

Петров В. В., Тютина Е. А., Шpileва А. А.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГРАНУЛИРОВАНЫМИ НАНОПОРОШКАМИ

Петров В. В., Тютина Е. А., Шpileва А. А.
V.V. Petrov, E.A. Tyutina, A.A. Shpileva

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ГРАНУЛИРОВАННЫМИ НАНОПОРОШКАМИ**

**MODIFICATION OF POLYMER-SILICATE MATERIALS BY GRANULATED NANO-
POWDERS**



Петров Виктор Викторович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология переработки нефти и газа» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; 8(4217)24-71-11.

Mr. Victor V. Petrov – Doctor in Engineering, Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing Technologies, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomlsk-on-Amur) 681021, Komsomolsk-on-Amur, ul. Lenina, 27, tel.: (84217) 247111.



Тютина Елена Анатольевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и технология литейного производства» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; 8(4217)24-71-11. E-mail: etyutina@mail.ru.

Ms. Yelena A. Tiutina – Doctor in Engineering, Associate Professor, Department of Oil and Gas Processing Technologies, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomlsk-on-Amur) 681021, Komsomolsk-on-Amur, ul. Lenina, 27, tel.: (84217) 247111; etyutina@mail.ru



Шpileва Анна Анатольевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и технология новых материалов» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27; 8(4217)24-71-11. E-mail: shpilanna@mail.ru.

Ms. Anna A. Shpileva – PhD in Engineering, Associate Professor of the Department of Materials and New Materials Technology, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomlsk-on-Amur) 681021, Komsomolsk-on-Amur, ul. Lenina, 27, tel.: (84217) 247111; shpilanna@mail.ru

Аннотация. Рассматривается процесс модифицирования полимер-силикатного связующего путем дробления гранулированных нанопорошков до размеров менее 100 нм и равномерного их распределения в полимерной матрице, тем самым достигается получение эксфолиированной системы.

Summary. We consider the process of modifying the polymer-silicate binder by crushing of granular powders to a size less than 100 nm and a uniform distribution in the polymer matrix, thus attained to obtain exfoliated system.

Ключевые слова: литейное производство, стержневые смеси, полимерные пленки, жидкое стекло, ультрадисперсные порошки, диспергирование.

Key words: foundry, core mixture, polymer films, waterglass, ultrafine powders, dispersion.

УДК 621.762.244

На сегодняшний день в литейном производстве в качестве связующих, противопопригарных композиций, клеев, лаков, красок и т.д. применяется более 40 видов материалов: не-

органических (жидкое стекло, формовочные глины, цементы, фосфаты и др.), органических (синтетические смолы, полимеры, полисахариды и др.) и органоинеральных (гидросил, силикопек, оргасил и др.). По реологическим характеристикам все эти составы можно условно разделить на лаки (низкая вязкость), краски (относительно низкая вязкость) и мастики (относительно высокая вязкость). В материалах с консистенцией мастики концентрация наполнителей варьируется в пределах примерно 0,3 – 0,5 масс. долей, в красках 0,1 – 0,3, для лаков концентрация наполнителя менее 0,2 масс. долей. Вместе с тем, в литературе описание систематических исследований влияния формы, размера и распределения частиц наполнителя на свойства основы композиции практически отсутствует. Решение этой задачи и явилось целью настоящей работы.

Первые попытки создания наноконпозиций были на основе полимеров и алюмосиликатов и проводились в 50-х гг. прошлого столетия. Однако введение до 0,4 – 0,5 (масс.) глин (бентонит, гекторит и др.) не привело к улучшению свойств полимерного материала и прежде всего из-за неудовлетворительного диспергирования силикатного наполнителя. Значительный прогресс в создании полимер-силикатных наноконпозитов с улучшенными физическими и механическими свойствами, по сравнению с исходным полимером и традиционными дисперсно-наполненными композитами, был достигнут лишь в 90-х гг. [1]. Чтобы добиться существенного улучшения свойств полимерного материала, необходимо достигнуть равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице. Наибольших изменений физико-химических свойств можно ожидать при введении в полимерную матрицу анизометричного наноразмерного наполнителя. Значительной анизометрией обладают частицы наноксида алюминия (см. рис. 1).

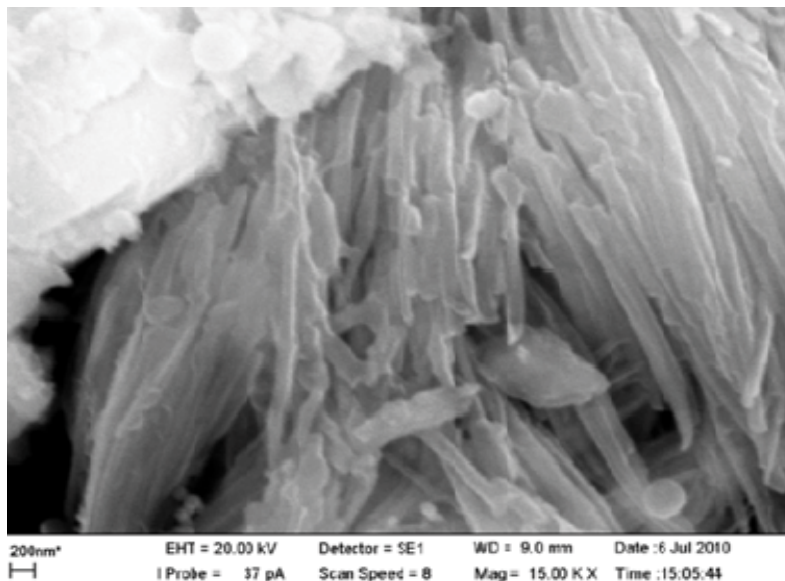


Рис. 1. Форма наноразмерного наполнителя – оксида алюминия

Для создания полимер-силикатных материалов используется способность частиц наполнителя интеркалировать в межслоевое пространство мономеров и полимеров с последующим расслоением (эксфолиацией) частиц наполнителя на монослои толщиной до 1 нм, тем самым достигается диспергирование наночастиц в полимерной матрице и получение эксфолиированной системы [2].

В качестве объектов исследования использовали жидкое натрий-силикатное стекло по ГОСТ 13078-81 с силикатным модулем 2,4 и плотностью 1,49 г/см³, для стабилизации суспензии применяли органический полимер с плотностью 1,56 г/см³, в качестве наполнителя использовали гранулированный нанопорошок оксида алюминия по ГСО 7912-2001 с насыпной плотностью 67 м²/г (см. рис. 2).

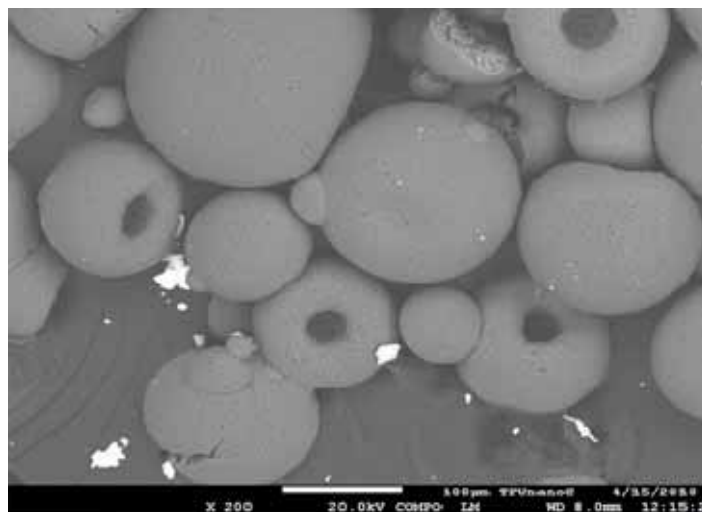


Рис. 2. Гранулы наполнителя для жидкостекольной композиции – оксид алюминия (увел. 200×)

В жидкое стекло было введено 0,04 – 0,05 масс. долей гранулированного наполнителя. Для создания наноматериала требуется эффективное диспергирование и, что очень важно, получение равномерного распределения наночастиц в жидкости [2]. Для преодоления силы связей после смачивания порошка жидкостью необходимы эффективные способы деагломерации и диспергирования.

Первым способом деагломерации гранул был выбран способ механического перемешивания полимера с наполнителем в течение 10, 15, 25 мин и метод магнитного перемешивания композиции в течение 25, 50, 75 мин.

В результате испытаний способ механического перемешивания не показал какого-то значительного эффекта в растворении гранулы (см. рис. 3). Данный способ показывал нужные результаты только после отстаивания композиции в течение 168 ч, а затем перемешивания в течение 20 – 25 мин (см. рис. 4).

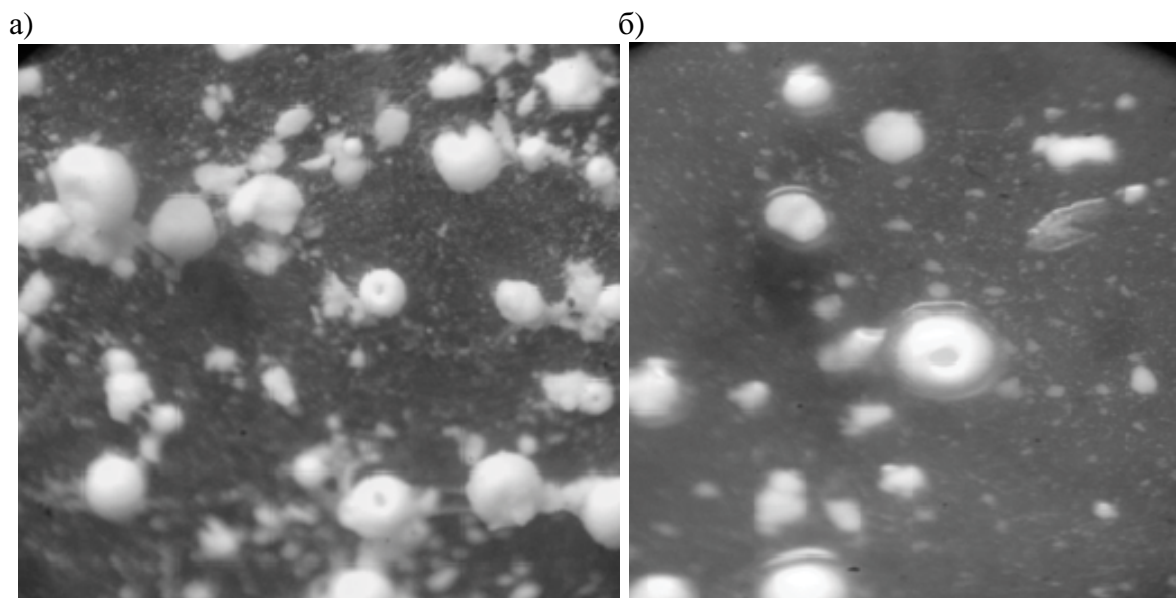


Рис. 3. Влияние механического перемешивания на деагломерацию гранул наполнителя в структуре жидкостекольной пленки (увел. 200×):
а – перемешивание в течение 10 мин; б – перемешивание в течение 25 мин

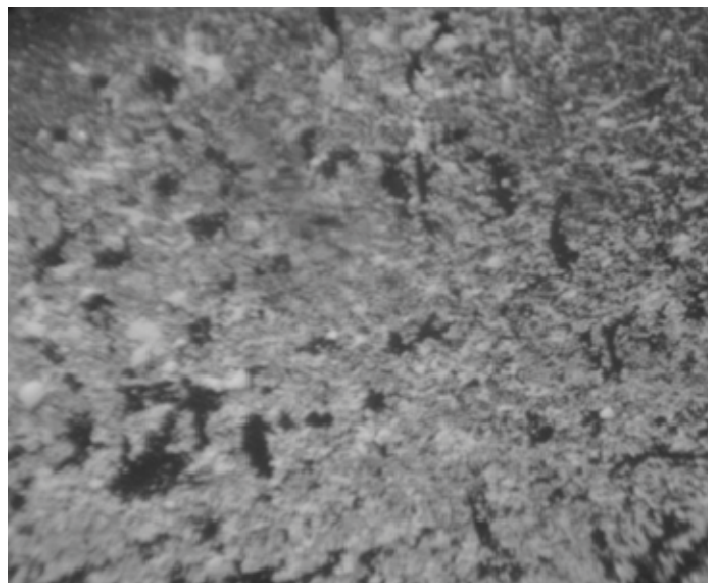


Рис. 4. Влияние продолжительности отстаивания композиции на деагломерацию наполнителя в структуре жидкостекольной пленки (увел. 400×)

При магнитном перемешивании видимые изменения структуры пленок наблюдались у композиций, подвергшихся обработке в течение 50 мин, дальнейшая обработка не дала видимых улучшений структуры, в ней также наблюдаются нерастворившиеся гранулы наполнителя (см. рис. 5).

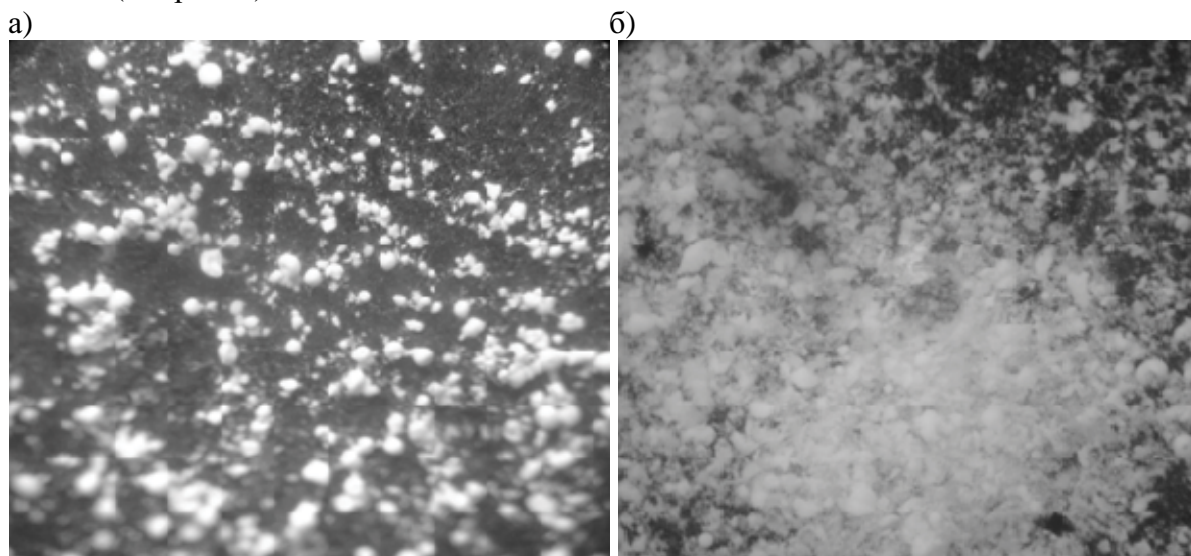


Рис. 5. Структура пленки после перемешивания композиции на магнитной мешалке:
а – в течение 50 мин; б – в течение 75 мин

Второй способ – воздействие ультразвукового поля на гранулы сухого порошка и наложение ультразвука на жидкостекольную композицию. В результате испытаний было установлено, что воздействие на сухие гранулы ультразвука не дает видимого эффекта, гранулы дробятся, и их очень сложно ввести в таком виде в раствор. А вот наложение ультразвука мощностью до 3 кВт с частотой 20 кГц на жидкостекольную композицию дает видимый эффект уже при 20 мин. Микроструктурный анализ показал, что в пленке агломератов не наблюдается, структура ровная, распределение равномерное (см. рис. 6, а), но при переходе на

наноразмерный уровень стало очевидно, что эксфолиации частиц на размер менее 100 нм не произошло (см. рис. 6, б).

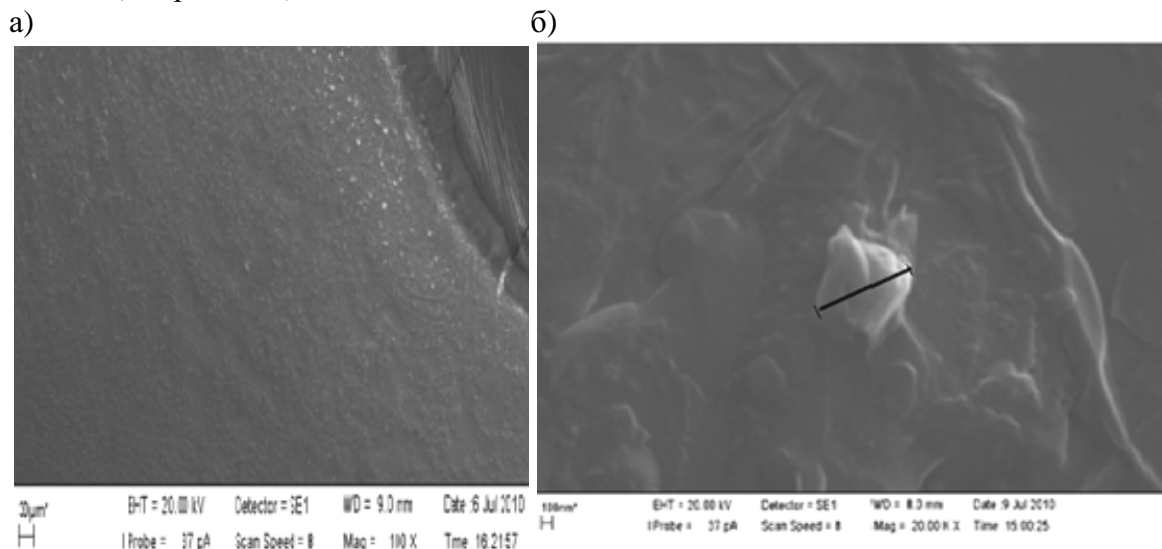


Рис. 6. Структура пленки жидкостекольной композиции после наложения ультразвука:
а – увел. 100×; б – увел. 20 000×

Третьим методом был использован метод обработки жидкостекольной композиции наносекундными электромагнитными импульсами мощностью 15 кВт с частотой 1000 Гц в течение 15 мин. Результаты показали достаточно высокую эффективность данного способа и на микро- и на наноуровне (см. рис. 7). Данный метод позволил за счет процесса расслоения получать волокна наполнителя размером в длину 260 – 300 нм, а в ширину 5 – 6 нм. Тем самым было достигнуто диспергирование наночастиц в полимерной матрице и получена эксфолированная система.

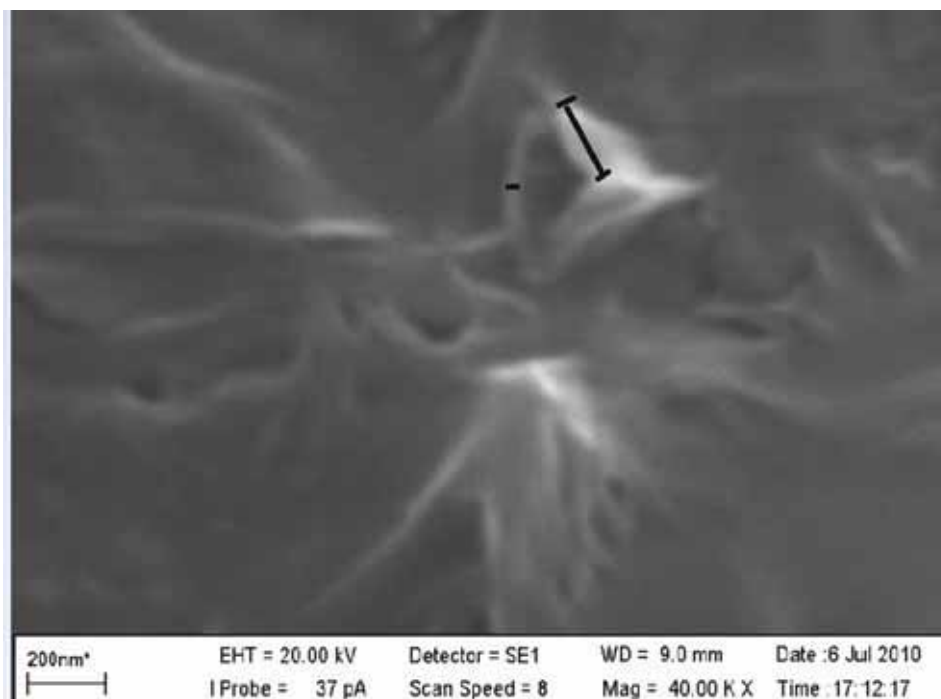


Рис. 7. Эксфолиация гранулы наполнителя до наноразмерного уровня (увел. 40 000×)

Исследование влияния наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ) на дезинтеграцию агломератов в жидкостекольных суспензиях позволит более широко использовать по-

тенциал наноматериалов. Исследования дисперсий агломератов наночастиц в жидкой фазе с различным содержанием твердой части продемонстрировали значительные преимущества НЭМИ по сравнению с другими технологиями, такими как механоактивация и ультразвук.

Для исследования свойств пленок, получаемых методом отлива на подложку жидкостекольных композиций, использовали синхронный термоанализатор STA 409 Luxx. Термогравиметрический анализ (ТГА) использовался для того, чтобы охарактеризовать термическую стабильность полученного нанокompозита. Потеря массы полимера вследствие улетучивания продуктов, образующихся при термическом разложении, измерялась как функция от подъема температуры, наличие в газовой среде кислорода дало возможность протекания реакций окислительного разложения.

Термостабильность пленки нанокompозита с содержанием 0,05 масс. долей оксида алюминия была продемонстрирована в сравнении с ненаполненным шитым жидким стеклом. Эксперимент показал, что разница между температурами, при которых достигалась 50%-ная потеря массы наполненной и ненаполненной композиции, составляла ≈ 110 °C (см. рис. 8).

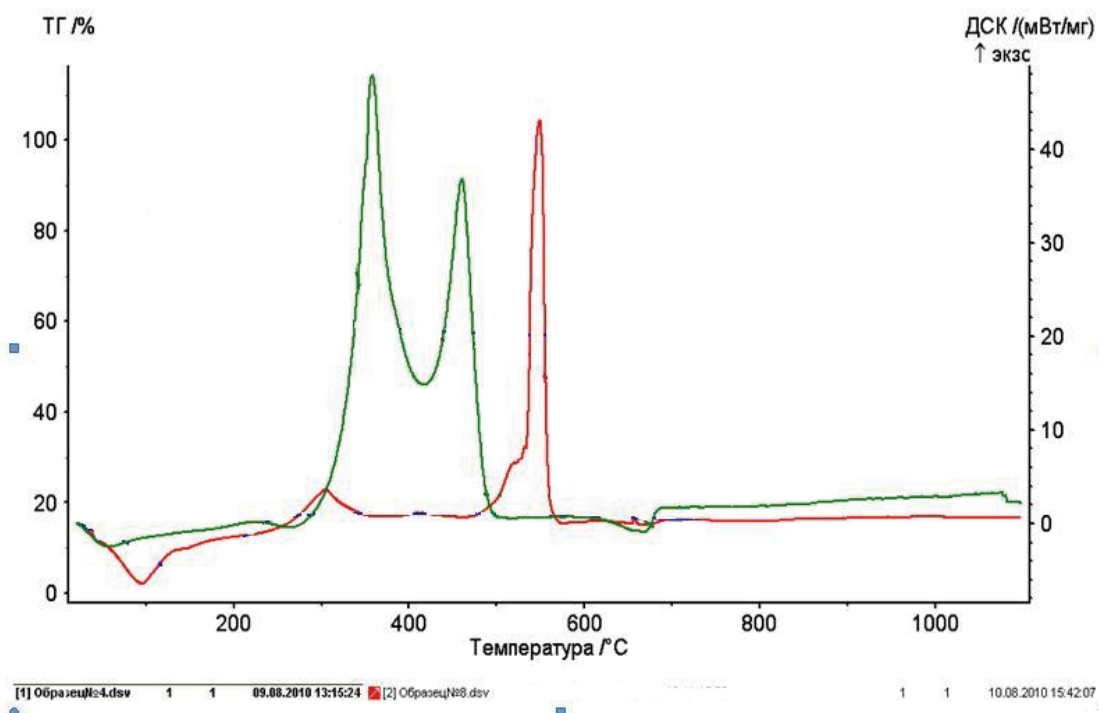


Рис. 8. Термогравиметрический анализ пленки нанокompозита в сравнении с ненаполненным шитым жидким стеклом

Предполагается, что значительное улучшение термостойкости нанокompозита достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения как прямого результата затрудненной проходимости, свойственной для слоистых нанокompозитов [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные нанокompозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов / М. А. Микитаев [и др.] // II Международная конференция «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, 2005.
2. Романовский, Б. В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. В. Романовский, Е. В. Машина // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 2. – С. 50-55.
3. <http://www.nsu.ru/asf/phnews/digest20051020/Materials.html#Improvepolymers> – «Техника распределения улучшает полимеры».
4. Serge Bourbigot e.a. Investigation of Nanodispersion in Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 41, 3188-3213 (2003).