

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И.Ю. Скворцов, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор,

П.В. Суриков, доцент, В.Н. Кулезнев, профессор

кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ivan@iskvortsov.ru

Рассматривается влияние малых концентраций эфиров ортокремневых кислот на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано экстремальное изменение свойств в узком диапазоне концентраций модификатора в различных полимерных системах. Результаты работы сопоставлены с полученными ранее исследованиями композитов на основе эпоксидной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками.

It was considered the effects of low concentrations of silicic acid esters on changes of the physical and mechanical properties of epoxy composites. The following extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of the modifier in various polymer systems. The results are compared with previous studies of composites based on epoxy matrix modified with carbon nanotubes.

Ключевые слова: ТЭОС, золь-гель процесс, олигомер, композит, малые концентрации, эпоксидные связующие, смола, ЭТС-40, алкоксиды.

Key words: TEOS, sol-gel process, composite, low concentrations, epoxy binder, resin, ETS-40, alkoxide.

В предыдущей работе [1] был рассмотрен метод получения композитов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного малыми концентрациями углеродных нанотрубок. Было показано значимое улучшение физико-механических свойств в диапазоне концентраций 0.1-0.3%. В настоящей работе рассматривается процесс образования композитов на основе термореактивных олигомеров с добавками кремнийорганических эфиров (тетраэтоксисилана – ТЭОС и этилсиликата – ЭТС-40). Данный процесс соответствовал известному методу золь-гель синтеза [2]. При отверждении олигомерной матрицы происходит выделение частиц из раствора эфиров в олигомере при гидролитической конденсации за счет их коагуляции в капли и роста размеров частиц. В нашем случае рост частиц в твердой матрице ограничен очень низкими скоростями диффузии компонентов, что приводит к образованию большого числа частиц дисперсной фазы нанометрового размера [3]. Ввиду их малого размера, в композите развивается большая межфазная поверхность, что сказывается на значительном изменении физико-механических свойств при столь малых концентрациях модификатора.

Влияние различных параметров на кинетику образования, структуру и свойства частиц на основе ТЭОС и других алкоксидов, осаждаемых из жидкого раствора, ранее было рассмотрено в нескольких работах. Авторы [4] изучали кинетику образования однородных кремниевых частиц из ТЭОС. Обнаружено, что частицы

новой фазы образуются за счет двух процессов: химической сшивки молекул и коагуляции их в капли. Авторы [5] исследовали влияние высоких концентраций ТЭОС и ЭТС-40 (5 – 30%) на реологические и физико-механические свойства композитов и кинетику отверждения эфиров в эпоксидной матрице при различных температурах. Показано, что скорость гидролитической конденсации экспоненциально зависит от температуры отверждения. Обнаружен рост прочности и модуля упругости композитов при 5%-ной концентрации ТЭОС. В работе [6] исследовали закономерности структурообразования, термодинамику взаимодействия органо-неорганических систем на основе гидрофильных полимеров и тетраметоксисилана. Прослежена кинетика фазовых превращений в реакционных смесях.

Настоящая работа продолжает исследования в данном направлении – разработана методика получения и исследованы свойства композитов модифицированных ТЭОС и ЭТС-40. Отличительными особенностями при этом являлись – способ получения частиц в олигомерной матрице путем осаждения из твердого раствора в процессе реакции гидролитической конденсации (золь-гель метод) и диапазон изучаемых концентраций (0.01-1%). В качестве связующих были выбраны: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемый в присутствии стандартного аминного отвердителя – триэтилентетрамина (ТЭТА) и полиэфирный олигомер Synolite 0562-A-1 (DSM Composite Resins), отверждаемый перекисью

метилэтилкетона (ТУ 6-01-465-80). Получены и исследованы образцы, содержащие от 0 до 1% модификаторов ТЭОС и ЭТС-40.

Отверждение эпоксидных композитов проводили при 20°C (сутки) + 150°C (10 часов), а отверждение полиэфирных – при 20°C (сутки) + 80°C (10 часов). Прочность и модуль упругости композитов при сжатии определяли по ГОСТ 25.602-80.

Реакционную смесь готовили в два этапа: на первом модификатор добавляли в эпоксидный олигомер до концентрации 1% и перемешивали лопастной мешалкой в течение 5 минут. На втором этапе долю данной смеси, повторно перемешивали с олигомером в количестве, взятом для достижения необходимой концентрации модификатора в матрице. В полученную смесь добавляли отвердитель и композицию вновь тщательно перемешивали и заливали в формы. Все полученные смеси и образцы на основе ТЭОС, были прозрачны во всем исследуемом диапазоне концентраций. Композиции на основе ЭТ-40 при концентрациях более 0.1% незначительно мутнели. Статистическая обработка экспериментальных

данных проводилась по методике, представленной в работе [1].

У всех исследуемых систем наблюдалась экстремальная зависимость свойств от концентрации добавок, в узком концентрационном интервале (рис. 1). Так, максимальные изменения свойств у композитов, модифицированных ТЭОС, были получены при концентрации 0.3-0.4% и достигали 30-40% (кривая 2). Для композитов, модифицированных ЭТС-40, максимум наблюдается при вдвое меньшей концентрации – 0.1-0.2% (кривая 1), при этом прочностные свойства увеличиваются на величину того же порядка, что с использованием ТЭОС. Данный факт можно объяснить природой модификатора: ЭТС-40 является продуктом первой стадии гидролитической конденсации ТЭОС и содержит вдвое больше силоксановых групп на моль вещества. Результаты испытаний полиэфирных композитов, модифицированных ЭТС-40, показали значительный рост физико-механических свойств с максимумом (50%-ный рост модуля и прочности при сжатии), приходящимся на 0.4% (кривая 3).

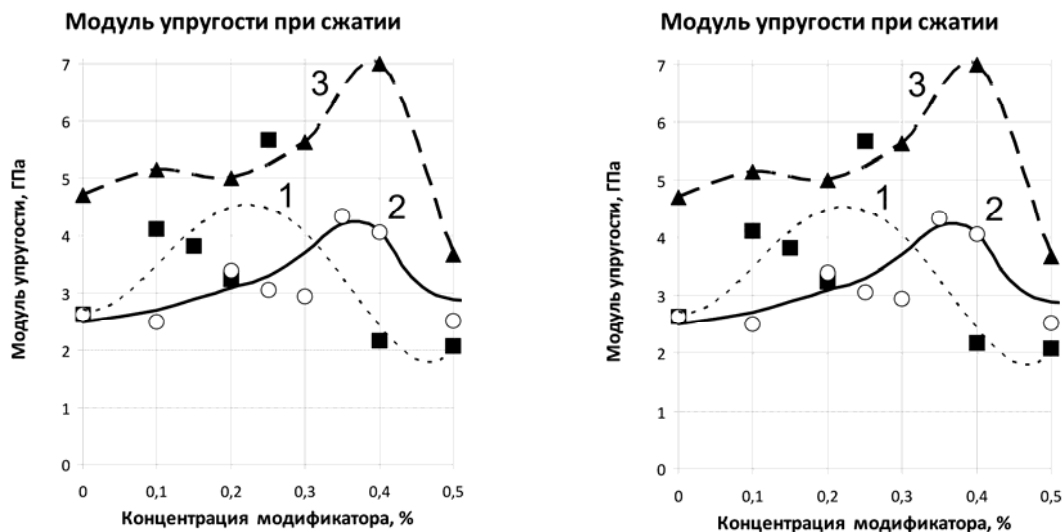


Рис. 1. Зависимость прочности и модуля упругости при сжатии от концентрации модификаторов. Состав смеси 1: ЭД-20 + ЭТС-40; 2: ЭД-20 + ТЭОС; 3: НПС + ЭТС-40.

По нашему мнению, в результате протекания реакций гидролитической конденсации, в композитах образуются твердые кремнеобразные частицы нанометрового размера. В диапазоне концентраций, дающих максимум эффекта упрочнения, достигается предельная концентрация твердых частиц в матрице композита. За счет этого и происходит значимое возрастание физико-механических свойств. Полученные зависимости очень похожи на ранее обнаруженные зависимости для композитов, содержащих углеродные нанотрубки [1]. При этом предельная рассчитанная концентрация наполнителя для частиц нанометрового размера (ϕ_{lim}) составила 0.2%.

Заключение:

- Обнаружено значительное влияние малых концентраций модификатора на физико-механические свойства. Так, прочность и модуль упругости возрастают на 20-30% при содержании 0.3-0.5% ТЭОС и 0.1-0.2% ЭТС-40 в эпоксидной матрице, и на 40-50% в полиэфирной – при содержании ЭТС-40 0.4%.
- Подобные зависимости для термореактивных олигомеров, которые определяются нанометровым размером частиц наполнителя, сформированных за счет реакции золь-гель синтеза в отвержденной матрице, следует искать в диапазоне концентраций, не превышающих ϕ_{lim} (обычно – менее 1%).

- Показано что результаты настоящей работы хорошо коррелируют с ранее полученными данными по исследованию композитов на основе эпоксидной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками, как по величине наблюдаемого эффекта, так и по диапазону концентраций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств / И. Ю. Скворцов, Л. Б. Кандырин, П. В. Суриков, В. Н. Кулезнев // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 108–109.
2. Mark, J. E. Hybrid organic–inorganic composites / J. E. Mark, C. Lee, P. A. Bianconi. – Washington : ACS, 1995.
3. Ajayan, P. M. Nanocomposite science and technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. – New York : Wiley; 2003. –112 p.
4. Matsoukas, T. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate / T. Matsoukas, E. J. Gulari // Colloid Interface Sci. – 1988. – Vol. 124. – P. 252–254.
5. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных кремнийорганическими эфирами / Л. Б. Кандырин, Е. В. Тараненко, П. В. Тимошков, В. Н. Кулезнев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, вып. 3. – С. 36–41.
6. Кулагина, Г. С. Фазовая структура в органо-неорганических гибридных гелях на основе поли-N-винилкапролактама и аморфного кремнезема / Г. С. Кулагина, В. К. Герасимов, А. Е. Чалых // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, вып. 2, 2006. – С. 40–44.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

- К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
- Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
- Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.