

УДК 678.019.3:678(686+046)

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, К ВОЗДЕЙСТВИЮ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

С.В.Жильцова, В.М.Михальчук, О.Г.Пурикова, О.О.Платонова, В.А.Белошенко*

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Введение. Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик органических полимеров является введение в их состав наполнителей различной природы, что позволяет увеличить износостойкость, адгезионную и когезионную прочность материала, термостабильность, стойкость к воздействию внешних факторов старения и агрессивных сред [1,2]. Для получения эпоксидно-силоксановых материалов с такими свойствами используется золь-гель синтез, позволяющий *in situ* сформировать частицы наполнителя и смешать компоненты системы на наноровне, что приводит к высокой однородности распределения частиц в органической матрице и обеспечивает улучшение характеристик композитов уже при невысокой степени наполнения [3,4].

Для формирования эпоксидной матрицы композитов обычно используют катионную полимеризацию под действием комплексов трифторида бора, аминное и ангидридное отверждение. BF_3 и его комплексы с аминами различной природы, а также аминные отвердители эпоксидных олигомеров позволяют формировать полимеры при относительно невысоких температурах [5,6]. Однако густота сшивания органической матрицы в таких условиях существенно ниже по сравнению с системами, отвержденными ангидридами дикарбоновых кислот, что отражается на теплостойкости композитов и их устойчивости к диффузионным процессам, то есть газопроницаемости, а также поглощению жидкостей различной природы, что может оказывать существенное влияние на время надежной эксплуатации материала.

Ранее было показано, что комбинирование золь-гель синтеза полисилоксановых частиц и ангидридного отверждения эпоксидной смолы приводит к увеличению эффективной концентрации межузловых цепей в области малых добавок наполнителя, что увеличивает термостабильность и прочность полученных материалов [7,8]. Целью данной работы было оценить влияние добавок наполнителя, а также условий формирования золь-гелей полисилоксановых частиц на устойчивость эпоксидно-силоксановых композитов к воздействию воды, органических растворителей и растворов минеральных кислот и щелочей.

Экспериментальная часть. Для формирования органической составляющей композитов использовали триэпоксид на основе 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т, эпоксидное число 37,4%), а также олигомер, содержащий две эпоксидные группы – диглицидиловый эфир дициклогексилпропана (EPONEX™ RESIN 1510 – гидрированный аналог эпоксидной смолы ЭД-20, эпоксидное число 24,4%). Для отверждения эпоксидной составляющей системы применяли *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид (EPIKURE 3601, HEXION, кислотное число 662 мг КОН/г) и ускоритель отверждения 2,4,6-трис-(N,N-диметиламинометил)фенол (УП-606/2). Для получения золь-гелей полисилоксановых частиц использовали тетраэтоксисилан ($\rho=0,9334 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20}=1,383$) и глицидоксипропилтриэтоксисилан ($\rho=1,000 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20}=1,425$). Формирование золь-геля на основе тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана (мольное соотношение 2:1) происходило в присутствии и в отсутствие эпоксидной смолы при 20°C в течение 24 ч. В последнем случае эпоксидный олигомер добавляли в золь непосредственно перед вакуумированием системы. Для гидролиза кремнийорганических прекурсоров использовали водный раствор азотной кислоты в полустехиометрическом количестве (pH~1,5–2), растворитель – ацетон (объемное соотношение этоксисилан:ацетон=65:35). Наличие азотной кислоты как катализатора гидролиза этоксисилановых групп практически не оказывает влияния на эпоксидные группы: в присутствии компонентов золь-геля эпоксидное число обоих олигомеров снижается максимум на 1,5–2% (в зависимости от содержания HNO_3 в системе). Затем золь-гель вакуумировали для удаления летучих компонентов системы. Поскольку в золь-геле неизбежно присутствует этанол как продукт гидролиза этоксисиланов, отвердитель *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид вводили после вакуумирования системы во избежание непродуктивного расходования в реакции этерификации. Для ускорения отверждения использовали катализатор УП-606/2. Реакцию проводили по ступенчатому режиму: 1 ч при 120°C + 2 ч при 160°C + 2 ч при 180°C.

Содержание наполнителя в композите в пересчете на SiO_2 варьировали в диапазоне 0,5–10 мас%. В случае систем на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 однородные образцы с максимальным количеством ПСЧ получить не удалось, поскольку происходит чрезмерная агрегация частиц, система теряет устойчивость и гомогенность.

Количество экстрагируемых низкомолекулярных соединений (W_{sol}) определяли путем выдерживания пленочного образца композита в метаноле при температуре 50°C в течение 3 суток с многократной заменой экстр-

рагента. Затем образец сушили в течение 1 ч при температуре 120°C. Выход золь-фракции определяли как относительное изменение массы образца до выдерживания в растворителе и после экстракции.

Устойчивость немодифицированного эпоксидного полимера и синтезированных композитов к воздействию агрессивных сред определяли в соответствии с ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Агрессивность среды во многом определяется способностью ее диффузионного проникания в свободное межмолекулярное пространство полимерной матрицы. В результате диффузии происходит набухание матрицы, количественно оцениваемое величиной $\Delta M = (M - M_0)/M_0$, где M_0 и M – масса композита до экспозиции и после нее в агрессивной среде в течение времени проведения эксперимента. Для количественной оценки диффузии проводились экспериментальные исследования степени массопоглощения при комнатной температуре в течение трех месяцев, когда кинетика массопоглощения выходила на стабилизированные значения. В качестве сред для испытаний использовали дистиллированную воду, 10% и 20% растворы минеральных кислот и щелочи.

Результаты и их обсуждение. Для систем, сформированных в присутствии эпоксидной смолы УП-650Т, ранее было показано, что с увеличением содержания полисилоксановых частиц наблюдается нарастание дефектов топологической структуры органической матрицы и увеличение содержания экстрагируемых низкомолекулярных соединений [9]. В табл. 1 приведены значения выхода золь-фракции композитов на основе различных эпоксидных олигомеров с разным способом формирования золь-фракции полисилоксановых частиц. Из таблицы видно, что при получении частиц наполнителя в отсутствие эпоксидной смолы наблюдается аналогичная описанной ранее тенденция. При этом выход золь-фракции несколько ниже по сравнению с параллельной серией, предположительно ввиду отсутствия непродуктивного расходования эпоксидных групп смолы под действием раствора азотной кислоты. Следует отметить, что для систем на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 значения W_{sol} выше по сравнению с УП-650Т, что может быть связано с меньшей плотностью сшивки композитов на основе диэпоксида по сравнению с триэпоксидом.

Таблица 1
Влияние эпоксидного олигомера, количества наполнителя и условий формирования золь-фракции полисилоксановых частиц на выход золь-фракции композитов

w(SiO ₂), мас%	W _{sol} , %			
	УП-650Т		EPONEX 1510	
	В присутствии смолы	В отсутствие смолы	В присутствии смолы	В отсутствие смолы
0	0,6		1,1	
0,5	0,6	0,6	2,6	1,0
1,0	0,6	0,6	3,2	1,5
1,5	0,6	0,4	3,5	2,1
3,0	1,8	1,2	4,6	2,7
4,5	2,2	1,4	6,9	4,2
6,0	2,7	1,8	10	6,4
10	6,5	5,2	–	–

Известно, что эпоксидные смолы, отвержденные ангидридами дикарбоновых кислот, обладают хорошей стойкостью к воздействию воды и растворов минеральных кислот. Щелочестойкость таких систем, как правило, снижена из-за наличия подверженных гидролитическому распаду сложноэфирных связей. Поскольку вводимый нами наполнитель оказывает, по сути, пластифицирующее воздействие на органическую матрицу, необходимо изучить влияние полисилоксановых частиц на щелочестойкость композиционных материалов. Результаты обработки кривых поглощения массы после воздействия агрессивной среды приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что с повышением содержания наполнителя с формированием частиц в присутствии эпоксидной смолы УП-650Т наблюдается снижение прироста массы композита в сравнении с немодифицированным эпоксидным полимером. При этом как немодифицированный полимер, так и композиты устойчивы к действию в 1% раствора NaOH. Для композитов, полученных при формировании золь-фракции полисилоксановых частиц в отсутствие эпоксидной смолы, в области малых доз наполнителя наблюдается аналогичная зависимость. Но уже при содержании SiO₂ 6 мас% происходит разрушение композита, становятся видны неоднородности и появляются включения белого цвета. Образец с содержанием SiO₂ 10 мас% после 10 суток экспозиции потерял больше 20% массы. Можно предположить, что при получении полисилоксановых частиц в присутствии эпоксидной смолы формируются привитые взаимопроникающие полимерные сетки, в которых слаборазветвленные частицы наполнителя равномерно распределены и подшиты к эпоксидной матрице, что затрудняет диффузию агентов коррозии внутрь полимера, препятствует разрушению цепей и предотвращает деструкцию материала.

Для систем с формированием зольей ПСЧ в отсутствие УП-650Т образуются более крупные и компактные частицы наполнителя, в результате ОН-группы щелочи, проникая в полимерную матрицу и взаимодействуя с фрагментами Si-O-Si полисилоксановых частиц, вызывают более существенные разрушения в композите, что приводит к потере системами щелочестойкости при высоких степенях наполнения.

Таблица 2

Влияние количества наполнителя на щелочестойкость композитов в 1% растворе NaOH в зависимости от условий формирования зольей полисилоксановых частиц (время экспозиции 45 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %	
	В присутствии УП-650Т	В отсутствие УП-650Т
0	1,5	1,5
1,0	1,3	1,4
1,5	1,3	1,3
3,0	1,2	1,4
4,5	0,8	1,1
6,0	1,0	-0,6
10	0,9	-20*

*время последнего измерения – 10 сут.

Наиболее интересны для исследования системы с невысоким содержанием наполнителя, поскольку оптимальными характеристиками обладают композиты с w(SiO₂) 1,5–3 мас% [10]. Изучено влияние наполнителя на стойкость композитов к воздействию воды и растворов серной кислоты. Показано, что с повышением содержания наполнителя происходит снижение водопоглощения, а также прироста массы при выдерживании образцов в 10 и 20% H₂SO₄ (табл. 3). Стоит отметить, что больше подвержены набуханию композиты, выдерживаемые в дистиллированной воде, поскольку молекулы H₂O имеют наименьший размер и, соответственно, обладают максимальной проницаемостью в органическую матрицу в сравнении с остальными исследуемыми агрессивными средами. В растворе 20% H₂SO₄ набухание ниже, чем в 10%-ном, при этом прирост массы выше в системах, полученных с формированием зольей ПСЧ в отсутствие эпоксидной смолы.

Таблица 3

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т к воздействию воды и растворов H₂SO₄ (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	H ₂ O	10% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄	H ₂ O	10% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄
0	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3
1,5	1,5	1,3	1,0	1,9	1,8	1,5
3,0	1,2	1,1	1,1	1,9	1,7	1,4

Аналогичные зависимости получены для 10% растворов азотной кислоты, соляной кислоты и гидроксида натрия (табл. 4). Исследуемые композиты устойчивы к действию растворов кислот. К воздействию 10% NaOH устойчивы все исследуемые образцы, за исключением композита, содержащего 3 мас% наполнителя, сформированного в отсутствие эпоксидной смолы УП-650Т (рис. 1а).

Таблица 4

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т к воздействию растворов минеральных кислот и щелочи (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	10% HNO ₃	10% HCl	10% NaOH	10% HNO ₃	10% HCl	10% NaOH
0	2,0	1,2	1,1	2,0	1,2	1,1
1,5	1,9	1,1	0,1	2,3	1,4	0,6
3,0	1,0	1,1	0,7	2,4	1,4	-8,7

Определены параметры стойкости к воздействию воды, серной кислоты и гидроксида натрия для композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 (табл. 5). Из таблицы видно, что для этих систем наблюдается тенденция, аналогичная материалам, полученным с использованием олигомера УП-650Т: композиты обладают высокой кислотостойкостью и водостойкостью, но нестабильны в растворе NaOH (способ формирования зольей ПСЧ практически не влияет на исследуемые параметры). При выдерживании в растворе щелочи происходит постепенное разрушение композитов, которое визуально можно зафиксировать по появлению белых пятен, неровностей, истончению краев образцов, особенно заметному для систем с высокой степенью наполнения (композит с формированием зольей в присутствии

EPONEX 1510 разрушился после 2 недель выдерживания в 10% NaOH). Стоит отметить, что, независимо от способа формирования золь-ПСЧ, происходит потеря массы образцов при выдерживании их в растворе щелочи. Исключение составляет композит с содержанием наполнителя 1,5 мас%, полученного в отсутствие эпоксидной смолы. Это может быть связано с увеличением эффективной концентрации межузловых цепей, что затрудняет проникновение агентов коррозии в структуру композита. Параметры водо-, кислото- и щелочестойкости этой системы находятся на уровне немодифицированного эпоксидного полимера.

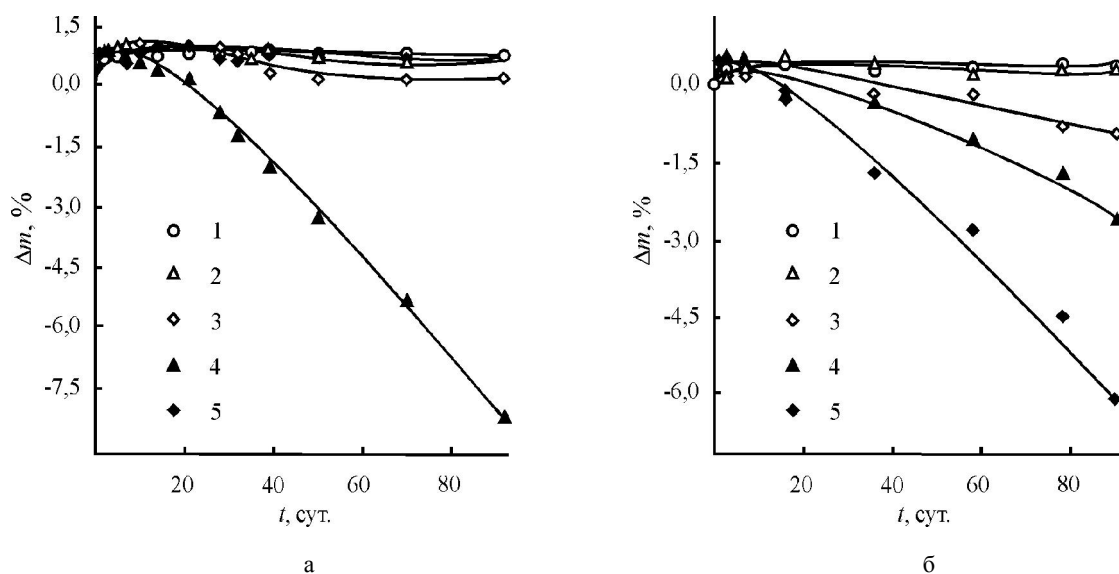


Рис. 1. Кривые набухания композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т (а) и EPONEX 1510 (б) в 10% растворе NaOH при разных способах формирования золь-полисилоксановых частиц. Концентрация наполнителя: 1 – 0%; 2 – 1,5% в отсутствие смолы; 3 – 1,5% в присутствии смолы; 4 – 3% в отсутствие смолы; 5 – 3% в присутствии смолы

Таблица 5

Стойкость композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 к воздействию растворов минеральных кислот и щелочи (время экспозиции 90 сут.)

w(SiO ₂), мас%	ΔM, %					
	В присутствии смолы			В отсутствие смолы		
	H ₂ O	20% H ₂ SO ₄	10% NaOH	H ₂ O	20% H ₂ SO ₄	10% NaOH
0	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4
1,5	1,0	0,6	-0,9	0,4	0,5	0,4
3,0	1,3	0,4	-6,1	0,1	0,8	-2,6
4,5	0,7	0,7	-10	1,0	0,7	-11
6,0	1,2	0,5	-23*	1,3	1,1	-35

*время последнего измерения – 16 сут.

Анализ данных стойкости к воздействию агрессивных сред композитов на основе разных эпоксидных олигомеров показывает, что по сравнению с материалами, полученными с использованием УП-650Т, органо-неорганические гибриды на основе EPONEX 1510 характеризуются меньшей степенью набухания в исследуемых средах, хотя выход золь-фракции для таких систем выше, чем для параллельной серии композитов независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц. Возможно, это связано с большей гидрофобностью EPONEX 1510 по сравнению с УП-650Т, что затрудняет проникновение воды и водных растворов кислот и щелочей внутрь полимерной матрицы.

Таким образом, пригодными для эксплуатации в щелочных средах являются композиты с содержанием наполнителя ниже 3 мас%, независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц и типа эпоксидного олигомера, используемого для получения органической матрицы.

Выводы. Синтезированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров УП-650Т и EPONEX 1510 устойчивы к действию воды и минеральных кислот, при этом композиты, полученные с использованием диэпоксида, имеют меньшую степень набухания по сравнению с системами на основе циклоалифатического триэпоксида. Пригодными для эксплуатации в щелочных средах являются композиты с содержанием наполнителя ниже 3 мас%, независимо от способа формирования золь-полисилоксановых частиц.

РЕЗЮМЕ

Досліджено стійкість епоксидно-силоксанових композитів ангидридного твердіння, одержаних золь-гель методом, до дії агресивних середовищ. Визначено вплив епоксидного олігомеру, кількості наповнювача й умов формування золь-гелів полісилоксанових частинок на водо-, кислото- і лугостійкість синтезованих гібридних матеріалів. Встановлено, що композити є стійкими до дії води й мінеральних кислот, проте в присутності 10% NaOH з підвищенням вмісту наповнювача в системі відбувається руйнування гібридів, одержаних при формуванні частинок наповнювача за відсутності епоксидної смоли. Лугостійкими є композити з невисоким вмістом наповнювача (нижче 3 мас%).

SUMMARY

Resistance of sol-gel derived epoxy-silica composites cured with anhydride curing agent in corrosive environment was investigated. Influence of epoxide oligomer, filler content and silica particles sol formation conditions at water, acid and alkali resistance of synthesized hybrid materials was studied. It was found that composites are water and mineral acids resistant, but in the presence of 10% NaOH with filler content increase in the system destruction of hybrids received with silica particles formation in the absence of epoxy resin occurs. Alkali resistant are composites with low filler content (less than 3 mas%).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Review article: Polymer-matrix nanocomposites: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // Journal of Composite Materials. – 2006. – V. 40, N. 17. – P. 1511.
2. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Materials Research. – 2009. – V. 12, N. 1. – P. 1.
3. Ogoshi, T. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method / T. Ogoshi, Y. Chujo. // Composite Interfaces. – 2005. – V. 11, № 8-9. – P. 539.
4. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова; СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. – 255 с.
5. Innocenzi, P. Hybrid organic-inorganic sol-gel materials based on epoxy-amine systems / P. Innocenzi, T. Kidchob, T. Yoko // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2005. – V. 35, N 3. – P. 225.
6. The role of crosslinkers in epoxy-amine crosslinked silicon sol-gel barrier protection coatings / A.J. Vreugdenhil, V.J. Gelling, M.E. Woods, et al // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517, N 2. – P. 538.
7. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпоксидно-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кирилад // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 4. – С. 676.
8. Динамические механические и адгезионные свойства эпоксидно-полисилоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом / С.В. Жильцова, Н.В. Бабкина, В.М. Михальчук и др. // Полимерный журнал. – 2010. – Т. 32, №1. – С. 11.
9. Получение эпоксидно-кремнеземных композитов, отвержденных изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 3. – С. 479.
10. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золь-гелів полісилоксанових частинок / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, О.Г. Пурикова, В.О. Білошенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 1. – С. 46.

Поступила в редакцію 14.04.2010 г.