

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСИЙ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА МАРКИ DER-330
И БЕЛОЙ САЖИ МАРКИ БС-50**

А.А. Пыхтин[@], аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: nanocntpolimer@gmail.ru

Рассматривается влияние наночастиц диоксида кремния в виде белой сажи марки БС-50 на реологические свойства, усадку и усадочные остаточные напряжения при отверждении эпоксидного олигомера. Показано, что при введении наночастиц БС-50 в оптимальной концентрации в эпоксидный олигомер марки DER-330 наблюдается их агломерация, которая сопровождается аномальным поведением дисперсной системы со снижением вязкости на ~25%, конечной усадки на ~15% и уровня остаточных напряжений – примерно в 4-10 раз. Снижение вязкости, усадки и остаточных напряжений (при 70°C) наблюдается при введении 0.05% об. белой сажи.

Ключевые слова: *эпоксидный олигомер, наночастицы, белая сажа, нанокompозит.*

**TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NANODISPERSIONS BASED ON DER-330 EPOXY
RESIN AND BS-50 FUMED SILICA**

A.A. Pykhtin[@], I.D. Simonov-Emelyanov

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: nanocntpolimer@gmail.ru

The influence of silica dioxide nanoparticles in the form of fumed silica BS-50 on the rheological properties, residual shrinkage and shrinkage stresses upon curing an epoxy resin is considered. It is shown that the introduction of BS-50 in the optimum concentration of nanoparticles into DER-330 epoxy resin results in agglomeration, which is accompanied by an abnormal behavior of the disperse system with a decrease in viscosity by ~ 25%, ultimate shrinkage by ~ 15% and the level of residual stresses by a factor of ~ 4–10. These properties are manifested when the concentration of fumed silica is 0.05 vol. % The introduction of fumed silica slows the rise of residual stresses and increases the induction period from 2 to 4 hours. Depending on the mode of curing the minimum residual stress is observed at different concentrations of BS-50. At temperatures of 30°C and 50°C concentration was 0.5 vol. %, and at 70°C – 0.05 vol. %. Curing at 30°C and 50°C result in a fall of residual stress by a factor of 12 and 4, respectively, at 70°C, by a factor of 4.

Keywords: *epoxy resin, nanoparticles, fumed silica, nanocomposite.*

Введение нанонаполнителей позволяет регулировать физико-механические характеристики дисперсно-наполненных нанокompозиционных материалов (ДННКМ), а также радиопрозрачность, электрофизические, мембранные и другие специальные характеристики [1–4]. В качестве нанонаполни-

телей широко используют различные виды углеродных нанотрубок, фуллеренов, графенов, астраленов, технических углеродов, а также диоксиды титана и кремния, алмазную шихту и т. д. [5, 6].

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации белой сажи марки БС-

50 на реологические свойства эпоксидного олигомера, его усадку и усадочные остаточные напряжения при отверждении.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы был выбран низковязкий эпоксидиановый олигомер марки DER-330 фирмы Dow Chemicals (вязкость 7–10 Па·с, плотность 1.15–1.17 г/см³, массовая доля эпоксидных групп 23.2–24.4%, трехфракционный состав с содержанием первой низкомолекулярной фракции 92% и ассоциатов – не более 5% об.), который практически не обладает начальной гетерогенностью.

Для отверждения эпоксинаносистем использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость 30 мПа·с, плотность 0.995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп 24 г/экв.), характеризующийся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов.

В качестве нанонаполнителя была выбрана белая сажа (диоксид кремния) марки БС-50 (ГОСТ 18307-78, компания «БСК», Россия), диаметр частиц которой составляет ~45 нм, удельная поверхность 50 м²/г, насыпная плотность 0.23 г/см³, истинная плотность 2.3 г/см³, параметр $\phi_{\max}$ (упаковка частиц, максимальная доля на наполнителя) ~0.2 об. д.

О распределении наночастиц БС-50 и их размерах в жидком эпоксидном олигомере DER-330 судили по спектрам мутности и кривой Геллера с помощью колориметра КФК-2 [7–9].

Исследование влияния концентрации БС-50 на реологические свойства связующего на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда (Brookfield R/S Rheometer).

Усадку нанокомпозитов определяли (режим отверждения 24 ч при 20°C) по dilatометрической методике, разработанной на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского технологического университета (Институт тонких химических технологий) [10].

Изучение кинетики нарастания остаточных напряжений проводили консольным методом (метод А.Т. Санжаровского) на стеклянной подложке при температурах 30, 50 и 70°C [11].

Результаты и их обсуждение

Одной из проблем введения наночастиц в вязкие полимерные связующие является их агломерация и неравномерное распределение по объему дисперсионной среды в зависимости от концентрации.

Для обеспечения равномерного распределения наночастиц по объему эпоксидианового олигоме-

ра (без отвердителя) использовали метод дробного введения. С этой целью последовательно проводили следующие операции: готовили 1%-ную дисперсию наночастиц в эпоксидном олигомере, затем разбавлением получали заданную концентрацию наночастиц, после этого композицию смешивали в смесителе при 80°C в течение 20 мин, затем дисперсию охлаждали до 10°C и при данной температуре проводили смешение в течение 30 мин. Отвердитель вводили в систему после распределения наночастиц в объеме жидкого олигомера.

На рис. 1 приведена зависимость диаметра светорассеивающих частиц БС-50 в DER-330 от их содержания.

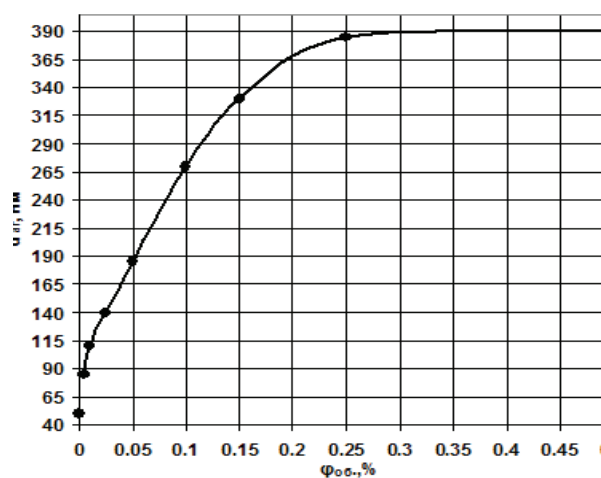


Рис. 1. Зависимость размера светорассеивающих частиц в системе DER-330 + БС-50 от концентрации нанонаполнителя.

Для всех исследованных дисперсий показано, что путем дробного метода смешения и получения нанодисперсий в эпоксидном олигомере удастся распределить наночастицы БС-50 до размера 80–100 нм (то есть на нанометровом уровне) при концентрациях, не превышающих 0.005–0.01% об.

Введение высокодисперсных частиц нанонаполнителей в эпоксидные олигомеры приводит, как правило, к повышению вязкости и их загущению, что следует учитывать при получении полимерных связующих для пропитки волокнистых армирующих наполнителей.

Были исследованы реологические свойства дисперсий наночастиц БС-50 в эпоксидном олигомере марки DER-330 с разным их содержанием.

На рис. 2 приведена зависимость относительной вязкости системы DER-330 + БС-50 от концентрации наночастиц.

Показано, что при введении белой сажи от 0.01 до 0.15% об. происходит снижение вязкости (примерно на 25%), и минимум вязкости наблюдается

при концентрации 0.05% об. Такое anomальное поведение наносистемы связано с процессами структурообразования, формированием рыхлого межфазного слоя и агломерацией наночастиц.

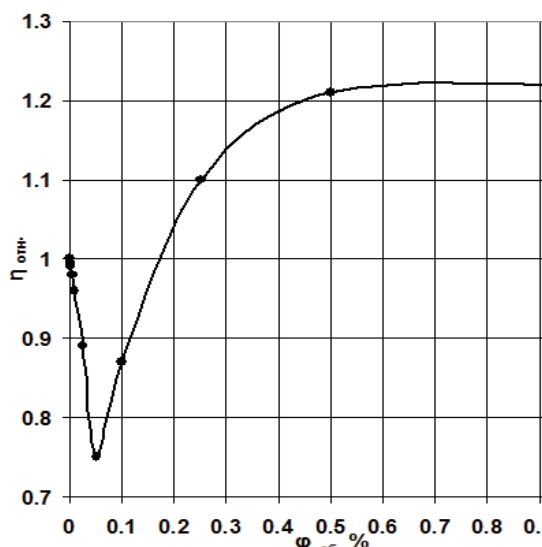
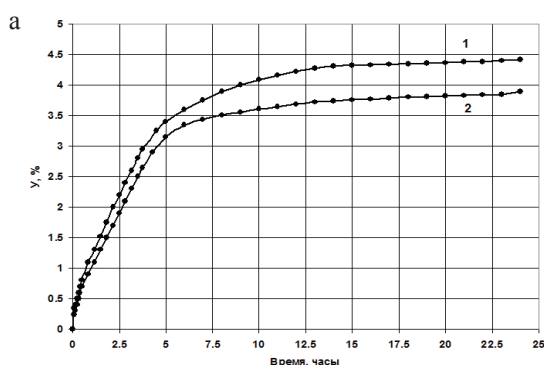


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости системы DER-330 + БС-50 от концентрации нанонаполнителя.

Снижение вязкости дисперсной системы на основе эпоксидного олигомера DER-330, содержащей до 0.15% об. наночастиц БС-50, связано с высокой удельной поверхностью белой сажи, адсорбцией и образованием рыхлых межфазных слоев.

В работах Тростянской Е.Б. с сотр. было показано, что адсорбция эпоксидных олигомеров на диоксиде кремния сопровождается разрыхлением структуры и образованием рыхлых межфазных слоев толщиной до 300 нм [12, 13].



Как следует из кривой Геллера, с увеличением концентрации наночастиц БС-50 происходит их агломерация. Снижение вязкости в этом случае может быть также связано с «вязкоупругим фазовым разделением в мягких средах», возникающим при динамическом воздействии на систему, состоящую из двух компонентов, скорости релаксации которых значительно различаются [14]. В малых концентрациях (до 0.005% об.) наночастицы БС-50 находятся в состоянии динамического равновесия. Существует большое количество наночастиц, которые растворяются в эпоксидном олигомере. В концентрационном интервале примерно от 0.005 до 0.05% об. происходит агломерация частиц до определенного размера, с последующим выделением агломератов в отдельную «квазифазу». В данном случае, агломерацию наночастиц БС-50 можно рассматривать как процесс фазового разделения с выделением новой фазы, который, по сути, является процессом перестройки структуры, приводящим к снижению вязкости, по аналогии со смесями полимеров [15].

При течении таких систем происходит образование слоистой структуры со слоями, резко различающимися по вязкости, и возникает послойное сдвиговое течение. Явление структурообразования и возникновение послойного течения в дисперсиях, содержащих наночастицы, достаточно подробно описаны в работе [16].

Формирование трехмерной структуры эпоксиполимера при отверждении олигомеров сопровождается уплотнением и усадочными процессами [10, 17, 18].

Результаты исследования процессов усадки наносистем при отверждении приведены на рис. 3.

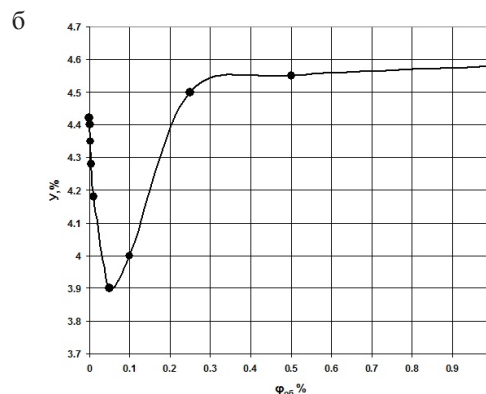


Рис. 3. Зависимость усадки наносистем при отверждении: а) от времени отверждения эпоксинанокомпозиата: 1 – DER-330 + ТЭТА; 2 – DER-330 + 0.05% об. БС-50 + ТЭТА; б) от концентрации нанонаполнителя: система DER-330 + БС-50 + ТЭТА.

Как показано на рис. 3а и 3б, введение наночастиц БС-50 в количестве 0.005–0.2% об. приводит к снижению усадки нанокомпозиата, и при концентрации 0.05% об. наблюдается минимум усадки

(снижение на ~15-20%). Это связано с адсорбцией на поверхности наночастиц эпоксидного олигомера, формированием разрыхленной структуры межфазных слоев и влиянием агрегации наночастиц в

структуре нанокомпозита. Наночастицы БС-50 также способствуют лучшей диссипации тепла, выделяющегося в процессе отверждения эпоксидного олигомера, и снижают перегрев отверждающейся системы, тем самым замедляя кинетику реакции, что оказывает влияние на процессы усадки.

Химическая реакция образования трехмерной структуры при отверждении олигомеров сопровождается усадкой, в результате которой возникают остаточные напряжения, снижающие физико-механические характеристики композиционных материалов.

Замедление кинетики усадочных процессов при отверждении наносистем на основе DER-330 может привести к более полной релаксации и изменению кинетики нарастания (рис. 4), а также уровня остаточных напряжений (рис. 5).

Кинетические кривые нарастания остаточных напряжений (рис. 4) имеют S-образную форму, где можно выделить три характерных области: область 1 – индукционный период (до 2 ч), область 2 – нарастания остаточных напряжений (от 2 до 6 ч) и область 3 – постоянный уровень остаточных напряжений (от 6 до 10 ч).

Введение наночастиц снижает скорость нарастания

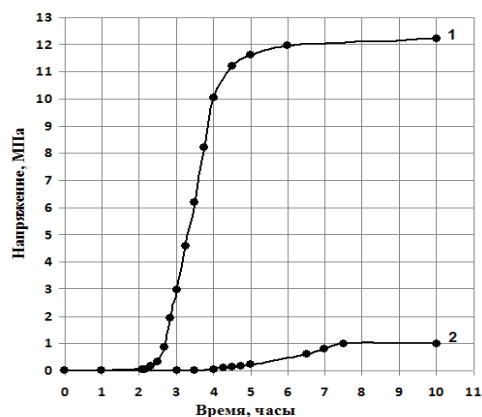


Рис. 4. Кинетика нарастания остаточных напряжений при 30°C в DER-330 (1) и в системе DER-330 + 0.5% об. БС-50 (2) при отверждении.

и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидного олигомера (приблизительно в 12 раз), при этом индукционный период возрастает с 2 до 4 ч.

На рис. 5 приведены зависимости остаточных напряжений наносистем при разных температурах отверждения от концентрации наночастиц.

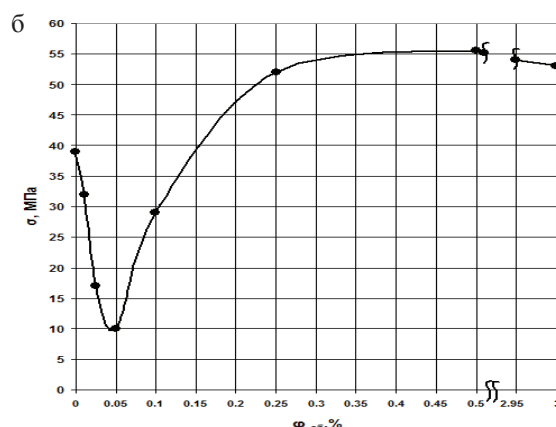
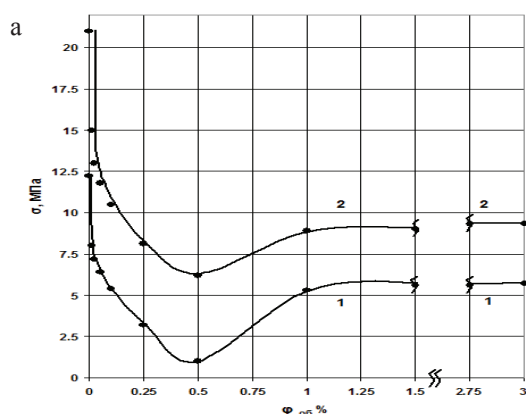


Рис. 5. Зависимость усадочных остаточных напряжений при отверждении нанокомпозитов на основе системы DER-330 + БС-50 при 30°C (1а), 50°C (2а), 70°C (б) от содержания нанонаполнителя.

В этом случае в области малых содержаний наночастиц (до 0.25–1.0% об.) также наблюдается аномальное поведение наносистем и резкое снижение уровня напряжений (аналогично вязкости и усадке). Показано, что при введении 0.05–0.5% об. наночастиц БС-50 в эпоксидный олигомер марки DER-330 остаточные напряжения снижаются в 3.5–12 раз, что существенно зависит от температуры отверждения. С повышением температуры отверждения (от 30 до 70°C) уровень остаточных напряжений возрастает с 12 до 40 МПа, при этом эффективность действия наночастиц снижается. Так, при температуре отверждения, равной 30°C, остаточные напряжения снижаются с 12.5 до 1 МПа (в ~12 раз), при 50°C – с 21 до 6.2 МПа (в ~3.5 раза) и при 70°C – с 39 до 10 МПа (в ~4 раза).

Отметим, что при 70°C минимум остаточных напряжений достигается уже при введении 0.05% об. наночастиц БС-50, а при 30 и 50°C требуется введение ~0.5% об.

Такое поведение наносистем связано, с одной стороны, со снижением вязкости при повышении температуры, а с другой, с агломерацией наночастиц в среде с переменной вязкостью с ростом их содержания.

В общем случае формирование рыхлых межфазных слоев и агломерация наночастиц определяют как кинетику, так и уровень остаточных напряжений в наносистеме.

Заключение

В работе впервые приведены данные по аномальному поведению наносистем на основе эпок-

сидных олигомеров и наночастиц БС-50 в области малых (оптимальных) концентраций. Предложено теоретическое объяснение этого факта с позиций формирования рыхлых межфазных слоев на границе раздела фаз, агломерации частиц и процессов выделения агрегатов из раствора наночастиц в олигомере,

аналогично расслаиванию полимер-полимерных систем при переходе через спинодаль (спинодальный распад).

Работа выполнена в рамках хоздоговора № 2Б-85-365.

Список литературы:

1. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
2. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 230 p.
3. Юдович В.М., Морозова С.Е., Юдович М.Е., Тойкка А.М., Пономарёв А.Н. // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2010. Вып. 3. С. 36–44.
4. Картаман Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 49–57.
5. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79 (11). С. 1027–1064.
6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3-4. С. 28–46.
7. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. 177 с.
8. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических ВУЗов. М.: Химия, 2004. 445 с.
9. Апекумов Н.В., Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. 2013. № 10. С. 13–19.
10. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. 274 с.
11. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Коллоидная химия: лабораторный практикум. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. 48 с.
12. Тростянская Е.Б., Головкин Г.С. // Пластические массы. 1976. № 11. С. 11–17.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. М.: МИТХТ, 1987. 76 с.
14. Tanaka H., Araki T. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.
15. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1978. 216 с.
16. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044–2053.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Апекумов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 89–92.
18. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В.,

References:

1. The world of materials and technologies. Polymer nanocomposites / Ed. Wing May Yu, Zhong-Zhen Yu. M: Technosphere, 2011. 688 p. (in Russ.)
2. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 230 p.
3. Yudovich V.M., Morozov S.E., Yudovich M.E., Toikka A.M., Ponomarev A.N. // Vestnik of St. Petersburg State University. 2010. Ser. 4. V. 3. P. 36–44. (in Russ.)
4. Kartaman N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mammadli U.M., Arzumanova N.B. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 2016. № 1-2. P. 49–57. (in Russ.)
5. Badamshina E.R., Gafurov M.P., Estrin J.I. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2010. V. 79 (11). P. 1027–1064. (in Russ.)
6. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Jurkov G.Y. // Russian Nanotechnologies. 2013. V. 8. № 3-4. P. 28–46. (in Russ.)
7. Klenin V.I., Shchegolev S.Y., lavrushin V.I. Characteristic functions of light scattering disperse systems. Saratov: Publishing House of Saratov University, 1977. 177 p. (in Russ.)
8. Shchukin E.D., Colloidal chemistry: textbook for universities and chemical-technological universities / Shchukin E.D. [et al.]. M.: Khimiya, 2004. 445 p. (in Russ.)
9. Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Simonov-Emelyanov I.D. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 2013. № 10. P. 13–19. (in Russ.)
10. Sanzharov A.T. Methods for determining the mechanical and adhesion properties of polymer coatings. M.: Nauka, 1974. 274 p. (in Russ.)
11. Kudryashov S.Y., Onuchak L.A. Colloid chemistry: Laboratory workshop. Samara: Ed. «Univers-groups», 2006. 48 p. (in Russ.)
12. Trostyansky E.B., Golovkin G.S. // Plasticheskie massy (Plastjournal). 1976. № 11. P. 11–17. (in Russ.)
13. Simonov-Emelyanov I.D., Kuleznev V.N. Principles of creation of composite materials. M.: MITHT, 1987. 76 p. (in Russ.)
14. Tanaka H., Araki T. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.
15. Kuleznev V.N. Mixtures of the polymers. M.: Khimiya, 1978. 216 p. (in Russ.)
16. Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Plate N.A., Picken S.J. // Vysokomolekulyarnye

Трофимов А.Н., Кандырин Л.Б., Зарубина А.Ю.,
Апексимов Н.В. // Клеи. Герметики. Технологии.
2012. № 12. С. 6–10.

soedineniya (Macromolecular compounds). 2009. V. 51.
№ 11. P. 2044–2053. (in Russ.)

17. Simonov-Emelyanov I.D., Apeksimov N.V.,
Trofimov A.N., Surikov P.V., Homjakov A.K. // Vestnik
MITHT. 2011. V. 6. № 4. P. 89–92. (in Russ.)

18. Simonov-Emelyanov I.D., Surikov P.V.,
Trofimov A.N., Kandyrin L.B., Zarubin A.J., Apeksimov
N.V. // Klei. Hermetiki. Tekhnologii (Adhesives.
Sealants. Technology). 2012. № 12. P. 6–10. (in Russ.)