



Научная статья

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 678

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.033



ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Анатолий Константинович Кычкин ¹, Айсен Анатольевич Кычкин ²,
Алина Анатольевна Васильева ³

¹ Институт Физико-Технических Проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

¹ kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

^{2, 3, 4} Федеральный Исследовательский Центр «ЯНЦ СО РАН», Якутск, Россия

² icen.kychkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1540-8140>

³ kiir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0701-9786>

Аннотация. Для создания перспективных изделий требуются новые композиционные материалы с улучшенными техническими параметрами. Модифицируя эпоксидные связующие, можно создавать армированные композиты с требуемыми характеристиками. В статье отражены исследования три типа нанонаполнителей – наночастицы оксида кремния, одностенные нанотрубки и ультрадисперсные частицы карбида кремния – усиливают эпоксидангидридное связующее. Было обнаружено, что при определённых степенях наполнения эти наполнители эффективно улучшают свойства эпоксидных матриц, обеспечивая однородное распределение частиц в материале.

Ключевые слова: эпоксидная смола, наночастицы, модификация, карбид кремния, УНТ, оксид кремния, прочность, ударная вязкость.

Благодарности: Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН за предоставленную возможность проведения исследований на их оборудовании.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2022-0001).

Для цитирования: Кычкин А. К., Кычкин А. А., Васильева А. А. Исследования влияния различных типов наполнителей на свойства полимерной матрицы // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 222– 227. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.033, EDN: <https://elibrary.ru/SOKHZH>.

Original article

STUDIES OF INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF FILLERS ON PROPERTIES OF POLYMER MATRIX

Anatoly K. Kychkin ¹, Aysen A. Kychkin ², Alina A. Vasilieva ³

¹ V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk, Russia

¹ kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

^{2, 3, 4} Federal Research Center “YaSC SB RAS”, Yakutsk, Russia

² icen.kychkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1540-8140>

³ kiir@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0701-9786>

Abstract. To create promising products, new composite materials with improved technical parameters are required. By modifying epoxy binders, it is possible to create reinforced composites with the required characteristics. This study examined how three types of nanofillers - silica nanoparticles, single-wall nanotubes, and ultrafine silicon carbide particles - strengthen an epoxyanhydride binder. It was discovered that at specific levels of filling, these additives significantly enhance the properties of epoxy matrices, ensuring an even distribution of particles in the material.

© Кычкин А. К., Кычкин А. А., Васильева А. А., 2024

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Keywords: nanoparticles, silicon carbide, silicon oxide modification, strength, impact strength, CNTs, epoxy resin.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to the shared use center of the Federal Research Center of the Yakut Scientific Center SB RAS for the opportunity to conduct research using their equipment.

Funding: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWRS-2022-0001).

For citation: Kychkin, A.K., Kychkin, A.A. & Vasilieva, A.A. (2024). Studies of influence of different types of fillers on properties of polymer matrix. *Polzunovskiy vestnik*. (4), 222-227. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.033, EDN: <https://elibrary.ru/SOKHZH>.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с требованиями машиностроения о снижении материалоемкости, массы конструкций и изделий для обеспечения конкурентоспособности отечественной техники во многих отраслях промышленности широко начинают применяться неметаллические полимерные композиционные материалы в силу коррозионной стойкости, прочности и низкой плотности. Сегодня самыми распространенными в производстве конструктивных композитов в виде связующих являются эпоксидные смолы. Они известны своими технологическими и инженерными свойствами, такими как малотоксичность, низкая ползучесть, высокая прочность, хорошая термическая и размерная стабильность. Однако эпоксидные полимеры обладают низкой ударной вязкостью, жесткостью и ударопрочностью, из-за их сильно сшитой структуры, что является сдерживающим фактором для широкого применения в высоконагруженных и высокопрочных конструкциях.

В определенной мере достичь более высоких показателей по прочности композитов можно модификацией полимерной матрицы, которая может быть физической либо физико-химической. К наполнителям существуют как общие, так и специальные требования. Соответствие им позволяет придавать полимерным композитам нужные свойства. Среди общих требований можно выделить: высокую смачиваемость полимерным материалом; низкую стоимость; химическую и термическую стойкость; хорошую диспергируемость в полимере; нетоксичность.

Задачи, которые нужно решить с помощью наполнителя, определяют специальные требования. Например, может потребоваться повысить теплостойкость, электропроводность или создать негорючие материалы. Также наполнитель может улучшить технологичность, снизить плотность материала и так далее.

Хорошо известно, что полимерные композиционные материалы могут иметь улучшенные механические, электрические и опти-

ческие свойства, если добавить в них наноразмерные наполнители [1–9].

В значительной степени такие улучшения вызваны взаимодействиями на границе раздела между наполнителями и матрицей (эффекты нанограничения) [10–12].

В общем, межфазные взаимодействия внутри композитов рассматривались с химической и структурной точек зрения [13]. Таким образом, в зависимости от области применения можно использовать различные модификации поверхности для улучшения взаимодействия матрица / наполнитель.

Из проведенных [14, 15] работ следует, что модификация нанонаполнителями изменяет морфологию эпоксидной матрицы – дисперсная фаза в надмолекулярной структуре становится более мелкой и однородной.

Для сравнительного анализа нами проведены исследования влияния наполнителей SiO₂, SiC и УНТ, исполненных в одинаковых условиях, на свойства эпоксидангидридного связующего.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Чтобы сравнить, как наполнители влияют на свойства полимерной матрицы в зависимости от их типа, авторы работ [14, 15] выбрали идентичную и стандартную рецептуру эпоксидангидридного связующего (ЭДИ). Состав ЭДИ был оптимизирован: ЭД-20 – 100 массовых частей, ИМТГФА – 75 массовых частей, УП 606/2 – 1,4 массовой части. Также были подобраны режимы отверждения: нагрев от 120 °С до 150 °С в течение 0,5 часа и термообработка при 150 °С в течение 2 часов. Это обеспечивает необходимые реологические и физико-механические характеристики. В качестве наполнителей применялись:

- силикатные наночастицы (SiO₂) с размером частиц 20 нанометров и удельной поверхностью 140–160 м²/г, изготовленные в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН;

- углеродные одностенные нанотрубки (УНТ) «TUBALL™» производства компании «OCSiAl» (г. Новосибирск), представляющие собой пучки размерами 40 мкм;

• дисперсный порошок карбида кремния (SiC) производства АО НИИ Графит с размерами частиц от 40 до 130 мкм, содержанием SiC около 94,02 %. примеси Mn, Fe, O, Na, Mg, Al, Ca~5,98 % масс [16].

Испытания на определение ударной вязкости связующих проводили согласно ГОСТ 4647-80 на маятниковом копре КММ-И. Испытания образцов связующего на статический изгиб проводили согласно ГОСТ 4648-61. Испытание образцов на растяжение проводили согласно ГОСТ 11262-2017 в виде лопаток. Испытание проводилось на универсальной электромеханической машине INSTRON модели 3369 (Instron, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 представлены зависимости ударной вязкости связующего от массового содержания УНТ, карбида кремния и наночастиц SiO₂ T150.

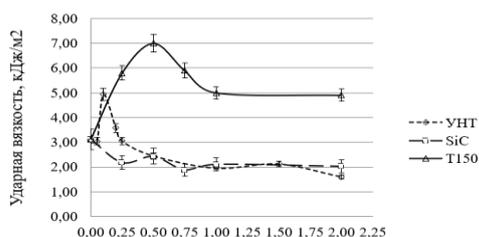


Рисунок 1 – График концентрацией углеродных нанотрубок, карбида кремния и диоксида кремния (SiO₂ T150) в составе и ударной вязкости

Figure 1 – Dependence of binder impact strength on SiO₂, SiC и CNT content, wt. %

Из графика понятно, что добавление частиц карбида кремния (SiC) ведёт к уменьшению ударной вязкости образцов полимеров. Также уменьшается соотношение между минимальным и максимальным значением вязкости в рассматриваемом диапазоне.

Если добавить углеродные нанотрубки, то показатели ударной вязкости снизятся на 0,25 % от массы. Такое уменьшение прочности может быть связано с изменением кинетики связующего при использовании этих наполнителей.

Эксперименты показали, что при введении наночастиц диоксида кремния (SiO₂) ударная вязкость увеличивается по всему интервалу концентрации и достигает максимума, возрастая вдвое, при наполнении 0,50 % от массы (рис. 1).

Как следует из графика, внесение частиц SiC приводит к снижению ударной вязкости полимерных образцов. Также происходит снижение отношения между минималь-

ным и максимальным значением вязкости в рассматриваемом диапазоне. Наполнение углеродными нанотрубками приводит к снижению показателей ударной вязкости от 0,25 % масс. Данное снижение показателей прочности можно связать с изменением кинетики связующего при использовании данных наполнителей. Эксперименты показали, что при введении наночастиц SiO₂ ударная вязкость повышается по всему интервалу концентрации и достигает максимума в 2 раза при наполнении 0,50 % масс. (рис. 1).

На рисунке 2 представлены результаты испытаний на изгиб.

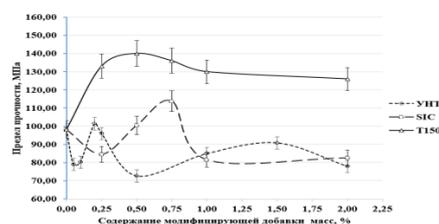


Рисунок 2 – График между концентрацией углеродных нанотрубок, карбида кремния и диоксида кремния (SiO₂ T150) в составе и пределом прочности при изгибе

Figure 2 – Dependence of flexural strength on SiO₂, SiC и CNT content, wt. %

При анализе результатов испытания видно, что при введении наполнителей в виде УНТ, в пределах концентраций от 0,25 до 2 % масс. наблюдается снижение предела прочности. Для SiC наблюдается незначительное повышение характеристик при содержании 0,75 % масс. При введении 0,50 % масс. наночастиц SiO₂ в эпоксидную матрицу значения прочности на изгиб повышаются на 38–44 %.

На рисунке 3 представлены результаты испытаний на растяжение.

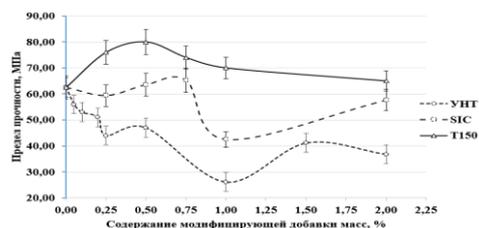


Рисунок 3 – График между концентрацией углеродных нанотрубок, карбида кремния и диоксида кремния (SiO₂ T150) в составе и пределом прочности при растяжении

Figure 3 – Dependence of tensile strength on SiO₂, SiC и CNT content, wt. %

Из рисунка 6 видно, что при добавлении нанодисперсного наполнителя SiO₂ T150 прочность материала увеличивается, дости-

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

гая максимума при его содержании в связующем 0,50 % масс. При наполнении УНТ предел прочности при растяжении снижается во всём диапазоне концентраций. Небольшое повышение наблюдается при использовании наполнителя SiC. Такое поведение кривых объясняется различным влиянием на процессы образования дефектов в композите дисперсных частиц наполнителя и деформаций полимерной матрицы.

В таблице 1 представлены результаты тестов по определению физико-механических свойств эпоксиангидридного связующего, в состав которого входят SiC, УНТ и SiO₂ T150.

Результаты исследований показывают, что добавление SiC и SiO₂ T150 в количестве 0,5 и 0,75 % масс. даёт положительный эффект, а дальнейшее увеличение содержания наполнителей приводит к снижению прочности материала.

Анализ всех полученных данных позволяет сделать вывод, что благодаря поверхностной активности кремния в объёме связующего формируется каркас, который делает структуру более жёсткой и повышает её устойчивость к сжимающим и изгибным нагрузкам.

Снижение физико-механических свойств эпоксидной матрицы при добавлении наночастиц в диапазоне от 0,75 до 2,00 % масс. может быть связано с образованием неоднородной сетки в образцах. Укрупняющиеся агрегаты частиц становятся точками концентрации напряжений и постепенно перестают упрочнять материал.

Исследования поверхностей разрушения наполненных связующих демонстрируют повышение вязкости разрушения материала за счёт создания структуры, которая препятствует зарождению и распространению трещин (рис. 4).

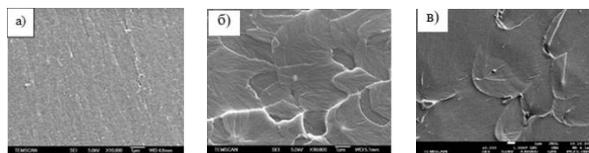


Рисунок 4 – Снимок РЭМ микроструктуры поверхности разрушения в исходном связующем (а) и в наполненном SiO₂ (б), SiC (в)

Figure 4 – SEM photograph of the fracture surface microstructure in the original binder (a) and in the filled SiO₂ (б), SiC (в)

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура композита на нанометровом уровне (рис. 5). Наблюдается увеличение микрогеометрической

сложности поверхности с ростом числа конусообразных элементов на образцах. Такие изменения в топографии поверхности материалов обусловлены увеличением количества кристаллических структур в связующем (рис. 5), что согласуется с полученными результатами.

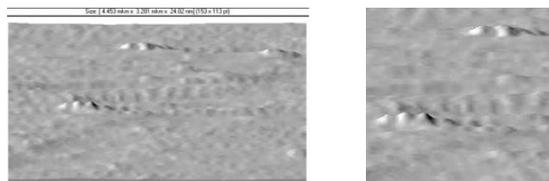


Рисунок 5 – Топография поверхности при наполнении SiO₂ – 0,25 % масс.

Figure 5 – Surface topography when filled with SiO₂

Взаимодействие эпоксиангидридного связующего с наполнителем диоксида кремния можно схематично представить так (рис. 6):

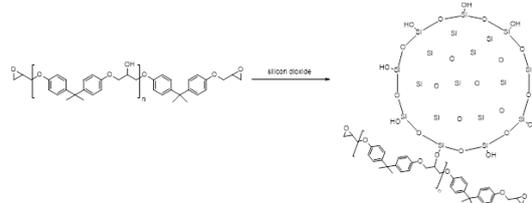


Рисунок 6 – Схема взаимодействия связующего с наполнителем диоксида кремния

Figure 6 – Scheme of interaction between binder and silicon dioxide filler

На поверхности частиц диоксида кремния располагаются силанольные группы (-Si-OH), в то время как связи (-Si-O-Si-) локализованы внутри частиц.

Таким образом, меняется надмолекулярная структура связующего, что подтверждается результатами экспериментов по изучению изменений в структуре и прочностных свойствах связующего после добавления этих наполнителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, можно сделать вывод, что механизмы усиления термореактивных матриц кремниевыми наполнителями работают эффективно. Важно отметить, что эти механизмы начинают действовать комплексно при определённых степенях наполнения, когда частицы способны создать в полимерной матрице каркас с центром из частиц наполнителя.

Полученные результаты помогают расширить понимание роли частиц наполнителей как структурообразующего элемента полимерной матрицы, который позволяет регулировать их физико-механические свойства.

Таблица 1 – Результаты упруго-прочностных показателей эпоксидангидридного связующего модифицированного карбидом кремния, УНТ и SiO₂ T150

Table 1 – Results of strength performance of epoxyanhydride binder modified with SiC, CNTs and SiO₂ T150

	Содержание	Ударная вязкость	Статический изгиб	Растяжение
	масс, %	a , кДж/м ²	σ_u , МПа	σ_p , МПа
Исх	0,00	3,12	98,15	62,53
SiC	0,25	2,18	84,58	59,39
	0,50	2,43	100,46	63,58
	0,75	1,88	113,78	65,23
	1,00	2,11	81,51	42,49
	2	2,03	82,57	57,64
УНТ	0,05	3,03	78,97	56,00
	0,10	4,94	80,21	53,05
	0,20	3,58	101,38	51,35
	0,25	3,05	96,04	44,15
	0,5	2,45	72,69	46,90
	1,00	1,95	85,00	26,14
	1,50	2,12	90,85	41,17
SiO ₂ T150	2,00	1,60	77,94	36,78
	0,25	5,8	133,55	76,31
	0,50	7,12	141,36	80,12
	0,75	5,90	136,81	74,23
	1,00	5,05	130,53	70,18
	2	4,91	126,13	65,13

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленев Ю.В., Шеворошкин А.В. Роль модификации полимерных систем разных классов в формировании свойств // Пластические массы. 1998. № 4. С. 48–53.
2. Плакурова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы // Пластические массы. 2003. № 2. С. 39–40.
3. Тананушко В.С., Маркин В.Б., Анисеева Л.М. Процессы модификации компонентов и их влияние на характер разрушения углепластиков // VIII Международная научно-практическая конференция «Сибресурс». Томск : ТГУ, 2002. С. 101–105.
4. Наномодифицированные эпоксидангидридные матрицы для композиционных материалов на основе органических и минеральных волокон / Е.А. Беляева [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 2. С. 59–62.
5. Properties of basalt composites based on epoxy anhydride binder modified by silicate nanoparticles / A.A. Kuchkin [и др.] // Russian Engineering Research. 2020. № 5 (40). P. 378–383.
6. Калашникова В.Г., Малинский Ю.М. Повышение ударной прочности пластических масс путем введения в них жестких порошкообразных наполнителей // Пластические массы. 1996. № 6. С. 999–1006.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва. : Химия, 1991. 356 с.
8. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация полимеров. Казань. Гос.ун-т, 2008. 533 с.
9. Ajayan, P.M. Carbon nanotubes, handbook of nanostructured materials and nano-technology, H.S. Halwa, ed, Academic Press, San Diego. 2000. 139 с.
10. Brozdnichenko A.N., Ponomarev A.N., Proinin V.P. Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes and astralenes in strong electric fields // Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. № 1. P. 110–112.
11. Pluart L.L., Duchet J., Sautereau H. Epoxy / montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties // Polymer. 2005. № 46. P. 122–126.
12. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. Eng., R, 28 (2000). P. 1–13.
13. Plueddemann E.P. Interfaces in polymer matrix composites. Composite materials, Academic Press: New York, 1974. Vol. 6. P. 294.
14. Васильева А.А. Повышение прочностных характеристик однонаправленных базальтопластиков модификацией эпоксидного связующего силикатными наночастицами : дис. ... канд. тех. наук. Барнаул, 2013. 140 с.
15. Кычкин А.А. Структура и свойства стеклопластика конструкционного назначения на основе эпоксидангидридного связующего с наполнителями карбида кремния и углеродными нанотрубками : дис. ... канд. тех. наук. Томск, 2024. 161 с.
16. Кычкин А.А. Структура и свойства стеклопластика конструкционного назначения на основе эпоксидангидридного связующего с наполнителями карбида кремния и углеродными нанотрубками: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Я., 2024. 27 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Информация об авторах

А. К. Кычкин – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН.

А. А. Кычкин – кандидат технических наук, научный сотрудник Федерального Исследовательского Центра «ЯНЦ СО РАН».

А. А. Васильева – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального Исследовательского Центра «ЯНЦ СО РАН».

REFERENCES

1. Zelenev, Yu.V., Shevoroshkin, A.V. The role of modifying polymer systems of different classes in the formation of properties. *Plasticheskie massy*, 1998, no. 4, pp. 48-53. (In Russ.).
2. Plakurova, E.V., Tatarintseva, E.A., Panova, L.G. Modified epoxy resins. *Plasticheskie massy*, 2003, no. 2, pp. 39-40. (In Russ.).
3. Tananushko, V.S., Markin, V.B., Anikeeva, L.M. Processes of modification of components and their influence on the nature of destruction of carbon plastics. *Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference "Sibresource"*, Tomsk, TGU Publ., 2002, pp. 101-105. (In Russ.).
4. Vasil'eva, A.A., Belyaeva, E.A., Shatskaya, T.E., Anan'eva, E.S., Osipchik, V.S. Nanomodified epoxy anhydride matrices for composite materials based on organic and mineral fibers. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2 (In Russ.).
5. Kychkin, A.A., Tuisov, A.G., Maksimova, E.M. [et al.]. Properties of basalt composites based on epoxy anhydride binder modified by silicate nano-particles. *Russian Engineering Research*, 2020, no. 5 (40), pp. 378-383.
6. Kalashnikova, V.G., Malinsky, Yu.M. Increasing the impact strength of plastics by introducing hard powdery fillers into them. *Plasticheskie massy*, 1996, no. 6, pp. 999-1006. (In Russ.).
7. Lipatov, Yu.S. *Physico-chemical foundations of polymer filling*. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 356 p. (In Russ.).
8. Kochnev, A.M., Galibeyev, S.S. Modification of polymers. *Kazan, Gos. un-t Publ.*, 2008, 533 p. (In Russ.).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.

The article was received by the editorial board on 20 Feb 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.

9. Ajayan, P.M. *Carbon nanotubes, handbook of nanostructured materials and nanotechnology*. San Diego, Academic Press, 2000, 139 p.

10. Brozdnicenko, A.N., Ponomarev, A.N., Pronin, V.P. Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes and astralenes in strong electric fields. *Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2007, no. 1, pp. 110-112. (In Russ.).

11. Pluart, L.L., Duchet, J. & Sautereau, H. (2005). Epoxy / montmorillonite nanocomposites: Influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties. *Polymer*, 46, 122-126.

12. Alexandre, M. & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-13.

13. Plueddemann, E.P. (1974). Interfaces in polymer matrix composites. In *Composite materials* (Vol. 6, p. 294). New York : Academic Press.

14. Vasilyeva, A.A. (2013). Increasing the strength characteristics of unidirectional basalt plastics by modifying the epoxy binder with silicate nanoparticles [PhD thesis, Technical Sciences]. Barnaul. (In Russ.).

15. Kychkin, A.A. (2024). Structure and properties of structural fiberglass based on an epoxy-anhydride binder with silicon carbide fillers and carbon nanotubes [PhD thesis, Technical Sciences]. Tomsk. (In Russ.).

16. Kychkin, A.A. (2024). The structure and properties of structural fiberglass based on an epoxy anhydride binder filled with silicon carbide and carbon nanotubes: abstract of PhD thesis in Engineering. Y. (In Russ.).

Information about the authors

A.K. Kychkin - Ph. D Technical Sciences, Leading Researcher of the V.P. Larionov Institute of Physics and Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

A.A. Kychkin - Ph. D Technical Sciences, Researcher at the Federal Research Center "YaSC SB RAS".

A.A. Vasilieva - Ph. D Technical Sciences, Senior Researcher at the Federal Research Center "YaSC SB RAS".