

УДК 536.2:678.686

Д.Л. Старокадомский, А.А. Ткаченко, А.Г. Образков,  
Н.М. Мошковская, И.И. Гаращенко, А.А. Ищенко

**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С 1 МАС% НАНОКРЕМНЕЗЁМОВ  
РАЗЛИЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ:  
ПРОЧНОСТЬ, ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ**

---

**СТАРОКАДОМСКИЙ** Дмитрий Львович – к.х.н., научный сотрудник, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины (ИХП НАН Украины), ул. Генерала Наумова 17, Киев 164, Украина 03164, м. т. +380 99 144 95 23, e-mail: KM17@ua.fm; **ТКАЧЕНКО** Александр Алексеевич – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ОБРАЗКОВ** Александр Григорьевич – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **МОШКОВСКАЯ** Надежда Михайловна – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ГАРАЩЕНКО** Иван Иванович – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ИЩЕНКО** Анатолий Алексеевич – профессор Приазовского ГТУ, e-mail: ischenko50@ukr.net

---

*Установлено, что при введении 1 мас. % нанокремнезёмов различной удельной поверхности – от 50 до 450 м<sup>2</sup>/г, повышаются показатели термической (анализ по одностороннему нагреву на воздухе) и химической стойкости (на примере набухания в эфирацетатном сольвенте). Вместе с тем, после наполнения не наблюдается существенного изменения исследованных прочностных параметров.*

**Ключевые слова:** нанокремнезем, термическая стойкость, химическая стойкость.

Пирогенный нанодисперсный кремнезём (ПНК) нашёл применение в качестве добавки в различные материалы химического производства для их усиления, предформовочного загущения или улучшения эстетических свойств. Научный интерес к нему сохраняется на высоком уровне как за рубежом, так и в Украине [1-6].

Институт химии поверхности им. акад. А. А. Чуйко НАН Украины (ИХП) остаётся на пост-советском пространстве ведущим исследовательским центром по уровню и количеству работ в области модифицированных нано- и микронаполнителей. Институт обладает и собственной производственной базой, включающей завод по производству ПНК в г. Калуше, исследовательские отделы (занимающиеся модифицированием ПНК), отдел производства наполненных полимерных композитов и стеклопластиковых конструкций.

Статья посвящена исследованиям влияния малых добавок ПНК на свойства эпоксидных композитов, в частности, при варьировании удельной поверхности ПНК. Такое исследование является актуальным, поскольку в случае наличия позитивных влияний 0,5 – 1,5 мас. % ПНК в полиэпоксиде, становится целесообразным выпуск усиливающих добавок и усиленных эпоксидных клеев собственного украинского производства. В этих материалах заинтересованы ведущие отрасли отечественного производства в связи с тем, что использование чистых эпоксидных полимеров, как известно, имеет ряд ограничений по прочности, термо- и сольвентостойкости.

## МЕТОДИКИ И РЕАКТИВЫ

Для исследования прочностных параметров были проведены следующие испытания прочности на сжатие (ГОСТ 4651-68, пресс Shopper); на отрыв склеенных стальных грибков (ГОСТ 14760-69, машина УММ-10).

Композиция на базе смолы Ероху520 (Чехия, аналог ЭД-20) наполнялась кремнезёмом и выдерживалась 1-2 недели (с периодическим ручным перемешиванием) для лучшего смачивания и распределения в смоле наполнителя. Затем в композицию вводили 12,5 мас. % (от массы смолы) отвердителя ПЭПА, прогревали 1-2 мин и размешивали вручную в течение 5-10 мин. После повторного прогрева 1-2 мин (для удаления поверхностных пузырьков), композицию разливали в формы или размазывали по поверхности склеиваемых пластин. Вакуумирование замешанных композиций не проводили вследствие его слабой эффективности, особенно в высоконаполненных образцах. После 2-3 суток отвердевшие образцы извлекали, и подвергали (кроме образцов для набухания и химстойкости) термообработке при 75°C в течение 2 часов (для полного завершения эффектов последствия).

Для установления характера набухания в физически-агрессивной органической среде использовался эфирацетатный полиграфсолвент Inkwin (Китай). Образцы композитов помещались в полиграфсолвент в виде таблеток диаметром 7-8 мм и высотой до 2 мм, при комнатной температуре (20°C±2°C). Набухание в смеси ацетон-этилацетат (модель жидкостей для смывки лаков) и в концентрированной азотной кислоте (модель технических агрессивных сред) осуществляли путём помещения квадратных таблеток (размерами 1 на 1 см и толщиной 2 мм) в бюксы с агрессивной жидкостью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Прочность композитов

В результате усреднения данных по двум независимым сериям измерений были установлены значения прочностных характеристик ненаполненного материала, принятые за 100% (эталон). Разрушение эталонного образца (склеен стеклопластика с площадью 3 см<sup>2</sup>) при испытании на сдвиг произошло при нагрузке 220 кгс, разрушение эталона (цилиндра диаметром 25 мм) при испытании на отрыв – при нагрузке 250 кгс, разрушение эталона (цилиндра диаметром 8 мм) при испытании на и сжатие – при нагрузке 610 кгс.

Таблица 1.

**Прочностные характеристики эпоксидных композитов (1 мас. % ПНК) с различной удельной поверхностью при разных видах нагружения**

Марка, кол-во ПНК в образце	Н 0 м <sup>2</sup> /г	A50 60 м <sup>2</sup> /г	A100 120 м <sup>2</sup> /г	A200 200 м <sup>2</sup> /г	A300 300 м <sup>2</sup> /г	A455 450 м <sup>2</sup> /г
Вид нагрузки						
Адгез.сдвиг	100%	98%	98%		105%	105%
Адгез.отрыв	<b>100</b>	<b>94</b>	<b>160</b>	<b>108</b>	<b>170</b>	<b>130</b>
Сжатие	<b>100</b>	<b>98</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>98</b>
Усреднённые показатели модуля E (МПа) при сжатии						
E, МПа	<b>1260</b>			<b>1160</b>	<b>1100</b>	<b>1200</b>

Таблиця 1 дає представлення о прочності епоксидного композита с различной удельной поверхностью добавок ПНК при разных способах нагружения. В ней приведены усредненные показатели нагрузки разрушения композита (1 мас. % ПНК) с различной удельной поверхностью – в % к показателю ненаполненного материала, принятому за 100% (эталон).

Из таблицы 1 видно, что введение 1 мас. % ПНК малозначимо для прочности композита. Прослеживается слабо выраженная закономерность роста прочностных свойств с ростом удельной поверхности (с 60 до 450 м<sup>2</sup>/г).

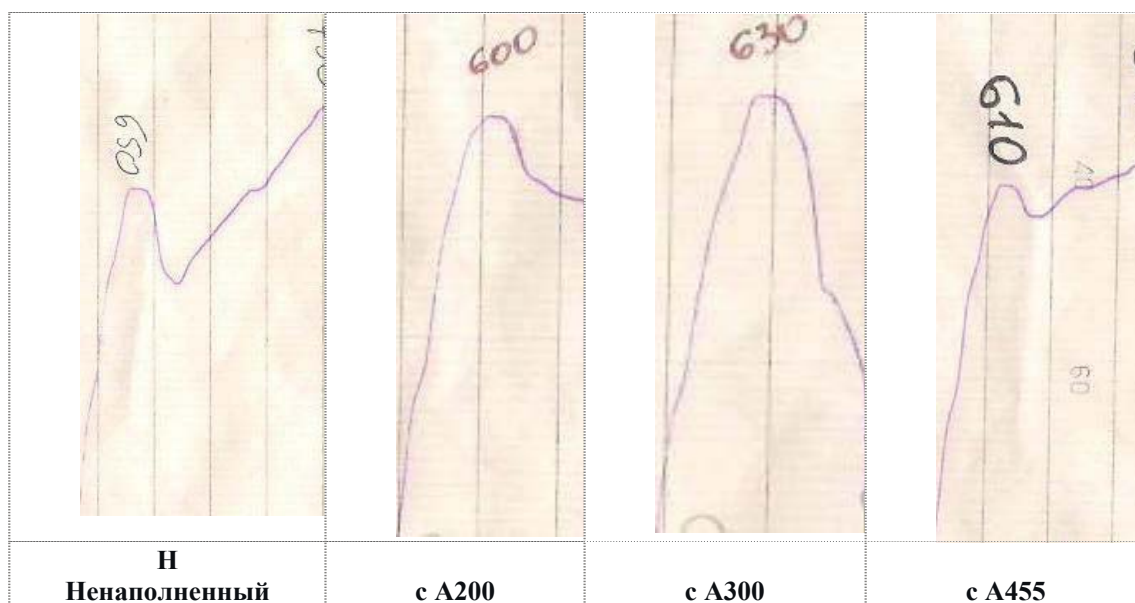


Рис.1. Примеры диаграмм нагрузка-деформация при сжатии

## 2. Химическая стойкость композитов в агрессивных средах

### 2.1 Набухание в полиграфсолювенте

В работе наблюдается интересная зависимость набухания композита от удельной поверхности ПНК. Образцы с грубодисперсным аэросилом А50 и А100 отличаются намного меньшей скоростью и степенью набухания в эфирацетатном полиграфсолювенте Inkwin. Образец с мелкодисперсным аэросилом А300 также набухает менее активно в сравнении с ненаполненным, но после 15 суток выдержки его скорость набухания оказывается выше, чем у ненаполненного. Образец же с самым мелкодисперсным аэросилом А455 с первых дней набухает активнее ненаполненного. Таким образом, дисперсность аэросилов оказывается определяющей характеристикой – чем меньше удельная поверхность, тем ниже набухание, т.е. отслеживается ряд с уменьшающимся уровнем набухания: «А455 – ненаполненный – А300 – А50, А100».

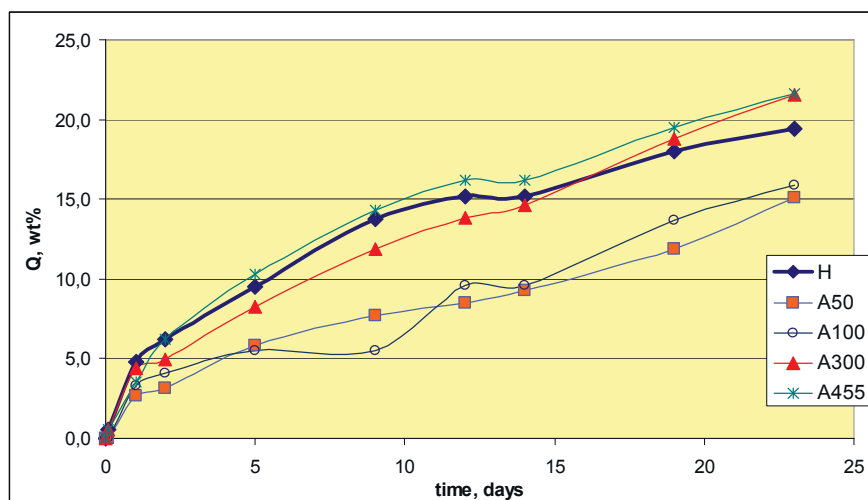


Рис. 1. Кривые набухания в полиграф-солвенте образцов с 1 мас% различных аэросилов

### 2.2. Набухание и разложение в ацетон-этилацетате

Стойкость эпоксикомпозитов в ацетоне и даже в его полуразбавленном (в этилацетате) растворе весьма невелика. В ходе процесса быстро происходит чисто физическое набухание и растрескивание структуры материала под действием растворителя. Из рис.2 заметно, что поведение образцов в ацетон-этилацетат может отличаться даже в пределах серии, например, для одинаковых по составу (но различающихся по массе) образцов Н1 и Н2. Аэросилы не всегда оказывают усиливающее влияние. В некоторых случаях набухание идёт медленнее на первых стадиях (для А50, А200, А300, рис.1), но затем оказывается выше, чем для ненаполненных материалов.

После наполнения время жизни образца (время до полного расслоения) остается неизменным (таб. 3).

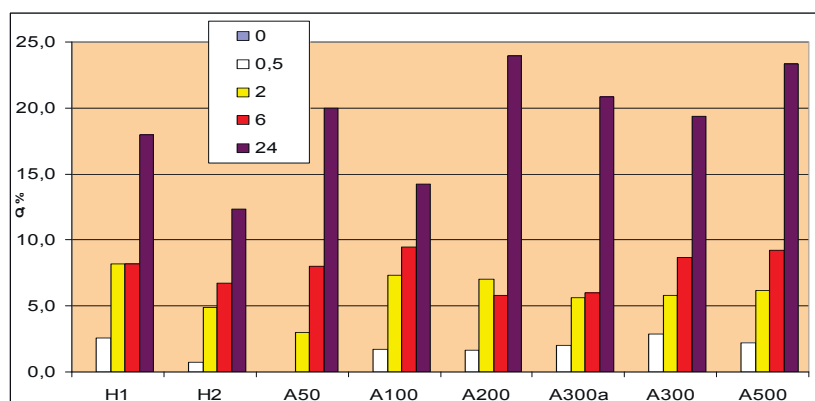


Рис.2. Набухание композитов в смеси ацетон-этилацетат (1:1) в течение 0,5-24 суток (см. описание в легенде рисунка)

Таблица 3

Время жизни образцов (время до растрескивания) в смеси ацетон-этилацетат

	H1	H2	A50	A100	A200	A300a	A300	A500
Время жизни, сутки	1.5	1	1.5	1	1.5	1	1.5	1

## 2.2. Набухание и разложение в концентрированной азотной кислоте

Можно сказать, что наполнение 1 мас. % аэросилов, как правило, замедляет набухание в кислоте (таб. 4 и рис. 3), но не может увеличить времени жизни в ней. Так, в течение 11 суток в кислоте могут «продержаться», кроме ненаполненного, лишь образцы с А200 и А300.

Таблица 4

Степень набухания композитов в концентрированной азотной кислоте

Время, сутки	Н1	А50	А100	А200	А300а	А300	А500
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	6,0	3,8	3,4	4,5	3,6	4,2	4,5
1	11,4	8,1	6,7	9,4	6,3	7,5	7,7
1,5	19,0	18,9	16,8	16,5	13,8	15,4	12,7
2	25,5	25,9	24,4	22,8	19,4	22,1	18,6
3	33,7	33,5	30,3	29,0	23,7	27,9	23,1
7	50,5	53,5	48,7	48,2	37,2	44,2	40,3
8	57,1	60,0		51,3	41,8	49,2	42,5
10	60,3			55,8			46,6
11	68,5			63,8			57,0



Рис.3. Вид образцов в последний день выдержки в азотной кислоте. Слева направо – образцы Н1, Н2, А50, А100, А200, А300а, А300, А500

## 3. Термостойкость

Из таб. 5 видно, что введение 1 мас. % аэросилов, независимо от дисперсности, способно задержать начало активной термодеструкции (10-20%-й рост температуры пожелтения и побурения, 5-10% рост температуры почернения образца), но на температуру окончательного разложения не влияет. В целом видно, что с ростом удельной поверхности ПНК термостойкость растёт, и это наиболее заметно на начальных стадиях термообработки.

Таблица 5

Температура визуальных эффектов при нагревании образцов композитов

Нагрев от 25 °С	Пожелтение	Побурение	Почернение	«Кипит» и обугливается	Полностью сгорает
Н	160	230	270	375	380
А100	160	250	290	350	380
А300		255	280	380	
Нагрев от 100 °С					
Н1	170	270	310	370	380
А50	210	310	325	380	400
А455	210	320	345	365	400

## ВЫВОДЫ

1. Введение 1 мас. % пиронанокремнезёмов не даёт значительных эффектов усиления при сжатии (прочность при сжатии, как правило, снижается на 2-3%). Имеет место изменение характера разрушения (судя по различному виду диаграмм разрушения), в основном, за счёт снижения пластичности. Однако такое наполнение может повысить адгезию – в особенности, при отрыве стальных склеек (на 30-70%).

2. При наполнении 1 мас% пиронанокремнезёмом его удельная поверхность заметно влияет на химическую стойкость (набухание) и термостойкость композита. В полиграфсольвенте дисперсность аэросилов оказывается определяющей характеристикой, снижая набухание со снижением удельной поверхности, т.е. в ряду «А455 – ненаполненный – А300 – А50, А100». Наполнение 1 мас. % аэросилов, как правило, замедляет набухание в кислоте (таб. 4 и рис. 3), но не способно увеличить время жизни в ней. При нагреве на воздухе с ростом удельной поверхности кремнезёма термостойкость композиций растёт, и это наиболее заметно на начальных стадиях термообработки.

*Встановлено, що при введенні 1 мас. % нанокремнеземів різної питомої поверхні – від 50 до 450 м<sup>2</sup>/г, підвищуються показники термічної (згідно аналізу з одностороннього нагрівання на повітрі) та хімічної стійкості (на прикладі набухання в ефірацетатному сольвенті). Разом з тим, після наповнення не спостерігається помітної зміни досліджених міцностних параметрів.*

**Ключові слова:** нанокремнезем, термічна стійкість, хімічна стійкість.

*It is established that when introducing 1 wt. % nano silicas of different surface area - from 50 to 450 m<sup>2</sup> / g, the thermal parameters (according to the one-sided heating in air) and chemical resistance (for example, swelling in ether-acetate solvent) are increased. However, after filling there is no noticeable change in the investigated strength parameters.*

**Key words:** nanosilicas, thermal stability, chemical stability.

1. Zheng Yaping. Effects of nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the performance of nanocomposites /Yaping Zheng, Ying Zhengb, Rongchang Ning. // Materials Letters. – 2003 . – Vol. 57.– P. 2940–2944.
2. AEROSIL® fumed silica for T solvent-free epoxy resins / Technical Bulletin Fine Particles 27// Evonik Industries AG Inorganic Materials. Hanau, Germany. – 2013.
3. Starokadomsky D. Analysis of thermostability, swelling in solvent and macrostructure of epoxy (1-10 weight%) Silica nanocomposites // Journal of Applied Chemical Science International, - 2015. - Vol.3, Issue.2. – P. 62-70.
4. Хованець Г. Синтез та термомеханічні властивості полімер-кремнеземних композитів/ Г. Хованець, Ю. Медведєвських, В. Закордонський // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. –2014. – Випуск 55. – Ч. 2. – С. 432–441.
5. Старокадомский Д. Анализ зависимостей «концентрация аэросила А300 – свойства эпокси-полимера» // Пластические Массы. – 2013. – №9. – С. 42-47.
6. Старокадомский Д. Модифицирование нанокремнезёма акрилатами: способ усиления эпоксидно-кремнеземных композитов / Д. Старокадомский, И. Телегеев, А. Ткаченко // Хімічна Промисловість України. – 2013. – №6. – С. 10-16.