

УДК УДК 544.3:(620.3+691.175)

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Р.В. Крехно¹, А.П. Сафронов^{1,2}, А.И. Бекетова^{1,2}, Р.Р. Мансуров¹

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург
Кафедра высокомолекулярных соединений

²Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург
Лаборатория импульсных процессов

Исследована термодинамика адгезионного взаимодействия в композитах на основе эпоксидных смол и наночастиц Fe и Ni. Методом изотермической калориметрии измерены величины энтальпии растворения в толуоле эпоксидных смол ЭДП, КДА-1, ЭД-20 и их композитов, наполненных наночастицами Fe и Ni во всем диапазоне составов. С помощью термохимического цикла рассчитаны значения энтальпии смешения композитов во всем диапазоне соотношений смолы и наночастиц металлов. Показано, что адгезионное взаимодействие сопровождается экзотермическим эффектом. Рассчитаны величины предельной энтальпии адгезии смолы к поверхности наночастиц Fe и Ni в насыщенном слое. Результаты сопоставлены с разрывной прочностью отвержденных композитов.

Ключевые слова: калориметрия, межфазное взаимодействие, термопластичные полимеры, эпоксидная смола, железо, никель.

Современные полимерные композиционные материалы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимерной матрицы и дисперсных наполнителей, придающих материалу различные функциональные свойства. Особый интерес вызывают композиционные материалы на основе эпоксидных смол, т.к. данный класс композитов обладает механической прочностью, химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами после отверждения, хорошей адгезией к металлам. Эпоксидные композиты представляют собой перспективные материалы для использования в авиа- и космической промышленности, в частности, вызывает большой интерес исследование металлонаполненных композитов, одним из главных достоинств которых является хорошая радиопоглощающая способность.

Как отмечается в литературе [1], функциональные свойства полимерных композитов во многом определяются их структурной организацией и особенностями межфазного взаимодействия на границе

полимер/наполнитель. Это взаимодействие характеризует процесс адгезии полимера к поверхности частиц наполнителя [2]. Наиболее часто реализуется случай адгезионного взаимодействия между компонентами композита за счет сил Ван-дер-Ваальса, имеющих электростатическую природу [3]. Оценка энергетики этого взаимодействия – сложная экспериментальная и теоретическая задача, решение которой необходимо для комплексного понимания процессов, происходящих в композите на границе раздела фаз. Одним из подходов, позволяющих оценить энергетику межфазного контакта на молекулярном уровне, является исследование термодинамических параметров взаимодействия полимера с наполнителем [4; 5]. Для ряда наполненных полимерных композитов на основе промышленных каучуков, полистирола, полиакрилатов такие данные были получены [6]. Однако термодинамика межфазных взаимодействий в наполненных композитах на основе эпоксидных смол не изучена.

Целью настоящей работы являлось исследование термодинамики межфазного взаимодействия эпоксидных смол с наночастицами металлов – Fe и Ni. Данные композиты представляют большой интерес для практики как основа покрытий для поглощения радиоволн.

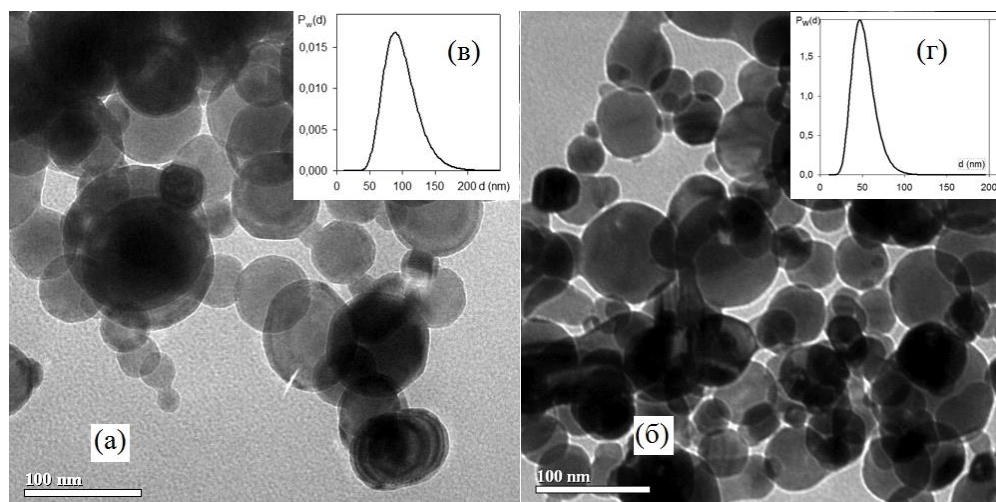
Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы для композитов были использованы следующие промышленные полимеры: эпоксидная смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), а также смолы на её основе: ЭДП (ТУ 2385-039-54804491-2004), содержащая 10% пластификатора дибутилфталата, КДА (ТУ 2225-032-00203306-97), модифицированная алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1. В качестве наполнителя для композитов взяты порошки Fe и Ni, полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки [7]. На рис. 1 приведены микрофотографии частиц нанопорошка железа (а) и никеля (б), полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100.

Из рис. 1 видно, что частицы нанопорошков имеют сферический вид с диаметром, не превышающим 100 нм. Методом графического анализа электронных микрофотографий были получены числовые распределения частиц по диаметрам, представленные на врезках (в) и (г) рис. 1, при этом распределение имеет логнормальный вид (1):

$$f = ae^{-0.5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2} \ln\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (1)$$

Средний диаметр частиц никеля составил 54 нм, железа – 80 нм.



Р и с . 1. Микрофотографии порошков железа (а) и никеля (б), полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Кривые распределения частиц по диаметрам железа (в) и никеля (г).

Для обоих порошков был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на приборе «Bruker D8 Discover» в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. По данным РФА, кристаллическая структура наночастиц никеля представляла собой кубическую гранецентрированную решетку с периодом решетки $a = 3,53 \text{ \AA}$ и областью когерентного рассеяния 61 нм. Наночастицы железа имели фазовый состав 98% αFe и 2% γFe . αFe имел период решетки $a=2,866 \text{ \AA}$, область когерентного рассеяния 80 нм. Размеры областей когерентного рассеяния согласуются с диаметрами частиц, полученными при анализе микрофотографий. Величина удельной поверхности наночастиц была определена методом низкотемпературной сорбции паров азота с помощью автоматической сорбционной установки «Micromeritics TriStar 3020». Площадь удельной поверхности порошка никеля составила $8,0 \text{ м}^2/\text{г}$, порошка железа – $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Принимая во внимание сферический размер частиц, по формуле площади сферы можно рассчитать средний диаметр частиц. Размер частиц был рассчитан из величины удельной поверхности и плотности порошков по формуле (2) [8]

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{d S_{\text{уд}}}, \quad (2)$$

где $D_{\text{БЭТ}}$ - характерный размер частиц; d – плотность вещества порошка [9]; $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности порошка. Характерный размер

наночастиц Fe составил 92 нм, а наночастиц Ni – 84 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии.

На основе наночастиц Fe и Ni были приготовлены неотвержденные композиты с эпоксидными смолами. Предварительно готовили 50 %-ный раствор каждой эпоксидной смолы в этилацетате. Навеску наполнителя массой около 0,01 – 0,05 г помещали в тонкостенные ампулы для калориметрических измерений, после чего заливали рассчитанным количеством раствора эпоксидной смолы. После этого ампулы помещали в сушильный шкаф до полного испарения растворителя. Таким образом были приготовлены композиты «эпоксидная смола/наночастицы металлов» в диапазоне концентраций 0 – 100 %. После удаления растворителя ампулы запаивали и использовали в калориметрических измерениях. Значения энтальпии растворения в толуоле индивидуальных эпоксидных смол и композитов, а также значения смачивания толуолом нанопорошков Fe и Ni были получены методом изотермической калориметрии при 298 К с использованием микрокалориметра типа Тиана–Кальве ДАК 1-1 и чувствительностью 10^{-6} Дж/с. Методика измерений приведена в [10].

Для исследования механических свойств композиты отверждали стехиометрическим количеством сшивающего агента ТЭТА. Были получены пленки с содержанием Fe 0 – 50%. Значения прочности при разрыве проводились согласно ГОСТ 14236-81 на разрывной машине KJ-1065, укомплектованной тензодатчиком DEML (SunCells, США). Скорость движения траверсы при измерениях составляла 100 мм/мин.

Результаты и обсуждение

Прямое калориметрическое измерение энтальпии смешения наполнителя с эпоксидной смолой, так, чтобы образовалась наполненная композиция, невозможно, вследствие кинетической заторможенности процесса. Поэтому для экспериментальной оценки взаимодействия был использован следующий термохимический цикл (рис. 2) [4; 5].

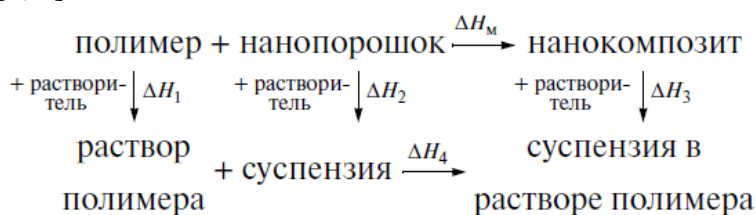


Рис. 2. Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения компонентов в полимерных композитах

На основании экспериментально измеренных величин ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 по закону Гесса рассчитывается значение энтальпии смешения композитов по формуле

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (3)$$

где ΔH_m – энтальпия образования (смешения) композита, Дж/г; ΔH_1 , ΔH_3 – энтальпии растворения полимера и композита, Дж/г; ΔH_2 – энтальпия смачивания поверхности частиц наполнителя, Дж/г; ω_1 и ω_2 – массовая доля полимера и наполнителя соответственно. Значение энтальпии смешения раствора полимера с суспензией частиц наполнителя (ΔH_4) находится в пределах погрешности измерения остальных величин, поэтому в расчетах им пренебрегали [6]. На рис. 3 приведены зависимости энтальпии растворения неотвержденных эпоксидных композитов с наночастицами Fe и Ni в толуоле при 298 К от степени наполнения

Значение энтальпии растворения композитов положительно во всем диапазоне содержания наполнителя. Точка на левой оси ординат соответствует энтальпии растворения эпоксидной смолы. В термохимическом цикле ей отвечает величина ΔH_1 . Точке на правой оси ординат соответствует энтальпия смачивания толуолом наночастиц металлов (ΔH_2).

На основании данных рис. 3 по уравнению (2) были рассчитаны значения энтальпии смешения композитов во всей области составов. Они представлены на рис. 4.

Как видно из рисунка, взаимодействие полимера с наполнителем для всех композиций носит экзотермический характер во всей области концентраций. Концентрационные зависимости энтальпии смешения композита имеют вид плавных вогнутых кривых с минимумом в диапазоне 30 – 40% содержания наполнителя в системах Fe/ЭД-20, Fe/КДА и Ni/КДА и 50 – 60% в системе Fe/ЭДП. Поскольку частицы металлов не растворимы в смоле, этот эффект целиком обусловлен межфазным взаимодействием на границе раздела. То есть, при образовании межфазных слоев на границе полимер–наполнитель тепло выделялось. Это свидетельствует об энергетически сильном адгезионном взаимодействии на поверхности частиц.

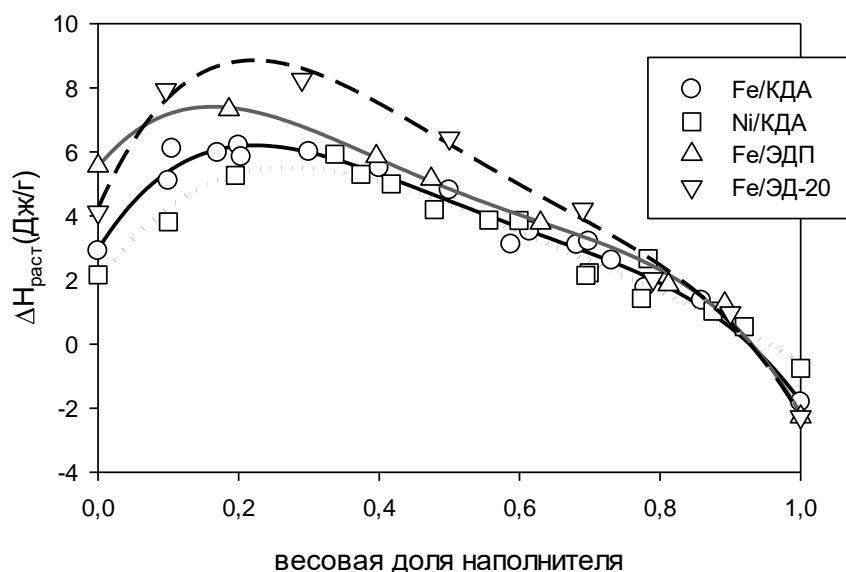


Рис. 3. Концентрационные зависимости энтальпии растворения в толуоле композитов на основе эпоксидной смолы, смешанной с нанопорошками металлов при 298 К

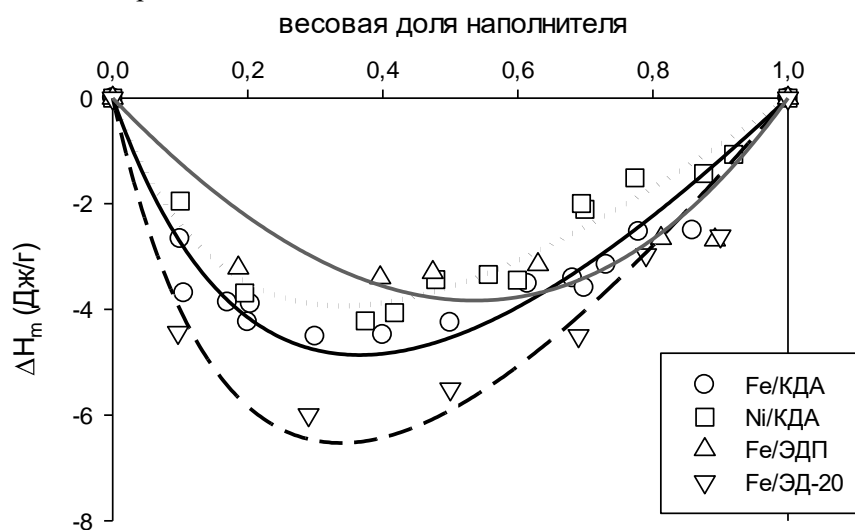


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтальпии смешения эпоксидных смол с порошками металлов при 298 К

Наличие концентрационной зависимости адгезионного взаимодействия в композитах указывает на то, что при разной степени наполнения адгезионные слои имеют различную толщину и различную степень насыщения. В работе [6] процесс образования адгезионных

слоев полимера на поверхности частиц наполнителя в наполненных композитах был рассмотрен в рамках приближения о Ленгмюровском характере адсорбции макромолекул на поверхности частиц. При этом для концентрационной зависимости энтальпии смешения композита ΔH_m было получено следующее выражение:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{\text{нан}})\omega_{\text{нан}}S}{K(1 - \omega_{\text{нан}}) + \omega_{\text{нан}}S}, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и K – параметры, определяющие зависимость энтальпии смешения от степени наполнения. Предельная энтальпия адгезии $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – это максимальный энергетический выигрыш при образовании адгезионного слоя на поверхности наполнителя, при этом все адгезионные центры, доступные макромолекуле, оказываются задействованными. Параметр K является эффективной константой адсорбции и задает форму кривой смешения.

Аппроксимацией концентрационных зависимостей энтальпии адгезионного взаимодействия с помощью уравнения (4) были определены значения параметров K и $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ для всех исследованных композитов. Они приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры адгезионного взаимодействия

Композит	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K , м ² /г
Fe-КДА	-4.7	2.7
Ni-КДА	-4.2	2.1
Fe-ЭДП	-1.6	11.2
Fe-ЭД20	-6.8	2.2

Эти значения были использованы для расчета изотерм адгезии смол на поверхности наночастиц металлов в приближении Ленгмюровской адсорбции:

$$\Delta H_{\text{адг}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (5)$$

где C – масса эпоксидной смолы, приходящаяся на единицу поверхности частиц наполнителя.

Расчетные изотермы адгезии представлены на рис. 5. Видно, что адгезионное взаимодействие в композитах на основе разных эпоксидных смол различается. Наибольшее значение энтальпии адгезии наблюдается в композите на основе наночастиц Fe и немодифицированной эпоксидной смолы ЭД-20. Модификация смолы ЭД-20 с помощью алифатической эпоксидной смолы ДЭГ-1 (смола

КДА) приводит к снижению адгезионного взаимодействия приблизительно в 1.5 раза. Еще большее снижение адгезионного взаимодействия наблюдается при модификации смолы ЭД-20 дибутилфталатом (смола ЭДП). В этом случае адгезионное взаимодействие ухудшается приблизительно втрое. Вероятно, что адгезионное взаимодействие с поверхностью в значительной степени обусловлено эпоксидными группами, имеющимися в смоле. Их содержание максимально в немодифицированной смоле ЭД-20. Добавление к смоле ЭД-20 модификаторов снижает содержание эпоксидных групп вследствие разбавления системы, что приводит к ослаблению адгезионного взаимодействия. При этом в случае смолы КДА, содержащей ДЭГ-1, снижение происходит в меньшей степени, чем в случае смолы ЭДП, модифицированной дибутилфталатом, поскольку ДЭГ-1 содержит некоторое количество эпоксидных групп.

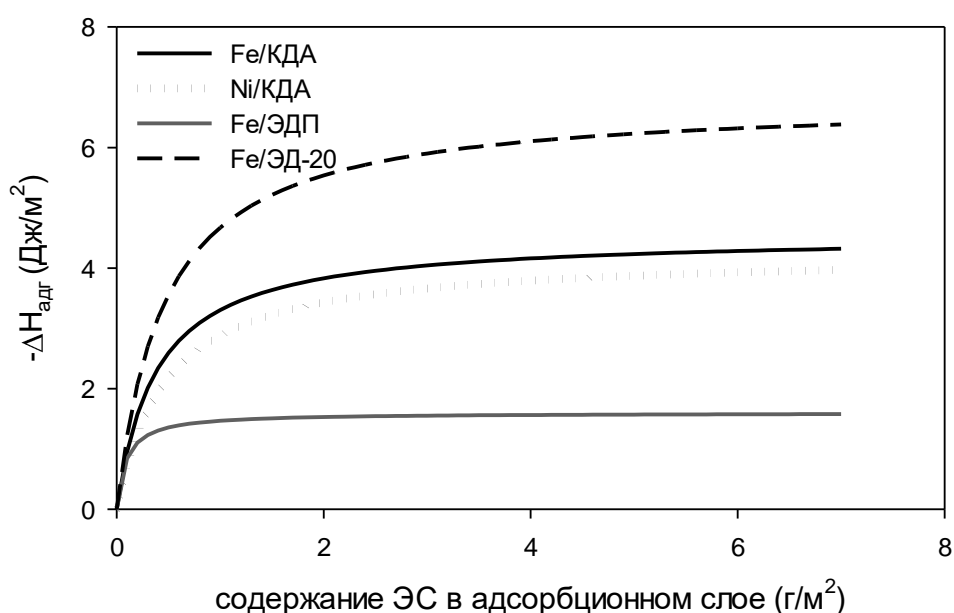


Рис. 5. Концентрационные зависимости энтальпии адгезии ЭС с порошками Fe и Ni, отнесенные на 1 м² наполнителя

Следует отметить, что адгезионное взаимодействие наночастиц Fe и Ni со смолой КДА было практически одинаковым.

Для отвержденных композитов на основе смолы КДА с наночастицами Fe были проведены механические испытания. Измеренные значения разрывного напряжения в зависимости от степени наполнения приведены в табл. 2. Видно, что ненаполненная отвержденная смола характеризуется значением разрывной прочности

около 8.7 МПа. При введении наночастиц Fe до 20% происходит некоторое снижение прочности, однако увеличение степени наполнения до 30–40% приводит к трехкратному увеличению разрывного напряжения. Примечательно, что именно в диапазоне степени наполнения 30–40% наблюдается минимум на концентрационных зависимостях энтальпии смещения композита (рис. 4). Именно при данной степени наполнения происходит формирование насыщенных адсорбционных слоев на поверхности частиц.

Таблица 2

Результаты механических испытаний отвержденных образцов Fe – КДА

ω, %	F, Н	h, мкм	l, мм	σ, МПа
0	22.6	370	7	8.73
10	22.4	410	7	7.80
20	15.5	320	7	6.92
30	74.1	390	7	27.14
40	85.0	390	7	31.14
50	44.3	350	7	18.08

Сравнение термодинамических характеристик смещения неотвержденных композитов (рис. 4, 5) с прочностными характеристиками отвержденных композитов, представленных в табл. 1, показывает, что, несмотря на существенные отличия этих систем, наблюдается одинаковое усиление адгезионных параметров при введении наночастиц металлов. По-видимому, это свидетельствует о том, что структура отвержденного композита во многом определяется процессами адгезии олигомерной эпоксидной смолы к поверхности наночастиц. Вероятно, процесс последующего сшивания смолы закрепляет структуру адгезионных слоев, сформированных в жидком состоянии.

Калориметрическим методом с помощью термохимического цикла изучено адгезионное взаимодействие в полимерных композитах на основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭДП и КДА, наполненных частицами железа и никеля. Экзотермический характер взаимодействия олигомерных смол с наполнителем на всем диапазоне концентраций свидетельствует о том, что на межфазной границе раздела наночастиц металлов с эпоксидными олигомерами наблюдается сильное адгезионное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к трёхкратному увеличению разрывного напряжения на сшитых эпоксидных композитах с наночастицами Fe при содержании наполнителя 30-40%.

Список литературы

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 344 с.
2. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
3. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
4. Юшкова С.М., Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Гузеев В.В., Ежов В.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т.24, № 7. С.1373–1377.
5. Тагер А. А., Юшкова С.М., Бессонов Ю.С., Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Ежов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т.21, № 5. С. 1051–1058.
6. Сафронов А.П., Истомина А.С., Терзиян Т.В., Полякова Ю.И., Бекетов И.В. // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 54, № 3. С. 411–421.
7. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 289 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.
9. Charles D. Hodgman M.S. Handbook of chemistry and physics. Twenty-ninth edition. U.S.A.: Chemical rubber publishing Co., 1945. 2640 p.
10. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. / пер. с франц. М.: Изд-во. ин. лит., 1963. 478 с.

ADHESIVE INTERACTION STUDY IN EPOXY COMPOSITES FILLED WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

**R.V. Krehno¹, A.P. Safronov^{1,2}, A.I. Beketova^{1,2},
R.R. Mansurov¹**

¹Ural Federal University, Yekaterinburg

²Institute of Electrophysics URAN, Yekaterinburg

The thermodynamics of adhesion interactions in composites based on epoxy resins and Fe and Ni nanoparticles was researched. The enthalpy of dissolution epoxy resins EAF, KDA-1, ED-20 and their composites filled with nanoparticles of Fe and Ni in the whole composition range in toluene were measured using an isothermal calorimetry method. With the help of a thermochemical cycle, the values of the mixing enthalpy in a whole range of ratios of resin and metal nanoparticles were calculated. It is shown that the adhesive interaction is accompanied by an exothermic effect. The values of the limit adhesion enthalpy on the nanoparticle surface in the saturated layer of composites were calculated. The results were compared with the tensile strength of the cured composites.

Keywords: *Calorimetry, interphase interaction, thermoplastic polymers, epoxy, iron, nickel.*

Об авторах:

КРЕХНО Роман Викторович – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, e-mail: lipka-lipka-lipka@yandex.ru

САФРОНОВ Александр Петрович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, e-mail: safronov@ier.uran.ru

БЕКЕТОВА Анна Игоревна – магистр кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, e-mail: andie7121941@gmail.com

МАНСУРОВ Ренат Русланович – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ, e-mail: renat.mans@gmail.ru