

УДК 541.6

Динамічні механічні властивості й структура епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації

Н.Г. Леонова¹, В.М. Михальчук¹, О.О. Бровко²

¹Донецький національний університет
24, вул. Університетська, Донецьк, 83001, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено вплив нанорозмірного наповнювача на структуру та динамічні механічні властивості епоксидно-полісилоксанових систем катіонної полімеризації. Встановлено, що в композитах проявляється ефект малих добавок: за концентрації 0,5 – 2,0 % мас. SiO₂ підвищується модуль високоеластичності та концентрація міжвузлових ланцюгів при одночасному зниженні температури склування. Підвищення концентрації полісилоксанових частинок до 2,5 – 3,0 % мас. у композитах супроводжується порушенням топологічної структури епоксидного полімеру, що приводить до збільшення молекулярної маси міжвузлових фрагментів полімерної сітки.

Ключові слова: епоксидно-полісилоксанові композити, катіонна полімеризація, в'язкопружні властивості, модифікувальний вплив, мікроглобулярна структура.

Вступ.

Одними з широко використовуваних органо-неорганічних композитів є епокси-кремнеземні, які отримують за золь-гель технологією, що включає гідроліз алкоксисиланових прекурсорів, їх подальшу поліконденсацію та утворення наночастинок, розподілених у полімерній матриці [1, 2]. Відомо, що введення нанонаповнювача в епоксидні полімери сприяє зниженню їхньої крихкості, а також підвищує термостабільність [3, 4], покращує адгезійні та антикорозійні характеристики [5–7]. Взаємодія полімеру й наповнювача на межі поділу фаз приводить до зміни поблизу неї рухливості полімерних ланцюгів і, відповідно, може позначатися як на температурі склування ($T_{ск}$) наповнених полімерів у цілому, так і на перебігу релаксаційних процесів у температурній області поблизу температури склування.

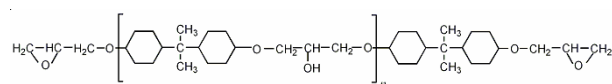
У роботах [8–10] було показано, що при структурованні епоксидно-полісилоксанових композитів ангідридного тверднення мають місце два протилежні ефекти. З одного боку, відбувається утворення перехідних міжфазних шарів із підвищеною молекулярною рухливістю на межі поділу поверхні полісилоксанових частинок (ПСЧ) і епоксидної матриці композитів, спостерігається пластифікація та порушення регулярності топологічної структури епоксидної матриці; з іншого – наявність ПСЧ виявляє армувальний вплив на полімер і зумовлює ефект малих добавок внаслідок утворення просторового кластеру з

ПСЧ. За концентрації 0,5–3,0 і 1,0–1,5 % мас. SiO₂ для композитів на основі діепоксидного олігомеру і циклоаліфатичного триепоксиду відповідно відбувається збільшення ефективної молекулярної маси міжвузлового сегмента сітки, тобто зменшується ефективна густина зшивання.

Метою роботи було з'ясувати, як позначається зміна способу формування епоксидної складової композитів на прояв модифікувального впливу частинок нанонаповнювача, сформованого *in situ*, на властивостях епоксидної матриці, зокрема на її структурі та динамічних механічних властивостях.

Експериментальна частина.

Для отримання немодифікованих полімерів і композитів використовували такі сполуки: тетраетоксисилан (ТЕОС) ($\rho = 0,933 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,38$), дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510):



Е.Ч. = 20,04 %; $\rho = 1,14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Каталізатором катіонної полімеризації був комплекс трифториду бору (BF₃) з бензиламіном (УП 605/3р) (ТУ 6-10-19-57-83, $\rho = 1,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Епоксидно-полісилоксанові композити отримували за методикою, аналогічною описаній в [4], двома способами.

За першим способом формування золь відбувалося за наявності епоксидної складової, тобто одночасно

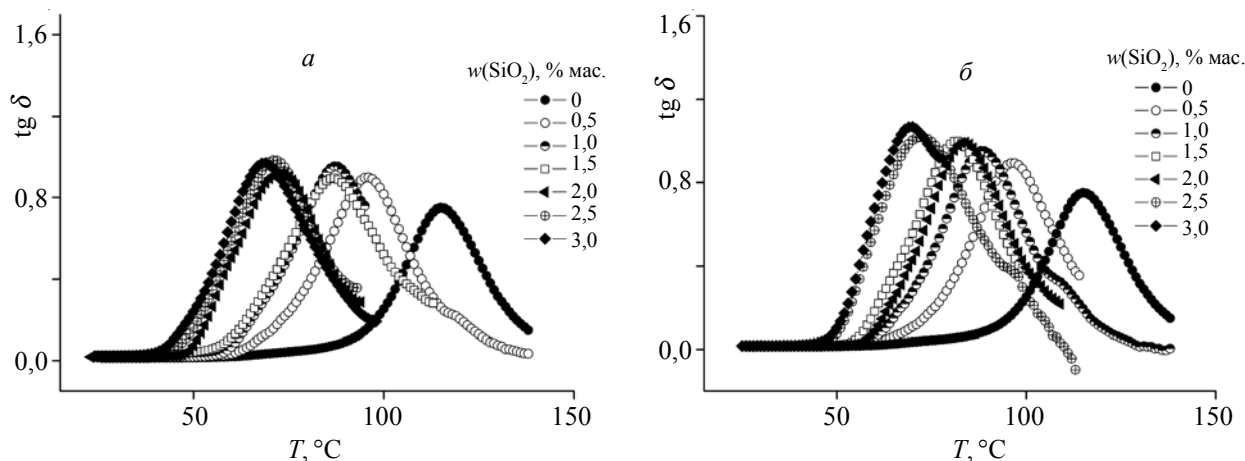


Рис. 1. Температурні залежності тангенса кута механічних втрат епоксидного та епоксидно-полісилоксанових полімерів: золь ПСЧ сформовані без (а) та за наявності епоксидної смоли (б)

змішували тетраетоксисилан, 0,1 н водний розчин нітратної кислоти, ацетон та епоксидну смолу. При отриманні композитів за другим способом спочатку формували золь ПСЧ: одночасно змішували ТЕОС, 0,1 н водний розчин нітратної кислоти і ацетон, а епоксидний олігомер додавали й змішували зі сформованим золем безпосередньо перед вакуумуванням системи. Золь витримували 1 добу за кімнатної температури для перебігу процесів гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану. Після чого для видалення летких компонентів реакційну суміш вакуумували за залишкового тиску 0,5 кПа та температури 20 °С протягом доби. В роботі [11] показано, що при кислотному гідролізі алкоксисиланових прекурсорів формуються октамери та інші олігомерні продукти з невеликою кількістю трифункціональних зшивальних вузлів ($\approx 8\%$), а також з високим залишковим вмістом Si–ОН. Частинки нанонаповнювача, сформовані за умов кислотної гідролітичної поліконденсації, мають рідкозшити розгалужену структуру з полісилоксановими ланцюгами нерегулярної структури, і їх часто називають полісилоксановими [12,13].

Каталізатор катіонної полімеризації – комплекс BF_3 з бензиламіном (УП 605/3р) додавали після вакуумування у кількості 5 % відносно маси епоксидної смоли. Зразки композитів завтовшки 200 ± 10 мкм формували між скляними пластинами, вкритими антиадгезивом на основі диметилдихлорсилану. Отверднення проводили за ступінчастим режимом, витримуючи зразки по дві години за температури 100, 120, 140 і 160 °С.

Зразки композитів досліджували, використовуючи динамічний механічний аналізатор (ДМА) TA Instruments DMA Q800. Вимірювання в'язкопружних характеристик (модулів пружності (E') та механічних втрат (E''); тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) проводили в режимі розтягу за частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в температурному діапазоні 25–140 °С і швидкості нагрівання 2 °С·хв⁻¹.

Температуру склування ($T_{\text{ск}}$) визначали за розташуванням максимуму на температурних залежностях E'' . Розміри досліджуваних зразків становили 60×4×0,2 мм.

Ефективну густину зшивання оцінювали за значеннями молекулярної маси ланцюгів між вузлами зшивань полімерної сітки (M_c), яку визначали за емпіричною формулою Л. Нільсена [14] для густосітчастих полімерів: $\lg G \approx 6 + 293 \rho/M_c$. Модуль зсуву (G) розраховували за формулою $G = E/2(1 + \nu)$, де E – значення модуля пружності полімеру в області плато високоеластичності ($E_{\text{вс}}$), яке відповідало повному завершенню процесу переходу у високоеластичний стан і виходу на горизонтальну ділянку температурної залежності, а ν – коефіцієнт Пуассона, прийнятий рівним 0,35. Густину зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [15], використовуючи ваги серії AX200 фірми Shimadzu. Величину ρ визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_w,$$

де: m_1 і m_2 – маса зразка в повітрі та воді відповідно, г; ρ_w – густина води, г·см⁻³.

Концентрацію ланцюгів полімерної сітки (n_c) визначали як відношення ρ до M_c .

Морфологічну структуру отриманих полімерів досліджували з використанням трансмісійної (ТЕМ) і сканувальної електронної (СЕМ) мікроскопії. Мікрофотографії ТЕМ отримували з відколів блокових зразків матеріалів методом двоступінчастих реплік [16]. Зйомку зображень в електронному мікроскопі JEM-200A (JEOL Ltd., Японія) проводили на фотоплівку фірми «AGFA» (CAMERA CE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED). З використанням електронного мікроскопа серії JSM 6490LV (JEOL Ltd., Японія) отримували мікрофотографії СЕМ поверхні відколів блокових зразків композитів, наповнених вуглецем.

Таблиця 1. Параметри в'язкопружних характеристик епоксидно-полісилоксанових композитів

$w(\text{SiO}_2)$, % мас.	$\text{tg } \delta$		$E''(T)$	
	T_{max} , °C	$\text{max tg } \delta$	T_{max} , °C	$\text{max } E''$, МПа
0	115	0,75	103	175,8
золь ПСЧ, сформований без епоксидної смоли				
0,5	96	0,90	77	187,1
1,0	87	0,95	68	215,3
1,5	87	0,89	67	198,0
2,0	73	0,92	56	209,4
2,5	71	0,98	54	249,7
3,0	69	0,97	50	203,5
золь ПСЧ, сформований за наявності епоксидної смоли				
0,5	96	0,89	81	200,4
1,0	88	0,95	71	225,9
1,5	82	0,99	63	237,2
2,0	84	0,99	68	226,3
2,5	72	1,02	56	222,3
3,0	70	1,07	55	251,3

Обговорення результатів дослідження.

Розглянемо результати дослідження в'язкопружних властивостей епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації. На температурних залежностях тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) епоксидного полімеру та композитів спостерігаємо один пік, що відповідає α -релаксацийному переходу (рис. 1). Для немодифікованого полімеру це максимум за температури 115 °C (табл. 1). Введення 0,5 % мас. SiO_2 у випадку формування золю ПСЧ за наявності та без епоксидної смоли приводить до значного зсуву положення максимуму в область низьких температур (приблизно на 20 °C), при цьому інтенсивність піка трохи збільшується. Подальше підвищення концентрації полісилоксанової складової сприяє зсуву максимуму на температурних залежностях $\text{tg } \rho$ в бік менших температур і збільшенню його висоти. За вмісту 3 % мас. SiO_2 температура максимуму знижується на 45 °C.

Для повноти аналізу впливу полісилоксанової

складової на топологію епоксидної сітки розглянемо температурні залежності модуля втрат (E''), параметра, який може бути більш чутливим до структурних неоднорідностей полімерних систем. На рис. 2 для немодифікованого епоксидного полімеру в низькотемпературній області спостерігаємо додатковий релаксацийний перехід, що проявляється у вигляді плеча на висхідному крилі піка. Цей перехід свідчить про наявність у полімері мікрообластей з підвищеною молекулярною рухливістю, зумовленою, імовірно, флуктуацією густини зшивання сітки внаслідок особливості мікроглобулярної структури епоксидних полімерів, яка являє собою мікроглобули розміром 10–20 нм, з'єднані між собою «структурною сіткою», що має знижену концентрацію вузлів зшивання [17, 18].

Для підтвердження неоднорідності структури досліджуваних полімерів і композитів було використано ТЕМ. На мікрофотографіях ТЕМ зразків, отриманих при збільшенні в 30000 разів (рис. 3), видно, що структура немодифікованого епоксидного полімеру й

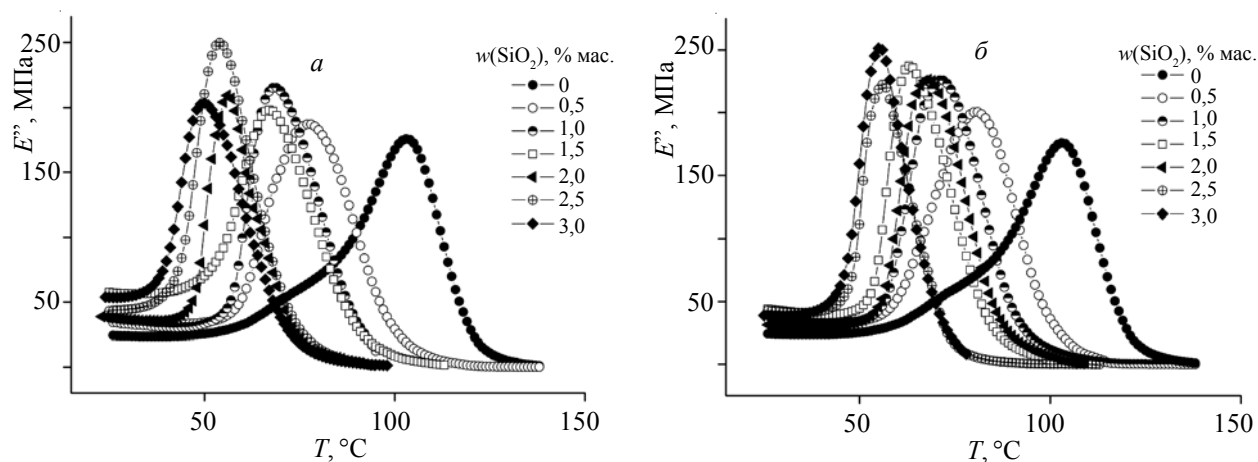


Рис. 2. Температурні залежності модуля втрат епоксидного та епоксидно-полісилоксанових полімерів: золь ПСЧ, сформований без (а) та за наявності епоксидної смоли (б)

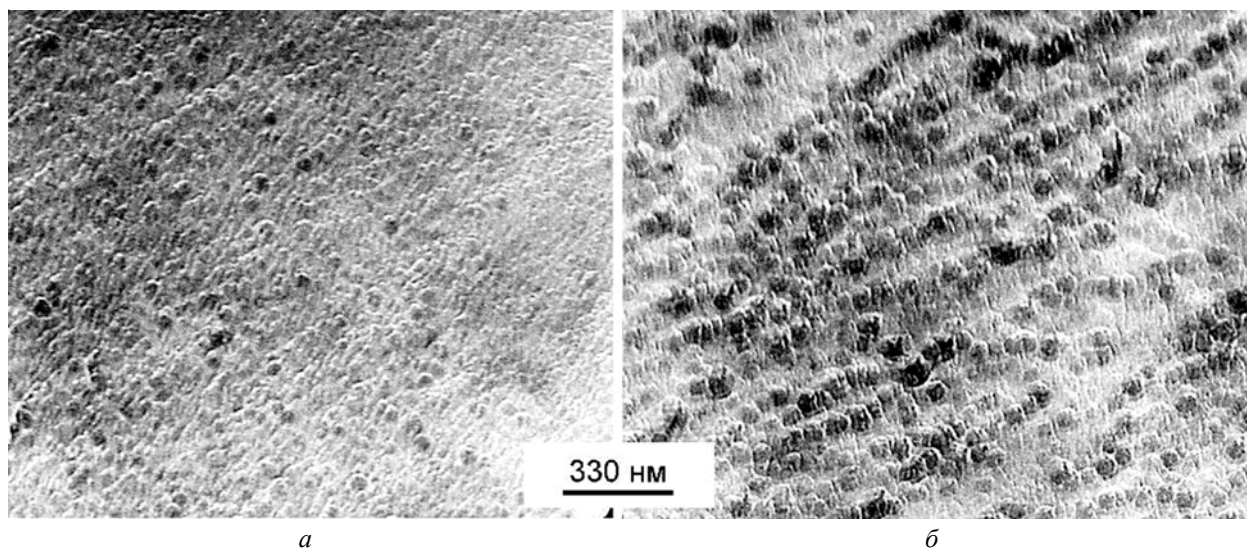


Рис. 3. Мікрофотографії полімерних зразків: немодифікованого полімеру (а) та композиту з вмістом 1 % мас. SiO_2 (б). Збільшення 30000 разів

композита має мікроглобулярну структуру. Полімерна матриця складається з глобул та їх агрегатів розміром від 15 до 20 нм, випадковим чином розподілених в об'ємі зразка. Введення в епоксидну матрицю 1 % мас. полісилоксанової складової приводить до збільшення до 50–65 нм розмірів агрегатів, які утворюють достатньо чітко виражені впорядковані структури у вигляді коротких ланцюгів (рис. 3б).

Збільшення розмірів глобул та їх впорядковане розташування можна пояснити особливостями перебігу полімеризації епоксидних сполук під дією комплексів BF_3 . Зародження ланцюгів катіонної полімеризації починається з утворення комплексної кислоти при рівноважному розподіленні BF_3 між комплексоутворювачем (у нашому випадку – бензиламіном) і сполуками, що містять електрондонорні групи [19]. Як було зазначено вище, ПСЧ мають рідкозшити розгалужену структуру з високим вмістом залишкових Si–ОН-груп, тому активні центри, на яких починається полімеризація епоксидної смоли, утворюються переважно на поверхні полісилоксанових частинок. Через низьку концентрацію наповнювача такі активні центри нерівномірно розподілені в об'ємі системи. Тобто концентрація каталізатора реакції тверднення відрізняється від середньої в об'ємі полімеру. За таких умов, як відмічається в монографії [14], у структурі сітчастого полімеру формуються мікрогелеві частинки, розподілені в полімерній матриці та хімічно зв'язані з нею. Це, вочевидь, і приводить до збільшення розмірів глобул.

У роботі [20] було показано, що в аналогічних за складом і способом формування частинок нанонаповнювача епоксидно-полісилоксанових композитах ангідридного тверднення за низьких концентрацій наповнювача первинні ПСЧ утворюють фрактальні агрегати другого рівня, в тому числі у вигляді коротких

ланцюгів. Формування навколо таких агрегатів глобул епоксидного полімеру пояснює їх впорядковане розташування в досліджуваних композитах катіонної полімеризації.

Наведені пояснення особливостей морфології отриманих композитів з низькою концентрацією нанонаповнювача добре узгоджуються з даними СЕМ з рентгенівським елементним мікроаналізом зразків. Враховуючи те, що глибина проникнення електронного променя в полімерні зразки може досягати 1 мкм, для аналізу були відібрані ділянки поверхні відколу, на яких чітко виявляються крупні агрегати.

На мікрофотографії відколу блокового зразка немодифікованого полімеру, напиленого вуглецем, при збільшенні в 10000 разів спостерігається однорідна структура (рис. 4а). В композиті з вмістом 1 % мас. SiO_2 при формуванні золю ПСЧ за відсутності епоксидної смоли EPONEX 1510 (рис. 4б, в) у полімерній матриці виявляються світлі майже сферичні включення, розмір яких становить від 80–120 до 400 нм. Рентгенівським елементним мікроаналізом зразків показано, що в цих мікрообластях, зокрема, в точках 1, 2, 4, 7 і 8 вміст силіцію усереднений для всієї частинки і становить приблизно 1,5 – 2,5 % (табл. 2.). В однорідних областях (точки 5, 6) концентрація силіцію не перевищує 0,19 %. Слід зазначити, що для полісилоксанових структур на основі повністю гідролізованого тетраетоксисилану (який, зазвичай, називають кремнеземом) розрахована концентрація силіцію становить 46,7 %. Наявність частинок з концентрацією силіцію, значно меншою, ніж у кремнеземі, дає підстави віднести їх до глобул, сформованих навколо ПСЧ. Такі глобули можна віднести до структурних утворень типу «ядро-оболонка» («core-shell») [21].

Враховуючи незавершеність гідролітичної поліконденсації ТЕОС, можна припустити, що між ПСЧ і

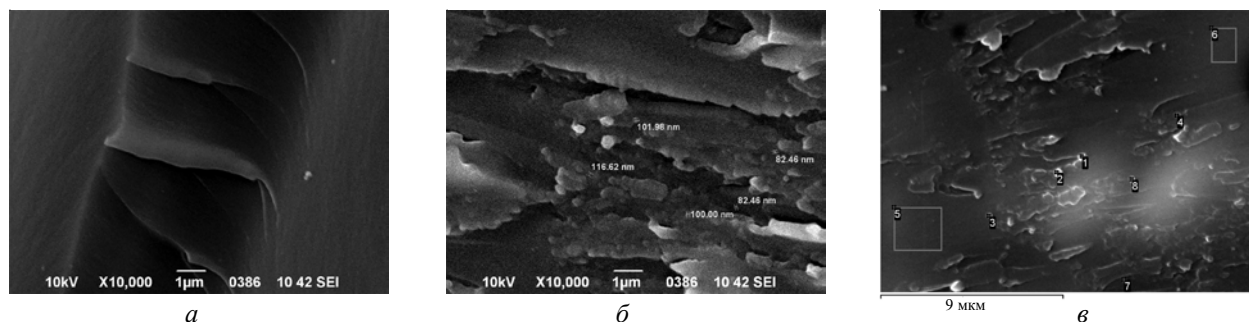


Рис. 4. Мікрофотографії полімерних зразків: немодифікованого полімеру (а) та композитів із вмістом 1 % мас. SiO_2 (б, в)

Таблиця 2. Елементний склад мікрообластей досліджуваних полімерів

Спектр	C, %	O, %	Si, %
1	84,18	7,31	1,56
2	81,72	10,21	2,37
3	84,40	9,26	0,44
4	80,87	11,41	1,29
5	87,28	7,70	0,19
6	83,98	8,84	0,09
7	81,82	10,30	1,99
8	84,65	8,10	1,11

полімерною матрицею утворюються перехідні шари, подібні до взаємопроникних полімерних сіток, наявність яких приводить до зсуву максимумів $\text{tg } \delta$ і E'' в область низьких температур. Як зазначалося вище, при введенні 0,5–3,0 % мас. полісилоксанової складової в системи відбувається зростання E'' і зсув температури максимуму в низькотемпературну область на 48–53 °С.

Зниження температури α -релаксаційного переходу може також спостерігатися внаслідок обриву кінетичних ланцюгів полімеризації на залишкових низькомолекулярних продуктах гідролітичної поліконденсації

ТЕОС (етанолі і воді), що не повністю видаляються з композиції при її вакуумуванні. При катіонній полімеризації епоксидних олігомерів за наявності BF_3 такі гідроксилвмісні сполуки здатні обривати кінетичні ланцюги полімеризації з утворенням кінцевих гідроксильних і етерних груп [22, 23]. Це призводить до формування епоксидної полімерної сітки з порушеною (дефектною) топологічною структурою, що характеризується зниженою концентрацією ланцюгів між вузлами полімерної сітки. Дійсно, при аналізі температурних залежностей E' (рис. 5) можна побачити, що значення $E'_{\text{вс}}$ знижуються при введенні в систему 2,5–3,0 % мас. наповнювача (табл. 1). При цьому спостерігали зменшення n_c і підвищення M_c , що добре узгоджується зі зменшенням $T_{\text{ск}}$. Проте, в області малих добавок (концентрація ПСЧ 0,5–2,0 % мас.), навпаки, відбувається зменшення молекулярної маси міжвузлового сегмента сітки і підвищення концентрації міжвузлових ланцюгів.

Отже, введення 0,5–2,0 % мас. наповнювача, сформованого *in situ*, одночасно приводить до зниження як температури склування полімерної матриці, так і ефективної концентрації міжвузлових ланцюгів. Такий аномальний вплив наночастинок наповнювача на параметри, що пов'язані з топологічною структурою

Таблиця 3. Вплив полісилоксанової складової на значення $E'_{\text{вс}}$, M_c і n_c плівкових зразків

$w(\text{SiO}_2)$, % мас.	$E'_{\text{вс}}$, МПа	M_c , г·моль ⁻¹	n_c , моль·дм ⁻³
0	6,35	899	1,3
золь ПСЧ, сформований за відсутності епоксидної смоли			
0,5	12,70	492	2,3
1,0	11,14	538	2,1
1,5	10,46	563	2,0
2,0	6,37	896	1,3
2,5	5,86	984	1,1
3,0	5,34	1128	1,0
золь ПСЧ, сформований за наявності епоксидної смоли			
0,5	12,18	506	2,2
1,0	9,52	605	1,9
1,5	9,29	622	1,8
2,0	8,00	708	1,6
2,5	6,46	881	1,3
3,0	5,51	1079	1,1

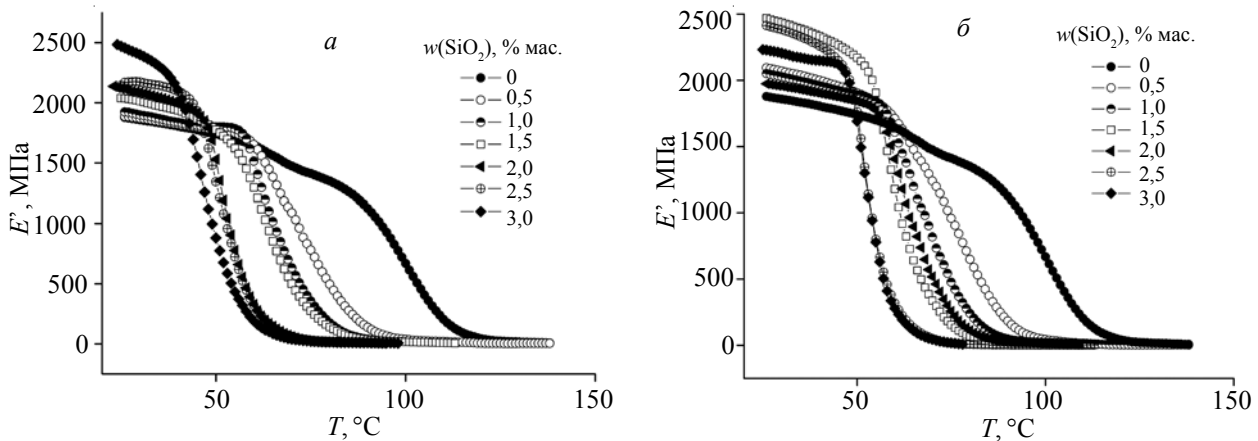


Рис. 5. Температурні залежності модуля пружності епоксидного та епоксидно-полісилоксанових полімерів: золю ПСЧ, сформовані без (а) та за наявності епоксидної смоли (б)

сітчастого полімеру, може бути пояснений утворенням просторового кластера з ПСЧ, який дає додатковий внесок у значення E'_{vc} , що, у свою чергу, приводить до завищення розрахованих з нього параметрів n_c і M_c . Як зазначалося вище, в подібних епоксидно-полісилоксанових системах ангідридного тверднення [20] за вмісту від 1,5 % мас. ПСЧ виділяються випадковим чином розподілені в епоксидній матриці анізодіаметричні включення SiO_2 з розмірами від 12 до 60 нм, які утворюють масово-фрактальні агрегати другого рівня з розмірами більше 300 нм. У роботі [9] також спостерігалось відносне зниження M_c за концентрації 0,5–1,5 % мас. ПСЧ.

Слід зазначити, що з підвищенням концентрації ПСЧ від 0,5 до 3,0 % мас. у досліджуваних полімерах істотно підвищується E' за температури нижче температури склування (рис. 5). Як для систем, отриманих при формуванні золю ПСЧ за наявності епоксидної смоли, так і для систем, в яких золь ПСЧ сформований за відсутності епоксидної смоли, значення E' підвищуються від 2000 до 2500 МПа. В цілому, істотної зміни динамічних механічних властивостей досліджуваних епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації при різному способі формування золь ПСЧ не виявлено.

Отже, в епоксидно-полісилоксанових композитах катіонної полімеризації, як і в раніше досліджуваних

епоксидно-полісилоксанових системах ангідридного тверднення, спостерігаються два протилежні прояви модифікувального впливу нанонаповнювача на структуру та властивості полімерів. З одного боку, відбувається порушення регулярності топологічної структури епоксидної матриці внаслідок утворення перехідного шару між поверхнею полісилоксанових частинок та епоксидною матрицею, що приводить до підвищення молекулярної рухливості ланцюгів полімерів і зниження температури склування. Подальше підвищення концентрації ПСЧ у композитах до 3 % мас. призводить до збільшення молекулярної маси міжвузлових фрагментів полімерної сітки. З іншого боку, за концентрації 0,5–2,0 % мас. SiO_2 проявляється армувальний вплив ПСЧ на полімер. За такого вмісту наповнювача в композитах підвищуються модулі високоеластичності і пружності, зменшуються значення ефективної молекулярної маси міжвузлового сегмента при одночасному зниженні температури склування.

Автори висловлюють подяку за допомогу в проведенні мікроскопічних досліджень співробітникам Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України: н.с. Бурховецькому В.В. (СЕМ), д.ф.-м.н. Константиновій Т.Є. та н.с. Глазуновій В.О. (ТЕМ).

Література

1. Shao-Rong Lu, Hai-Liang Zhang, Cai-Xian Zhao and Xia-Yu Wang // J. of Materials Sci. – 2005. – 40, №5, – P. 1079-1085.
2. Weng Wei-Hsiang, Chang Chih-Chung, Chen Hui // Composite Interfaces. – 2005. – 11, №8-9. – P. 631-641.
3. Ying-Ling Liu, Wen-Lung Wei, Keh-Ying Hsu, Wen-Hsuan Ho // Thermochimica Acta. – 2004. – 412, №1-2. – P. 139-147.
4. Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Савенкова Л.А.,

- Белошенко В.А. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С. 48–53.
5. Chou T.P., Chandrasekaran C., Limmer S., Nguyen C, Cao G.Z. // J. of Materials Sci. – 2002. – № 21. – P. 251–555.
6. Sa-Kyun Rha, Tammy P. Chou, Guozhong Cao, Youn-Seoung Lee, Won-Jun Lee // Current Applied Physics. – 2009. – 9, №2. – P. 551–555.
7. Лыга Р.И., Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белый А.В.,

- Давиденко В.В. // Журн. теорет. и эксперимент. химии. – 2011. – **47**, № 4. – С. 257–261.
8. Жильцова С.В., Бабкина Н.В., Михальчук В.М. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 1. – С. 11–16.
9. Жильцова С.В., Бабкина Н.В., Михальчук В.М., Григоренко Т.И., Белошенко В.А. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 5. – С. 421–428.
10. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Бабкина Н.В., Григоренко Т.И., Платонова О.О., Белошенко В.А. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 5. – С. 12–18.
11. Matejka L., Dukh O., Brus J. Simonsick W.J.Jr., Meissner B. // J. of Non-Crystalline Solids. – 2000. – **270**, № 1. – P. 34–47.
12. Дударко О.А., Зуб Ю.Л., Семений В.Я., Dabrowski A. // Коллоид. журн. – 2007. – **69**, № 1. – С. 72–80.
13. Химич Е.Н., Буслаев Г.С., Здравков А.В., Химич Н.Н., Воронков М.Г. // Журн. прикл. химии. – 2008. – **81**, № 8. – С. 1333–1336.
14. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
15. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).
16. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 273 с.
17. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979. – 248 с.
18. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
19. Зубкова З.А., Мошинский Л.Я., Романцевич М.К. // Высокомолекуляр. соединения. – 1971. – **13**, № 11. – С. 2559–2564.
20. Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhail'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. // Polymer Sci. – 2010. – **52**, № 6. – P. 628–632.
21. Hui Zhang, Zhong Zhang, Klaus Friedrich, Christian Eger // Acta Materialia. – 2006. – **54**, № 7. – P. 1833–1842.
22. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. // Europ. Polymer J. – 2003. – **39**, № 4. – P. 831–841.
23. Ostrauskaite J., Buika G., Grazulevicius J.V., Stanisauskaite A. // Europ. Polymer J. – 2000. – **36**, № 11. – P. 2499–2504.

Надійшла до редакції 24 квітня 2013 р.

Динамические механические свойства и структура эпоксидно-полисилоксановых композитов катионной полимеризации

Н.Г. Леонова¹, В.М. Михальчук¹, А.А. Бровко²

¹Донецкий национальный университет
24, ул. Университетская, Донецк, 83001, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследовано влияние наноразмерного наполнителя на структуру и динамические механические свойства эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации. Установлено, что в композитах проявляется эффект малых добавок: при концентрации SiO_2 0,5 – 2 % мас. повышается модуль высокоэластичности и концентрация межузловых цепей при одновременном снижении температуры стеклования. Повышение концентрации полисилоксановых частиц в композитах до 2,5 – 3,0 % мас. сопровождается нарушением топологической структуры эпоксидного полимера, что приводит к увеличению молекулярной массы межузловых фрагментов полимерной сетки.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановые композиты, катионная полимеризация, вязкоупругие свойства, модифицирующее влияние, микроглобулярная структура.

Dynamic mechanical properties and structure of epoxy-silica composites of cationic polymerization

N.G. Leonova¹, V.M. Mikhalchuk¹, O.O. Brovko²

¹Donetsk National University
24, University str., Donetsk, 83001, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The influence of the nano-sized filler on the structure and dynamic mechanical properties of the epoxy-silica systems of cationic polymerization were investigated. It was found that the effect of small additions in composites takes place: at the concentration of SiO_2 0,5 – 2 % mas. the modulus of high elasticity and the concentration of internodal chains increase and the glass transition temperature reduces. Increase of concentration of silica particles' in the composites to 2,5 – 3,0 % mas. leads to imperfection.

Key words: epoxy-silica composites, cationic polymerization, viscoelastic properties, modifying effect, microglobular structure.