

Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния

© О.А. Москалюк,² А.М. Самсонов,¹ И.В. Семенова,^{1,¶} В.Е. Смирнова,² В.Е. Юдин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: irina.semenova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 29 июня 2016 г.)

По расплавной технологии получены образцы нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата и полистирола с добавлением наночастиц диоксида кремния, поверхностно модифицированных силзанами. Исследовано влияние этих наночастиц на вязкоупругие свойства нанокомпозитов с помощью динамического механического анализа и показано, что введение 20 mass.% SiO₂ приводит к повышению в среднем на 30% модуля упругости нанокомпозитов при изгибе.

DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44136.1963

Введение

Полимерные нанокомпозитные материалы (ПНК) находят в настоящее время все более широкое применение в таких областях как авиа- и автомобилестроение, где подвергаются разнообразным динамическим нагрузкам. При этом если для измерения статических механических параметров материалов разработаны стандартные процедуры измерений (ISO, ANSI и т.д.), то общепринятых методов измерения динамических модулей упругости пока не существует. Помимо того что значения модулей упругости сильно зависят от способа получения полимера, метода измерений, часто эти характеристики измеряются с большими погрешностями. В особенности это касается модулей упругости третьего порядка, ошибка измерения которых может составлять десятки и даже сотни процентов.

Как известно, многие аморфные полимеры, такие, например, как полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК) в стеклообразном состоянии обладают выраженными нелинейно упругими свойствами. Можно предположить, что нанокомпозиты на их основе также будут демонстрировать нелинейно упругие свойства, но при этом иметь отличные от матрицы физико-механические параметры. Знание нелинейно упругих свойств этих полимеров имеет большое значение, в частности, для формирования в них объемных уединенных волн (солитонов) деформации [1]. Нами ранее было показано (см. [1,2] и приведенные там ссылки), что возможность формирования в материале нелинейной уединенной волны определяется комбинацией упругих модулей второго и третьего порядков материала, геометрическими параметрами волновода и характеристиками возбуждающего импульса (ударной волны). Таким образом, информация об упругих характеристиках материала имеет решающее значение при определении возможности формирования в нем солитона деформации. Отметим, что солитоны деформации

могут переносить упругую энергию на большие расстояния почти без потерь [2,3], и возможность их генерации в различных конструкциях в процессе эксплуатации, в особенности в таких жизненно важных областях, как авиакосмическая техника, или транспортировка нефти и газа, необходимо принимать во внимание.

Технология получения ПНК нацелена на создание материалов, в которых путем направленного сочетания компонентов (полимерной матрицы и наполнителей различной природы) достигаются заранее заданные свойства. Такой способ получения ПНК дает возможность создавать принципиально новые и разнообразные конструкции, способствующие увеличению прочности, снижению массы, улучшению физических свойств изделий [4–7].

Как известно, создание эффективных ПНК на основе термопластов возможно с использованием различных методов, из которых наиболее перспективным является экструзионный метод введения наночастиц в объем полимера через его расплав. Одним из основных достоинств этого метода по сравнению с растворной технологией и полимеризацией *in situ* является отсутствие многостадийности процесса и растворителей [8–10].

Важными факторами, определяющими физико-механические свойства ПНК, являются адгезионное взаимодействие наполнителя и связующего, а также равномерное диспергирование наполнителя в объеме полимерной матрицы. Такое взаимодействие твердых наночастиц с полимером может быть достигнуто различными путями, из которых наибольшее значение имеет поверхностная химическая модификация наполнителя [11–13].

Целью настоящей работы является создание по расплавной технологии образцов полимерных нанокомпозитов на основе ПММА и ПС, наполненных модифицированными наночастицами диоксида кремния, а также исследование влияния наполнителя на термомеханические свойства полученных материалов с помощью динамического механического анализа.

Таблица 1. Характеристики диоксида кремния марки Aerosil R812

Параметр	Значение
Удельная площадь поверхности, m^2/g	260 ± 30
Размер частиц, nm	~ 7
Содержание углерода, $mass.\%$	$2.0-3.0$
Содержание диоксида кремния, $mass.\%$	≥ 99.8
Содержание окиси железа, $mass.\%$	≤ 0.01
Содержание окиси алюминия, $mass.\%$	≤ 0.05
pH	$5.5-7.5$
Насыпная плотность, g/l	60

Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы для композитов использовались ПММА марки Дакрил-61 и ПС марки 585. Наполнителем служили наночастицы диоксида кремния (SiO_2), модифицированные силанами Aerosil R812 (Evonic Industries, Германия). Концентрации наполнителя рассчитывались по массе полимера и составляли

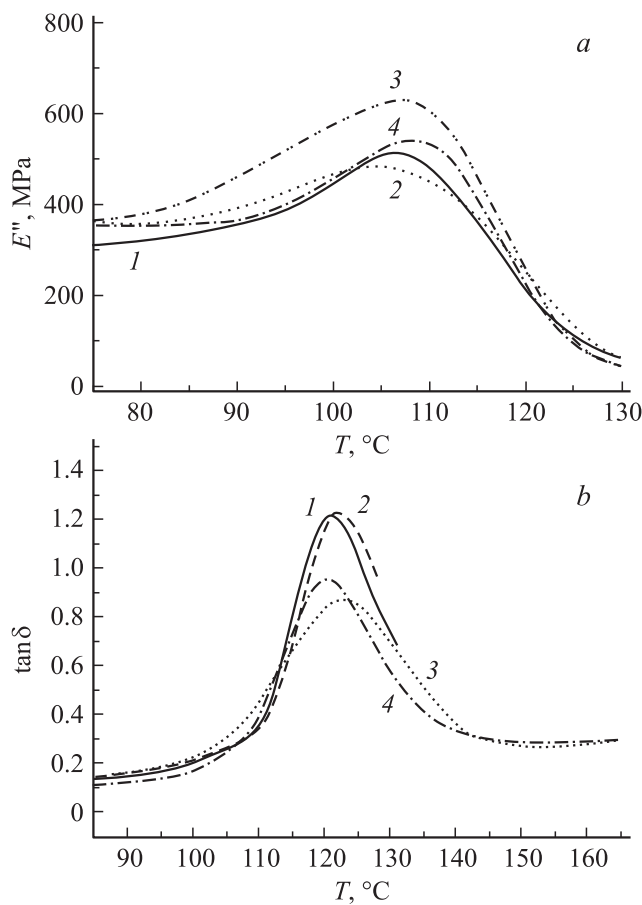


Рис. 1. Температурная зависимость модуля потерь (а) и тангенса угла механических потерь (б) при испытании на трехточечный изгиб композитов на основе ПММА: 1 — чистый ПММА, 2 — ПММА + 5 $mass.\%$ SiO_2 , 3 — ПММА + 10 $mass.\%$ SiO_2 , 4 — ПММА + 20 $mass.\%$ SiO_2 .

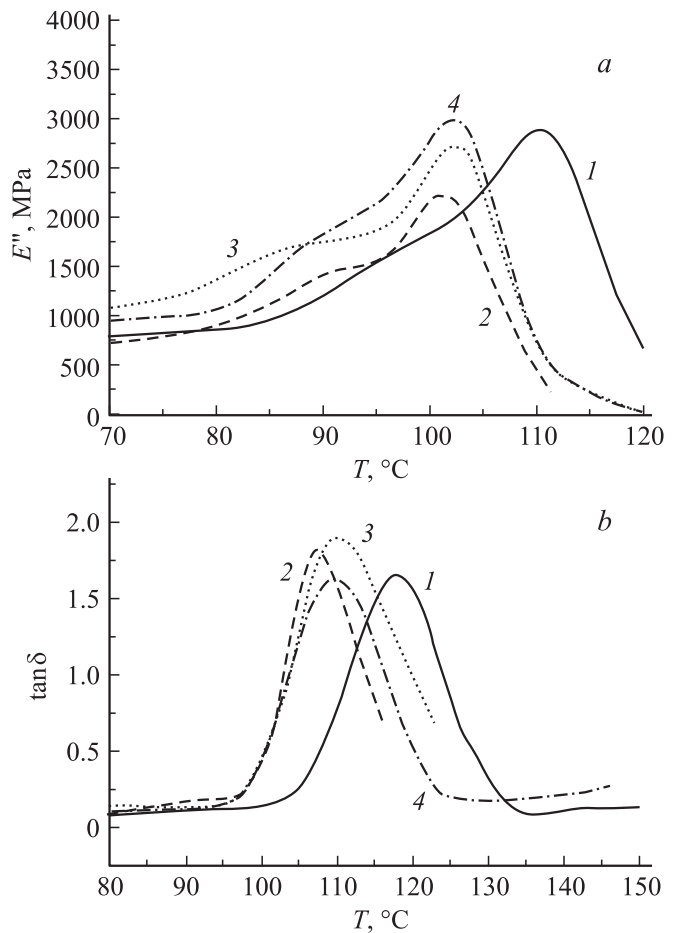


Рис. 2. Температурная зависимость модуля потерь (а) и тангенса угла механических потерь (б) при испытании на трехточечный изгиб композитов на основе ПС: 1 — чистый ПС, 2 — ПС + 5 $mass.\%$ SiO_2 , 3 — ПС + 10 $mass.\%$ SiO_2 , 4 — ПС + 20 $mass.\%$ SiO_2 .

$K_{SiO_2} = 5, 10, 20 \text{ mass.}\%$. В табл. 1 приведены характеристики наночастиц диоксида кремния.

Изготовление блочных образцов ПНК на основе ПММА и ПС производилось по расплавной технологии. Для этого использовался двухшнековый микрокомпаундер DSM Xplore 5 ml Microcompounder, производства DSM Xplore (Нидерланды). В случае получения композитов на основе ПММА смешение осуществлялось при температуре $230^\circ C$ в течение 10 min и скорости вращения шнеков 50 rpm/min . После этого происходило формование блочного образца путем впрыскивания расплава полимера в пресс-форму, нагретую до $180^\circ C$. Затем пресс-форма вынималась из микроинжектора и охлаждалась до комнатной температуры на воздухе. При создании композитов на основе ПС температура смешения в камере экструдера составляла $220^\circ C$, а пресс-формы — $80^\circ C$. Таким образом, были получены блочные образцы композитов с нановключениями SiO_2 и образцы из чистых ПММА и ПС без включений. Образцы имели размеры $50 \times 10 \times 1.5 \text{ mm}$.

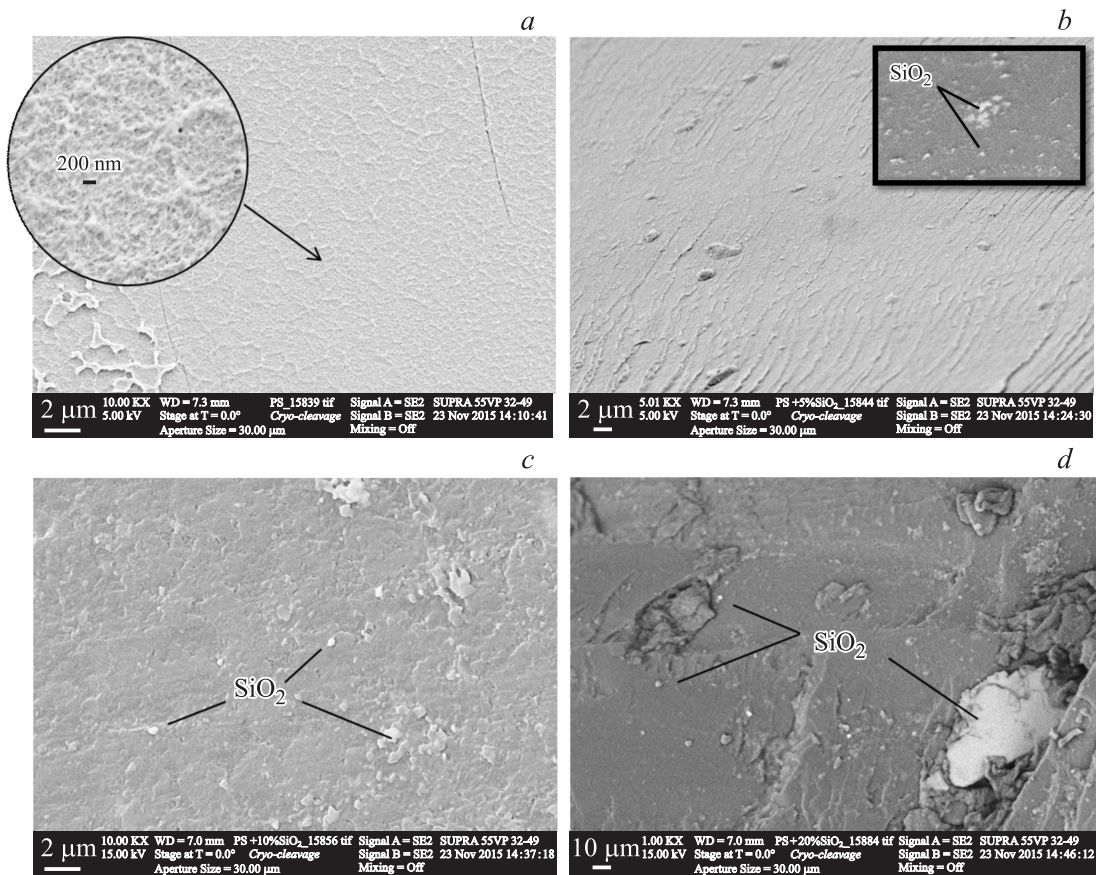


Рис. 3. Микрофотографии поверхности криосколов блочных образцов ПНК: *a* — чистый ПС, *b* — ПС + 5 mass.% SiO₂, *c* — ПС + 10 mass.% SiO₂, *d* — ПС + 20 mass.% SiO₂.

Влияние концентрации модифицированного силазанами диоксида кремния на вязкоупругие свойства ПНК на основе ПММА и ПС изучалось с помощью динамического механического анализа (ДМА) по методике трехточечного изгиба. Исследования проводились на установке DMA 242C (Netzsch, Германия) в области температур от -50 до 200°C при частоте 1 Hz, динамической силе 2 Н и скорости нагрева 5 deg/min. Были определены температурные зависимости трех параметров: модулей упругости (E') и потерь (E'') при изгибе, а также тангенса угла механических потерь ($\text{tg } \delta$).

Оценка степени диспергирования наночастиц диоксида кремния в объеме полимерных матриц производилась на основе микрофотографий поверхности криосколов ПНК, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа Supra-55 фирмы Carl Zeiss, Германия.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования вязкоупругих свойств ПНК на основе ПММА и ПС матриц в зависимости от концентрации SiO₂ представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Значения температуры стеклования T_g определялись

как максимум на графике температурной зависимости модуля потерь при изгибе и тангенса угла механических потерь.

На рис. 1 видно, что введение модифицированных частиц диоксида кремния в ПММА матрицу не оказывает влияния на значение температуры стеклования полимера, т.е. на его теплостойкость. В случае ПС матрицы (рис. 2), введение наполнителя приводит к небольшому смещению T_g ПНК в область меньших температур. Можно предположить, что наполнитель в этом случае выступает в роли пластификатора, увеличивая сегментальную подвижность макромолекулярных цепей полимера, причем такое смещение T_g не зависит от концентрации наночастиц SiO₂.

Таблица 2. Значения модуля упругости при изгибе, измеренного при комнатной температуре для нанокомпозитов на основе ПММА и ПС

Матрица композита	Модуль упругости при изгибе, GPa			
	0%	5% SiO ₂	10% SiO ₂	20% SiO ₂
ПММА	3.69	3.92	4.11	4.89
ПС	2.42	2.93	2.97	3.12

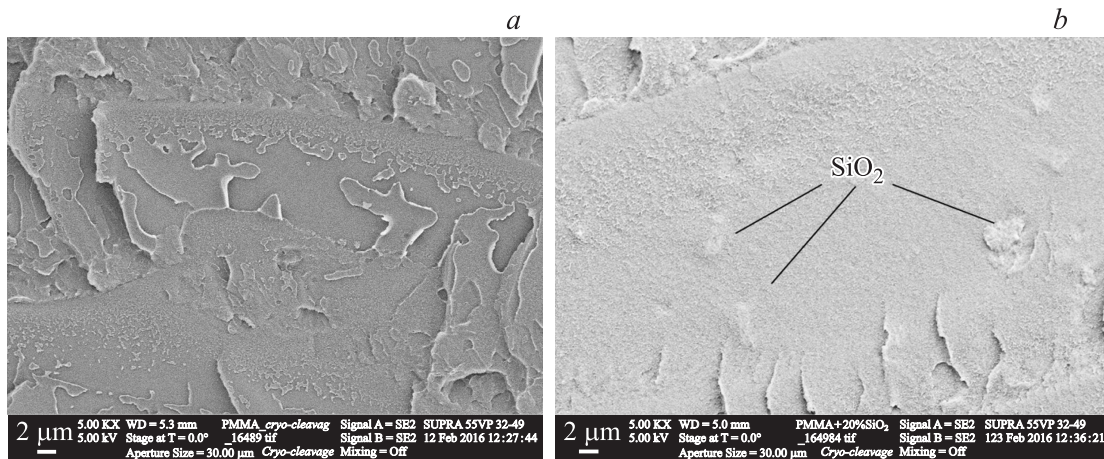


Рис. 4. Микрофотографии поверхности криосколов блочных образцов ПНК на основе: *a* — чистого ПММА и *b* — ПММА наполненного 20 mass.% SiO₂.

Анализируя данные табл. 2, можно сделать общий вывод о плавном повышении модуля упругости при изгибе с увеличением концентрации наночастиц SiO₂. Так, при содержании диоксида кремния, равном 20 mass.%, модуль упругости E' повышается в среднем на 30% независимо от типа полимерной матрицы. Такой эффект согласуется с результатами, полученными другими исследователями [14,15]. Стоит отметить, что введение дисперсных частиц в термопластичные матрицы методом *in situ* позволяет добиться похожих результатов, но при меньших концентрациях наполнителя [10,11]. Такое различие может объясняться не достаточно равномерным диспергированием наноразмерных частиц в объеме полимерной матрицы. Поэтому далее исследовался характер распределения частиц SiO₂ в ПНК, полученных на основе ПС и ПММА.

Электронные микрофотографии поперечных криосколов, полученных ПНК на основе ПС матрицы, представлены на рис. 3, *a* на основе ПММА матрицы — на рис. 4. Как видно из микрофотографий (рис. 3), при концентрации наполнителя 5 mass.% он достаточно равномерно диспергируется в объеме ПС матрицы, однако местами наблюдаются агломераты эллипсообразной формы со средним размером до 2 μm (рис. 3, *b*). Введение больших концентраций дисперсных частиц приводит к увеличению размеров агрегатов (рис. 3, *c, d*). Так, при концентрации 20 mass.% SiO₂ (рис. 3, *d*) их размер может достигать 40 μm.

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании поперечных криосколов ПНК, полученных на основе ПММА (рис. 4). С повышением содержания дисперсного наполнителя в объеме полимерной матрицы он начинает агрегировать и при концентрации 20 mass.% размеры агломератов достигают 5 μm (рис. 4, *b*).

Поэтому представляется целесообразным в дальнейшем для получения по расплавной технологии оптически прозрачных образцов ПНК с контролируемыми

упругими характеристиками исследовать также возможность увеличения степени диспергирования нанонаполнителя в объеме полимера. Полученные образцы используются нами для исследования распространения объемных нелинейных волн (солитонов) деформации с целью их практического применения в дефектоскопии и неразрушающем контроле конструкционных элементов, выполненных из этих материалов, а также при разработке принципиально новых методов определения модулей упругости третьего порядка [16].

Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом расплавной технологии были получены ПНК на основе ПММА и ПС матриц, содержащие в качестве наполнителя модифицированные силаном наночастицы SiO₂. Из этих композитов были спрессованы блочные образцы с различными концентрациями SiO₂ и исследованы их вязкоупругие свойства методом ДМА. Показано, что введение 20 mass.% SiO₂ приводит к увеличению на 30% модуля упругости полимерных матриц при изгибе. При этом в случае ПС матрицы дисперсные частицы также оказывают влияние на температуру стеклования ПНК, определенную по методу ДМА (максимумы модуля потерь или тангенса угла механических потерь). Полученные результаты позволят в дальнейшем применить синтезированные нанокompозиты для исследования распространения объемных нелинейных волн (солитонов) деформации с целью разработки методик неразрушающего контроля и дефектоскопии функциональных и конструкционных элементов, выполненных из армированных ПНК.

Исследование было поддержано грантом Российского научного фонда № 14-12-00342.

Список литературы

- [1] *Samsonov A.M.* Strain Solitons in Solids and how to construct them. London, NY: Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, 2001. 248 p.
- [2] *Samsonov A.M., Dreiden G.V., Semenova I.V.* // Proc. IMechE. 2008. Vol. 222. N 10. P. 1975–1980.
- [3] *Дрейден Г.В., Самсонов А.М., Семенова И.В.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 8–14.
- [4] *Jeon I-Y, Baek J-B.* // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3654–3674.
- [5] *Suprakas S.R., Masami O.* // Prog. Polym. Sci. 2003. Vol. 28. P. 1539–1641.
- [6] *Thostenson E.T., Li C., Chou T-W.* // Composit. Sci. Technol. 2005. Vol. 65. N 3–4. P. 491–516.
- [7] *Hanemann T., Szabó D.V.* // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3468–3517.
- [8] *Carotenuto G., Nicolais L., Kuang X., Zhu Z.* // Appl. Comp. Mater. 1995. Vol. 2. P. 385–393.
- [9] *Yunhua Y., Yi.D.* // Colloid. Polym. Sci. 2003. Vol. 281. P. 794–799.
- [10] *Stojanovic D., Orlovic A., Markovic S., Radmilovic V., Uskokovic P.S., Aleksic R.* // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 6223–6232.
- [11] *Etienn S., Becker C., Ruch D., Grignard B., Cartigny G., Detrembleur C., Calberg C., Jerome R.* // J. Thermal Analys. Calorimetr. 2007. Vol. 87. N 1. P. 101–104.
- [12] *Wu W., Wagner M.H., Xu Z.* // Colloid. Polym. Sci. 2003. Vol. 281. P. 550–555.
- [13] *Tang E., Cheng G., Ma X.* // Powder Technology. 2006. Vol. 161. N 3. P. 209–214.
- [14] *Santos Silva E., Ribeiro L.A.* // Mater. Research. 2014. Vol. 17. N 4. P. 926–932.
- [15] *Lach R., Kim G.-M., Michler G.H., Grellmann W., Albrecht K.* // Macromol. Mater. Eng. 2006. Vol. 291. P. 263–271.
- [16] *Гарбузов Ф.Е., Самсонов А.М., Семенов А.А., Шварц А.Г.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 16–22.