their introduction to the epoxy matrix can be seen as the creation of a composite with new

¹ Institute of Theoretical and Applied Mechanics. SA Khristianovich RAS (Novosibirsk).

² College of Engineering East Siberian State University of Technology and Management (Ulan-Ude).

³ Buryat State University (Ulan-Ude).



properties. It is important to find out how the properties of the filler determine the mechanical characteristics of the composite based on the polymer matrix.

THE STUDY OF POLYMER COMPOSITES

In cooperation with a number of organizations there have been studied the use of nanopowders as fillers of various polymer matrices. The filler amount is vary from a few tenths to dozens of presents. In recent years, studies were extended to epoxy compositions used as an anti-corrosion coatings, basalt plastic reinforcement, as structural insulating materials [4-7].

Polymeric composites with nanopowders can have higher and lower performances in comparison with of unmodified polymer. Such effects can be observed by using the same nanopowder in combination with different matrices or by using different nanopowders with the same matrix. Silica nanoparticles have the specific structure. It seems to be the reason of the complex interaction of it with the matrix [8]. We can also be noted, that the nanoparticles and other powders obtained by the method [2], have a specific surface structure [9].

EFFECT OF NANOPARTICLES IN THE POLYMER MATRIX

The main role of the filler is preventing the formation of cracks. [3] It is also assumed that in the absence of chemical interaction between the matrix and filler, it influences on the strength characteristics through the formation of a new phase near the boundary between the solid particles and the polymer. Direct influence by redistributing of the load on the particle is absent, because the tie between the epoxy matrix and the filler is much weaker bonds between molecules cured epoxy resin.

The numerical calculations allow [7] understand the significance of effects, the mechanical properties of polymer materials with spherical solid particles. In particular, the calculation of the Young's modulus of the composite depending on the radius of the inclusions was carried out.

Excluding the effect of the interfacial layer, Young's modulus does not depend on the size of the filler particles. If taking it into account and at the smaller size of inclusions, such parameter increases monotonically. Obviously, this can be explained by increasing of volume content of the interfacial layer with decreasing of size of the inclusions. In [7, 8] it is demonstrated the difference of the volume relative fraction depending on the amount of filler with and without of the interfacial layer.

Experimentally it is not possible to study separately the effect of dispersion of the filler on the redistribution of stresses in the system and on the intrinsic properties of the matrix. However, numerical analysis allows for the small particles (10 nm - 100 nm) show the prevalence of the second effect over the first. Fig.1 shows the dependence of the relative Young's modulus for the epoxy resin ED-22, filled by silica powders with different surface structure [9], but with similar size 18 nm for Tarkosil (T150) and 14 nm for Aerosil (A200). The powders have similar effect, but A200 acts at lower concentration. On Fig.1b the relative Young's modulus of the particle sizes is shown.

Fig.1. Dependences on the relative Young's modulus for the composites based on resin ED-22 with Aerosil and Tarkosil: a) from the concentration of the filler, b) from the size of the particles: a – Relative Young's modulus E/E_0 ; Concentration, mass %; b – Relative Young's modulus E/E_0 ; Size of the particles, nm

It is seen, that the hardening of composites is essential for the particle size in range of 10-25 nm fillers, which is consistent with [7]. By the presence of a maximum at -18 nm and by the behavior of the system outside of this range, it can be concluded that there are some factors that reduce the effect of fillers.

The influence of the filler can be divided into mechanic and structural. Mechanic effect is determined by redistribution of stresses at strains between matrix and filler. Structural impact is the change in the properties of the polymer matrix in the interaction with the surface of the filler particles. The situation can be viewed from the opposite side: the matrix contains enable core-shell where the particle acts as a nucleus, and the interfacial layer as the shell.

The interphase layer has a high density, which increases the mechanical stability of the material. In this connection the idea of ultimately filled polymers (system in which all the liquid polymer is in the interfacial layer) has been appeared. This corresponds to the limiting amount of the filler, above which there are some voids in the system which reduces its mechanical stability. The limit amount of the filler is determined by the geometry of the particles mainly, and in the lesser extent by the interfacial layer thickness. The thickness of the interfacial layer is determined by the parameters of the interaction of the matrix and of the particle: porous surface, its wetting by polymer, adhesion, and other factors.

It is important that inclusion of a large number of factors can limit the ability of numerical methods severely.

In the study of polymer composites with nanopowders we will consider the structure as a determining factor. The work is planned for studying the links between nanoparticles and the polymer matrix.

TECHNOLOGICAL ISSUES OF POLYMERS FILLING BY NANOPOWDERS

The introduction of nanoparticles in polymeric liquids is hampered by their agglomeration. Agglomerates can be seen as large particles with high porosity. Therefore it should be possible to apply the methods of destruction and prevent the subsequent formation of agglomerates.

The ultrasonic processing allows destroy of agglomerates effectively. In addition, the epoxy resin may have crystallites preventing hardening [10]. But ultrasonic treatment destroys them. Finally, kneading of the powder in a polymer fluid leads to the introduction in it of air bubbles. They are contained also in the voids between of agglomerate particles and absorbed by the nanoparticles. Ultrasonic treatment with vacuum removes of air effectively. It eliminates the formation of air pockets.

Fig. 2 shows the results of studies of the effect of ultrasonic treatment on the average size of the agglomerates and on Young's modulus of samples with different fillers.

Fig.2. Influence of ultrasonic treatment on: a) average size of the agglomerates, and b) strength of samples with hydrophilic (150 T) and hydrophobic (150 F) nanopowders: a – Average size of the particles; Processing time, min; b – Young's modulus E , MPa; Processing time, min

Decrease of the viscosity of the medium also improves the dispersion of nanopowder [11] and helps to remove of air during ultrasonic treatment. Because of these reasons, an epoxy resin or its mixture with hardener are heated to $\sim 60^\circ\text{C}$. The greater wettability of the nanoparticle surface by the polymer liquid also helps to the better dispersion of the filler.

It is important to choose the step of nanopowder introduction. If the filler is introduced into the epoxy resin before it mixed with a hardener the particles are enveloped by a layer of high-density resin. At further mixing with a hardener, its molecules may meet difficulties mixing with the resin in the surface layer, which will have a lower hardening degree. It resulted to the formation of the compound with inclusions of soft particles. They reduce the elastic modulus and increase resilience. A similar situation may arise with the introduction of filler into hardener before mixing with resin.

It is also must be taken into account that the epoxy before hardening is a solution of two substances that may interact differently with the surface of the filler. This can result to incomplete hardening of interfacial layer. The reason of this is the difference in the interaction of individual components of the mixture with surface of nanoparticles, but not a difficulty of mechanical mixing. In both cases incomplete hardening may affect the stability of the system.

In the framework of the article, it was proved that is optimal the introduction of filler into the hardener. Fig.3 shows the results of measurements of Young's modulus and breaking tension for specimens with the introduction of nanofillers at various stages.

Fig.3. Changing Young's modulus and breaking tension on the order of mixing of the mixture: a – no filler, b – filler introduced into mixture of epoxy resin and hardener, c – filler introduced to hardener and epoxy resin mixture, d – filler put in epoxy resin before mixing with the hardener.

Young's modulus, Mpa; Maximum tension, MPa

The appropriate techniques and modern equipment in the experiments were optimized to enhance the epoxy hot and cold hardening.

In general, it should be noted that perhaps the considered models valid for other powders. Other experience of the work with polymer nanocomposites [12, 13] was used in the planning of research in response to factors that affect the strength properties of nanocomposites based on epoxy resins. The influence of the concentration and particle size, the chemical composition of the surface, the composition of chemical groups grafted on the surface, a mixture of recipes, the degree of dispersion of nanopowder and order of mixing on the formation of epoxy nanocomposites is investigated. In the present article there are presented the initial results of research. More complete data will be discussed in subsequent publications.

Work was supported by grants of Ministry of Education and Science of the Russian Federation № 8885, SB of the RAS integration project 2012-2014 № 27, the Program of the Presidium of the RAS № 8 - Project 8-4.

Literature

