

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК MoO<sub>2</sub>  
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
НАНОКОМПОЗИТОВ**

**Р. Т. МАЛХАСЯН, Ю. К. КАБАЛЯН, С. Л. ГРИГОРЯН и Н. Р. МАЛХАСЯН**

Научно-производственное предприятие  
ЗАО "Наноаморф технология"  
Армения, 0076, Ереван, ул. Тевосяна, 3/1  
E-mail: rmalkhas@netsys.am

Поступило 20 I 2014

Представлены результаты использования наноаморфных оксидов MoO<sub>2</sub> с размером зерна 2-4.5 нм для создания полимерных адгезивных нанокомпозитов на основе хлоропренового каучука. Исследования проводились в сравнении с полимерными нанокомпозитами, полученными с помощью аналогичных по составу и размеру, но нанокристаллических добавок MoO<sub>2</sub>, вводимых в ту же полимерную матрицу каучука. Показано, что добавки наноаморфных оксидов MoO<sub>2</sub> до 5-7% приводили к значительному повышению прочности адгезивного состава по сравнению с исходным адгезивным составом (в 6-7 раз), а по сравнению с аналогичными нанокристаллическими добавками MoO<sub>2</sub> в некоторых случаях прочность адгезии повышалась в 9 раз. Обнаружено также резкое уменьшение вязкости при введении наноразмерных добавок в адгезивную суспензию в толуоле на величину более чем в два раза. На основании полученных результатов сделан вывод, что при добавке наноаморфных наполнителей, учитывая их более высокую активность, по-видимому, возникает более сильное взаимодействие с полимерным составом, чем обычно рассматриваемое слабое адсорбционное взаимодействие с матрицей.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 12.

Полимерные композиты известны и изучаются с самого начала создания полимерных материалов и рассматриваются как полимерные матрицы с диспергированными в них различными материалами в основном неорганического состава. Показано, в частности, что необходимое для этого количество добавок может достигать до 40-50% от количества полимерной матрицы.

Нанокomпозиты усиленно изучаются в последние 20 лет в связи с созданием наноразмерных материалов [1,2]. До последних лет примерно 50% работ относилось к исследованию нанокomпозитов с добавками различных алюмосиликатов типа слоистого монтмориллонита а также углеродных нанотрубок и других наноматериалов. Получены важные результаты, существенно отличающие нанокomпозиты от обычных композитов микронного размера, которые в основном связываются со следующими тремя свойствами нанонаполнителей. Первое – это их физико-механические различия, например, на порядок более высокие прочности наполнителя в случае использования нанотрубок углерода или детонационных наноалмазных наполнителей по сравнению с графитом и сажей. Второе свойство (особенно выраженное при кристаллических нанонаполнителях) – наноразмерные наполнители создают малые, плохо изученные активные механические, оптические и электрические дефекты в матрице. И самое важное третье свойство – наноразмерные наполнители из-за большой удельной поверхности создают возможность резкого сокращения процентного содержания добавки до величины порядка 0.1% взамен 50%, как, например, при обычных не наноразмерных наполнителях [3]. Сделана также некоторая попытка проведения термодинамических (энергетических) оценок процессов создания нанокomпозитов различного целевого назначения [4].

В связи с созданием аморфных наноразмерных металлов и их производных соединений, например, в виде различных окислов этих металлов [5-8], представляет интерес применение этих аморфных наполнителей в целях создания нанокomпозитов нового поколения на их основе.

Данная работа посвящена изучению влияния аморфности наночастиц при введении их в полимерную матрицу в сравнении с аналогичными наноразмерными, но кристаллическими добавками на свойства полученных нанокomпозитов.

## **Экспериментальная часть**

В качестве полимерной матрицы использовались широко распространенные адгезивные составы холодного склеивания на основе хлоропренового каучука "Наирит" ДП – клей 88-СА, состоящего из 12 масс. частей "Наирит"-а марки ДП, 80 масс. частей растворителя толуола и 8 масс. частей сосновой канифоли (вместо бутилформальдегидной смолы), а также адгезивный состав горячего склеивания (при 160°C под давлением в течение 1 ч) на основе клея марки БФ-2, состоящего из 20 масс. частей фенолформальдегидной смолы и 80 масс. частей растворителя этилового спирта (без обычно применяемого дополнительного ингредиента поливинилбутираля).

В указанные две полимерные матрицы вводились различные концентрации модификаторов (от 0.5 до 10 вес.%) наноаморфного порошка – двуокиси молибдена  $\text{MoO}_2$ , с размером зерна 2-4.5 нм, который получали путем специального окисления аморфного металлического молибдена того же размера. Для сравнения в те же полимерные матрицы ультразвуковым диспергированием и эффективным перемешиванием растворителя вводились также и наноразмерные кристаллические порошки  $\text{MoO}_2$  с тем же размером зерна 2-4.5 нм. Для повышения точности и корректности сравнения сам нанокристаллический порошок  $\text{MoO}_2$  получали путем кристаллизации наноаморфного  $\text{MoO}_2$ , что позволяло четко сохранять состав, размер и морфологию сравниваемых частиц наполнителя в условиях отсутствия роста кристаллов.

Размер зерна и фазовый состав используемых наноразмерных наполнителей определялся с помощью просвечивающего микроскопа марки "Тесла BS-500". Химический состав аморфных наполнителей определялся после их кристаллизации с помощью рентгенодифракционного анализатора "Дрон-3". В некоторых случаях для контроля использовался также и не наноразмерный  $\text{MoO}_2$  порошок с размером зерна 10-20 мкм. Качество полученного наноаморфного композита проверялось на прочность при касательном (сдвиг) и перпендикулярном (отрыв) к поверхности напряжении склеенных образцов.

В качестве резины для испытаний клея 88-СА использован саженая наполненный состав на основе смеси хлоропренового и нитрильного каучуков. Образцы с клеем БФ-2 подвергались тепловой обработке при температуре +160°C под давлением 40 атм в течение 1 ч.

Вязкость испытуемых нанокompозитов определялась по скорости вытекания из калиброванного объема ВЗ-4. Испытания физико-механических параметров исследованных образцов проводились с помощью разрывной машины ТР-250 при скорости движения нижнего зажима в 100 мм/мин.

## Результаты исследований и их обсуждение

Наноразмерный аморфный диоксид молибдена ( $\text{MoO}_2$ ) получали окислением наноразмерного аморфного металла, синтезируемого нами по квантово-химической технологии [8] в сугубо неравновесных условиях, без участия тепловой энергии взаимодействующих частиц, восстановлением обычных оксидов, например, колебательно-возбужденными молекулами водорода. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки порошка наноразмерного молибдена. Аморфность металлов и их производных окислов устанавливалась с помощью дифракционного гало, представленного на рис. 2 (для того же образца молибде-

на), получаемого с помощью просвечивающего электронного микроскопа "BS-500".

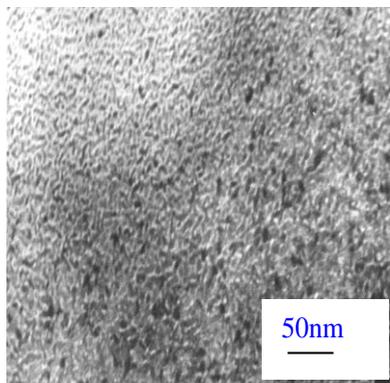


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок нанокристаллического  $\text{MoO}_2$ .

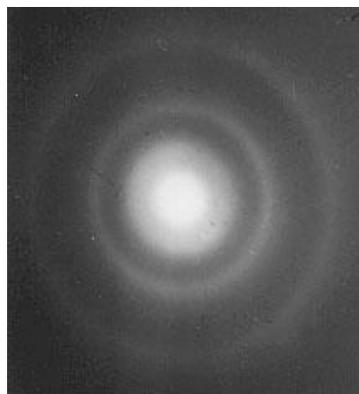


Рис. 2. Дифракция электронов от нанокристаллического  $\text{MoO}_2$ .

Неорганический нанокристаллический наполнитель вводился в композит как через растворитель (толуол или спирт), так и путем прямого смешения с полимерной матрицей (хлоропреновый каучук "Наирит") на смешивальных вальцах. На рис. 3 представлена зависимость вязкости композита (в относительных единицах) от концентрации наполнителя для нанокристаллического диоксида молибдена с тем же размером зерна 2-4,5 нм. Как видно из рис. 3, вязкость клея 88-СА в зависимости от концентрации наполнителя монотонно нелинейно убывает в случае нанокристаллических наполнителей более чем в 2 раза. Однако при концентрациях аморфного наполнителя более 4% наблюдается насыщение, и дальнейшее увеличение концентрации до 10% оказывается не эффективным. Введение аналогичной по размеру кристаллической добавки в размере до 5% приводит к 30% снижению вязкости адгезивного композита.

Данный результат противоречит основным классическим положениям получения композиционных материалов на основе полимера и дисперсного наполнителя, согласно которым, рассматриваются лишь две основные задачи.

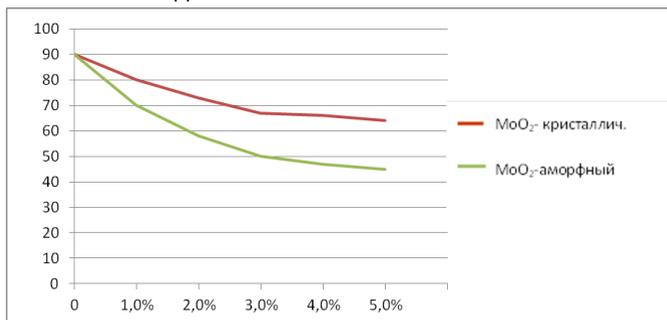


Рис. 3. Зависимость вязкости нанокристаллического композита в условных единицах ( $\text{с}^{-1}$ ) от концентрации добавки.

Первая – необходимо равномерно распределить и хорошо диспергировать наполнитель в полимерной матрице. Вторая – необходимо обеспечить условия образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем, которые возможны только в условиях хорошего смачивания поверхности наполнителя полимером в вязкотекучем, либо растворенном состоянии без возможного химического взаимодействия между ними. В этой модели любая неорганическая добавка в конечном счете приводит к неизбежному повышению вязкости, что и наблюдалось в подавляющем большинстве случаев, особенно при алюмосиликатных наполнителях [9]. Лишь в последнее время появились некоторые работы с неорганическими наноразмерными наполнителями, в которых небольшие добавки (до 0.1% масс. долей) детонационного алмаза и фуллерена C60 в силоксан [10] приводят к понижению вязкости наноккомпозита на 7-15%. Согласно техническим условиям применения, клей 88-СА на основе хлоропренового каучука используется при комнатных температурах для склеивания различных резин на основе каучука с такими материалами, как металл, резина, текстолит и т.д.. Клей БФ-2, согласно ГОСТ 12172-7-74, употребляется для склеивания металлов, текстолита, оргстекла, кожи и т. д. как между собой, так и в различных сочетаниях.

Именно этим и определялись выбранные для испытаний пары материалов. Средние значения полученных результатов приведены в табл. 1 для клея 88-СА. Испытания проводились при касательном напряжении на образцах (испытания сдвигом склеенных поверхностей).

Таблица 1

**Зависимость предельной прочности адгезии  
от концентрации и типа наполнителя для клея 88-СА**

Процент добавки в полимерную матрицу диоксида MoO <sub>2</sub> , вес. %	Склеиваемые пары	Предельная прочность, МПа	Характеристика области разрыва
0(исходный клей)	резина-резина	0.16	отрыв по клею
1%аморфный	резина	0.17	когезионный
7% аморфный		0.35	разрыв
7% нанокристаллический		0.13	
0(исходный клей)	резина-сталь	0.04	при отрыве
1%аморфный	сталь	0.05	клей
7% аморфный		0.08	остается
7% нанокристаллический		0.05	на резине
7% кристаллический с размером зерна 20 микрон		0.05	везде

Из приведенной таблицы также видно, что данный адгезионный состав во всех случаях взаимодействует с металлом примерно в 4 раза слабее.

В табл. 2 представлены аналогичные данные по предельному напряжению на сдвиг для клея БФ-2. Как видно из таблиц, введение наноморфных добавок увеличивает предельную прочность полимерных нанокомпозитов от 2 до 7 раз (например, для оргстекла). Введение аналогичного количества нанокристаллических добавок, как правило, даже снижает прочность исследованных нанокомпозитов.

Нами были исследованы также и другие адгезивные составы, и указанная закономерность наблюдалась и для них. Аналогичные результаты были получены и при испытании на перпендикулярный поверхности отрыва склеенных образцов и на отслаивание.

Такое существенное различие в поведении наноаморфного и нанокристаллического  $\text{MoO}_2$  (более 9 раз, в случае текстолита), безусловно, связано с основным отличием аморфных одноименных материалов от их нанокристаллических аналогов – разнице их химических потенциалов  $\mu$ . Известно, что при переходе аморфных материалов в кристаллическое состояние выделяется значительная энергия, измеренная также и нами [11], что в конечном счете определяет их повышенную химическую активность.

Таблица 2

**Зависимость предельной прочности адгезии от концентрации и типа наполнителя для клея БФ-2**

Процент добавки диоксида $\text{MoO}_2$ , вес. %	Склеиваемые пары	Предельная прочность, МПа	Примечания по области разрыва
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	сталь-сталь	0.51	по металлу
		1.20	по клею
		0.50	по клею
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	оргстекло- оргстекло	0.24	по клею
		1.68	по клею
		0.23	по клею
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	текстолит- текстолит	0.38	по клею
		2.1	по клею
		0.23	по клею

По-видимому, в данном случае имеет место не только адсорбционное взаимодействие неорганического наполнителя с полимерной матрицей, но также и химическое взаимодействие, возможно, приводящее к фрагментации полимера с встраиванием активного диоксида в полимер-

ную матрицу. Данное предположение позволяет также объяснить необычное уменьшение вязкости композита при введении в полимерную матрицу наноаморфных и нанокристаллических наполнителей. Ранее в работах [7,12] нами также наблюдалось разрушение полимерной матрицы хлоропрена ДП и ДН с взаимодействием наноаморфного допанта при его введении в резиновые составы.

В заключение отметим, что во всех случаях небольшие добавки наноаморфного оксида  $MoO_2$  до 5-7% приводят к значительному повышению прочности адгезивного состава по сравнению с исходным адгезивным составом (в 6-7 раз для пар оргстекло-оргстекло и текстолит-текстолит). А по сравнению с аналогичными нанокристаллическими добавками  $MoO_2$  в некоторых случаях для тех же пар прочность адгезии повышалась в 9 раз. Обнаружено также резкое уменьшение вязкости при введении наноразмерных добавок в адгезивную суспензию в толуоле на величину более чем в 2 раза. На основании полученных результатов сделан вывод, что при добавке наноаморфных наполнителей, с учетом их высокой активности, по-видимому, возникает более сильное взаимодействие с полимерным клеевым составом, чем обычно рассматриваемое слабое адсорбционное взаимодействие с матрицей.

## **ՆԱՆՈՉԱՓ ԱՄՈՐՓ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ $MoO_2$ ԼՅՈՆԻՉՆԵՐԻ ՎԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ԱՂԳԵԶԻՈՆ ՎԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ո. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Ո. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ**

*Ներկայացված է 2-4.5 նմ հատիկի մեծությամբ նանոմորֆ  $MoO_2$  օքսիդի ազդեցությունը քլորոպրենային կաուչուկի հիման վրա ստեղծված պոլիմերային ադգեզիվ նանոկոմպոզիտների ստեղծման գործընթացի վրա:*

*Ուսումնասիրությունները կատարվել են նույն բաղադրության, մորֆոլոգիայի և չափերի նանոբյուրեղային  $MoO_2$  լցոնիչների ազդեցության հետ համեմատության մեջ: Ցույց է տրվել, որ նանոմորֆ  $MoO_2$  օքսիդի մինչև 5-7% փոքր քանակների լցոնումը բերում է ելային պոլիմերային կոմպոզիտի զգալի ամրացման (6-7 անգամ), իսկ նանոբյուրեղային լցոնիչի համեմատ ամրությունը ավելանում է մինչև 9 անգամ:*

*Բացահայտվել է նաև ադգեզիվ պոլիմերային կոմպոզիտի՝ տոլուոլային լուծույթի մածուցիկության կտրուկ նվազումը (2-ից ավել անգամ) նանոչափ  $MoO_2$ -ի լցոնման արդյունքում: Այդ արդյունքների հիման վրա հետևություն է արվել, որ նանոչափ լցոնիչների դեպքում տեղի են ունենում ավելի ամուր փոխազդեցություններ պոլիմերային մատրիցայի և լցոնիչի մեջ, քան սովորաբար ընդունված ադորբցային թույլ փոխազդեցությունները դրանց միջև:*

# COMPARATIVE STUDY OF THE EFFECT OF NANOSCALE AND CRYSTALLINE ADDITIVES OF MoO<sub>2</sub> ON THE ADHESION PROPERTIES OF VARIOUS POLYMER NANOCOMPOSITES

R. T. MALKHASYAN, Yu. K. KABALYAN,  
S. L. GRIGORYAN and N. R. MALKHASYAN

CJSC "Nanoamorph Technology"  
3/1, Tevosyan Str., Yerevan, 0076, Armenia  
E-mail: rmalkhas@netsys.am

This paper presents the results of the use of nanoamorphous MoO<sub>2</sub> with a grain size of 2-4.5 nm to create adhesive polymer nanocomposites based on chloroprene rubber. Research was conducted in comparison with polymer nanocomposites obtained by nanocrystalline MoO<sub>2</sub> additives, similar by composition and size, introduced into the same polymeric rubber matrix. Investigations have shown that in all cases small addition of nanoamorphous MoO<sub>2</sub> up to 5-7% resulted in a significant increase in the strength of the adhesive composition as compared with the initial adhesive composition (6-7 times), and compared with similar nanocrystalline MoO<sub>2</sub> additives the adhesive strength in some cases increased nine-fold. When nanoscale additives were introduced into the adhesive slurry in toluene, viscosity reduced two-fold.

Based on these results it is concluded that the addition of nanoamorphous fillers, taking into account their higher activity, evidently leads to stronger interaction with the polymer composition than the usually considered weak adsorption interaction with the matrix.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Williams A.Mc.* Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, Nanotubes (NANO21C, BCC Research, Norwalk, CT, 2006)
- [2] Polymer Nanocomposites Create Exciting Opportunities in the Plastic Industry (Principia Partners, Jersey City CT, 2005).
- [3] *Vaia R.A., Wagner H.D.* // *Materials Today*, 2004, v. 7, p. 32.
- [4] *Banch S., Bell M., Schiraldi D.A.* // *Macromolecules*, 2005, v. 38, p. 9216.
- [5] *Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K.* // *Chemical Physics Reports*, 1996, v. 15(10), p. 1409.
- [6] *Malkhasyan R.T.* // *Reports of National Academy of Sciences of Armenia*, 2004, v. 10, №4, p. 321.
- [7] *Malkhasyan R.T.* // *World Journal of Engineering*, 2009, v. 17, p. 41.
- [8] *Malkhasyan R.T.* / A Method of Amorphous Materials Obtainment Patent PCT/AM/O1/00010, 2001.
- [9] *Алентьев А., Яблокова М.* Связующие для полимерных композиционных материалов. / Учебник МГУ им. М.В.Ломоносова. Научно-образовательный центр по нанотехнологии, 2010.
- [10] *Гаврилов А.С., Возняковский А.П.* / Сб. трудов 4-ой Международной конференции по нанотехнологии. "Роснано-2011", 2011.
- [11] *Малхасян Р.Т., Арутюнян Р.В., Камаева Л.В., Саламатов Е.И.* // *Известия НАН Армении, Физика*, 2014, т. 49, №1, с. 54.
- [12] *Кабалян Ю.К., Григорян С.Л., Малхасян Р.Т.* // *Хим. ж. Армении*, 2012, т. 65, №2, с. 239.