

УДК 678.01

*Т. А. Брусенцева, А. А. Филиппов, В. М. Фомин***Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц***T. A. Brusentseva, A. A. Filippov, V. M. Fomin***Composite Materials Based on Epoxy Resin and Nanoparticles**

Использование композиционных материалов вместо традиционных позволяет уменьшить вес продукта существенно, не делая прочностные характеристики хуже, что особенно важно для авиационной и аэрокосмической промышленности. Исследованы физико-механические характеристики наномодифицированных эпоксидных композиционных материалов. Полимерные материалы часто не имеют достаточной жесткости и прочности, чтобы обеспечить требования, предъявляемые к конструкциям. Введение разнообразных усиливающих наполнителей является традиционным способом улучшения этих свойств, достаточных для того, чтобы наполненные полимеры можно было использовать как конструкционные материалы. Цель работы — разработка метода модификации эпоксидных связующих наночастицами диоксида кремния и технологии получения композиционных материалов на их основе с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Рассмотрено изменение модуля Юнга и разрывного натяжения от очередности введения наполнителя. Проведена серия экспериментов с целью изучения влияния размера частиц наполнителя на характер разрушения композиционного материала.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наночастицы, механические характеристики, модификация.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04

Развитие полимерных технологий ведет к непрерывному расширению класса полимеров, наполненных частицами, что, в свою очередь, повышает необходимость предсказания механических свойств подобных материалов. При наполнении вязких термопластов жесткими наполнителями в количестве более 20% наблюдается переход от пластического течения к хрупкому разрушению [1, с. 24–32]. При этом имеет место существенное снижение ударной вязкости, работы разрушения [2, с. 5269–5272]. Модуль упругости растет с возрастанием количества наполнителя, но при этом увеличиваются размер и количество трещин, возникающих в процессе нагружения при отслаивании матрицы от дисперсных частичек, в момент достижения напряжений, соответствующих адгезионной прочности системы.

The use of composite materials instead of conventional ones allows a significant reduction of product weight without deteriorating strength characteristics, which is particularly important for aviation and aerospace industry. This paper deals with the research of physical and mechanical characteristics of nano-modified epoxy composite materials. Polymer materials often do not possess sufficient rigidity and strength to satisfy requirements to various structures made of these materials. Insertion of various reinforcing fillers is a conventional method of improving these properties so that filled polymers could be used as structural materials. The goal of this study is to develop a method of epoxy resin binder modification by silicon dioxide nanoparticles and a technology of obtaining the corresponding composite materials with improved performance. Changes of Young's modulus and modulus of rupture according to the order of the filler insertion are investigated. A series of experiments is conducted to study the effect of filler particles size on composites materials fracture.

Key words: Epoxy resin; Nanosilica; Mechanical properties; Modification.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что путем уменьшения размеров частиц наполнителя и разброса их диаметров можно существенно снизить вероятность появления крупных дефектов [3, с. 1–7].

Процедура эксперимента. Для исследований были выбраны гидрофильные наноразмерные порошки диоксида кремния Таркосил (серия Т) с удельной поверхностью 54, 74, 96 и 150 м²/г, что соответствует средним размерам частиц 50, 37, 30 и 18 нм, А-90 (30 нм), А-200 (14 нм), А-300 (9 нм), А-380 (7 нм). Во всех экспериментах в качестве матрицы использовалась эпоксидная смола ЭД-20. Для отверждения в смолу добавлялся отвердитель ПЭПА в соотношении 1 часть отвердителя к 6 частям смолы. Для диспергирования нанопорошка в матрице использовался

ультразвук. Для проведения экспериментов были подготовлены образцы в соответствии с ГОСТ 11262–80 с прямоугольным сечением в рабочей части.

Анализ теоретических работ поставил вопрос о влиянии порядка смешивания смеси. Порошок обладает большой активной поверхностью и может адсорбировать на нее смолу или отвердитель, меняя тем самым стехиометрию в локальных областях. Для проведения исследований был подготовлен ряд образцов с разной последовательностью смешения компонент. В работе были рассмотрены возможные варианты диспергирования: эпоксидная смола без добавления порошка; в смолу с отвердителем замешивался порошок и диспергировался с помощью УЗД; сначала диспергировали нанопорошок в отвердителе, менее вязком, затем добавляли смолу; порошок смешивали со смолой, затем добавляли отвердитель. Данные по измерению модуля Юнга и разрывного натяжения представлены на рисунке 1.

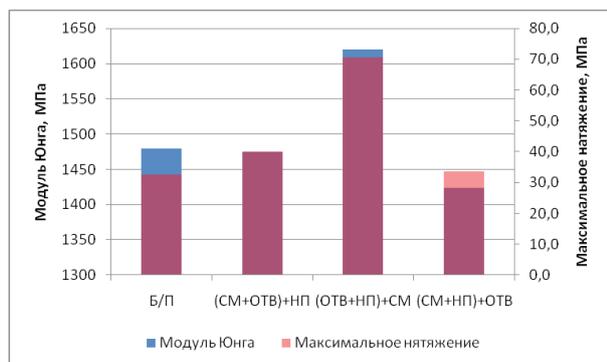


Рис. 1. Изменение модуля Юнга и разрывного натяжения от очередности введения наполнителя Т-150

Видно, что наилучшие результаты показывает диспергация нанопорошка Т-150 с помощью УЗ в отвердителе, с последующим добавлением смолы.

Величина модуля Юнга для образцов из чистой смолы составила $E_0 = 1,2$ ГПа. Далее используется величина относительного модуля Юнга, отнесенного к этому значению. В экспериментах использовались гидрофильные порошки А-200, А-300, А-380. Были получены следующие зависимости относительного модуля Юнга (рис. 2). Рост модуля Юнга наблюдается при росте массовой концентрации от 0 до 0,4% и максимальному значению соответствует 7–15% при концентрации 0,3–0,5 масс.% для различных наполнителей. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя идет плавное снижение значения модуля Юнга. Снижение модуля, предположительно, связано с ростом количества агломератов наполнителя и пузырьков воздуха, которые остаются даже после использования вакуумирования и использования УЗД.

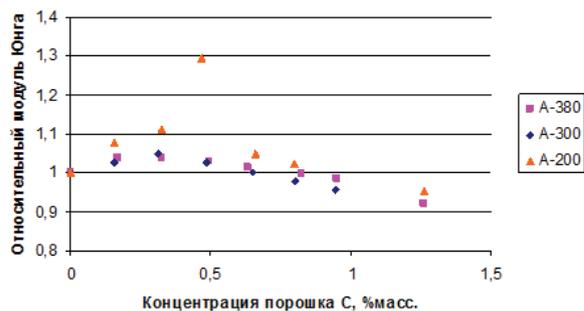


Рис. 2. Зависимость относительного модуля Юнга смолы ЭД-20 от массовой концентрации гидрофильных нанопорошков «аэросил» для различных размеров частиц

Для оценки влияния размеров частиц также был взят порошок диоксида кремния «таркосил» Т-05 (50 нм), Т-15 (30 нм), Т-20 (18 нм) и А-90, А-200, А-300, А-380 при весовой концентрации 0,4%. Так, для порошков «таркосила» размерами от 50 до 18 нм наблюдается рост модуля Юнга на 30% (рис. 3). Нужно отметить, что в данном случае наибольшим эффектом для «эросила» обладает порошок с размером частиц 14 нм (рис. 3). Снижение размера наполнителя до 9 и 7 нм оказывает отрицательный эффект на прочность (3–5%). Подобная зависимость может говорить о том, что молекулы полимера могут обладать определенным характерным размером структуры, при котором частицы наполнителя располагаются между полимерной сеткой, заполняя ее, тем самым усиливая структуру вещества.

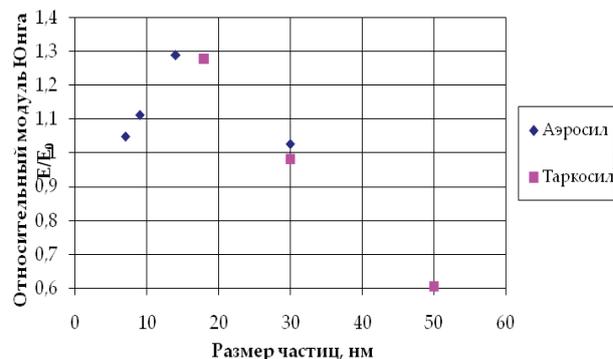


Рис. 3. Сопоставление зависимостей относительного модуля Юнга для композитов с разными размерами наполнителя

Выводы

1. Установлено, что наночастицы наиболее выгодно вводить в наименее вязкую среду (отвердитель), поскольку в такой среде препятствия для разбиения агломератов и равномерного распределения частиц должны быть минимальны.

2. Определены оптимальные степени наполнения эпоксидной матрицы наночастицами: от 0,20 до 0,30 масс.% — для связующих, модифицирован-

ных частицами «таркосил» и «аэросил». При введении наночастиц в оптимальных пропорциях увеличиваются следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность на растяжение повышается на 32%.

3. Построены зависимости модуля Юнга от размера нанопорошка. Показано, что максимум достигается в диапазоне размера наполнителей 14–18 нм.

Библиографический список

1. Брусенцева Т., Зобов К., Филиппов А., Базарова Д., Лхасаранов С., Чермошенцева А., Сызранцев В. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол // Наноиндустрия: науч.-техн. журнал. — 2013. — №3 (41).

2. Haiyan, Li, Zhisheng Zhang, Xiaofei Ma. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO₂

and γ -glycidoxypolytrimethoxy silane. — ScienceDirect, 2007. — V. 201.

3. Hassan Mahfuz. Reinforcement of nylon 6 with functionalized silica nanoparticles for enhanced tensile strength and modulus // Nanotechnology. — IOP Publishing Ltd, 2008. — № 19.