

УДК 541.6:620.193.4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Р.И.Лыга, В.М.Михальчук, Д.В.Гуртовой, А.А.Атаманова, М.В.Сайфутдинова

SPECIFIC OF FORMATION AND PROPERTIES OF EPOXY-SILICA COMPOSITES OF AMINE CURING

R.I.Lyga, V.M.Mikhal'chuk, D.V.Gurtovoi, A.A.Atamanova, M.V.Saifutdinova

Донецкий национальный университет, lygarita@mail.ru

Золь-гель методом синтезированы прозрачные эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения на основе циклоалифатической эпоксидной смолы и 3-аминопропилтриэтоксисилана. Установлено, что введение кремнеземных частиц в эпоксидную матрицу приводит к более быстрому формированию полимерной структуры, имеющей меньшую плотность сшивания. При использовании наполнителя и повышении его концентрации от 0,5 до 3 мас.% выход золь-фракции композитов увеличивается, однако скорость потери массы образцов в высокотемпературных изотермических условиях не изменяется, и в целом введение частиц наполнителя, синтезированных *in situ*, не влияет на стойкость эпокси-аминного полимера к термоокислительной деградации. Электрохимическая оценка антикоррозионных свойств пленочных композиционных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 показала, что защитные свойства композитов зависят от содержания наполнителя. При концентрации наполнителя 0,5—3 мас.% рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 изученными покрытиями составляет 90—99,7%.

Ключевые слова: композиты, эпоксидная смола, 3-аминопропилтриэтоксисилан, аминное отверждение, золь-гель метод, покрытия

Transparent epoxy-silica composites of amine curing on the basis of cycloaliphatic epoxy resin and 3-aminopropyltriethoxysilane were synthesized via sol-gel method. Introduction of silica particles in the epoxy matrix results in more rapid formation of polymer structure with lower crosslink density. When using a filler and increasing its concentration from 0.5 to 3 wt.%, we obtain increase in the yield of sol fraction of composites but the weight loss rate of samples in isothermal high temperature conditions does not change and, in general, the introduction of filler particles, synthesized *in situ*, does not affect the resistance of epoxy-amine polymer to thermo-oxidative degradation. Elektrochemical estimation of anticorrosion properties of film composite coatings on aluminum alloy D16 showed that the protective properties of the composite depend on the filler content. At the filler concentration of 0.5 - 3 wt.% the calculated corrosion protection efficiency of studied coatings is 90 - 99.7 %.

Keywords: composites, epoxy resin, 3-aminopropyltriethoxysilane, amine curing, sol-gel method, coatings

Введение

В настоящее время продолжает расти интерес к органо-неорганическим полимерам как к материалам широкого спектра использования. В частности, композиционные материалы используются в качестве защитных покрытий для металлических и каменных поверхностей [1,2]. Создание гибридных полимерных

систем дает возможность сочетания механической прочности органической матрицы с твердостью и термической стабильностью неорганической компоненты. За последние десятилетия значительное количество публикаций посвящено эпоксидно-силоксановым нанокомпозитам [3,4].

Использование эпоксидных смол в качестве основы для получения композитов добавляет к свой-

ствам покрытий химическую устойчивость и высокую адгезию к различным субстратам [5]. Формирование органической матрицы композитов часто проводят в присутствии алифатических аминов, так как аминное отверждение не требует высокотемпературных режимов [6]. В качестве исходных соединений для формирования неорганической составляющей в силиконовых композитах в основном используют этоксисиланы различного строения [3,4]. При этом проводят золь-гель синтез, предусматривающий гидrolитическую поликонденсацию алкоксисиланов и позволяющий получать прозрачные композиционные материалы [7].

Введение полисилоксанового наполнителя в полимерную матрицу способно по-разному влиять на структуру и свойства композитов [8], в том числе эпокси-аминных [3,9], и это влияние в значительной степени определяется условиями проведения золь-гель процесса. Так, при использовании соединений основной природы в синтезе композиционных материалов гидrolитическая поликонденсация алкоксисиланов достигает более глубоких стадий с одновременной агрегацией образующихся полисилоксановых частиц и формированием кремнеземной сетки [8], поэтому такие композиты аминного отверждения можно называть эпоксидно-кремнеземными.

Целью данной работы было исследование влияния кремнеземного наполнителя, полученного гидrolитической поликонденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана, на формирование эпокси-аминной матрицы, а также изучение свойств полученных композитов.

Экспериментальная часть

Органическую матрицу полимера и композитов формировали на основе эпоксидного олигомера — диглицидилового эфира дициклогексилпропана (смолы EPONEX 1510, эпоксидное число 20,04%, $\rho = 1,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и аминного отвердителя — поли(оксипропилен)триамина (Jeffamine T403, аминное число 7,9%). Отверждение полимерных композиций проводили при комнатной температуре в течение трех суток и при 120°C в течение 3 часов. Образцы были получены в виде пленок толщиной 200 мкм и в виде цилиндрических блоков диаметром и высотой ~10 мм. Кремнеземную составляющую композитов формировали путем гидrolитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС, аминное число 9,1%) в присутствии дистиллированной воды в среде органического растворителя — ацетона. Концентрацию наполнителя варьировали от 0,5 до 3 мас.% в пересчете на SiO_2 .

Реологические исследования систем «смола — наполнитель — отвердитель» проводили на ротационном вискозиметре «ПОЛИМЕР РПЕ-1М.3» с использованием измерительной системы цилиндр-цилиндр T2-B30. Скорость сдвига варьировалась от 2400 до 64 $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 60°C.

Микроскопические исследования проводили с использованием сканирующего электронного микро-

скопа серии JSM-6390LV (JEOL Ltd., Япония) на сколах блочных образцов композитов, напыленных углеродом.

Температуру стеклования полимерных образцов определяли термомеханическим методом с использованием лабораторной установки, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программированного регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и самопишущего потенциометра. Измерения проводили на цилиндрических блочных образцах при нагрузке на сжатие 0,75 МПа. Скорость нагревания составляла 4°C·мин⁻¹.

Скорость поглощения кислорода пленочными образцами эпоксидного полимера и композитов определяли газоволюмометрическим методом при 180°C и давлении 0,1 МПа.

Электрохимические измерения проводились в водном 5%-м растворе хлорида натрия при комнатной температуре с использованием потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и трехэлектродной ячейки.

Обсуждение результатов

Введение наполнителей в полимерную матрицу может влиять на кинетику ее формирования. Реологические исследования показали, что относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) системы без наполнителя «смола — отвердитель» при 60°C в течение первых 100 минут практически не изменяется. По завершении этого периода начинается постепенное увеличение $\eta_{\text{отн}}$, и при достижении временного интервала в 180 минут наблюдается скачок измеряемого параметра, который отвечает времени гелеобразования (τ_{gel}) (рис.1). Исследование системы «смола — наполнитель — отвердитель» показало, что время гелеобразования наполненных композиций имеет меньшую продолжительность и уменьшается при увеличении количества наполнителя (табл.1). Однако при повышении концентрации кремнеземного наполнителя до 3 мас.% начальная относительная вязкость реакционной смеси уже составила 1 Па·с (рис.1). Такое влияние наполнителя на реологические параметры композиций свидетельствует о его определенном вкладе в процессы структурообразования, происходящие в системах. Кремнезоли на основе алкоксисиланов являются нестойкими системами, и по мере углубления реакций гидролиза и поликонденсации алкоксисилана (чему способствует наличие в реакционной смеси соединений основной природы) происходит не только агрегация образующихся частиц, но и структурирование золя, которое сопровождается повышением вязкости [10]. Таким образом, при формировании эпокси-кремнеземных композитов на начальных стадиях происходит углубление поликонденсационных процессов, которые могут происходить между образующимися силанольными группами и алкоксильными группами силана, не успевшими прореагировать.

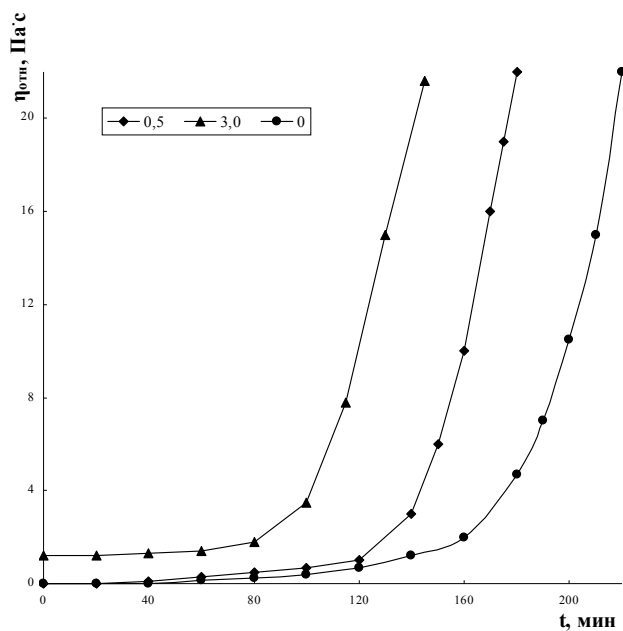


Рис.1. Реологические кривые отверждения систем: «эпоксидная смола — отвердитель» и «эпоксидная смола — наполнитель — отвердитель» при 0,5 и 3 мас.% SiO_2 (60°C)

Таблица 1

Время гелеобразования (τ_{gel}), выход золь-фракции (W_{sol}), температура стеклования (T_g), 10%-й потери массы (T_{10}), максимальной потери массы (T_{max}) и время жизни (τ_{10}) композитов аминного отверждения

$w(\text{SiO}_2)$, мас. %	τ_{gel} , мин	W_{sol} , %	T_g , °C	T_{10} , °C	T_{max} , °C	τ_{10} , час
0	180	1,7	61	266	279	87
0,5	130	3,3	48	256	298	68
1	128	3,5	48	264	282	73
1,5	119	3,4	48	260	282	68
2,25	110	7,9	46	255	279	77
3	95	12	44	257	283	68

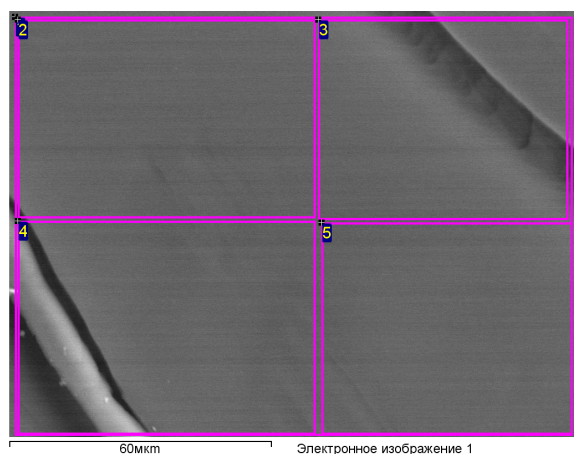
С целью качественной оценки влияния наполнителя на процесс структурообразования эпоксидно-аминного полимера был определен выход золь-фракции композитов (W_{sol}) при различном содержании силикоксановой составляющей. Установлено, что

уже при концентрации SiO_2 от 0,5 до 1,5 мас.% W_{sol} возрастает в 2 раза по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером (табл.1). Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к еще большим значениям W_{sol} . При введении полисилоксанового наполнителя наблюдается эффект пластификации, который проявляется в снижении температуры стеклования композитов (T_g) по сравнению с исходной ненаполненной матрицей (табл.1).

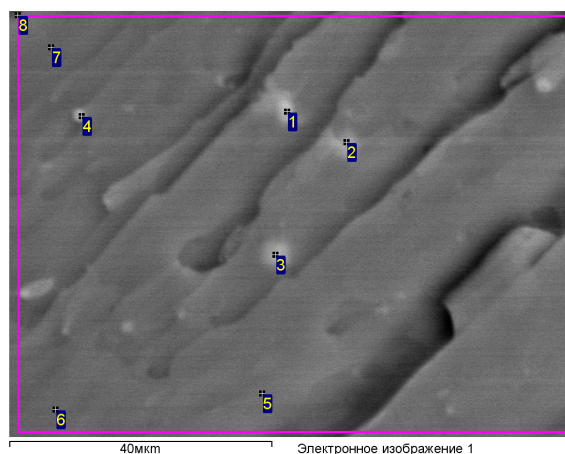
Такое влияние наполнителя на основе АПТЭС на остаточное количество низкомолекулярных соединений, не принявших участие в структурообразовании полимерной матрицы, можно объяснить вероятным непродуктивным расходом отвердителя за счет избирательной адсорбции его молекул на высокоэнергетической поверхности образованных кремнеземных частиц [11]. Это приводит к изменению соотношения эпоксид : амин, что, в свою очередь, является причиной нарушения топологической структуры полимеров поликонденсационного типа.

Для оценки морфологии структуры полученных эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Установлено, что поверхность сколов блочных образцов композитов имеет светлые области (включения) (рис.2б) по сравнению с поверхностью эпоксидного полимера без наполнителя, которая имеет однородную структуру (рис.2а). Сравнение содержания кремния на участках, указанных на рис.2а и 2б, по данным рентгеновского элементного микроанализа поверхности сколов образцов позволяет утверждать, что светлые области в композите обусловлены наличием в эпоксидной матрице частиц кремнеземного наполнителя. Размер таких частиц достигает более 200 нм.

Следует отметить, что концентрации кремния в полученных полисилоксановых структурах значительно меньше, чем должны были быть для кремнезема на основе полностью гидролизованного 3-аминопропилтриэтоксисилана. Это свидетельствует о дефектности частиц наполнителя вследствие наличия большого количества остаточных гидроксильных и этоксильных групп на их поверхности, что в свою очередь дает основания отнести такие структурообразования к глобулам, сформированным вокруг кремне-



а



б

Рис.2. Микрофотографии СЭМ сколов образцов полимера (а) и композита с 3 мас.% наполнителя (б) и содержанием Si по результатам элементного анализа: 4,9 (1); 4,8 (2); 1,2 (3); 0,3 (4); 0,5 (5); 0,7 (6); 0,5 (7); 2,2% (8)

земных частиц. Такие глобулы можно представить как образования типа «ядро-оболочка» («core-shell») [12]. Учитывая незавершенность гидролитической поликонденсации АПТЭС, можно предположить, что между полисилоксановыми частицами и полимерной матрицей образуются переходные слои, подобные взаимопроникающим полимерным сеткам.

Использование наполнителя, синтезированного *in situ*, влияет не только на густоту сшивания эпоксидной матрицы, но и на свойства получаемых материалов. Дериватографические исследования показали, что температура 10%-й потери массы композитов (T_{10}) ниже, чем полимера без наполнителя (табл.1), т. е. образцы композиционных материалов быстрее теряли массу. Однако температура максимальной скорости термоокислительной деградации композитов ($T_{\max}$) находится на уровне немодифицированного полимера, а при минимальном количестве наполнителя даже сдвинута в сторону более высоких температур (рис.3).

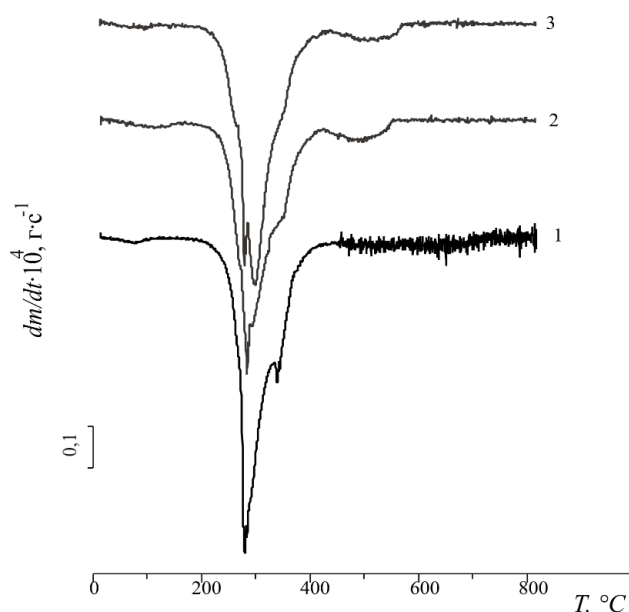


Рис.3. Кривые дифференциальной термогравиметрии полимера (1) и композитов (2,3) при содержании наполнителя 3 и 0,5 мас. % соответственно

Кинетика потери массы пленочных образцов (m) полимера и композитов была также исследована при старении в изотермических условиях (рис.4). Резкая потеря массы композитов в первые часы термообработки при 140°C связана с испарением влаги и имеющихся низкомолекулярных летучих компонентов из объема образцов. По завершении этого периода скорость потери массы значительно снижается и связана уже с деструкционными процессами, происходящими в полимерной матрице. Установлено, что использование наполнителя снижает время жизни композитов (τ_{10} — время, за которое полимер теряет 10% своей массы) (рис.4, табл.1), но это является следствием быстрой потери массы образцов на первых часах термообработки. Иными словами, композиты, по сравнению с немодифицированным эпокси-аминным полимером, содержат большое количество низкомолекулярных компонентов, что доказано величинами выхода золь-фракции. И такие

компоненты удаляются из образцов в начальный период термостарения, по завершении которого масса теряется приблизительно с такой же скоростью (средняя скорость термической деструкции составляет $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$), как и у полимера без наполнителя (рис.4).

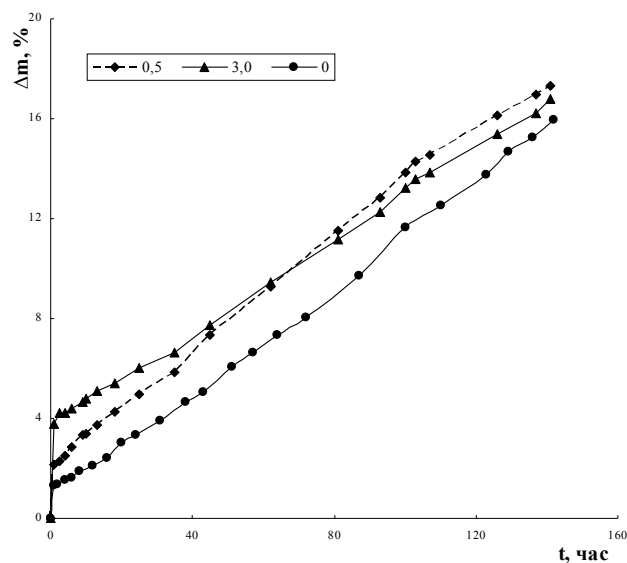


Рис.4. Кинетические кривые потери массы образцов полимера и композитов (0,5 и 3 мас. % наполнителя) при термообработке (140°C)

При изучении влияния наполнителя на скорость развившегося процесса высокотемпературного окисления эпоксидно-кремнеземных композитов установлено, что максимальная скорость окисления $W_{\max}$ композитов находится на уровне $W_{\max}$ полимера (рис.5), как и потеря массы композитов при термостарении.

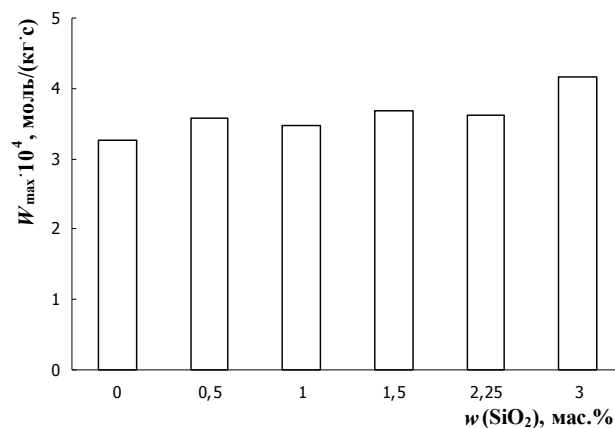


Рис.5. Зависимость максимальной скорости окисления композитов от содержания наполнителя

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что в целом использование кремнеземного наполнителя не влияет на устойчивость эпокси-аминного полимера к термоокислительной деградации. И следующим шагом было изучение антикоррозионных свойств эпоксидно-кремнеземных композитов на поверхности металла, в качестве которого был выбран алюминиевый сплав Д16, применяемый в авиастроении.

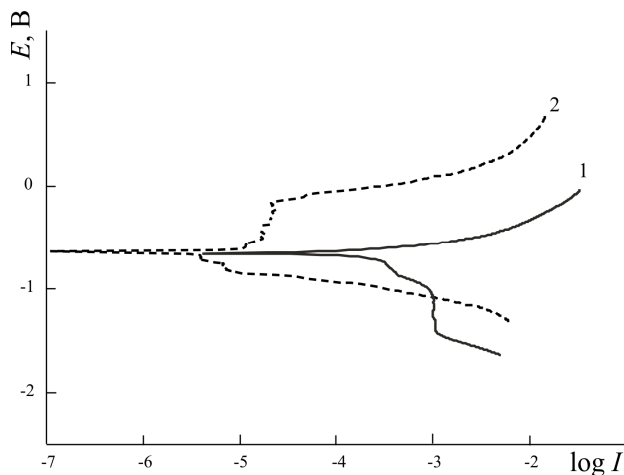


Рис.6. Потенциодинамические кривые алюминиевого сплава Д16 (1) с композиционным покрытием при содержании наполнителя 1 мас. % (2)

Таблица 2
Электрохимические характеристики покрытий
на основе EPONEX 1510 и АПТЭС

$w(\text{SiO}_2)$, мас. %	$E_{\text{согг}}$, мВ	E_{pit} , мВ	$R_{\text{согг}}$, кОм·см ²	$I_{\text{согг}}$, А·см ⁻²	η , %
Непокрытый Д16	-660	-650	0,25	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
0,5	-625	-550	2,50	$1,00 \cdot 10^{-5}$	90,0
1	-647	-137	5,35	$4,68 \cdot 10^{-6}$	95,3
1,5	-662	-203	44,5	$5,62 \cdot 10^{-7}$	99,5
2,25	-620	-245	52,2	$4,79 \cdot 10^{-7}$	99,5
3	-670	-234	88,7	$2,82 \cdot 10^{-7}$	99,7

Из поляризационных кривых получены электрохимические характеристики покрытий (толщина 10 мкм) алюминиевых пластин (рис.6, табл.2). Установлено, что изученные пленочные композиционные покрытия повышают значения потенциала питтинговой коррозии (E_{pit}) субстрата. При этом увеличивается антикоррозионное сопротивление рабочего электрода ($R_{\text{согг}}$) от 0,25 кОм·см² до 2,50 – 88,7 кОм·см² (табл.2). В результате плотность тока коррозии ($I_{\text{согг}}$) снижается на 1-3 порядка. Расчитанная эффективность антикоррозионной защиты (η) алюминиевого сплава Д16 эпоксидно-кремнеземными покрытиями аминного отверждения, содержащими 0,5-3 мас. % наполнителя, составила 90-99,7%. Большая разница в значениях между потенциалом коррозии ($E_{\text{согг}}$) и E_{pit} дополнительно указывает на меньшую восприимчивость покрытых образцов к коррозии (табл.2). Как результат, при использовании композиционных покрытий поверхность субстрата, подвергнувшегося электрохимическому окислению, имеет меньшее количество дефектов.

1. Liu J., Vipulanandan C. Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol.56. P.6142-6149.
2. Reis J.M.L. Fracture assessment of polymer concrete in chemical degradation solutions // *Construction and Building Materials*. 2010. Vol.24. P.1708-1712.
3. Matějka L., Pleštil J., Dušek K. Structure evolution in epoxy-silica hybrids: sol-gel process // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol.226. P.114-121.

4. Bertelsen C.M., Boerio F.J. Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films // *Progress in Organic Coatings*. 2001. Vol.41. P.239-246.
5. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
6. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 380 с.
7. Macan J., Ivanković H., Ivanković M. Influence of hydrolysis on morphology and properties of epoxy-based hybrid materials // *Proc. of conf. «Microscopy – advanced tools for tomorrow's materials»*. Berlin, October 8th – October 11th, 2007. Berlin: Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy. 2007. P.34-35.
8. Davis S.R., Brough A.R., Atkinson A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol.315. P.197-205.
9. Парамонов Ю.М., Артемов В.Н. К вопросу оценки плотности сшивки эпоксиполимеров по термомеханическим данным // *Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе*. М.: НПО «Пластик», 1977. Вып. III. С.81-87.
10. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013. Vol.68. №3. P.387-410.
11. Mikhal'chuk V.M., Lipatov Y.S., Stroganov V.F., Yagund E.M. The Influence of a high and low energy surface on curing of epoxy-allylic interpenetrating networks // *Polymer Networks and Blends*. 1997. Vol.7. №4. P.133-137.
12. Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content // *Acta Materialia*. 2006. Vol.54. №7. P.1833-1842.

References

1. Liu J., Vipulanandan C. Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp.6142-6149.
2. Reis J.M.L. Fracture assessment of polymer concrete in chemical degradation solutions. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, pp. 1708-1712.
3. Matějka L., Pleštil J., Dušek K. Structure evolution in epoxy-silica hybrids: sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, vol. 226, pp. 114-121.
4. Bertelsen C.M., Boerio F.J. Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films. *Progress in Organic Coatings*, 2001, v.41, p.239-246.
5. Chernin I.Z., Smekhov F.M., Zherdev Iu.V. *Epoksidnye polimery i kompozitsii* [Epoxy polymers and composites]. Moscow, "Khimiia", 1982. 232 p.
6. Moshinskii L. *Epoksidnye smoly i otverditeli* [Epoxy resins and curatives]. Tel Aviv, Arkadia press Ltd, 1995. 380 p.
7. Macan J., Ivanković H., Ivanković M. Influence of hydrolysis on morphology and properties of epoxy-based hybrid materials. *Proc. of the conf. "Microscopy – advanced tools for tomorrow's materials"*. Berlin, 2007, pp. 34-35.
8. Davis S.R., Brough A.R., Atkinson A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 315, pp. 197-205.
9. Paramonov Iu.M., Artemov V.N. K voprosu otsenki plotnosti sshivki epoksipolimerov po termomekhanicheskim dannym [On the problem of estimating the epoxy polymers' crosslink density using thermomechanical data]. *Reaktsionnosposobnye oligomery i polimernye materialy na ikh osnove* [Reactive oligomers and oligomer-based polymer materials]. Moscow, NPO "Plastik" Publ., 1977, iss. III, pp. 81-87.
10. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 68, no. 3, pp. 387-410.
11. Mikhal'chuk V.M., Lipatov Y.S., Stroganov V.F., Yagund E.M. The Influence of a high and low energy surface on curing of epoxy-allylic interpenetrating networks. *Polymer Networks and Blends*, 1997, vol. 7, no. 4, pp. 133-137.
12. Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, no. 7, pp. 1833-1842.