

І.В.Малахова

## Умови одержання високонаповнених епоксидних композицій з покращеними термомеханічними властивостями

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Взаємодією епоксидної смоли з амінованим кремнеземом при зменшеному вмісті бензидиметиламіну одержано високонаповнені епоксидні композити з покращеними термомеханічними властивостями. Порівняно з ненаповненим епоксидним полімером модуль високоеластичності одержаних зразків зростає майже у 7 разів, а теплостійкість збільшується на 100°C.

**Ключові слова:** епоксиамінні композиції, модуль високоеластичності, теплостійкість.

I. V. Malakhova

## The conditions of producing the high-filled epoxycomposites with the improved thermomechanical properties

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

High-filled epoxycomposites with the improved thermomechanical properties are produced. The hyperelastic modulus of produced samples increases by 7 times in comparison with unfilled epoxy polymers; thermal stability increases per 100°C.

**Key words:** epoxycomposites, hyperelastic modulus, thermal stability.

*Стаття постуила до редакції 30.09.2008; прийнята до друку 23.10.2008*

### Вступ

Епоксидні композити займають важливе місце серед промислових композиційних матеріалів [1]. Експлуатаційні властивості епоксиолігомерів значною мірою залежать від хімічної будови вихідних компонентів, міцності зв'язків, що утворюються при отвердненні тощо [2]. Введення наповнювачів у епоксиди супроводжується зміною комплексу властивостей одержаного полімеру: підвищується його механічна міцність, поверхнева твердість, зростає теплостійкість. Однак змішування високодисперсних наповнювачів і полімерів завжди супроводжується певними труднощами. Відсутність інтенсивної взаємодії призводить до того, що дисперсність частинок наповнювача в полімері стає меншою від дисперсності вихідного наповнювача внаслідок агрегації частинок. В такому випадку активність наповнювача

знижується або взагалі не проявляється. Тому активація, або поверхнева модифікація наповнювача призводить до підвищення змочуваності частинок наповнювача, до покращення їх розподілу у полімерному дисперсному середовищі. Таким чином, можна вирішити одне з найбільш важливих завдань хімії наповнених полімерних матеріалів – введення у полімери максимальної кількості наповнювача (одержання високонаповнених систем) [3]. Хімічна модифікація частинок наповнювача дозволяє одержати на їх поверхні органічні функціональні групи [4]. Для епоксидних полімерів особливий інтерес як наповнювачі становлять дисперсні матеріали з реакційноздатними аміногрупами на поверхні [5].

Після вибору наповнювача важливим є підбір отвердника. Певний інтерес викликає отверднення епоксидних полімерів третинними амінами, оскільки вони є отвердниками каталітичного типу

[6,7]. Вміст таких отвердників не обмежується вимогами стехіометрії і може змінюватися в доволі широких межах. Це є важливою умовою при використанні наповнювачів модифікованих аміногрупами. Наявність реакційноздатних груп на поверхні кремнезему дозволяє оптимізувати кількість введеного отвердника. Можна припустити, що привіті аміногрупи також будуть приймати участь в отвердненні епоксидної смоли, тим самим кількість введеного третинного аміну може бути змінена.

Метою роботи було дослідження термомеханічних властивостей високонаповненого епоксидного композиту, одержаного за реакцією отверднення епоксидного олігомеру різною кількістю бензилдиметиламіну в присутності дисперсного кремнезему з прищепленими на його поверхні реакційноздатними аміногрупами.

## I. Експериментальна частина

В якості об'єкта дослідження було обрано компаунди на основі епоксидіанового олігомеру (ЕРОХУ-525, Чехія), наповнені аеросилом марки А-300 і одержаним на його основі хімічно-модифікованим кремнеземом з прищепленими аміногрупами в поверхневому шарі. Аміновмісний кремнезем одержано рідиннофазною модифікацією аеросилу марки А-300 (питома поверхня за методом БЕТ  $276 \text{ м}^2/\text{г}$ , розмір первинних частинок біля  $10 \text{ нм}$ ) 3-амінопропілтриетоксисиланом у середовищі толуолу за температурою  $40^\circ\text{C}$  протягом 5 год., з наступним видаленням розчинника термообробкою за  $50^\circ\text{C}$ . Вміст аміногруп на поверхні хімічно-модифікованого кремнезему становив  $0,32 \text{ ммоль/г}$  (визначено за статичною обмінною ємністю зразка). Наповнювач вводили на стадії замішування, вміст якого становив 10%, 20% і 25% (табл. 1.)

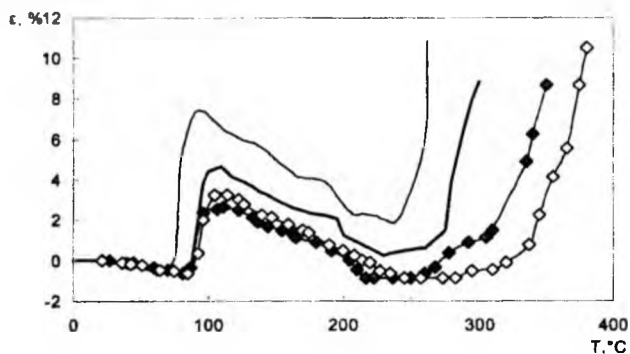


Рис.1 Термомеханічні криві епоксиамінних композицій з АК і НК:

- - вміст АК - 10%, отвердника - 4,82phr;
- - вміст АК - 10%, отвердника - 3,85phr;
- вміст НК -10 %, отвердника – 4,82phr.

Отверднення композицій проведено за реакцію з бензилдиметиламіном (Merck, ч.д.а). Кількість введеного отвердника становила 4,82 і 3,85 мас на 100 мас олігомеру (phr). Температурний режим отверднення:  $120^\circ\text{C}$  протягом 5 год.

Дослідження термомеханічних властивостей композитів здійснено в режимі одноосного стиснення під навантаженням  $1 \text{ МПа}$  при швидкості нагрівання  $1-1,5 \text{ град кв}^{-1}$ . Зразки для випробувань мали форму циліндра діаметром  $d=8 \text{ мм}$  і висотою  $h=9 \text{ мм}$ . Одержані дані подано у вигляді залежності відносної деформації  $\epsilon$  ( $\epsilon=\Delta h/h$ , де  $h$ -початкова висота зразка,  $\Delta h$ - зміна розмірів зразка в процесі деформації) від температури. За даними термомеханічних кривих розраховані характеристики епоксидних полімерів, а саме – величина рівно вагового модуля високоеластичності ( $E_e$ ), визначено температуру склування ( $T_c$ ) і температуру термомеханічної деструкції, при якій полімер втрачає механічну міцність ( $T_d$ ).

## II. Результати та обговорення

На рис. 1 і рис. 2 подано термомеханічні криві епоксиамінних композицій, наповнених амінованим (АК) і немодифікованим (НК) кремнеземом у порівнянні з ненаповненою композицією. Для композицій наповнених немодифікованим і амінованим кремнеземом зростання ступеня наповнення веде до зменшення величини високоеластичної деформації і відповідного зростання величини рівноважного модуля високоеластичності  $E_e$ . При вмісті отвердника 4,82 phr для композицій композиту з АК і НК при підвищенні вмісту наповнювача до 20-25% теплостійкість збільшується на  $30^\circ\text{C}$ . Слід відмітити і збільшення температури склування наповнених композицій.

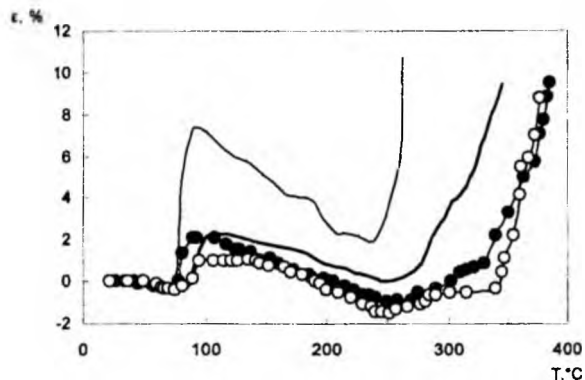


Рис.2 Термомеханічні криві епоксиамінних композицій з АК і НК:

- - вміст АК -25 %, отвердника – 4,82phr;
- - вміст АК - 25%, отвердника – 3,85phr;
- вміст НК -20 %, отвердника – 4,82phr.

Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Вміст наповнювача, % мас.	Вміст отвердника, мас на 100 мас частин епоксидної смоли	$T_c$ , °C	$T_d$ , °C	$E_{\infty}$ , МПа
Без наповнювача				
0	4,82	73	240	14,3
Немодифікований кремнезем (НК)				
10	4,82	85	265	21,0
20	4,82	85	295	42,8
Модифікований кремнезем (АК)				
10	4,82	85	300	36,5
10	3,85	87	320	30,3
25	4,82	75	330	46,4
25	3,85	87	340	98,5

Порівняно з ненаповненою композицією  $T_c$  систем з НК і АК зростає на 12-14 °С. Очевидно, це пояснюється фізичним структуруванням полімерної системи в присутності дисперсних наповнювачів, коли частинки наповнювача виступають в ролі вузлів додаткової сітки [9]. Кількісні значення термомеханічних параметрів наведені в табл. 1.

За даними [7], рекомендована кількість бензилдиметиламіну становить 4,82 мас на 100 мас епоксидної смоли. За нашими даними, зменшення кількості отвердника нижче цього значення веде до зміни термомеханічних характеристик одержаних композитів. Характер одержаних термомеханічних кривих помітно змінюється залежно від вмісту отвердника. Для всіх композитів зі зменшеним вмістом отвердника в присутності амінованого кремнезему (вміст АК 10% і 25%) слід відмітити збільшення жорсткості структури отвердненого полімеру. Це підтверджується збільшенням температури склування  $T_c$  і температури термомеханічної деструкції  $T_d$ . Очевидно, це пояснюється участю привитих аміногруп у формуванні тривимірної сітки і вказує на збільшення ступеня зшивання полімеру. Серед досліджених зразків кращими показниками володіє композит, наповнений модифікованим аеросилом у кількості 25 мас.% із зменшеним

вмістом отвердника (3,85) – порівняно з ненаповненим епоксидним полімером його модуль високоеластичності зростає майже в 7 разів, а теплостійкість збільшується на 100°С.

Слід відмітити також відмінності між використаними наповнювачами під час приготування високонаповнених композицій. Модифікований амінопропілними групами кремнезем, порівняно з немодифікованим, значно легше розподіляється в рідкій епоксидній смолі. Отже прищеплення аміногруп до поверхні кремнезему дозволяє помітно покращити його властивості як наповнювача для епоксидних полімерних матеріалів. Очевидно, прищеплені амінопропільні групи надають поверхні органофільних властивостей, що сприяє кращій сумісності наповнювача і полімеру [10].

## Висновки

Таким чином, при зменшеному вмісті отвердника і наявності дисперсного наповнювача з привитими аміногрупами можна одержати високонаповнені епоксидні композиції з покращеними термомеханічними властивостями.

## Література

1. Лебедев С.В., Шандрук М.І., Козак Н.В., Зінченко О.В., Нізельський Ю.М.// Полімерний журнал. - 2004.- Т.26, №1.- С.52-56.
2. Петько И.П., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.// Полімерний журнал. - 1985.- Т.16, №4.- С.10-17.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991.- 259с.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие/ Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. - М.: Химия, 1981. -736 с.
5. Способ отверждения эпоксидных смол.: А.с. № 292489 (СССР)/ А.А. Чуйко, В.К. Савельев, В.А. Тертых, Е.А. Чуйко, С.А. Масловская, Т.Д. Воронкина, И.Е. Неймарк. - Оpubл. в Б.И., 1971,

№29.

6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. - М., Энергия, 1973.- 415 с.
7. Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J. Chemia i technologia żywic epoksydowych. -Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002. - 531 p.
8. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. К.: Наукова думка, 1967. - 232с.
9. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В.// Полімерний журнал. - 2005.- Т.27, №4.- С.268-271.
10. Малахова І.В., Тьортих В.А., Большух Ю.М., Шийчук О.В.// Полімерний журнал. - 2007.- Т. 29, №2.- С.149-153.

*Малахова І.В.* – аспірант, завідувача лабораторіями кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Рецензент**

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.