

УДК:678:678.82

Епоксидні нанокompозити. Структура та властивості

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Ю.П. Гомза, С.Д. Несін, В.В. Клепко

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

Досліджено структурні особливості формування нанокompозитів на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 за наявності високодисперсного аеросилу з різною природою поверхні (А-300, АМ-300). Показано, що нанонаповнювач характеризується дворівневим характером структури. Перший складають поверхнево-фрактальні агрегати часток аеросилу з розмірами близько 30 нм з шорсткуватою поверхнею, другий – масово-фрактальні агрегати великих розмірів (>500 нм), які складаються з агрегатів першого рівня. При введенні такого наповнювача в епоксидну матрицю спостережений характер його просторової агрегації в значній мірі зберігається, але зменшення вмісту наповнювача супроводжується синбатним зменшення розмірів поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня. Механічні характеристики нанокompозиту визначаються особливостями структурної організації матеріалу та залежать від вмісту аеросилу і природи його поверхні.

Розвиток сучасного полімерного матеріалознавства вимагає пошуку якісно нових методів модифікації полімерних систем з метою отримання нових матеріалів з поліпшеними властивостями. Особливо ефективним у цьому напрямі є підхід, який базується на отриманні на основі традиційних полімерних матеріалів гібридних нанокompозитів з якісно новими характеристиками. Велика зацікавленість ними пояснюється можливістю створення функціональних матеріалів багатозалежного використання зі спрямованим регулюванням широкого спектра експлуатаційних характеристик [1–4]. Такі матеріали можуть мати наперед задані функціональні властивості, наприклад, характеризуватись йонною або змішаною провідністю [5], мати біологічно-активні [6], магнітні [7], антикорозійні [8] або електрохромні [9], водовідштовхуючі властивості [10] та ін.

Разом з тим, на сьогодні не існує чіткого розуміння фундаментальних принципів процесів і явищ, пов'язаних з наявністю розмірного ефекту, що впливають на зміну властивостей нанокompозитів, у порівнянні з традиційними наповненими полімерними композитами. Саме відсутність єдиного теоретичного підходу, що описує поведінку макромолекул і властивості полімерних систем в умовах просторових нанорозмірних обмежень, не дає змоги в достатній мірі вирішити питання попереднього прогнозування властивостей матеріалів, що розробляються.

Один з поширених методів отримання гібридних наноматеріалів – золь-гель синтез. До основних переваг останнього належить можливість варіювання хімічної природи та розмірів органічних і неорганічних фрагментів, здійснюючи спрямований синтез

гібридних наноматеріалів, однак він багатостадійний і досить складний.

Більш перспективний і економічно вигідний метод отримання гібридних наноматеріалів – їх формування у процесі сумісної полімеризації із сумішею рідких органічного та неорганічного компонентів [11–14]. При використанні органічних і неорганічних олігомерів різного хімічного складу, зміні їх співвідношення та умов синтезу з'являється можливість отримання гібридних полімервмісних матеріалів з широким спектром властивостей, зокрема підвищеною термостабільністю, вогнестійкістю, механічною міцністю та покращеними деформаційними, сорбційними і адгезійними властивостями [15–17]. Структура таких гібридних органо-неорганічних нанокompозитів (ГОНК) являє собою трифазну систему, що включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їх взаємодії. Проведені раніше [18] дослідження синтезу ГОНК на основі ізоціанатвмісних уретанових олігомерів і неорганічних олігомерів у вигляді водного розчину силікату натрію дали змогу отримати еластичні ГОНК із широким комплексом цінних властивостей.

До найпростішого методу отримання полімерних наноматеріалів можна віднести їх формування шляхом введення в полімерні матриці нанорозмірних наповнювачів різної природи [19–21]. При цьому помітне покращення функціональних характеристик і зміна структури полімерної матриці досягається вже при введенні в полімер невеликої кількості (3–5 %) високодисперсних нанонаповнювачів, зокрема оксидів металів, солей, аеросилу, тальку та ін [21]. При використанні такого методу досягається значне

підвищення таких характеристик полімерних матеріалів як термо- і теплостійкість, механічна міцність, хім., водо-, і радіаційна стійкість тощо [22, 23]. Відомі гібридні матеріали, які знаходять використання як носії каталізаторів, поверхнево-активні речовини [24, 25], тонкі нанорозмірні плівки і покриття [26], мембранні матеріали [27], матеріали з контрольованим розміром пор [28], ізолюючі наноконпозиційні матеріали [29] та ін.

Метою цієї роботи було дослідження процесу формування структури і фізико-механічних характеристик полімерних гібридних композицій на основі епоксидного олігомеру і неорганічного нанорозмірного наповнювача – аеросилу з різною природою поверхні.

Як відомо, композиційні полімерні матеріали на основі епоксидних олігомерів характеризуються складною багаторівневою структурою, формування якої відбувається в процесі твердіння композиції і побудови сітки хімічних зв'язків, яка залежить від багатьох чинників. Найбільш важливі серед них температура і час формування, або температурно-часовий чинник, тип отверджувача, характер взаємодії наповнювача з полімером-матрицею, природа поверхні наповнювача, його дисперсність тощо [30–32]. Вищевказане зумовило вибір режимів отримання таких матеріалів і методів дослідження їхніх фізико-хімічних і механічних властивостей.

Об'єкти дослідження – гібридні органо-неорганічні полімерні наноконізити на основі епоксидіанового олігомеру марки ЕД-20 (ММ – 420, епоксидне число – 21,6) і неорганічної складової у вигляді порошкоподібного нанорозмірного неорганічного двоокису кремнію (SiO_2) – аеросилу з різною природою поверхні. В роботі був використаний аеросил марки А-300 з немодифікованою поверхнею і аеросил марки АМ-300 (ТУ 618-185-78) з промислово гідрофобізованою диметилдихлорсиланом поверхнею. Полімерні гібридні композиції з вмістом нанонаповнювача від 0,1 до 15 % мас. готували змішуванням епоксидного олігомеру та аеросилу. Розподіл нанонаповнювача в об'ємі олігомеру забезпечували шляхом механічного перемішування протягом 20–30 хв. Зразки для фізико-механічних досліджень готували у вигляді смужок з розмірами 1,5×5,5×60,0 мм, а для рентгеноструктурних досліджень – у вигляді смужок з розмірами 0,25×10×40 мм, які відливали в тефлонові форми. Тверднення композитів відбувалось 1–2 год. при вакуумуванні з періодичним підігрівом у термошафі до температури 50–60 °С до зникнення пухирців. Повне тверднення зразків здійснювалось за кімнатної температури протягом 24 год. В якості отверджувача використовували УП 0633М.

Особливості процесу формування епоксидних наноконізитів за наявності немодифікованого та

модифікованого аеросилу і встановлення продуктів, що утворюються в результаті реакції полімеризації, вивчали методом ІЧ-спектроскопії на ІЧ-спектрометрі Тензор-37, з Фур'є перетворенням. Зразки для спектральних досліджень у вигляді тонких плівок формували на NaCl стеклах. Граничний ступінь перетворення епоксидних груп ненаповнених та аеросилнаповнених композитів реєстрували за оптичною густиною смуги поглинання 916 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням епоксидного циклу, віднесеного до оптичної густини смуги поглинання 1608 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням $\nu_{\text{C=C}}$ зв'язків бензольного кільця. Для порівняння були отримані спектри вихідних компонентів: олігомеру ЕД-20, модифікованого та немодифікованого аеросилу А-300.

Структурні дослідження проводили з використанням методу малокутової рентгенівської дифрактометрії. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКР) отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного аноду, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і нікелевим фільтром [33]. Отримання даних проводилось у режимі багатопрохідного покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора, q , від 0,022 до 2,860 nm^{-1} . Даний діапазон забезпечує можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок, щільність яких відрізняється від середньої за матеріалом) з характеристичними розмірами (оцінюваними як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилась з використанням комплексу програм FFSAXS [34]. При цьому видалявся внесок фонового розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, розсіяна інтенсивність виправлялась з урахуванням колімаційних спотворень і приводилась до абсолютних одиниць. Для моделювання профілів кривих МКР використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений G. Beaucage [35].

Фізико-механічні дослідження проводили на розривній машині для випробування пластмас (типу 2166 3-5) на зразках ГОНК у вигляді смужок з розмірами 1,5×5,5×60,0 мм. Швидкість руху верхньої траверси складала 5 мм/хв., робоча зона становила 30 мм.

Обговорення результатів. Результати вивчення спектроскопічним методом особливостей формування епоксидного наноконізиту за наявності модифікованого і немодифікованого аеросилу подані на рис. 1 і 2. Аналіз спектрів вихідних компонентів композицій показує, що спектр немодифікованого аеросилу марки А-300 (рис. 1, крива 2) являє собою спектр діоксиду кремнію, характерними піками якого є дублет 1170/1098 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням силосанових груп Si–O–Si, а також смуги при частоті 809, 1636 cm^{-1} та широка подвійна смуга при

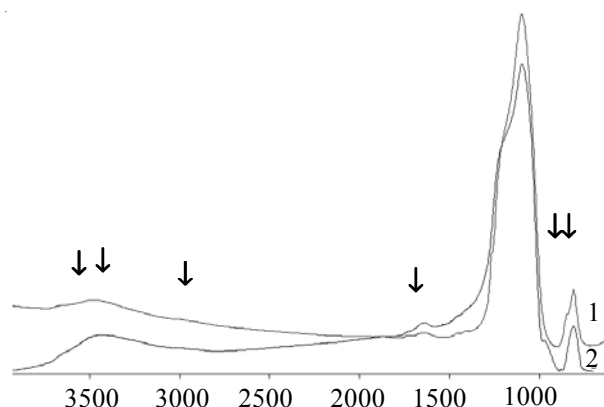


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних компонентів: 1 – модифікованого (гідрофобізованого) діоксиду кремнію; 2 – немодифікованого діоксиду кремнію

3469 і 3656 cm^{-1} . Дві останні відповідають за валентні коливання ОН-груп – слабкозв'язані та майже вільні; смуга 1636 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням ОН-груп; 809 cm^{-1} – коливання Si–O–Si-груп. Спектр модифікованого аеросилу марки АМ-300 має невеликі відмінності від немодифікованого. Це зменшення інтенсивності смуг поглинання при 3469 і 1636 cm^{-1} , які відповідають за валентні та деформаційні коливання ОН-груп, а також розширення смуги в бік збільшення частот валентних коливань ОН-груп (3469 cm^{-1}), що свідчить про зменшення кількості зв'язаних ОН-груп. Також на гребені смуги 809 cm^{-1} у АМ-300 з'явилась нова смуга 847 cm^{-1} , яка відповідає за коливання Si–C складної групи Si–(CH₃)₂. Також при порівнянні інтенсивностей валентних коливань зв'язку Si–O–Si (дублет 1170/1098 cm^{-1}) і валентних коливань зв'язку ОН (3469 cm^{-1}) спостерігається перерозподіл інтенсивностей цих смуг одна відносно одної та відповідно кількості ОН-груп щодо Si–O–Si. [36].

Прищеплення до поверхні аеросилу гідрофобних метильних CH₃-груп веде до появи смуг валентних коливань C–H-груп при частотах 2960 cm^{-1} і супроводжується зниженням інтенсивності смуги валентних коливань ОН-груп (3469 cm^{-1}).

Аналіз спектра вихідного епоксидного олігомеру ЕД-20 (рис. 2, крива 1) показує, що його найбільш характерні смуги знаходяться при 720, 840–880, 950, 1011–1036, 1125, 1233–1249, 1300, 1380, 1460, 1540, 1607, 1656, 1730, 2270–2390, 2880–2920 і 3417 cm^{-1} . Введення в епоксидну матрицю нанорозмірних часток аеросилу А-300 і АМ-300 (0,5 % мас.) веде до зміни інтенсивності певних смуг, їх перерозподілу та виникнення нових (рис. 2, криві 2, 3). Порівнюючи ІЧ-спектр епоксидного олігомеру ЕД-20 зі спектрами олігомеру, який наповнений аеросилами (модифікованим і немодифікованим) бачимо, що у вихідного олігомеру ЕД-20 інтенсивність валентних коливань ОН-груп має максимум 3417 cm^{-1} , а в композиції з аеросилами цей максимум зсунутий в область 3392 cm^{-1} і

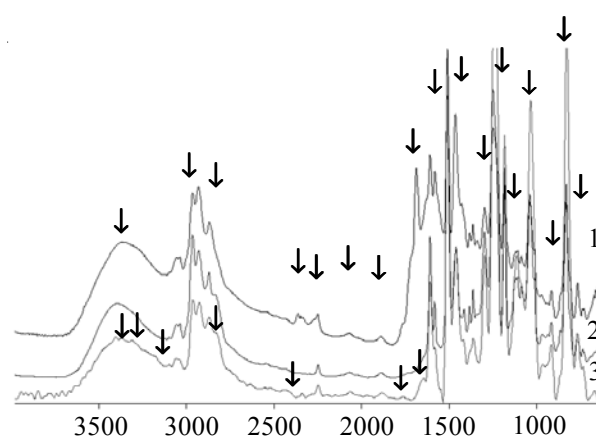


Рис. 2. ІЧ-спектри гібридних органо-неорганічних наноккомпозитів: 1 – епоксидної смоли ЕД-20; 2 – ЕД-20 +0,5 % А 300; 3 – ЕД-20 +0,5 % АМ 300

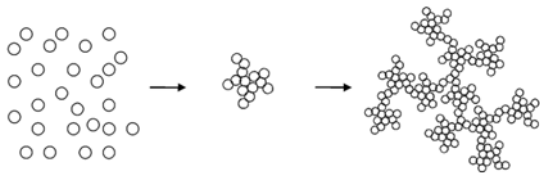
проявляється слабке плече 3308 cm^{-1} , що вказує на те, що частина гідроксильних груп більш зв'язана водневим зв'язком з полімерною матрицею (полімер більш структурований). На схилі смуги деформаційних коливань C=C зв'язку 1607 cm^{-1} ІЧ-спектра епоксидного олігомеру ЕД-20 утворюється плече з максимумом 1656 cm^{-1} , а при наповненні композицій аеросилами це плече значно менше. Аналіз спектрів показує також, що відбуваються зміни в перерозподілі профілю піка з максимумом 1249 cm^{-1} (і слабка 1233 cm^{-1}): в спектрі олігомеру ЕД-20 ці піки приблизно рівні, а в композиціях з аеросилами смуга 1249 cm^{-1} інтенсивніша за смугу 1233 cm^{-1} . Такий самий перерозподіл спостерігається і в смугах поглинання 1036 і 1011 cm^{-1} . В спектрі олігомеру ЕД-20 вони рівні, а введення аеросилу в композиції веде до зміни їхніх профілів – смуга 1036 cm^{-1} інтенсивніша за смугу 1011 cm^{-1} . Такі зміни інтенсивності смуг у спектрах наповнених композитів вказують на те, що активна поверхня аеросилу впливає на процес структурування епоксидного полімеру. Порівнюючи ІЧ-спектри олігомеру, який наповнений модифікованим і немодифікованим аеросилами (рис. 2, криві 2, 3), можна бачити, що модифікація поверхні наповнювача впливає на процес структуроутворення полімерної матриці, але ця різниця не істотна, очевидно це пов'язано з незначним вмістом нанонаповнювача. Відомо [37], що підвищення вмісту аеросилу призводить до зниження швидкості та граничного ступеня перетворення епоксигруп. Очевидно, адсорбційна взаємодія молекул епоксидного олігомеру з наночастками аеросилу, з різною поверхневою енергією, приводить до зменшення швидкості реакції зшивання (структурування) епоксигруп в обох випадках за рахунок їх блокування [38], а це призводить до зниження ступеня перетворення їх в цілому.

На рис. 3 наведені криві малокутового розсіювання досліджуваних зразків у подвійних логарифмічних

лініями вказано вклади Гін'є, цифри над ділянками відповідають значенням нахилу лінійних ділянок. Стрілка позначає область зміни режимів розсіювання.

Режими фрактальної поведінки та структурні параметри, отримані при апроксимації експериментальних кривих малокутового розсіювання рентгенівських променів рис. 3 глобальним уніфікованим рівнянням Б'юкейджа наведені в таблиці.

З даних рис. 3 і таблиці видно, що на кривій малокутового розсіювання вихідного нанонаповнювача спостерігається наявність двох ділянок лінійного ходу інтенсивності, що свідчить про дворівневий характер його структури. Перший рівень відповідає поверхнево-фрактальним агрегатам, тобто часточкам з розмірами близько 30 нм і з шорсткуватою поверхнею. Такі часточки є результатом агрегації нативних часточок аеросилу і, в свою чергу, агрегують між собою з утворенням масово-фрактальних агрегатів такого структурного рівня, розміри яких виходять за межі зони інформації рентгенівської камери, тобто їх діаметри перевищують 500 нм. При введенні такого наповнювача в епоксидну матрицю встановлений для нанонаповнювача характер фрактальної агрегації в значній мірі зберігається, але, в міру зменшення вмісту наповнювача спостерігається зменшення розмірів поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня. Процес агрегування часточок нанонаповнювача в епоксидній матриці нанокompозиту можна подати такою схемою:



1 – нативні частки аеросилу, 2 – поверхнево-фрактальні агрегати першого рівня, з розмірами близько 30 нм, 3 – масово-фрактальні агрегати другого рівня з розмірами, більшими за 500 нм.

Розглядаючи механічні характеристики гібридних композитів, що сформовані за наявності нанорозмірних неорганічних сполук, слід зазначити, що до виникнення термінів „наноматеріали” вважалося, що полімерний матеріал характеризується складною надмолекулярною внутрішньою структурою з різним розташуванням складових ланок і різним характером взаємодії між ними, а отже його фізико-механічні властивості залежать у першу чергу від його молекулярної будови, але передаються через його надмолекулярні утворення. Разом з тим, сучасні погляди на наноматеріали дають змогу стверджувати можливість керування структурою полімерного композиту під час синтезу чи формування, а покращення механічних властивостей створених композитів пояснювати за рахунок утворення певної його морфології і відповідної

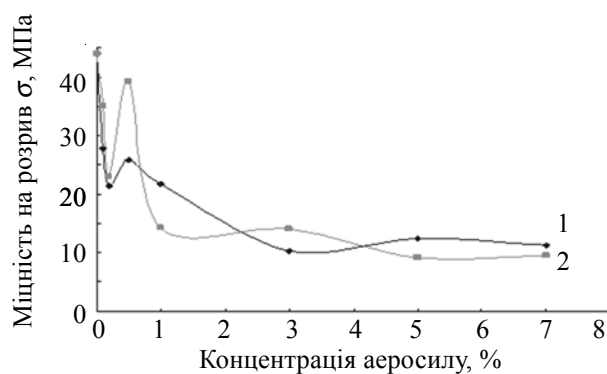


Рис. 5. Концентраційна залежність розривної міцності гібридних композитів на основі епоксидного полімеру і аеросилу: 1 – композити на основі ЕД-20+ А-300; 2 – композити на основі ЕД-20+ АМ-300

наноструктури.

Результати фізико-механічних випробувань показують (рис. 5), що розривна міцність композитів залежить від природи поверхні нанонаповнювача, і носить нелінійний характер. На кривих розривної міцності, отриманих для композитів на основі немодифікованого аеросилу А-300 і на основі аеросилу АМ-300, з модифікованою диметилдихлорсиланом поверхнею в інтервалі концентрацій 0,0–0,3 % мас. спостерігається зменшення розривної міцності через мінімум, при зростанні вмісту наповнювача до концентрації 0,5 % мас. спостерігається максимум зростання розривної міцності. При подальшому зростанні вмісту наповнювача до концентрації 15 % мас. на кривих спостерігається монотонне зменшення розривної міцності. Такий характер залежності розривної міцності від вмісту аеросилу корелює з даними рентгеноструктурних досліджень, які показали, що при отриманні епоксидних нанокompозитів на основі ЕД-20 і аеросилу формується дворівневий характер структури нанонаповнювача (аеросилу): поверхнево-фрактальні агрегати аеросилу з розмірами близько 30 нм з шорсткуватою поверхнею, і масово-фрактальні агрегати з розмірами, більшими 520 нм, які утворюються в результаті просторової агрегації часток нанонаповнювача першого рівня. При введенні такого наповнювача в епоксидну матрицю такий характер просторової агрегації нанонаповнювача в значній мірі зберігається, але, у міру зменшення вмісту наповнювача, спостерігається зменшення розмірів поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня.

Тобто, можна зробити висновок, що спостережена екстремальна залежність міцності на розрив при наповненні композиту аеросилом близько 0,5 % мас. може бути наслідком утворення при таких концентраціях суцільної армуючої сітки, яку формують суміжні масово-фрактальні агрегати. Зниження міцності при меншому та більшому вмісті нанонаповнювача очевидно пов'язане з руйнуванням такої сітки. Так, у

першому випадку (концентрація аеросилу до 0,3 % мас.) обмежені розміри масово-фрактальних агрегатів не забезпечують їх безпосереднього контакту. В другому (концентрація аеросилу більше 0,5 % мас.) – має місце явище сегрегації наповнювача в ще більш крупні агломерати, що також порушує просторову неперервність армуючої сітки.

З кривих розривної міцності впливає також, що міцність композитів залежить не тільки від концентрації аеросилу, а й від природи поверхні наповнювача, що проявляється в зростанні розривної міцності для композитів, отриманих на основі аеросилу АМ-300, з модифікованою диметилдихлорсиланом поверхнею, в порівнянні з композитами, що містять немодифікований аеросил А-300, при його однаковому вмісті. Очевидно, що реакції СОС-груп в ГОНК мають гетерогенний характер і проходять на межі розділу органічної та неорганічної фаз і поблизу неї. Наявність на поверхні неорганічної фази активних груп, які можуть вступати в реакції взаємодії з епоксидною матрицею, сприяє формуванню специфічної структури ГОНК з наявністю хімічних зв'язків між мінеральним і органічним компонентами композицій, що впливає як на співвідношення швидкостей реакцій, так і на морфологію композиту і його властивості.

Як відомо [39–41], при наповненні полімерної матриці дисперсними неорганічними сполуками фізико-механічні властивості наповнених композицій залежать від їхньої хімічної природи, концентрації, розміру частинок, питомої поверхні тощо. За інших рівних умов, велику роль грають технологічні фактори, фізичний стан неорганічного наповнювача, способи його суміщення з в'язкою полімерною матрицею та ін. Сам процес введення в полімерну матрицю дисперсних часток дуже непростий. Введення таких часток методом змішування завжди ускладнюється утворенням поверхнево-фрактальних, чи масово-фрактальних агрегатів, або злипанням часток, що підтверджується даними малокутової рентгенографії.

Таким чином, проведені рентгеноструктурні дослідження дають змогу зробити висновки, що при отриманні епоксидних нанокompозитів на основі ЕД-20 і аеросилу формується дворівневий характер структури наповнювача. Перший рівень відповідає поверхнево-фрактальним агрегатам часточок аеросилу з розмірами близько 30 нм і з шорсткватою поверхнею. Другому рівню відповідають масово-фрактальні агрегати з розмірами, більшими 500 нм, які утворюються в результаті просторової агрегації часток наповнювача першого рівня. При введенні такого наповнювача в епоксидну матрицю такий характер просторової агрегації наповнювача в значній мірі зберігається, але, у міру зменшення вмісту наповнювача спостерігається зменшення розмірів поверхнево-фрактальних агрегатів першого рівня.

Встановлено, що при формуванні дворівневого характеру структури наповнювача розривна міцність епоксидних нанокompозитів носить екстремальну залежність, при наповненні композиту аеросилом близько 0,5 % мас. на кривій спостерігається максимум, що може бути наслідком утворення при таких концентраціях суцільної армуючої сітки, яку формують суміжні масово-фрактальні агрегати. Зниження міцності при меншому та більшому вмісті наповнювача очевидно пов'язане з руйнуванням такої сітки.

Показано, що міцність композитів залежить не тільки від концентрації аеросилу, а й від природи його поверхні, що проявляється в зростанні розривної міцності для композитів, отриманих на основі аеросилу АМ-300, з модифікованою поверхнею. Очевидно, що наявність на поверхні неорганічної фази активних груп, які можуть вступати в реакції взаємодії з епоксидною матрицею, сприяє формуванню специфічної структури ГОНК з наявністю хімічних зв'язків між мінеральним і органічним компонентами композицій, що впливає як на морфологію композиту, так і на його властивості.

Література

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливисатоса П. – М.: Мир, 2002.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003.
3. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии / Под ред. Шнака А.П. и ин. – Київ: Академперіодика. 2003. – Т.1, вип.1. – 328с.
4. А.П.Шнак, Ю.А.Куницький, В.Л.Карбовський. Кластерные и наноструктурные материалы. – Київ: Академперіодика. 2003. – Т.1, вип.1. – 328с.
5. L.M.Bronstein, R.L.Karlinsey, K.Ritter, C.G. Joo, B. Stein, J.W. Zwanziger // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol.14. – P. 1812–1820.
6. Lam S.K., Chan M.A., Lo D. // Sens. Actuators. – 2001. – V.73. – P. 135.
7. Shimizu Y., Michishita S., Murata T. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 34. – P. L833–L834.
8. Osborne.H., Blohowiak K.Y., Taylor S.R. // Progr.Org.Coatings. – 2001. – Vol. 41. – P. 217–220.
9. Bessiere A., Badot J.-C., Certiat M.-C // Electrochim.Acta. – 2001. – Vol. 46. –P. 2251.
10. Tadanaga K., Katata N., Minami T. // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80. – P. 1040–1042.
11. Веселовский П.А., Ищенко С.С., Новикова Т.И. //

- Укр. хім. журн. – 1988. – **54**, № 3. – С. 315–319.
12. *De Souza E.F., Bezera C.C., Galambeck F.* // Polymer. – 1997. – **38**, № 26. – P. 6285–6293.
13. *С.С.Ищенко, А.Б.Придатко, Т.И.Новикова, Е.В. Лебедев* // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. – 1995. – **37**, № 7. – С. 1125–1129.
14. *Лебедев С.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* // Композиц. полимер. материалы. –1999. –**21**, № 1. – С. 3–12.
15. *С.С. Ищенко, В.Ф. Росовицкий, А.Б. Придатко, Бабкина Н.В., Лебедев Е.В.* // Журн. прикл. химии. – 1998. – № 11. – С. 1929–1933.
16. *Придатко А.Б., Ищенко С.С., Лебедев С.В.* // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – № 4. – С. 31–33.
17. *Мамуня С.П., Юрженко М.В., Лебедев С.В., Ищенко С.С., Паращенко І.М.* // Полімер. журн. – 2008. – **30**, № 1. – С. 37–42.
18. *Мамуня С.П., Мишак В.Д., Лебедев С.В.* // Полімер. журн. – 2004. – **26**, № 1. – С. 40–45.
19. *Mark J.E.* // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. – 1992. – Vol. 50. – P. 273.
20. *Feng Yang, Tuthun On, Zhongzhen Yu.* // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 69. – P. 355.
21. *С.С.Иванчев, А.М.Меш, N.Reichelt, С.Я. Хайкин, А. Hesse, С.В. Мякин* // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. – 2002. – **44**, № 6. – С. 996–1002.
22. *Sugimoto H., Nakanishi E., Yamauchi K. and other /* // Polymer Bulletin. – 2004. – Vol.52. – P. 209–218.
23. *Ищенко С.С., Лебедев Е.В.* // Укр. хім. журн. – 2001. – **67**, № 8. – С. 116–119.
24. *Naas-Santo K., Fichtner M., Schubert K.* // Appl.Catalysis A.: General. – 2001. –Vol. 220. – P. 79–82.
25. *Wu Z., Lee K., Lin Y.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 320. – P. 168–170.
26. *Nam C.W., Woo S.I.* // Thin Solid Films. –1994. – Vol. 237. – P. 314–315.
27. *Santos L.R.B., Belin S., Brios V.* // J. Sol-Gel Sci. & Tech. – 2003. – Vol. 26. – P. 171–173.
28. *Song C., Villemure. G.* // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – Vol. 44–45. – P. 679–682.
29. *Deng Z., Wang J., Wu A.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 225. – P. 101–103.
30. *Малахова І.В., ТьортихВ.А., Бульбух Ю.М., Шийчук О.В.* // Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 2. – С. 149–153.
31. *МуравскаяТ.П., Павлов В.И., Веселовский Р.А.* // Композиц. полимер. материалы. – 1992. – Вып.51. – С. 48–51.
32. *ПетрусенкоС.К., Шут М.И., Свечников О.С., Сичкарь.Т.Г.* // Композиц. полимер. материалы. – 1992. – Вып.51. – С. 59–64.
33. *Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю.П.Гомза, Н.Е.Кругляк.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем”. – Київ: Наук. думка, 1982. – 296 с.
34. *Vonk C.G.* FFSAXS's Program for Processing Small-Angle X-ray Scattering Data. Geleen, DSM, 1974. – 83 p.
35. *Beaucage G.* // J. Appl. Crystallogr. – 1995. – V. 29. – P.134–146.
36. *Белами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: Узд-во иностр. л-ры. – 1963. – 590 с.
37. *Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В.* // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 4. –С. 268–271.
38. *Закордонський В.П., Складанюк Р.В.* // Укр. хім. журн. – 1998. – **68**, № 9. –С. 62–66.
39. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М: Химия, 1978. – 312 с.
40. *Шилова О.А., Шилов В.В.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2003. – **1**, № 1. – С. 9–83.
41. *Кудина Е.Ф., Плескачевский Ю.М.* // Материалы XX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. – С-Петербург. – 2007. – С. 123–124.

Надійшла до редакції 19 жовтня 2007 р.

Эпоксидные нанокompозиты. Структура и свойства

В.Д. Мышак, В.В. Семиног, Ю.П. Гомза, С.Д. Несин, В.В. Клепко

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

Исследованы структурные особенности формирования нанокompозитов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 в присутствии высокодисперсного аэросила с разной природой поверхности (А-300, АМ-300). Показано, что нанонаполнитель характеризуется двухуровневым характером структуры. Первый составляют поверхностно-фрактальные агрегаты частиц аэросила размерами около 30 нм с шероховатой поверхностью, второй – массово-фрактальные агрегаты больших размеров (> 500 нм), которые состоят из агрегатов первого уровня. При введении такого наполнителя в эпоксидную матрицу наблюдаемый характер его пространственной агрегации в значительной мере сохраняется, но уменьшение содержимого наполнителя сопровождается синбатным уменьшением размеров поверхностно-фрактальных агрегатов первого уровня. Механические характеристики нанокompозитов определяются особенностями структурной организации материала и зависят от содержания аэросила и природы его поверхности.

Properties of oligourethane-based hybrid compositions depending on aggregative state inorganic hydroxyl-containing component

V.D. Myshak, V.V. Seminog, Yu.P. Gomza, S.D. Nesin, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

Structural features of nanocomposites formation on a basis epoxid oligomer ED-20 at presence high-disperce aroforce with the different nature of a surface (A-300, AM-300) are investigated. It is shown, that filler is characterized by two-level character of structure. The first - units of particles aroforce in the sizes about 30 nanometers with the rough surface make superficially - fractal, the second - mass-fractal units of the big sizes (> 500 nanometers) which will consist of units of the first level. At introduction such filler in a epoxid matrix observable character of his(its) spatial aggregation appreciably is kept, but reduction of filler contents is accompanied sinbatic by reduction of the sizes superficially - fractal units of the first level. Mechanical characteristics of nanocomposites are defined(determined) by features of the structural organization of a material and depend on the maintenance(contents) aroforce and the nature of his(its) surface.