

Оценка влияния кислотно-основной природы неорганического наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных композиционных материалов

Evaluation of the effect of acid-base nature of inorganic filler on the performance properties of epoxypolymer composite materials

Т.А. ГРИГОРЬЕВА^{1,2}, П.А. СИТНИКОВ²

T.A. GRIGORIEVA^{1,2}, P.A. SITNIKOV²

¹ Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, Россия

² Институт химии КНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

¹ Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia

² Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

tgrigoryeva@ugtu.net

В работе рассматривается возможность управления межфазными взаимодействиями молекул полярных олигомеров и субстрата путем формирования модифицированных надмолекулярных структур в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов полимерной матрицы с поверхностью нанодисперсных оксидов. Проведены исследования влияния оксида алюминия на свойства эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии отвердителя изо-МТГФА: изучена микроструктура образцов оксидов и кислотно-основные свойства оксида; по краевому углу определены свободная энергия поверхности и работа адгезии материала.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, кислотно-основные центры, нанодисперсные оксиды, адгезия

The paper considers the possibility of controlling the interfacial interactions of molecules of polar oligomers and the substrate by forming modified supramolecular structures as a result of acid-base interaction of components of the polymer matrix with the surface of nanodispersed oxides. The effect of aluminum oxide on the properties of ED-20 epoxy resin in the presence of the iso-ITA hardener has been studied: microstructure of oxide samples and acid-base properties of the oxide have been studied; the free energy of the surface and the work of adhesion of the material have been determined from the contact angle.

Keywords: epoxy polymers, acid-base sites, nanodispersed oxides, adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-15-17

Введение

Композиционные материалы, изготовленные на основе эпоксидных полимеров, востребованы в разных областях промышленности, поскольку характеризуются рядом свойств, обеспечивающих их долговечную и эффективную эксплуатацию: коррозионной стойкостью, адгезионной прочностью, высоким модулем упругости и т.д. [1–3]. При этом существует множество способов модификации эпоксидных полимеров, направленных на корректирование эксплуатационных характеристик в соответствии с заданными требованиями к материалу.

Все известные методы изменения молекулярной архитектуры и структуры эпоксидных матриц, влияющие в итоге на прочностные, трибологические и прочие рабочие свойства готового композиционного материала, можно разделить на три группы:

- химические методы, которые подразумевают варьирование состава полимерной матрицы;
- физические методы, заключающиеся в механической, термической, ультразвуковой и др. обработке полимера;
- физико-химические методы, подразумевающие введение наполнителей, в качестве которых могут использоваться и органические, и неорганические соединения. Достаточно распространенным является применение в качестве модифицирующей добавки нанодисперсных оксидов металлов и переходных элементов: оксидов алюминия, титана, цинка, кремния и др.

В ряде работ [4–7] исследовано влияние введения оксидных наполнителей на модуль Юнга, ударную вязкость, износостойкость, электрическое сопротивление полимеров и прочие параметры.

Несмотря на большой объем исследований в данной области, актуальным остается вопрос изучения механизмов межфазного взаимодействия между эпоксидной матрицей и активным наполнителем, которое может протекать по различным направлениям.

Здесь имеет место существование всего спектра связей - от вандер-ваальсовых, водородных, до ковалентных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Поскольку поверхность как эпоксидного полимера, так и вводного наполнителя в любом случае характеризуется определенным набором кислотно-основных центров, целесообразно рассматривать возможность управления межфазными взаимодействиями молекул полярных олигомеров и субстрата путем формирования модифицированных надмолекулярных структур в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов полимерной матрицы с поверхностью нанодисперсных оксидов.

Понимание механизмов данного взаимодействия позволит оценивать возможность управления свойствами композиционных материалов путем направленного регулирования их кислотно-основной составляющей.

Эксперимент

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), в качестве отвердителя – изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида марки изо-МТГФА (ТУ 6-09-3321 – 73), катализатор – алкофен (2,4,6-трис (диметиламинометил)фенол, ТУ 6-09-4136 – 75), нанодисперсный оксид алюминия (99,6%) фирмы Nanox (Япония).

Микроструктуру образцов оксида изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU (Чешская Республика) в режиме упруго отраженных электронов (BSE). Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора XACT (EDS) (Oxford Instruments Analytical), совмещенного с электронным микроскопом.

Наночастицы Al_2O_3 имеют правильную сферическую форму и в сухом виде образуют микроразмерные агрегаты. Распределение

частиц по размерам, построенное методом анализа изображений, имеет логнормальный вид со среднечисловым диаметром 21,8 нм. По данным рентгенофазового анализа, образец состоит из 17% γ - Al_2O_3 и 83% δ - Al_2O_3 . Удельная поверхность – 46,4 м²/г (метод БЭТ).

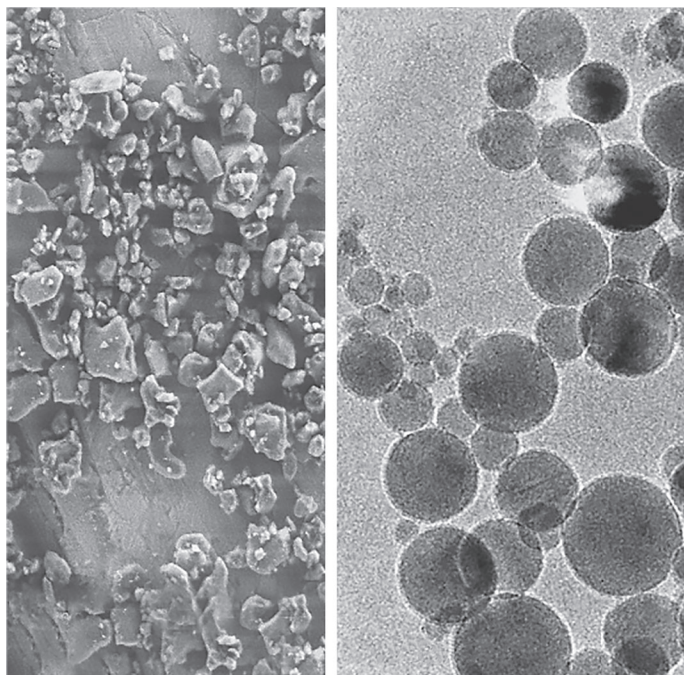


Рис. 1. Микрофотография порошка Al_2O_3 , полученная с использованием сканирующей электронной микроскопии [8].

Кисотно-основные свойства оксида алюминия оценивали путем потенциометрического титрования суспензий исследуемых оксидов в фоновом электролите с помощью титратора автоматического Mettler Toledo с использованием стеклянного комбинированного электрода марки ЭСК 10603. В качестве фона использовались растворы KCl различной концентрации (0,1; 0,01 и 0,001 моль/дм³). Для титрования использовали растворы HCl и NaOH концентрациями 0,1 и 0,001 моль/дм³.

На основании кривых потенциометрического титрования проведен расчёт величин pK_i для кислотно-основных поверхностных равновесий оксида алюминия в зависимости от концентрации фоновых электролитов (табл. 1).

Таблица 1. Значения констант поверхностного комплексобразования (pK_i) и количество соответствующих им кислотно-основных центров (q_i , ммоль/г) в зависимости от концентрации фоновых электролитов.

Равновесие	$c(\text{KCl}), n$	$pK_i, \Delta \pm 0,15$	$q_i, \Delta \pm 0,02$
$-\text{Al}-\text{OH}^+ + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow -\text{Al}-\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0,001	4,85	0,26
	0,010	4,85	0,25
	0,100	4,85	0,26
$-\text{Al}-\text{OH} + \text{K}^+ \leftrightarrow -\text{Al}-\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{H}^+$	0,001	6,35	0,11
	0,010	6,40	0,16
	0,100	6,80	0,24
$-\text{Al}-\text{OH} \leftrightarrow -\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+$	0,001	9,50	0,26
	0,010	9,65	0,24
	0,100	9,35	0,21

При экстраполяции полученных значений pK_i на нулевую концентрацию фоновых электролитов определяем истинное значение константы поверхностного комплексобразования (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что на поверхности оксида алюминия существует три кислотно-основных равновесия с $pK_A = 4,85$; $pK_M = 6,35$; $pK_A = 9,41$.

Из литературы известно, что оксид алюминия оказывает каталитический эффект на процессы раскрытия эпокси-групп [9–11]. Считается, что OH- группы на поверхности оксида алюминия ускоряют раскрытие эпоксидных циклов. Авторами [11] было показано, что подвижность эпоксидных олигомеров замедляется в присутствии наночастиц оксида алюминия. Ожидалось, что эти взаимодействия должны также влиять на процесс отверждения, но оказывается, что каталитический эффект является доминирующим.

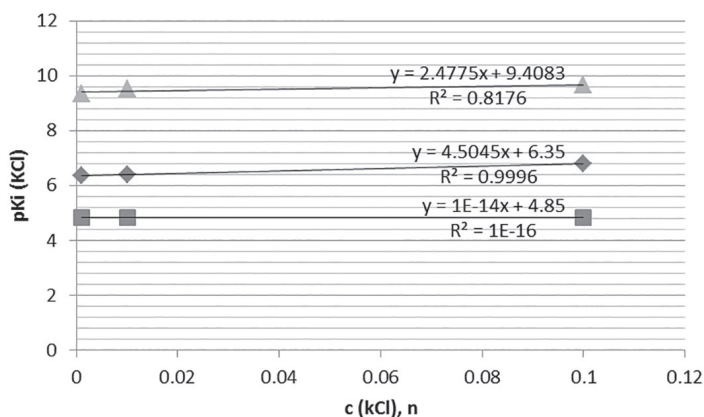


Рис. 2. Определение величин pK_i Al_2O_3 с использованием метода экстраполяции на нулевую концентрацию фоновых электролитов.

Авторами [9] указывается, что в зависимости от типа оксида алюминия взаимодействие между эпоксисоединением и поверхностью наполнителя может протекать по различным механизмам:

а) в случае γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ наблюдается химическое взаимодействие эпоксидных групп с поверхностными гидроксильными группами; б) в случае γ - Al_2O_3 – гомополимеризация фенилглицидилового эфира.

При этом в случае γ - Al_2O_3 температура начала реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с отвердителем уменьшается на 40°C.

В связи с этим, чем больше смещается точка нулевого заряда в щелочную область, тем больше на поверхности электрон-донорных (оснований Льюиса) центров.

Для понимания влияния результатов взаимодействия кислотно-основных центров на поверхности частиц наполнителя с функциональными группами эпоксидного полимера на конечные свойства материала проводилась оценка работы адгезии и когезии композиционного материала по значению краевого угла смачивания кремниевого субстрата – трехдвоймовой односторонней полированной пластины из монокристаллического кремния (табл. 2). Измерения краевого угла смачивания выполнено с помощью оптического прибора OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH по методу лежащей капли.

Таблица 2. Адгезионные характеристики исследуемого материала.

Состав	$\cos\theta$	$Z = W_a/W_k$
ЭД-20	0,560	0,7798
ЭД-20+ изо-МТГФА	0,485	0,7426
ЭД-20+ изо-МТГФА + 0,25 масс.% Al_2O_3	0,743	0,8717
ЭД-20 + изо-МТГФА + 0,5 масс.% Al_2O_3	0,848	0,9241
ЭД-20+ изо-МТГФА + 1,0 масс.% Al_2O_3	0,891	0,9456
ЭД-20+ изо-МТГФА + 1,5 масс.% Al_2O_3	0,887	0,9436

Для исследований была выбрана эпоксиполимерная матрица состава: олигомер – эпоксидная смола ЭД-20 + отвердитель i-МТГФА, в соотношении 100:80 массовых частей; смешивание компонентов матрицы и далее оксида алюминия проводилось при постоянной температуре и скорости перемешивания, выбранных на основании результатов предыдущих исследований [12].

При невозможности точного определения поверхностного натяжения высоковязких систем, которыми являются исследуемые составы, необходимого для расчета работы адгезии по уравнению Дюпре-Юнга, об изменениях сил адгезионного взаимодействия можно судить по значениям относительной работы адгезии $Z = W_a/W_k$. При введении оксида алюминия наблюдается увеличение Z , стремление ее к единице. Также видно, что эффект введения модификатора максимальный при концентрации 1 масс.%, дальнейшее увеличение его концентрации на адгезионные свойства не влияет.

Кислотно-основные свойства поверхности отвержденного композиционного материала можно оценивать по методу Оусса и Гуда. Оусс и Гуд выделяют дисперсионную и полярную составляющие свободной энергии поверхности (СЭП), описывая полярный компонент с помощью льюисовых кислот и оснований, получая трехкомпонентную модель [13, 14].

Кислотно-основная составляющая определяется кислотной и щелочной способностями поверхности и рассчитывается по формуле (1):

$$\sigma^{ab} = 2\sqrt{\sigma^- \cdot \sigma^+} \quad (1)$$

где σ^- – мера поверхностной основности, σ^+ – мера поверхностной кислотности.

Для решения уравнения Оусса и Гуда (2) необходимо иметь как минимум, данные по трем жидкостям: поверхностную основность, поверхностную кислотность и значение и краевого угла смачивания поверхности. Как минимум две жидкости должны иметь кислотную и основную составляющие, отличные от нуля. Кроме того, хотя бы одна жидкость должна иметь равные основную и дисперсную составляющие. Обычно для этих целей используют воду, т.к. она нейтральна по шкале Льюиса:

$$\sigma_L(1 - \cos\theta) = \sigma_s + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_L^+ \cdot \sigma_s^+} + \sqrt{\sigma_L^- \cdot \sigma_s^-}\right) \quad (2)$$

где σ_L – поверхностное натяжение жидкости; σ_s – свободная поверхностная энергия твердого тела; $\sigma_L^{\pm}$ – полярная составляющая свободной поверхностной энергии жидкости; $\sigma_s^{\pm}$ – полярная составляющая свободной поверхностной энергии твердого тела; σ_L^D – поверхностное натяжение жидкости; σ_s^D – дисперсная составляющая свободной поверхностной энергии жидкости и твердого тела соответственно, θ – краевой угол смачивания твердой поверхности жидкостью.

Для определения СЭП использовали образцы материалов, отвержденные в соответствии с методикой, рекомендованной производителем i-МТГФА, по схеме: 100°C/1 час + 120°C/3 час + 150°C/7 час.

Полную свободную поверхностную энергию (σ_s) определяли как сумму дисперсионной составляющей, обусловленной межмолекулярным взаимодействием «мгновенных» диполей (σ_s^D), и кислотно-основной, обусловленной всеми остальными силами не дисперсионной природы (σ_s^{ab}). Значение этих составляющих оценивали измерением краевых углов смачивания поверхностей субстратов тестовыми веществами – кислотами Льюиса и основаниями. Математическую обработку данных проводили с помощью программного обеспечения OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH. Параметр кислотности D определяли по методу Э. Бергера [15] как разницу в значениях для кислот и оснований (Таблица 3).

Таблица 3. Поверхностные характеристики отвержденных материалов.

Компоненты материала	σ_s , мДж/м ²	σ_s^{ab} , мДж/м ²	σ_s^D , мДж/м ²	D , мДж/м ²
ЭД-20 + изо-МТГФА	38,3	9,9	28,4	2,8
ЭД-20 + изо-МТГФА + 1,0 масс. % Al ₂ O ₃	32,2	6,8	25,4	1,7

Очевидно, что введение основного оксида алюминия приводит к уменьшению параметра кислотности. С точки зрения химической теории адгезия является следствием различного типа взаимодействия молекул контактирующих фаз, в том числе с образованием кислотно-основных связей, которые обеспечивают достаточное межмолекулярное сцепление между адгезивом и субстратом. Возможность корректирования кислотно-основной составляющей адгезива позволяет адаптировать исходный эпоксидный полимер под любую поверхность.

Заключение

Проведено изучение модифицирующего влияния на эпоксидно-полимерную матрицу оксида алюминия в зависимости от донорно-акцепторных свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель. Образование принципиально новых связей в структуре полимера приводит к изменению ряда поверхностных характеристик готового композиционного материала; изменению соотношения полярной и дисперсной составляющей свободной энергии поверхности композита и уменьшению его кислотности, без существенного изменения суммарной СЭП; введение основного оксида алюминия в количестве 1,0 масс.% приводит к снижению параметра кислотности практически в 2 раза.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие между частицами оксидов и эпоксидной матрицей зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц, и они имеют большое влияние на процессы, протекающие на границе раздела фаз.

Изменения архитектуры молекулы и перераспределение активных центров на поверхности композиции приводит, соответственно, к изменению ее адгезионных свойств: коэффициент относительной работы адгезии при введении оксида алюминия стремится к единице, увеличивается на 17–27% в зависимости от количества введенного оксида. Дальнейшее исследование образцов методами ИК-Фурье и ЯМР спектроскопии, а также оценка работы адгезии на субстратах с различной кислотностью, позволит оценить вклад кислотно-основного взаимодействия в формирование внутримолекулярных и межфазных связей и степень его влияния на трибологические свойства материала.

Литература

- Mallakpour Sh., Khadem E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina. // Progress in Polymer Science. 2015. Vol. 51. P. 74–93.
- Lau D., Büyükköztürk O., Buehler M.J. Characterization of the intrinsic strength between epoxy and silica using a multiscale approach. // J. Mater. Res. 2012. Vol. 27. P. 1787–1796.
- Золотарева В.В., Попова О.С. Оценка физико-механических характеристик эпоксидных полимеров, наполненных дисперсными наполнителями // Фундаментальные и прикладные исследования кооперативного сектора экономики. 2015. №3. С. 135–142.
- Брусенцева Т.А., Филиппов А.А., Фомин В.М. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц // Известия АлтГУ. 2014. №1(81). С. 25–27.
- Zhanhu G., Tony P., Oyoung Ch. Et al. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties // J. Mater. Chem., 2006, 16, 2800–2808 DOI: 10.1039/b603020c.
- Baller J., Thomassey M., Ziehmer M. et al. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 517, №1–2. P. 34–39.
- E. McCafferty. Acid–base effects in polymer adhesion at metal surfaces // J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 16, No.3. P. 239–255 (2002).
- Сафронов А.П. и др. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, №12. С. 2319–2324.
- Sitnikov P.A., Belych A.G., Fedoseev M.S. et al. Study of Chemical Processes in the Modification of Epoxide Polymers by Aluminum Oxide // Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, No. 12, P. 2594–2598.
- Baller J., Thomassey M., Ziehmer M., Sanctuary R. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing. Thermochimica Acta. 2011. Vol. 517. P. 34 – 39
- Anna Rudawska, Elżbieta Jacniacka. Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van Oss-Chaudhury-Good method //International Journal of Adhesion and Adhesives. 2018. P. 139–145.
- Ситников П.А. и др. Влияние кислотно-основных свойств оксидов на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных матриц: моделирование, эксперимент, применение // Керамика и композиционные материалы: Тезисы докладов IX всероссийской научной конференции (Сыктывкар, 16–17 мая, 2016). – Коми научный центр УрО РАН, 2016. – С. 189–190.
- Sanctuary R., Baller J., Krüger J.K. et al. Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems. // Thermochimica Acta. 2006. Vol. 445. P. 111–115.
- Carel Jan van Oss. Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012.16:6. P. 669–677.
- Berger E.J. // J. Adhes. Sci. and Technol. 1990. V. 4, №5. P. 373–391.