

УДК 678.6

С. В. Жильцова

**ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ,
ОДЕРЖАНІ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ**

Золь-гель методом одержано однорідні епоксидно-силоксанові наноккомпозити ангідридного тверднення. Золі полісилоксанових частинок формували на основі суміші тетраетоксисилану і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану у різних мольних співвідношеннях. Показано, що з підвищенням вмісту полісилоксанових частинок і частки 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану знижується густина зшивання полімерної матриці. В діапазоні концентрацій наповнювача 0,5–3 мас% спостерігається ефект малих добавок: відбувається збільшення ефективної густини зшивання за рахунок армувальної дії просторового кластеру з полісилоксанових частинок і підвищення фізико-механічних властивостей композитів.

Ключові слова: епоксидні смоли, етоксисилани, ангідридне тверднення, золь-гель метод, наноккомпозити, структура, властивості.

Вступ. Одним із перспективних напрямків хімії високомолекулярних сполук є одержання полімерних наноккомпозиційних матеріалів, для яких модифікація структури і властивостей органічної матриці спостерігається при невеликій кількості наповнювача. Комбінування властивостей обох фаз у таких системах дозволяє створювати композити з підвищеною термічною стабільністю, теплостійкістю, адгезійною і когезійною міцністю, стійкістю до корозії і дії агресивних середовищ [1–4]. Особливу увагу дослідників привертають матеріали на основі епоксидних смол завдяки великому вибору епоксидних олігомерів і, відповідно, можливості в широких межах варіювати властивості композитів [5].

При одержанні епоксидно-силоксанових наноккомпозиційних матеріалів часто використовують золь-гель технологію для формування частинок наповнювача на основі різних алкоксисиланових сполук [6, 7]. У більшості випадків такі композити синтезують шляхом катіонної полімеризації, фотополімеризації, а також амінного тверднення епоксидної складової системи [8–10]. Незважаючи на те, що застосування ангідридного тверднення дозволяє формувати полімери з високими теплостійкістю, міцністю, стійкістю до дії агресивних середовищ, епоксидно-силоксанові наноккомпозити ангідридного тверднення з полісилоксановими частинками (ПСЧ), синтезованими з використанням золь-гель технології, систематично не досліджувались. Автори робіт [11–13] для формування епоксидно-силоксанових композитів ангідридного тверднення використовували готові золі первинних наночастинок різних торговельних марок. При цьому спостерігалось суттєве покращення фізико-механічних властивостей одержаних полімерних наноккомпозитів: підвищення модулю пружності, стійкості до дії циклічних навантажень, збільшення міцності на розрив тощо. Актуальною задачею є одержання наноккомпозитів з подібними властивостями при формуванні наночастинок золь-гель методом *in situ*. Це дозволить синтезувати оптично прозорі матеріали з рівномірним розподілом ПСЧ у полімерній матриці, з можливістю регулювати розмір і структуру силоксанового наповнювача шляхом варіювання умов синтезу.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей формування і дослідження структури і властивостей епоксидно-силоксанових наноккомпозитів ангідридного тверднення, одержаних з використанням золь-гель методу.

Експериментальна частина. Як вихідні сполуки обрано циклоаліфатичний триепоксид (ТЕ) 1,1-диметил-3-циклогексену (марки УП-650Т, ЕЧ = 37,4 %) і діепоксид (ДЕ) дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEXTM RESIN 1510, ЕЧ = 24,4 %); твердник – *ізо*-метилтетрагідрофталевий ангідрид (*ізо*-МТГФА, КЧ = 662 мг КОН/г); прискорювач – третинний амін (ТА) 2,4,6-трис-(*N,N*-диметиламінометил)фенол (марки УП-606/2, у кількості 0,3 мас% відносно сумарної маси епоксиду й ангідриду в композиції). Зразки полімеру отримують змішуванням епоксидного олігомеру зі стехіометричною кількістю твердника і прискорювачем.

Композити формують на основі золю ПСЧ, епоксидної смоли, *ізо*-МТГФА і ТА. Розроблено методику синтезу композитів, що забезпечує формування оптично прозорих систем на всіх етапах одержання композитів. Вона складається з наступної послідовності стадій: 1) гідроліз і конденсація продуктів гідролізу етоксисиланів з утворенням *in situ* первинних ПСЧ; 2) вакуумування золів для видалення летких продуктів золь-гель синтезу й продовження визрівання золю; 3) утворення епоксидно-силоксанових композитів шляхом ангідридного тверднення епоксидної складової системи, з остаточним формуванням структури ПСЧ всередині полімерної матриці. Режим тверднення: 120 °С (1 год) + 160 °С (2 год) + 180 °С (2 год).

ПСЧ одержують *in situ* золь-гель методом на основі тетраетоксисилану (ТЕОС, $\rho = 0,9334 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,383$) і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану (ГПТЕС, $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,425$) у різних моль-

них співвідношеннях. Формування золю ПСЧ відбувається в середовищі епоксидного олігомеру або за його відсутності при 20 °С в протягом 24 год. В останньому випадку смолу додають у золь безпосередньо перед вакуумуванням. Гідроліз етоксисиланів проводиться з використанням напівстехіометричної кількості води в присутності кислотного каталізатора HNO_3 (рН системи $\sim 1,5\text{--}2,0$), розчинник – ацетон (етоксисилани:ацетон = 65:35, об.). Для одержання однорідних зразків композитів застосовується вакуумування композицій, яке забезпечує видалення летких компонентів – етанолу, розчинника й залишків води. Крім того, при наявності в системі етилового спирту як продукту гідролізу етоксисиланів відбувається непродуктивне витрачання ангідридного твердника в реакції естерифікації [14], тому він додається після стадії вакуумування. Етоксисилани додаються в такій кількості, щоб забезпечити вміст ПСЧ у композитах від 0,5 до 10 мас% (у перерахунку на SiO_2).

Зразки для проведення експериментальних випробувань виготовлено у вигляді тонких плівок товщиною $0,100 \pm 0,005$ або $0,20 \pm 0,01$ мм та циліндричних блоків діаметром і висотою ~ 10 мм.

Для дослідження структури синтезованих матеріалів використано малокутове розсіювання рентгєнівських променів (МКРРП). Криві МКР отримано у вакуумній камері типу Кратки, у випромінєнні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім відбиттям і нікелевим фільтром. Мікроскопічні дослідження проведено з використанням сканувального електронного мікроскопу серії JSM-6390LV (JEOL Ltd., Японія).

Термомеханічні дослідження блокових зразків при стисненні виконано на лабораторній установці, що складається з термокриокамери, програмованого регулятора температури, електронної вимірювальної системи та самописного потенціометра, при навантаженні 0,75 МПа і швидкості нагрівання $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$. В'язкопружні властивості визначено методом динамічного механічного аналізу на частотному релаксометрі з автоматичним вимірюванням фазового кута в режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою 100 Гц в температурному діапазоні 20–250 °С при швидкості нагрівання $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$.

Швидкість поглинання кисню визначено газоволомометричним методом при 200 °С і тиску 0,1 МПа. Дериватографічні дослідження проведено на дериватографі Q-1500 D системи Paulik – Paulik – Erdey (Угорщина) в динамічному режимі в діапазоні температур 20–850 °С при швидкості нагрівання $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$.

Граничні механічні властивості при одноосовому розтягуванні (напруга руйнування σ_p й деформація при розриві ε_p) визначено на динамометрі типу Полянї при швидкості деформації $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$. Модуль пружності E розраховано за кутом нахилу початкової ділянки кривої $\sigma = f(\varepsilon)$. Адгезійну міцність при рівномірному відриві ($\sigma_{\text{відр}}$) і зсуві ($\tau_{\text{зсув}}$) клейових з'єднань алюмінієвого сплаву Д16 визначено відповідно до ГОСТ 14760–69 і ГОСТ 14759–69.

Результати і їх обговорення. Структура ПСЧ, отриманих золь-гель методом, як відомо [6], має самоподібну організацію і може бути описана з використанням концепції фрактальної геометрії, яку часто застосовують для описання структури випадково розподілених об'єктів. Методом МКРРП проаналізовано морфологію композитів з ПСЧ на основі суміші ТЕОС і ГПТЕС (2:1, мол.) (рис. 1).

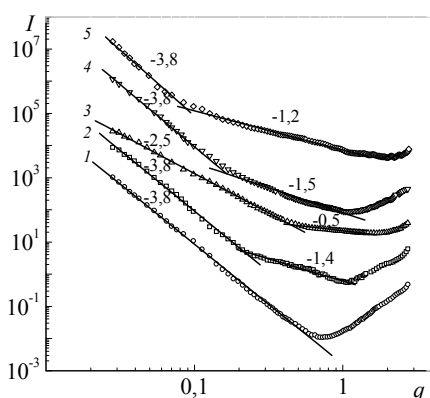


Рис. 1. Криві малокутового розсіювання рентгєнівських променів композитів з формуванням золь-гель полісилоксанових частинок, отриманих при співвідношенні ТЕОС:ГПТЕС 2:1 у присутності триепоксидного олігомеру. Вміст полісилоксанових частинок: 0 (1), 0,5 (2), 1,5 (3), 4,5 (4) і 10 мас% (5)

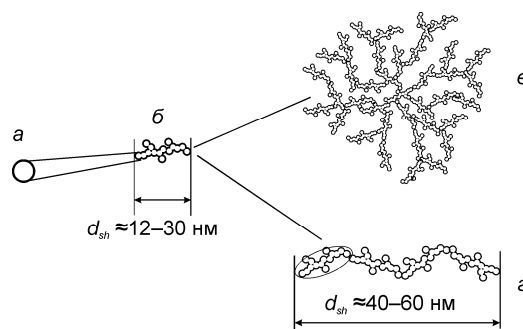


Рис. 2. Схематичне зображення особливостей агрегації ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) при формуванні золь-гель у присутності ТЕ: а – первинні частинки; б – анізодіаметричні агрегати (0,5 мас% ПСЧ); в – масово-фрактальні агрегати другого рівня (1,5 мас% ПСЧ); з – анізодіаметричні агрегати більшого розміру (4,5–10 мас% ПСЧ)

На рис. 1 представлено зміну інтенсивності розсіювання I (відн. од.) при різних значеннях хвильового вектора q (нм^{-1}) від вмісту ПСЧ у полімерній матриці композитів. Схематичне зображення особли-

востей агрегації ПСЧ наведено на рис. 2. Характерною особливістю системи з формуванням золів у присутності триепоксиду є суттєва зміна вигляду профілю МКР при концентрації ПСЧ 1,5 мас% (рис. 1, крива 3) порівняно з рештою досліджуваних концентрацій, пов'язана з формуванням просторового кластеру з ПСЧ (рис. 2, в), існування якого може суттєво позначитися на властивостях композиту.

При використанні діепоксиду як основи полімерної матриці також спостерігається формування фрактальних агрегатів. Наночастинки утворені з розгалужених слабкозшитих полісилоксанових ланцюгів, про що свідчать результати СЕМ (рис. 3): видно, що мікрообласті, збагачені силіцієм, мають дуже слабо-виражений контур (рис. 3, а). Тільки підвищена концентрація силіцію в таких ділянках дозволяє віднести їх до ПСЧ (точки 1–3). Це може бути пов'язано з тим, що при кислотному каталізі гідролітичної поліконденсації етоксисиланів відбувається повільне накопичення три- і тетрафункціональних силосанових фрагментів [15]. Наявність у структурі ПСЧ гліцидилових груп (при використанні для синтезу частинок ГПТЕС) також перешкоджає формуванню регулярної сітки з фрагментів Si–O–Si. Сукупність цих факторів сприяє утворенню нерегулярної структури ПСЧ (зі зниженим вмістом тетрафункціональних Si–O–Si-вузлів просторової сітки, утворених внаслідок незавершеної гідролітичної поліконденсації) і появи перехідного шару між ними й епоксидною матрицею композита, що може позначитися на властивостях одержаних матеріалів. Розмір частинок у дослідженому зразку становить у середньому 60–90 нм (рис. 3, б).

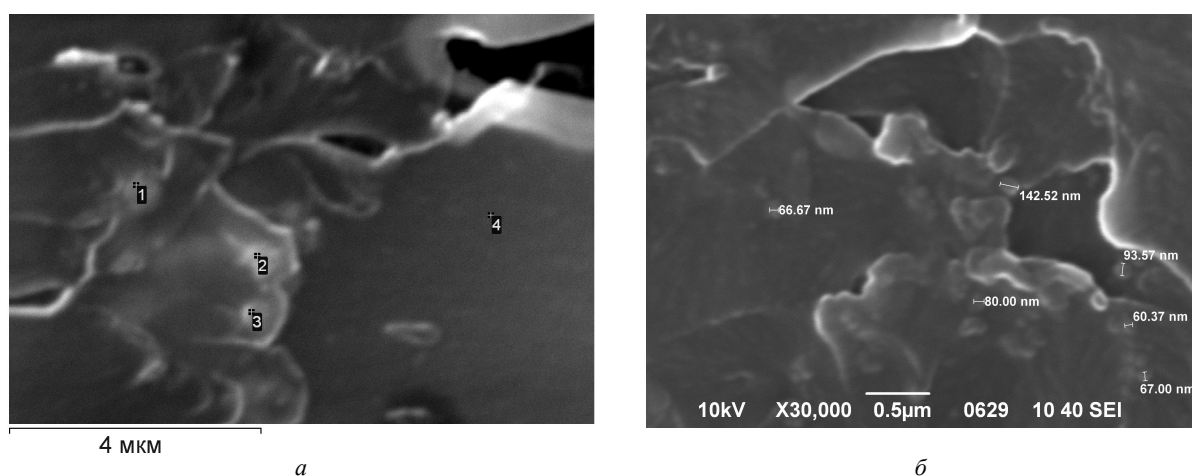


Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ композита з вмістом ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) 1 мас% (формування золю в присутності ДЕ): аналіз елементного складу (а) (вміст Si, %: 4,5 (1), 7,3 (2), 5,8 (3), 0,7 (4)); аналіз частинок за розмірами (б)

Для встановлення впливу ПСЧ на топологічну структуру полімерної складової композитів проведено термомеханічні дослідження і золь-гель аналіз одержаних на основі триепоксиду матеріалів. Встановлено, що при збільшенні вмісту ПСЧ у системі відбувається поступове зниження температур склування (T_c) композитів при одночасному підвищенні кількості екстрагованих низькомолекулярних сполук (золь-фракції), причому збільшення частки ГПТЕС поглиблює цей ефект (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив мольного співвідношення ТЕОС і ГПТЕС і загальної кількості ПСЧ на температуру склування T_c і вміст золь-фракції композитів W_{sol} при формуванні золів ПСЧ у присутності ТЕ

w(SiO ₂), мас%	T_c , °C			W_{sol} , %		
	1:0	1:1	0:1	1:0	1:1	0:1
0		193			0,19	
0,5	190	180	189	0,17	0,15	0,32
1,0	170	186	179	0,20	0,43	0,39
1,5	182	173	166	0,53	0,60	1,4
3,0	179	152	134	0,44	0,89	2,0
4,5	171	135	105	0,70	1,6	3,5
6,0	175	125	97	1,0	2,4	4,0
10	137	100	78	3,9	3,1	8,2

Одержані результати вказують на порушення топологічної структури епоксидної матриці при її формуванні в присутності одержаних золь-гель методом полісилоксанових частинок. Це може бути зумовлено непродуктивною витратою частини епоксидних груп в реакції з HNO₃ при формуванні золів ПСЧ у присутності епоксидної смоли [16], а також наявністю специфічної адсорбції одного з компонентів системи на поверхні ПСЧ [17]. Подібний ефект спостерігали й автори робіт [12, 18] при одержанні епоксидно-силосанових нанокompозитів ангідридного тверднення з використанням комедійних наноча-

стинок SiO₂. В будь-якому разі між поверхнею ПСЧ і полімерною матрицею композита спостерігається формування перехідного шару з порушеною топологічною структурою епоксидної складової. Більш виражене зниження T_c для композитів із формуванням ПСЧ на основі ГПТЕС (ТЕОС:ГПТЕС 0:1). Це можна пояснити наявністю в структурі частинок великої кількості гліцидилових фрагментів, які в процесі ангідридного тверднення утворюють щеплені до епоксидної матриці ПСЧ і зумовлюють появу більш вираженого перехідного шару між полімерною матрицею та полісилоксановими частинками.

Незважаючи на зниження температури склування, при невеликій кількості ПСЧ у системі (1–3 мас%) спостерігається збільшення ефективної густини зшивання, на що вказує збільшення значень концентрації міжвузлових ланцюгів n_c (рис. 4). Такий характер залежності можна пояснити з позиції утворення просторового кластеру з полісилоксанових частинок всередині органічної матриці, що може приводити до ефекту армування і сприятиме покращенню властивостей композитів [11,19]. Подальше підвищення концентрації ПСЧ призводить до зниження значень n_c , причому густина зшивання нижче для композитів з формуванням ПСЧ на основі лише ГПТЕС (рис. 4, крива 3). Пояснити це явище можна наявністю специфічної адсорбції твердника на поверхні ПСЧ [17], а також непродуктивним витрачанням твердника в результаті взаємодії з ПСЧ, що містять силоксанові, а також негідролізовані етоксисиланові групи [20]. Збільшення вмісту ПСЧ призводить до поглиблення ступеня протікання в системі бічних процесів (оскільки підвищується частка уведених для формування золю компонентів відносно вмісту епоксидної смоли й ангідридного твердника).

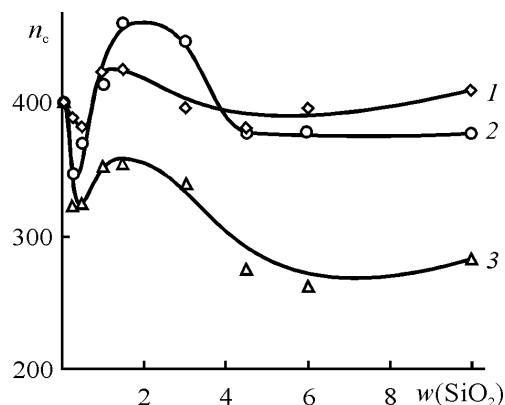


Рис. 4. Залежність концентрації міжвузлових ланцюгів n_c (моль·м⁻³) епоксидно-силоксанових композитів від вмісту SiO₂ (мас%) при формуванні золів у присутності ТЕ. Співвідношення ТЕОС:ГПТЕС 1:0 (1), 1:1 (2) і 0:1 (3)

Оскільки при проведенні процедури синтезу первинних ПСЧ у присутності епоксидного олігомеру відбувається часткове розкриття епоксидних груп у реакції з HNO₃ (відносно зменшення епоксидного числа смоли становить ~2 %) [16], запропоновано альтернативний спосіб синтезу, коли смола додається безпосередньо перед вакуумуванням золю. Для порівняльного аналізу впливу умов формування золів первинних ПСЧ на властивості композитів обрано системи зі співвідношенням ТЕОС:ГПТЕС 2:1, оскільки такий склад композиції забезпечує утворення стабільних золів при невисокому вмісті компатибілізатора й, відповідно, меншому зниженню густини зшивання полімерної матриці відносно решти досліджуваних співвідношень етоксисиланів.

Для композитів, одержаних при витримуванні золів ПСЧ за відсутності ТЕ, значення температур α -релаксаційного переходу є вищими (у середньому на 6–10 градусів), а вміст золь-фракції – меншим порівняно з попереднім способом синтезу (табл. 2). Отже, при проведенні гідролітичної поліконденсації етоксисиланів за відсутності епоксидного олігомеру відбувається відносно збільшення густини зшивання полімерної матриці, яке можна пояснити більшим ступенем завершеності гідролітичної поліконденсації етоксисиланів і, відповідно, зниженням вмісту негідролізованих етоксисиланових груп у структурі ПСЧ.

Таблиця 2

Вплив вмісту ПСЧ на температуру склування T_c і вміст золь-фракції композитів W_{sol} при формуванні золів ПСЧ на основі ТЕОС і ГПТЕС (2:1) у присутності й за відсутності епоксидної смоли

w(SiO ₂), мас%	T_c , °C	W_{sol} , %	T_c , °C	W_{sol} , %	T_c , °C	W_{sol} , %	T_c , °C	W_{sol} , %
	у присутності ТЕ		за відсутності ТЕ		у присутності ДЕ		за відсутності ДЕ	
0	193	0,19	193	0,19	128	1,1	128	1,1
0,5	–	–	–	–	123	2,6	123	1,0
1,0	180	0,39	186	0,17	116	3,2	118	1,5
1,5	172	0,62	175	0,40	107	3,5	113	2,1
3,0	161	1,0	168	0,8	100	4,6	106	2,7
4,5	137	1,5	150	1,4	81	6,9	91	4,2
6,0	130	2,3	139	1,8	74	10	76	6,4
10	89	3,5	115	3,2	–	–	–	–

Взаємодія полімеру й наповнювача на межі поділу фаз приводить до зміни рухливості полімерних ланцюгів поблизу межі поділу, й, відповідно, відбивається як на температурі склування наповнених полімерів, так і на швидкості релаксаційних процесів у температурній області поблизу T_c [21, 22]. Аналіз температурних залежностей (T , °C) тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$ композитів, наповнених ПСЧ

(ТЕОС: ГПТЕС 2:1), вказує на порушення топологічної структури епоксидної матриці в процесі ангідридного тверднення в присутності полісилоксанових частинок: спостерігається зсув $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ у бік більш низьких температур (рис. 5), причому для композитів з формуванням золів ПСЧ у присутності епоксидного олігомеру цей ефект більш виражений (рис. 5, криві 2', 3', 4').

Узагальнені дані ДМА для систем на основі двох епоксидних смол наведено в табл. 3. Для розрахунку ефективної молекулярної маси міжвузлового сегмента сітки M_c композитів використано значення модулю пружності в області плато вискоеластичності, одержані за даними ДМА. Спостерігається зниження M_c (тобто збільшення густини зшивання) в межах концентрацій полісилоксанових частинок 0,5–4,5 мас% (1,0–4,5 мас%) для композитів, одержаних з формуванням золів ПСЧ за відсутності ДЕ (ТЕ), і 0,5–3,0 мас% ПСЧ для композитів з частинками, одержаними в присутності ДЕ.

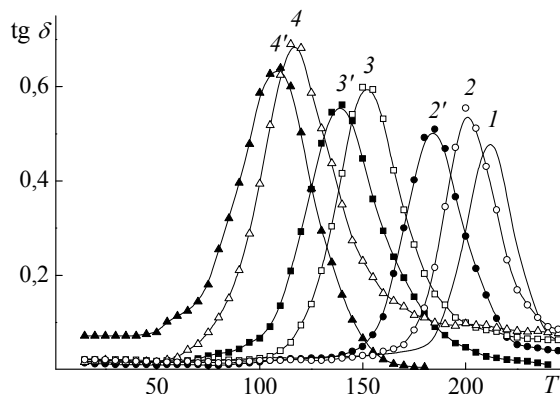


Рис. 5. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ композитів із вмістом ПСЧ 0 (1), 1,5 (2, 2'), 6,0 (3, 3') і 10 мас% (4, 4') при формуванні золів ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) за відсутності (2, 3, 4) й у присутності ТЕ (2', 3', 4')

Таблиця 3

Максимуми тангенсів кутів механічних втрат $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ і значення ефективної молекулярної маси міжвузлового сегмента сітки M_c ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$) для композитів з формуванням золів ПСЧ на основі ТЕОС і ГПТЕС (2:1) у присутності й за відсутності епоксидної смоли

$w(\text{SiO}_2)$, мас%	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	M_c	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	M_c	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	M_c	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	M_c
	у присутності ТЕ		за відсутності ТЕ		у присутності ДЕ		за відсутності ДЕ	
0	0,47	360	0,47	360	1,08	2400	1,08	2400
0,5	–	–	–	–	1,00	1200	1,05	1400
1,0	0,51	510	0,55	340	1,05	1350	1,07	1600
1,5	0,50	600	0,48	200	1,14	1800	1,08	1800
3,0	0,49	650	0,52	360	1,17	2000	1,06	1900
4,5	0,57	900	0,53	290	1,22	2350	1,08	1900
6,0	0,56	550	0,50	205	–	–	1,04	3400
10	0,63	880	0,69	510	–	–	–	–

Отже, при формуванні структури композитів мають місце два протилежних ефекти. З одного боку, відбувається утворення перехідного шару з підвищеною молекулярною рухливістю між поверхнею полісилоксанових частинок й полімерною складовою системи, спостерігається порушення топологічної структури епоксидної матриці, з іншого – наявність ПСЧ у невеликій кількості виявляє армувальний вплив на полімер і сприяє появі ефекту малих добавок. Поєднання цих факторів приводить до появи екстремумів на залежностях «властивості – вміст ПСЧ».

З метою встановлення впливу полісилоксанових частинок на термостабільність одержаних матеріалів проведено високотемпературне окиснення плівкових зразків молекулярним киснем. Показано, що зі зростанням вмісту ПСЧ у композитах підвищується максимальна швидкість поглинання кисню V_{max} (рис. 6), що корелює зі зміною густини зшивання полімерної матриці і вмістом золь-фракції. При невисокій концентрації ПСЧ (0,5–1,5 мас% ПСЧ залежно від типу епоксидного олігомеру, при формуванні золів за відсутності епоксидної смоли) зберігається відносно невисока V_{max} , значення якої знаходяться нижче або на рівні немодифікованого епоксидного полімеру.

Термостабільність одержаних композитів у неізотермічному режимі досліджена методом дериватографії. Показано, що введення в епоксидну матрицю ПСЧ у невеликій кількості приводить до відносного підвищення параметрів термостабільності матеріалів, характеристиками якої можуть бути значення температур 10 %-вої втрати маси T_{10} й максимальної швидкості термодеструкції T_{max} (табл. 4).

Відомо, що введення неорганічного наповнювача в епоксидну матрицю часто сприяє покращенню механічних характеристик матеріалу, зокрема, спостерігається підвищення когезійної міцності, модулю пружності композитів [23, 24]. Такий ефект автори пов'язують з армувальним впливом наноповнювача на полімерну матрицю. Для синтезованих у даній роботі матеріалів показано, що наявність ПСЧ в епоксидно-ангідридній матриці сприяє покращенню деформаційно-міцносних характеристик. Армувальний ефект проявляється в області концентрацій ПСЧ 1–3 мас% і 0,5–1,5 мас% для композитів на основі ТЕ і

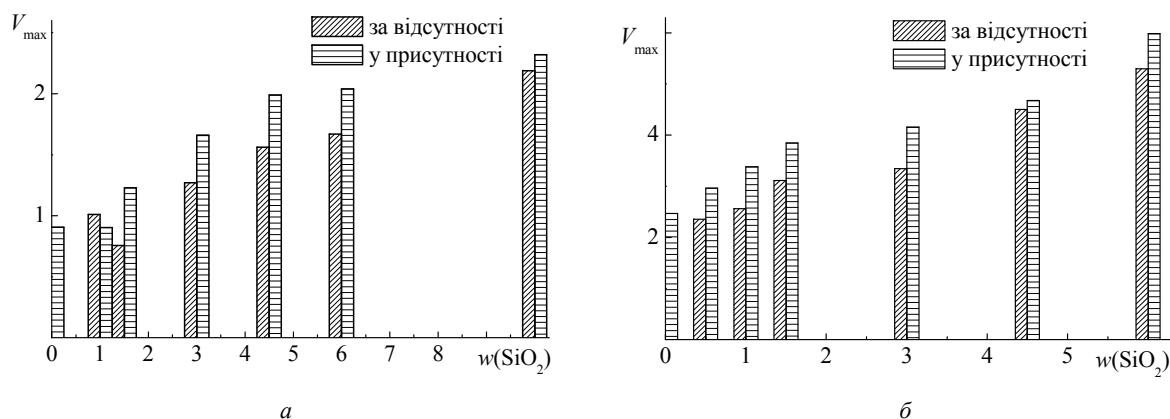


Рис. 6. Залежність максимальної швидкості поглинання кисню V_{\max} ($\cdot 10^4$ моль \cdot кг $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$) в процесі високотемпературного окиснення (200 °С) молекулярним киснем епоксидно-силоксанових композитів на основі ТЕ (а) і ДЕ (б) від вмісту ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) (мас%) і процедури формування золів (у присутності або за відсутності епоксидної смоли)

Таблиця 4
Температури 10 % втрати маси T_{10} й максимальної швидкості термодеструкції T_{\max} (°С) епоксидно-силоксанових композитів з формуванням золів ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) у присутності й за відсутності епоксидної смоли

$w(\text{SiO}_2)$, мас%	T_{10}	T_{\max}	T_{10}	T_{\max}	T_{10}	T_{\max}	T_{10}	T_{\max}
	у присутності ТЕ		за відсутності ТЕ		у присутності ДЕ		за відсутності ДЕ	
0	270	330	270	330	270	330	270	330
0,5	–	–	–	–	285	345	280	335
1,0	280	335	270	330	280	345	285	340
1,5	280	340	270	330	–	–	–	–
3,0	280	340	270	340	270	335	275	345
6,0	265	330	260	345	280	330	270	335
10	250	325	245	335	–	–	–	–

ДЕ відповідно: спостерігається підвищення модулю пружності E й міцності при одноосьовому розтягуванні σ_p (табл. 5). Подальше збільшення концентрації ПСЧ призводить до зниження міцносних характеристик композитів. Значення модулю пружності при цьому лишається на досить високому рівні порівняно з немодифікованим епоксидним полімером, одночасно спостерігається зниження величини відносного подовження ε_p . При цьому використання ДЕ дає змогу одержати менш жорсткі й крихкі композити порівняно з системами на основі ТЕ.

Таблиця 5
Вплив вмісту ПСЧ на модуль пружності E (ГПа), міцність при розтягуванні σ_p (МПа) й відносне подовження ε_p (%) плівкових зразків композитів з формуванням золів ПСЧ на основі ТЕОС і ГПТЕС (2:1) у присутності й за відсутності епоксидної смоли

$w(\text{SiO}_2)$, мас%	E	σ_p	ε_p	E	σ_p	ε_p	E	σ_p	ε_p
	у присутності ТЕ			за відсутності ТЕ			за відсутності ДЕ		
0	1,45	61	6,2	1,45	61	6,2	1,32	66	9,5
0,5	–	–	–	–	–	–	1,43	74	9,0
1,0	1,30	61	6,7	1,54	84	8,5	1,54	75	8,5
1,5	1,39	66	6,8	1,47	79	7,7	1,59	75	7,6
3,0	1,41	67	8,1	1,56	74	6,5	1,40	65	7,1
6,0	1,36	59	6,3	1,50	63	6,4	1,73	70	6,1
10	1,24	57	6,1	1,52	57	5,6	–	–	–

Відомо, що зміна когезійної міцності є однією з основних причин зміни адгезійної міцності клейових з'єднань при рівномірному відриві. Додатковий внесок у значення адгезійної міцності може робити формування ковалентних зв'язків Si–O–Al між поверхнею субстрату й силанольними групами полісилоксанових частинок [25]. В області малих добавок ПСЧ спостерігається збільшення адгезійної міцності клейових з'єднань алюмінієвого сплаву Д16 при рівномірному відриві $\sigma_{\text{відр}}$ (табл. 6). Значення міцності клейових з'єднань при зсуві $\tau_{\text{зсув}}$ лишається майже незмінним. Збільшення $\sigma_{\text{відр}}$ композитів відносно

немодифікованого епоксидного полімеру при формуванні золів ПСЧ у присутності й за відсутності ТЕ становить 32 % і 50 %, для композита основі ДЕ – 9 % і 35 % відповідно.

Таблиця 6

Адгезійна міцність клейових з'єднань алюмінієвого сплаву Д16 при зсуві $\tau_{зсув}$ і рівномірному відриві $\sigma_{відр}$ (МПа) для епоксидно-силоксанових композитів з формуванням золів ПСЧ на основі ТЕОС і ГПТЕС (2:1) у присутності й за відсутності епоксидної смоли

w(SiO ₂), мас%	$\tau_{зсув}$	$\sigma_{відр}$	$\tau_{зсув}$	$\sigma_{відр}$	$\tau_{зсув}$	$\sigma_{відр}$	$\tau_{зсув}$	$\sigma_{відр}$
	у присутності ТЕ		за відсутності ТЕ		у присутності ДЕ		за відсутності ДЕ	
0	10	28	10	28	11	35	11	35
0,5	–	–	–	–	9,1	38	11	46
1,0	10	36	11	35	11	24	12	47
1,5	9,9	32	10	37	11	24	11	40
3,0	9,8	37	9,6	42	11	28	9,0	31
4,5	10	32	9,3	33	9,4	10	9,0	24
6,0	10	27	10	34	11	6,5	6,0	21
10	9,1	25	9,1	28	–	–	–	–

Узагальнення й аналіз результатів проведених досліджень дозволяє зробити висновок, що завдяки оптимальній комбінації деформаційно-міцносних, адгезійних характеристик, а також термостабільності кращі властивості має епоксидний композит із вмістом ПСЧ 0,5–1,5 мас%, сформований при мольному співвідношенні ТЕОС:ГПТЕС 2:1 за відсутності ДЕ.

Висновки. З використанням золь-гель підходу одержано однорідні епоксидно-силоксанові нанокompозити ангідридного тверднення з матрицею на основі триепоксиду 1,1-диметил-3-циклогексену або діепоксидного олігомеру дигліцидилового етеру дициклогексилпропану з вмістом полісилоксанових частинок 0,5–10 мас%, при варіюванні мольного співвідношення тетраоксисилану і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану, а також послідовності введення епоксидної смоли у золі ПСЧ.

Встановлено, що в ході синтезу в полімерній матриці формуються структури фрактального типу з первинних полісилоксанових частинок (розмір первинних ПСЧ становить 4–10 нм). При концентрації ПСЧ 1,5 мас% у композиті утворюється просторовий кластер з полісилоксанових наночастинок.

Показано, що зі збільшенням вмісту полісилоксанових наночастинок, сформованих у присутності епоксидної смоли, спостерігається зниження густини зшивання композитів (зниження температури склування і збільшення вмісту золь-фракції), більш виражене для систем із високою часткою 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану в структурі ПСЧ. Формування золів ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру зменшує цей ефект (T_c вище в середньому на 6–10 °С, незалежно від обраної епоксидної смоли).

В області концентрації ПСЧ 1,0–3,0 і 0,5–3,0 мас% для композитів на основі триепоксиду і діепоксиду відповідно спостерігається ефект малих добавок. Наночастинки виявляють армувальний вплив на полімерну матрицю, при цьому збільшується ефективна густина зшивання композитів, підвищується модуль пружності й міцність при розтягуванні. На 35–50 % збільшується адгезійна міцність при рівномірному відриві клейових з'єднань алюмінієвого сплаву Д16. Кращі фізико-механічні характеристики мають композити, одержані при формуванні золів ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру.

Встановлено, що при концентрації ПСЧ вище 3 мас% порушення топологічної структури епоксидної складової композитів (зниження густини зшивання) викликає підвищення швидкості їх високотемпературного окиснення. В області малих добавок ПСЧ (до 3 мас%) зберігається невисока швидкість поглинання кисню композитами, а також зберігається їх загальна висока термічна стійкість.

Одержано композити з вмістом ПСЧ (ТЕОС:ГПТЕС 2:1) 0,5–3,0 мас% з високими деформаційно-міцносними, адгезійними характеристиками і термостабільністю, які можуть використовуватися як клеї гарячого тверднення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Hanemann T. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications / T. Hanemann, D. V. Szabó // Materials. – 2010. – Vol. 3, No 6. – P. 3468–3517.
- Zou H. Polymer/Silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications / H. Zou, S. Wu, J. Shen // Chem Rev. – 2008. – Vol. 108, No 9. – P. 3893–3957.
- Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites / S. C. Tjong // Mater. Sci. Eng.: R. – 2006. – Vol. 53, No 3–4. – P. 73–197.
- Camargo P. H. C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych // Mat. Res. – 2009. – Vol. 12, No 1. – P. 1–39.
- Epoxy resins / H. Q. Pham, M. J. Marks // Encyclopedia of polymer science and technology: 12 Vol. / H. F. Mark. – John Wiley & Sons, 2004. – Vol. 9. – P. 678–804.

6. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – Academic Press, Inc., 1990. – 912 p.
7. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов / Под ред. О. А. Шиловой. – СПб.: Изд-во «Лань», 2013. – 304 с.
8. Composite film coatings prepared by cationic polymerization of epoxy-polysiloxane systems / N. G. Leonova, V. M. Mikhal'chuk, V. I. Rybachenko et al. // Russ. J. Appl. Chem. – 2011. – Vol. 84, No 4. – P. 708–712.
9. Işın D. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica nanocomposite coatings / D. Işın, N. Kayaman-Apohan, A. Güngör // Prog. Org. Coat. – 2009. – Vol. 65, No 4. – P. 477–483.
10. Innocenzi P. Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems / P. Innocenzi, T. Kidchob, T. Yoko // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2005. – Vol. 35, No 3. – P. 225–235.
11. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content / H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, C. Eger // Acta Materialia. – 2006. – Vol. 54, No 7. – P. 1833–1842.
12. Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures / H. Zhang, L.-C. Tang, Z. Zhang et al. // Polymer. – 2008. – Vol. 49, No 17. – P. 3816–3825.
13. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers / B. B. Johnsen, A. J. Kinloch, R. D. Mohammed et al. // Polymer. – 2007. – Vol. 48, No 2. – P. 530–541.
14. Получение эпоксикремнеземных композитов, отвержденных *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом / С. В. Жильцова, В. М. Михальчук, Е. М. Петрова и др. // Журнал прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 479–483.
15. Matějka L. Structure evolution in epoxy-silica hybrids: sol-gel process / L. Matějka, J. Pleštil, K. Dušek // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 226, No 1-2. – P. 114–121.
16. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золю полісилоксанових частинок / С. В. Жильцова, В. М. Михальчук, О. Г. Пурікова, В. О. Білошенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 46–51.
17. Rosso P. Epoxy/silica nanocomposites: nanoparticle-induced cure kinetics and microstructure / P. Rosso, L. Ye // Macromol. Rapid Commun. – 2007. – Vol. 28, No 1. – P. 121–126.
18. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nano-composites / Y. Sun, Zh. Zhang, K.-S. Moon, C. P. Wong // J. Polym. Sci.: B. – 2004. – Vol. 42, No 1. – P. 3849–3858.
19. Структурно-морфологические особенности органо-неорганических гибридных материалов на основе этоксисиланов и эпоксидной смолы / Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, С. В. Жильцова и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А: Физика полимеров. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 963–968.
20. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane / S. Zhylytova, V. Mykhalchuk, O. Platonova, V. Biloshenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – Vol. 5, No 1. – P. 49–54.
21. Mascia L. Substantiating the role of phase bicontinuity and interfacial bonding in epoxy-silica nanocomposites / L. Mascia, L. Prezzi, B. Haworth // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41, No 4. – P. 1145–1155.
22. Вязкоупругие и прочностные свойства эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов ангидридного отверждения / С. В. Жильцова, Н. В. Бабкина, В. М. Михальчук и др. // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 5. – С. 421–428.
23. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms / B. Wetzal, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich // Eng. Fract. Mech. – 2006. – Vol. 73, No 16. – P. 2375–2398.
24. Influence of nanoparticles and nanofibers of aluminum oxide on the properties of epoxy composites / B. N. Dudkin, G. G. Zainullin, P. V. Krivoshapkin et al. // Glass Phys. Chem. – 2008. – Vol. 34, No 2. – P. 187–191.

Надійшло до редакції 03.04.2014 р.

РЕЗЮМЕ

Золь-гель методом получені однородні епоксидно-силоксанові нанокомпозити ангидридного отвердження. Золи полісилоксанових частинок формували на основі суміші тетраетоксисилана і 3-глицидоксипропілтриетоксисилана в різних мольних співвідношеннях. Показано, що з підвищенням вмісту полісилоксанових частинок і частки 3-глицидоксипропілтриетоксисилана в системі зменшується густина шивання. В діапазоні концентрацій наповнювача 0,5–3 мас% спостерігається ефект малих доданків: відбувається збільшення ефективної щільності шивки за рахунок армирующего дії просторового кластера з полісилоксанових частинок і підвищення фізико-механічних властивостей композитів.

Ключові слова: епоксидні смоли, етоксисилани, ангидридне отвердження, золь-гель метод, нанокомпозити, структура, властивості.

SUMMARY

Homogeneous anhydride cured epoxy-silica nanocomposites were received using the sol-gel method. Silica particles' sols were obtained via mixing tetraethoxysilane and 3-glycidoxypropyltriethoxysilane at different molar ratios. Higher silica content and amount of 3-glycidoxypropyltriethoxysilane in the system result in lower network density. Within filler concentrations range 0.5–3 mas% effect of small additions was observed. Effective molecular weight of chain between junctions decreases, which leads to reinforcement effect and increase of composites' physical-mechanical properties.

Keywords: epoxy resins, ethoxysilanes, anhydride curing, sol-gel method, nanocomposites, structure, properties.