



ВВЕДЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Т.Брусенцева*, К.Зобов*, А.Филиппов*, Д.Базарова**, С.Лхасаранов***, А.Чермошенцева***, В.Сызранцев*, к.ф.-м.н./bard@itam.nsc.ru

При использовании композитных материалов (КМ) актуально исследование модификации их состава. В статье представлены результаты модификации эпоксидных КМ наноразмерными порошками диоксида кремния; определено влияние свойств их поверхности на эффективность модификации; рассмотрено влияние гидрофильных и гидрофобных поверхностных групп; получено соотношение между положительными и отрицательными факторами, связанными с добавлением такого порошка.

Основное отличие добавок нанопорошков от обычных микро- и макроразмерных порошков – преобладание поверхностных свойств над объемными свойствами материала. По этой причине их поверхность приобретает основополагающее влияние на изменение свойств КМ.

Ряд теорий описывает изменение характеристик полимеров при введении в них дисперсной фазы. Для эпоксидных смол влияние может быть обусловлено механическими свойствами нанопорошка как сетью распределенных твердых частиц, так и взаимодействием отвердителя со смолой вблизи поверхности ее раздела с порошком. В пограничном слое на свойства могут влиять присутствующие на поверхности наночастиц активные центры, например, изменять стехиометрию реакции вследствие различной плотности реагентов. При отверждении могут создаваться дополнительные связи смолы с порошком либо изменяться структура формирующейся матрицы жестких связей, что повлияет на полноту отверждения и ее механические свойства.

При разнообразии факторов и механизмов влияния необходимо их раздельное изучение. Для этого

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

** Бурятский государственный университет (Улан-Удэ).

*** Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (Улан-Удэ).

INTRODUCTION OF NANOPOWDERS AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE MATERIALS ON EPOXY RESINS

T.Brusentseva*, K.Zobov*, A.Filipov*, D.Bazarova**, S.Lkhasaranov***, A.Chermoshentseva***, V.Syzrantsev*, PhD./bard@itam.nsc.ru

Use of composite materials (CM) makes topical research of modification of their compositions. The subjects of this article are modification of epoxy CM by nano-sized powders of silicon dioxide; influence of properties of their surface on the efficiency of modification; influence of hydrophilic and hydrophobic surface groups; a correlation obtained between the positive and negative factors connected with addition of such a powder.

The basic difference of the nano-sized powder additives from usual micro- and macro-dimensional powders is prevalence of the surface properties over the volume properties of a material. For this reason the surface of the nanopowders acquires a decisive influence on the change of properties of CM.

A number of theories describe a change of characteristics of polymers as a result of introduction of a disperse phase in them. For epoxy resins the influence can be determined by the mechanical properties of a nanopowder as a network of dispersed solid particles, and also by interaction of a hardener with a resin near to the surface of its boundary with a powder.

In the boundary layer the properties can be influenced by the active centers available on the surface of the nanoparticles, for example, stoichiometry of reactions can change owing to a varied density of the reagents. And during consolidation additional resin links with a powder can appear or a structure of a forming matrix of rigid links can change, which will affect the completeness of consolidation and its mechanical properties.

A variety of the factors and mechanisms of influence requires their separate studying. And this demands

* Institute of Theoretical and Applied Mechanics named after S.A. Khristianovich, SB of RAS.

** Buryat State University (Ulan-Ude).

*** East-Siberian State University of Technology & Management (Ulan-Ude).



требуется создание добавок, при использовании которых можно исключить часть факторов.

Свойства поверхности порошка значительно различаются в зависимости от способа его производства [1] и распределения частиц по размеру. Особый интерес представляют типы поверхности с активными гидрофильными и гидрофобными группами. Гидрофильные ОН-группы – полярные и способны образовывать водородные связи с такими же группами в смеси. Сама смола не имеет таких групп и гидрофобна, однако при отверждении эпоксидные группы разрываются с образованием шивок и свободных ОН. Кроме этого, ряд отвердителей может действовать через ОН-группы, включая их в образование связей. Гидрофобные СН-группы относятся к тому же классу соединений, что и молекулы смолы, поэтому они должны способствовать более качественному смешиванию нанопорошка и смолы. Однако такие группы не являются активными центрами отверждения, и наличие гидрофобного нанопорошка не обеспечивает дополнительных химических связей и не влияет на отверждение. Таким образом, гидрофобные частицы представляют собой твердые включения в матрицу отвержденной смолы без дополнительных связей.

При гидрофобизации [2] гидрофильных нанопорошков, полученных испарением электронным пучком [3], были созданы гидрофобные образцы. Так как гидрофобизация основана на замене ОН- на CH_3 -, можно предположить, что другие свойства поверхности неизменны. Это способствует уменьшению числа факторов, влияющих на модификацию КМ.

Задача исследования состояла в выявлении отличий в прочностных свойствах КМ на основе эпоксидной смолы при добавлении нанопорошков диоксида кремния с различной поверхностью и определении влияния их химической и механической модификации. Изучались, в частности, механическое воздействие частиц на структуру матрицы жестких связей, ее морфологию и локальную плотность, увеличение количества химических связей, вызванное внепением таких частиц. Важно, что для гидрофильного нанопорошка наблюдается химическое и механическое взаимодействие со смолой, а для гидрофобного можно считать наличие только механического влияния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были приготовлены образцы из эпоксидных смол ЭД-22 (холодное отверждение) и DER-331 (горячее отверждение) с добавлением различного количества нанодисперсного диоксида кремния. Формула смол одинаковая, но производители и марки различаются,

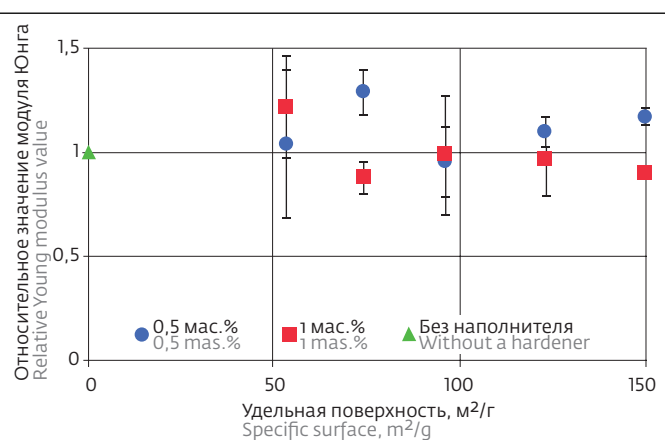


Рис.1. Зависимость относительного изменения модуля Юнга смолы (DER331 + изоМФГТА) от удельной поверхности гидрофильного наполнителя для двух концентраций (мас.%) в сравнении с образцом без наполнителя
Fig.1. Dependence of a relative change of the Young modulus of resin (DER331 + isoMFGTA) on a specific surface of a hydrophilic filler for two concentrations (mass.%) in comparison with a sample without a filler

development of the additives, the use of which can eliminate some of the factors.

Properties of a powder surface differ considerably depending on a method of its manufacture [1] and distribution of the particles by their size. Of special interest are the types of a surface with active hydrophilic and hydrophobic groups.

Hydrophilic ОН-groups are polar and can form hydrogen links with the same groups in a mixture. The resin itself does not have such groups and is hydrophobic, however in the process of consolidation the epoxy groups get broken with formation of linkages and free ОН.

Besides, a number of hardeners can operate through ОН-groups, incorporating them in the formation of links. Hydrophobic СН-groups belong to the same class of compounds, as the resin molecules, therefore, they should promote a better mixing of a nanopowder and a resin.

However such groups are not the active centers of consolidation, and the presence of a hydrophobic nanopowder does not ensure additional chemical bonds and does not affect the consolidation. Thus, the hydrophobic particles are solid inclusions in a matrix of a consolidated resin without additional links.

As a result of hydrophobization [2] of the hydrophilic nanopowders, obtained by an electronic beam evaporation [3], hydrophobic samples were made. Since hydrophobization is based on replacement of ОН- by CH_3 - it is possible to assume, that the other properties of a surface are invariable. This promotes reduction of the number of factors influencing modification of CM.



что может привести к различиям в качестве и чистоте материала. За счет использования различных отвердителей также различны механизмы горячего и холодного отверждения.

Для определения прочности образцы изготовлены по ГОСТ 11262-80. Консистенция матричного материала смолы позволяет получать образцы с использованием литья. Важный фактор – форма должна обладать малой адгезией к эпоксидной смоле. Для холодного отверждения использовались силиконовые формы, для горячего – формы из фторопласта, полости которых повторяли форму образцов для механических испытаний. При горячем отверждении происходила деградация поверхности фторопласта, и он терял устойчивость к адгезии смолы. Для предотвращения прилипания внутренняя поверхность форм покрывалась алюминиевой фольгой. С целью уменьшения вязкости эпоксидной смолы использовалась "водяная баня" при 50°C. После добавления порошка проводилась дегазация смеси, обеспечивались однородное распределение наночастиц в материале матрицы и разбивание ультразвуком их агломератов [4]. Объемное перемешивание отвердителя и эпоксидной смолы также проводилось при повышенной температуре с помощью ультразвукового диспергатора. Для изучения механических свойств материалов использовалась установка ZwickRoellAllroundZ 005.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Были подготовлены образцы из эпоксидной смолы DER-331 с добавлением различной концентрации нанопорошков Таркосил с различной удельной поверхностью [5]. Для отверждения в смолу добавлялся изометилтетрагидрофталиевый ангидрид (изоМФГТА) (8 частей отвердителя на 10 частей смолы). Отверждение проводилось при 150°C. Модуль Юнга для чистой смолы в среднем составил 1,4 ГПа.

При использовании гидрофильных наполнителей с различной удельной поверхностью при двух концентрациях получена зависимость относительного изменения модуля Юнга (рис.1), имеющая для различных концентраций разный характер. Так для концентрации 0,5% существует максимум в области удельной поверхности 74 м²/г. В то же время для концентрации 1% наблюдается уменьшение относительного модуля Юнга с увеличением удельной поверхности.

Было выдвинуто предположение о том, что основной эффект оказывает образованная поверхность раздела в объеме КМ между эпоксидной смолой и наночастицами вне зависимости от их размера. Для подтверждения предположения была построена зависимость относительного модуля Юнга от произведения

The task of the research was to reveal the differences in the strength properties of CM based on epoxy resin, when silicon dioxide nanopowders with varied surfaces were added, and to determine the influence of their chemical and mechanical modification.

In particular, also studied were a mechanical impact of the particles on the structure of a matrix of rigid links, its morphology and local density, increase of the number of chemical links caused by introduction of such particles. It is important that a hydrophilic nanopowder demonstrates a chemical and mechanical interaction with the resin, while in case of a hydrophobic powder only a mechanical influence is noticed.

EXPERIMENT TECHNIQUE

Samples were prepared from epoxy resins ED-22 (cold consolidation) and DER-331 (hot consolidation) with various quantities of nano-dispersed silicon dioxide added. The formulas of the resins were identical, but manufacturers and brand differed, which could result in differences in quality and cleanliness of materials. Due to the use of various hardeners the mechanisms of the hot and cold consolidation were also different.

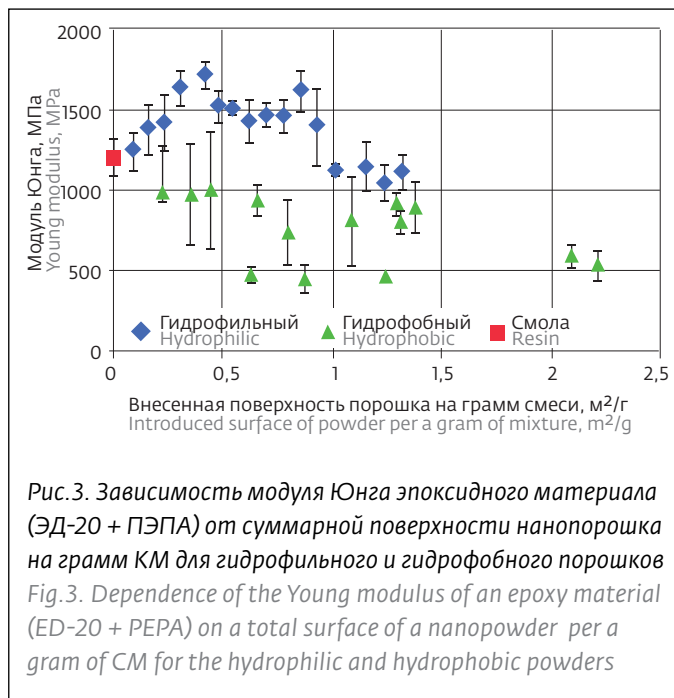
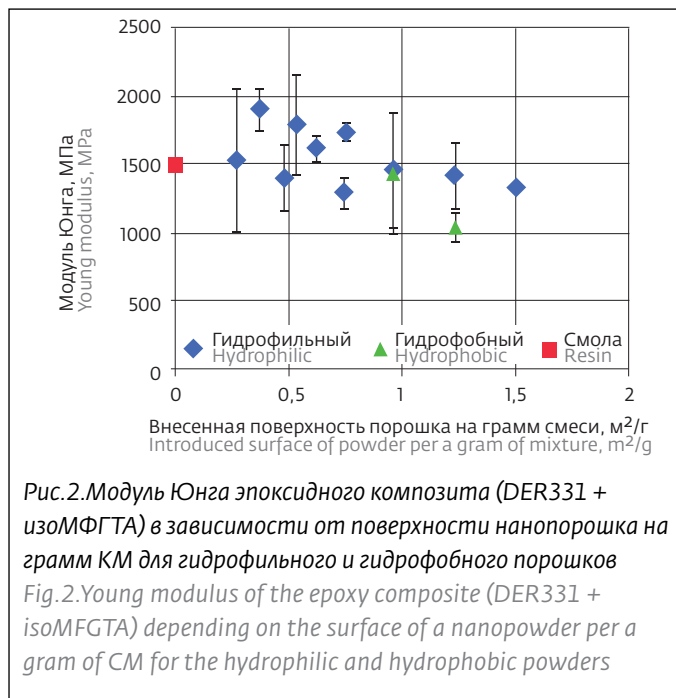
For testing of their strength samples were made in accordance with GOST 11262-80 standard. The consistence of the matrix material of a resin allows us to obtain samples with the use of moulding. An important factor is that a form should only have a small adhesion to the epoxy resin. For cold consolidation silicon forms were used, and for a hot one – forms from fluoroplastic, the cavities of which repeated the form of the samples intended for the mechanical tests.

In case of a hot consolidation there was a surface degradation of the fluoroplastic, and it lost its resistance to adhesion of the resin. In order to prevent sticking the internal surface of the forms was covered with an aluminum foil. In order to reduce viscosity of the epoxy resin "a water bath" was used at 50°C. After a powder was added the mixture was degassed, and a homogeneous distribution of the nanoparticles in a matrix material was ensured, and their agglomerates were broken with ultrasound of [4].

Volume mixing of a hardener and epoxy resin was also done at a raised temperature by means of an ultrasonic dispenser. For studying of the mechanical properties of the materials ZwickRoellAllroundZ 005 installation was used.

RESULTS OF MEASUREMENTS

Samples from epoxy resin DER-331 were prepared with various concentrations of Tarcosil nanopowders of varied specific surfaces [5]. Isomethyltetrahydrophthalic anhydride (isoМФГТА) (8 parts of a hardener per 10 parts of resin) was added to the resin for consolidation, which was done at 150°C. Average Young modulus for pure resin was 1.4 GPa.



удельной поверхности нанопорошка и его массовой концентрации (рис.2). В график включены также данные для гидрофобных порошков.

Видно, что существует максимум при 0,45 м² суммарной внесенной поверхности на грамм композита, составивший до 45% увеличения модуля Юнга. Введение более 1 м² поверхности на грамм смеси негативно сказывается на этом параметре, причем при той же величине поверхности гидрофобные порошки дают больший негативный эффект, чем гидрофильные.

Для набора статистики проведены эксперименты с эпоксидной смолой ЭД-22 холодного отверждения с добавлением гидрофильных и гидрофобных нанопорошков Таркосила. Для отверждения в смолу добавлялся полиэтиленполиамин (ПЭПА) (1 часть на 6 частей смолы). Отверждение проводилось при 25°С. Модуль Юнга для образцов из чистой смолы, полученных в таких условиях, в среднем составил 1,2 ГПа.

Было также исследовано влияние наполнителя Таркосила и других порошков на прочность эпоксидной смолы ЭД-22. Построена зависимость относительного модуля Юнга от произведения удельной поверхности вводимого нанопорошка и его массовой концентрации (рис.3). Видно, что существует максимум в области 0,45 м² внесенной поверхности на грамм КМ, составивший около 40% увеличения модуля Юнга. Введение более 1 м² поверхности на грамм смеси негативно сказывается на модуле Юнга, причем характер зависимости подобен приведенному рис.2. Наблюдается идущий до 0,8 м² более

When hydrophilic fillers with different specific surfaces and in two concentrations were used, dependency of a relative change of the Young modulus (Fig.1) was obtained, which had a different character for various concentrations.

Thus, for the concentration of 0.5 % there was a maximum in the field of a specific surface of 74 м²/g. At the same time for the concentration of 1 % a reduction of the relative Young modulus was observed with an increase of the specific surface.

An assumption was expressed that the main effect is produced by the boundary surface formed in the CM volume between the epoxy resin and the nanoparticles, irrespectively of their size.

For confirmation of the assumption a dependence was built of a relative Young modulus on the product of a specific surface of a nanopowder and its mass concentration (Fig.2). The diagram also includes the data for the hydrophobic powders.

It is visible that there is a maximum at 0.45 м² of the total introduced surface per a gram of the composite, which made up to 45 % of the increase of the Young modulus. Introduction of more than one м² of surface per a gram of a mixture affects this parameter negatively, at that with the same size of the surface the hydrophobic powders give a bigger negative effect, than the hydrophilic ones.

In order to obtain statistical data experiments were made with epoxy resin ED-22 of a cold consolidation with addition of hydrophilic and hydrophobic Tarcosil nanopowders. For the purpose of consolidation polyethylenepolyamine (PEPA) (1 part per 6 parts of resin) was added into the resin. Consolidation was done at 25°С.



размытый пик. Важно отметить, что гидрофобные порошки продемонстрировали снижение модуля Юнга почти для всех величин поверхности.

Можно заключить, что при введении менее 1 м^2 гидрофильного нанопорошка на грамм смеси эффект от образования дополнительных химических связей превышает их отрицательное влияние в КМ. Этот эффект можно объяснить тем, что основная роль наполнителя заключается в препятствовании образованию трещины в результате изменения направления движения или стягивания ее краев [6]. В этом отношении дисперсные наполнители наименее эффективны или даже негативно влияют на процесс за счет создания крупных локальных дефектов в виде границ раздела со средой. Из этого следует необходимость уменьшения размеров частиц такого наполнителя.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ СМЕШИВАНИЯ

Ранее было рассмотрено влияние порядка смешивания на прочность КМ [7]. В результате смешивания порошка с отвердителем получены показатели выше, чем для его смешивания со смолой или с готовой смесью. Это свидетельствует об образовании связи наночастиц с отвердителем. В частности, отвердитель изоМФГТА способен образовывать химическую связь с группами OH -. В целом можно рассматривать такую последовательность смешивания, как модификация наночастиц молекулами отвердителя, что увеличивает химическую активность частиц в смоле.

Вопрос о свойствах поверхности нанопорошка не уступает по важности проблеме размера частиц. Эксперимент свидетельствует, что гидрофильный порошок лучше модифицирует смолу, чем гидрофобный, однако если модифицировать им отвердитель, эффект может быть сильнее. Вероятно, многое будет определяться химическим взаимодействием отвердителя и наночастиц. Кроме этого, можно модифицировать поверхность порошка не только углеводородными, но и, например, NH_3 -группами, которые могут участвовать в полимеризации эпоксидной смолы.

Введение порошка Таркосил в смолы ЭД-22 и DER-331 приводит к изменению прочности КМ на их основе. В целом получено соотношение между повышением прочности эпоксидного КМ в результате увеличения числа химических связей и уменьшения прочности за счет нарушения матрицы сшивающих связей. Анализ показал важность определения суммарной величины внесенной поверхности. Максимальное увеличение модуля Юнга КМ составляет 45% и соответствует около $0,45 \text{ м}^2$ поверхности гидрофильного нанопорошка

An average Young modulus for the samples of pure resin obtained in such conditions was 1.2 GPa.

The influence of Tarcosil filler and other powders on the strength of epoxy resin ED-22 was also studied. A dependency was built of the relative Young modulus on the product of the specific surface of the introduced nanopowder and its mass concentration (Fig.3). It was visible that there was a maximum at 0.45 м^2 of the introduced surface per a gram of CM, which was about 45 % of the increase of the Young modulus.

Introduction of more than one м^2 of a surface per a gram of mixture affected the Young modulus negatively, at that, the character of the dependence was similar to Fig.2. Less obvious peak was observed going up to 0.8 м^2 . It is important to point out that the powders demonstrated a decrease in the Young modulus almost for all the surface sizes.

It is possible to conclude, that in case of introduction of less than one м^2 of a hydrophilic nanopowder per a gram of a mixture the effect from formation of the additional chemical bonds exceeds their negative influence in CM.

This effect can be explained by the fact that the main role of a filler consists in prevention of formation of a crack as a result of changing direction or constriction of its edges [6].

In this respect the dispersed fillers are the least effective or even have a negative influence on the process due to creation of large local defects in the form of boundaries with the environment. Hence, there is a necessity to reduce the sizes of the particles of such a filler.

INFLUENCE OF THE SEQUENCE OF MIXING

Earlier we discussed the influence of the sequence of mixing on the strength of CM [7]. As a result of mixing of a powder with a hardener we obtained higher results than in case of mixing it with a resin or a ready mixture. This testifies to formation of links of the nanoparticles with the hardener.

In particular, isoMFGTA hardener can form a chemical bond with OH -groups. In general we can consider such a sequence of mixing as a modification of nanoparticles by the hardener molecules, which increases the chemical activity of the particles in a resin.

The question of the properties of the nanopowders' surfaces is no less important than the problem of the size of the particles. An experiment testifies that a hydrophilic powder modifies a resin better than a hydrophobic one, however, if we modify a hardener with it, the effect can be stronger.

Possibly, much will be determined by a chemical interaction of a hardener and nanopowders. Besides, a powder's surface can be modified not only by the hydrocarbonic, but also, for example, NH_3 -groups, which can participate in a polymerization of the epoxy resin.

Introduction of Tarcosil powder into ED-22 and DER-331 resins results in changing of the strength of CM based on them. In general, a correlation was obtained between



на грамм смеси. Введение более 1 м² поверхности на грамм смеси негативно сказывается на модуле Юнга. Порядок подготовки смеси свидетельствует о возможности модификации поверхности нанопорошка соединениями, которые могут больше усилить модификацию КМ, чем ОН-группы.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ №8885.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.P. Bardakhanov, I.V. Vasiljeva, N.K. Kuksanov, S.V. Mjakin. 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.
2. Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Лыгденев В.Ц., Лысенко В.И., Скиба С.С., Номоев А.В., Манаков А.Ю., Сызранцев В.В., Романов Н.А., Калашников С.В., Труфанов Д.Ю. Синтез гидрофобизированных нанопорошков диоксида кремния. – Вестник НГУ. Сер. Физика, 2013, т.8, вып. 1.
3. Патент РФ №2067077. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. // Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В. – Приор.от 26 января 1994 г., опубл. в Б.И. №27, 1996.
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. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куksанов 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.
6. Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Агафонов Г.В. Конструкционные полимерные композиты. – Волгоград, ВолгГТУ, 2010.
7. Завьялов А., Брусенцева Т., Викулина Л., Бардаханов С., Чимытов Т., Сызранцев В. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами. – Наноиндустрия, 2013, №1, с.32-35.

the growth of strength of an epoxy CM as a result of an increase of the chemical bonds and lessening of the strength due to a breakage of the cross-linking matrix. An analysis demonstrated importance of determination of the total value of the introduced surface.

The maximal increase of the Young modulus of CM is 45% and corresponds to 0.45m² of the surface of a hydrophilic nanopowder per a gram of mixture. Introduction of more than one m² of the surface per a gram of mixture tells negatively on the Young modulus. The order of preparation of a mixture testifies that it is possible to modify the nanopowders' surfaces with the compounds, which can increase modification of CM more than OH-groups.

The work was supported by Grant №8885 of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

LITERATURE

1. S.P.Bardakhanov, I.V.Vasiljeva, N.K.Kuksanov, S.V.Mjakin. 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.
2. S.P.Bardakhanov, A.P.Zavialov, V.Ts.Lygdenov, V.I.Lysenko, S.S.Skiba, A.V.Nomoyev, A.Yu. Manakov, V.V.Syzrantsev, N.A.Romanov, S.V.Kalashnikov, D.Yu.Trufanov. Synthesis of hydrophobized nanopowders of silicon dioxide. – SU Bulletin. Physics series., 2013, v.8, issue 1.
3. V.P.Lukashov, S.P.Bardakhanov, R.A.Salimov, A.I.Korchagin, S.N.Fadeyev, A.V.Lavrukhin. Method for obtaining of ultradispersed silicon dioxide, a device for its realization and ultradispersed silicon dioxide. // Patent of the Russian Federation №2067077, Prior.of January, 26th, 1994, Bull. № 27, 1996.
4. T.A.Borisova, A.A.Filippov, V.M.Fomin. Research of the elastic characteristics of a material with presence in its structure of a nanodispersed powder. – News of the Altay State University. Mathematics and Mechanics, 2012, №1-1(73), p.20-21.
5. S.P.Bardakhanov, A.I.Korchagin, N.K.Kuksanov, A.V.Lavrukhin, R.A.Salimov, S.N.Fadeyev, V.V.Cherepkov. Obtaining of nanopowders by evaporation of the initial substances on an accelerator of electrons at an atmospheric pressure. – Reports of RAS, 2006, v.409, №3, p.320-323.
6. N.A.Adamenko, A.V.Fetisov, G.V.Agafonov. Constructional polymeric composites. – Volgograd, VolgGTU, 2010.
7. A.Zavjalov, T.Brusentseva, L.Vikulina, S.Bardakhanov, T.Chimyrov, V.Syzrantsev. Interaction of nanoparticles of silicon dioxide with polymers. – Nanoindustry, 2013, №1, p.32-35.