

УДК 678.686+678.066

*С.В. Жильцова, Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Р.І. Лига***ЕПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВІ НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ АНГІДРИДНОГО ТВЕРДНЕННЯ**

Донецький національний університет імені Василя Стуса, м. Вінниця

Золь-гель методом одержано оптично прозорі епоксидно-силоксанові нанокompозити ангідридного тверднення при різному способі формування золів полісилоксанових частинок (ПСЧ). Результати мікроскопічних досліджень вказують на те, що при вмісті SiO_2 1 мас.% спостерігається рівномірний розподіл агрегатів первинних наночастинок у полімерній матриці композитів. Збільшення концентрації ПСЧ до 3 мас.% приводить до укрупнення агрегатів та зниження рівномірності їх розподілу. Утворення більших за розміром агрегатів спостерігається для композитів, отриманих при формуванні золів ПСЧ за відсутності епоксидної смоли. Встановлено, що синтезовані матеріали характеризуються обмеженою лугостійкістю, особливо у випадку формування золів ПСЧ у присутності епоксидного олігомеру. Показано, що композити можуть бути одержані у вигляді тонких покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16. Одержані композитні покриття з концентрацією SiO_2 1 мас.% характеризуються більш високою міцністю при ударі порівняно з немодифікованим епоксидним полімером і покриттями з вмістом SiO_2 3 мас.%. Результати потенціодинамічних випробувань показали, що ефективність антикорозійного захисту алюмінієвого сплаву Д16 епоксидно-силоксановими покриттями ангідридного тверднення становить більше 90%. Максимальне значення цього показника спостерігається для зразка з вмістом ПСЧ 1 мас.%, одержаного при формуванні золю за відсутності епоксидної смоли. Синтезовані композити характеризуються високими бар'єрними властивостями і можуть бути використані як захисні покриття для алюмінієвих сплавів.

Ключові слова: композит, епоксидна смола, ангідридне тверднення, золь-гель метод, етоксисилани, покриття.

Вступ

Синтез полімер-неорганічних нанокompозитів є одним із ефективних способів одержання матеріалів з новим комплексом властивостей, який забезпечується при застосуванні навіть невеликої кількості наповнювача [1]. Основою для формування полімерної матриці таких систем часто є епоксидні олігомери [2] завдяки їх широкому асортименту, можливостям вибору способу тверднення, відповідно, варіювання структури та властивостей. При цьому застосування ангідридів дикарбонових кислот як твердників дозволяє формувати полімери з високими міцністю, теплостійкістю, хімічною стійкістю тощо [3].

Комбінування полімерної складової з наповнювачем відбувається двома шляхами: змішуванням з готовими наночастинами або формуванням їх *in situ* при використанні золь-гель тех-

нології. Останній спосіб є більш перспективним з огляду на можливість регулювання розміру частинок, ступеня їх взаємодії з полімерною складовою, забезпечення рівномірного розподілу в об'ємі композита і, відповідно, стабільності властивостей шляхом підбору вихідних компонентів та варіювання умов синтезу золів [4].

Раніше було показано, що в одержаних золь-гель методом епоксидно-силоксанових нанокompозитах ангідридного тверднення з підвищенням вмісту силоксанової складової відбувається пластифікація полімерної матриці, що супроводжується збільшенням виходу золь-фракції та зниженням температури склування [5]. Одночасно в області концентрацій наповнювача до 3 мас.% зростає ефективна густина зшивання, що позитивно позначається на фізико-механічних показниках матеріалів [6]. Комбінування ефектів пластифікації та армування

полімерної матриці забезпечили можливість використання подібних систем як основи для створення антифрикційних покриттів для процесів холодного пластичного деформування титанових сплавів [7].

Епоксидно-силоксанові композити можуть ефективно застосовуватися і як захисні покриття для поверхонь різної природи. Раніше було показано, для епоксидно-полісилоксанові нанокомпозити катіонної полімеризації забезпечують ефективний захист від корозії алюмінієвого сплаву Д16 [8]. Оскільки використання ангідридного твердника зазвичай сприяє формуванню систем з високою густиною зшивання та адгезійною міцністю, подібні матеріали можуть бути альтернативою одержаним раніше матеріалам катіонної полімеризації. Метою даної роботи було встановлення можливості використання епоксидно-силоксанових композитів ангідридного тверднення, одержаних при формуванні силоксанової складової *in situ* золь-гель методом, як антикорозійних покриттів для алюмінієвих сплавів, при варіюванні вмісту силоксанової складової та способу формування золь.

Експериментальна частина

За основу полімерної матриці композитів обрано гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20 – дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510, HEXION). Для тверднення епоксидної складової використовували *ізо*-метилтетрагідрофталевий ангідрид (ЕРIKURE 3601, HEXION). Прискорення процесу тверднення відбувалося в присутності третинного аміну 2,4,6-трис-(*N,N*-диметиламінометил)фенолу (УП-606/2, УкрДержНДІ Пластмас), взятого в кількості 0,3 мас.% відносно епоксидної смоли та ангідриду.

Силоксанову складову формували золь-гель методом на основі тетраетоксисилану (ТЕОС, «Кремнійполімер») і 3-гліцидоксипропілтриетоксисилану (ГПТЕС, «Алтайхімпром») у мольному співвідношенні 2:1. Золі полісилоксанових частинок (ПСЧ) одержували кислотним гідролізом етоксисиланів напівстехіометричною кількістю води у присутності або за відсутності епоксидної смоли (розчинник – ацетон). Золі витримували за кімнатної температури 24 год, потім суміші золь ПСЧ зі смолою вакуумували протягом 24 год для видалення летких компонентів (тиск 0,1 МПа). На останньому етапі їх змішували з твердником і прискорювачем та здійснювали тверднення композитів за режимом: 120°C (1 год)+160°C (2 год)+180°C (2 год). Вміст ПСЧ у композитах варіювали від 1 до 3 мас.%.

Кількість SiO₂ визначали розрахунковим методом, виходячи з кількості введених у систему етоксисиланів.

Зразки для здійснення експериментальних випробувань готували у вигляді плівок товщиною 0,20±0,01 мм, циліндричних блоків діаметром і висотою 10 мм та тонких покриттів товщиною ~10 мкм на поверхні алюмінієвого сплаву Д16. Плівкові зразки готували, поміщуючи композицію між скляними пластинами з антиадгезійним покриттям. Регулювання товщини забезпечувала наявність між пластинами поліамідної волосини діаметром 0,2 мм. Покриття наносили за допомогою скляної палички на знежирену та хімічно активовану поверхню алюмінієвого сплаву Д16. Активацію проводили безпосередньо перед нанесенням покриття шляхом занурення пластини в гарячий 10%-вий розчин NaOH, насичений NaCl, на 15 с, промивання водою, занурення на 30 с і промивання водою з наступним висушуванням.

Коефіцієнт світлопропускання (Т₅₄₀, %) полімерних плівок товщиною 0,2 мм вимірювали на фотоколориметрі КФК-3 (при довжині хвилі світла 540 нм). Як зразок порівняння використовували покривне скло (ГОСТ 6672–75).

Мікроскопічні дослідження структури композитів здійснювали з використанням сканувального електронного мікроскопа серії JSM-6390LV (JEOL Ltd., Японія) на відколах блокових зразків композитів, напиленних вуглецем.

Стійкість зразків до дії агресивних середовищ визначали згідно з ГОСТ 12020–72. Зважені з точністю до 0,0002 г плівкові зразки поміщали у склянки з реагентом (H₂O, 20%-вий розчин сульфатної кислоти, 10%-вий розчин гідроксиду натрію) при кімнатній температурі. Зміну маси (ΔМ, %) зразка при витримуванні у хімічних середовищах визначали за формулою:

$$\Delta M = (M' - M) \cdot 100 / M, \quad (1)$$

де М – маса зразка до його першого занурення; М' – маса зразка після витримування у реагенті.

Мікроскопічні зображення плівкових зразків після їх експозиції в лужному середовищі отримували на оптичному мікроскопі НЕОРНОТ-21 (Karl Zeiss Jena).

Міцність при ударі епоксидного полімеру і композитів визначали за ГОСТ 4765-73. Вантаж масою 1 кг встановлювали на висоті 50 см. Пластину з покриттям розташовували на ковадлі покриттям назовні (прямий удар), утримуючи її в цьому положенні за допомогою притискної

муфти. Вантаж звільняли і дозволяли йому впасти на пластину, що лежить на ковадлі. Після здійснення випробувань оцінювали цілісність покриття (наявність тріщин, відшарувань, зім'яття тощо).

Електрохімічні вимірювання виконувались з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 та триелектродної комірки, оздобленої платиновим електродом, хлоросрібним електродом порівняння та алюмінієвою пластиною з покриттям або без нього в якості робочого електрода. Робоча площа поверхні пластини сплаву Д16 становила 1 см². Всі вимірювання були здійснені в водному 3%-ому розчині хлориду натрію за кімнатної температури. Перед поляризаційними вимірюваннями робочий розчин продували аргоном протягом 30 хв з метою видалення кисню.

Поляризаційні криві отримано, починаючи з потенціалу розімкненого ланцюга, з постійною швидкістю розгортки 2 мВ·с⁻¹. Значення густини струму корозії ($I_{\text{кор}}$) відповідають 50 мВ ділянці між катодною й анодною ділянками поляризаційної кривої. Антикоровий опір ($R_{\text{кор}}$) було розраховано з використанням рівняння [9]:

$$R_{\text{кор}} = 50 \text{ мВ} / (2 \cdot I_{\text{кор}}). \quad (2)$$

Значення потенціалу пітингової корозії (E_{pit}) визначали, використовуючи критерій, описаний у роботі Певbare та ін. [10], виходячи з якого пітингова корозія відбувається в момент, коли анодна густина струму зразка сягає $3 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Ефективність антикоровий захисту (η , %) алюмінієвого сплаву покриттями обчислювали за рівнянням:

$$\eta = (1 - I_{\text{кор}} / I_{\text{кор}}^0) \cdot 100, \quad (3)$$

де $I_{\text{кор}}$ і $I_{\text{кор}}^0$ – густина струму корозії електродеу з покриттям і робочого електрода без покриття відповідно.

Результати та обговорення

Частинки, одержані за золь-гель техноло-

гією, зазвичай мають нанометрові розміри, що забезпечує високу оптичну прозорість композитів, тому їх часто використовують в якості оптичних клеїв і покриттів [11]. Одержані у даній роботі епоксидно-силоксанові композити характеризуються високою фазовою однорідністю, про що свідчать високі значення коефіцієнтів світлопропускання. При підвищенні вмісту ПСЧ у системі спостерігається тенденція до зниження T_{340} для обох досліджуваних систем (від 99,5% для немодифікованого полімеру до 98% для композитів із вмістом ПСЧ 3 мас.%), що можна пояснити розсіюванням світла укрупненими частинками наповнювача.

З метою встановлення характеру розподілу частинок наповнювача, одержаного *in situ*, в епоксидній матриці здійснено мікроскопічні дослідження композитів. Раніше було показано, що розміри ПСЧ становлять в середньому 60–90 нм (1–3 мас.% ПСЧ), для зразків, одержаних у присутності епоксидної смоли, та ~40 нм (1 мас.% ПСЧ) і 110–130 нм (3 мас.% ПСЧ) для зразків, одержаних за відсутності епоксидного олігомеру [5]. На рис. 1 наведено мікрофотографії відколів блокових зразків композитів із вмістом ПСЧ 1 і 3 мас.% при формуванні золів у присутності та за відсутності епоксидної складової. З мікрофотографій видно, що для зразків із вмістом ПСЧ 1 мас.% (рис. 1,а та 1,в) спостерігається більш рівномірний розподіл агрегатів ПСЧ у полімерній матриці. При збільшенні вмісту силоксанової складової до 3 мас.% кількість частинок наповнювача підвищується, відбувається укрупнення агрегатів та зміна морфології поверхні зламу зразків (рис. 1,б та 1,г). При цьому можна побачити, що формування золів ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру приводить до суттєвішого збільшення розмірів агрегатів ПСЧ, яке відбувається внаслідок поглиблення процесів гідролізу й конденсації в системі. Подібні зміни можуть істотно позначитися на експлуатаційних характеристиках одержаних матеріалів.

Введення наповнювачів у полімерну мат-

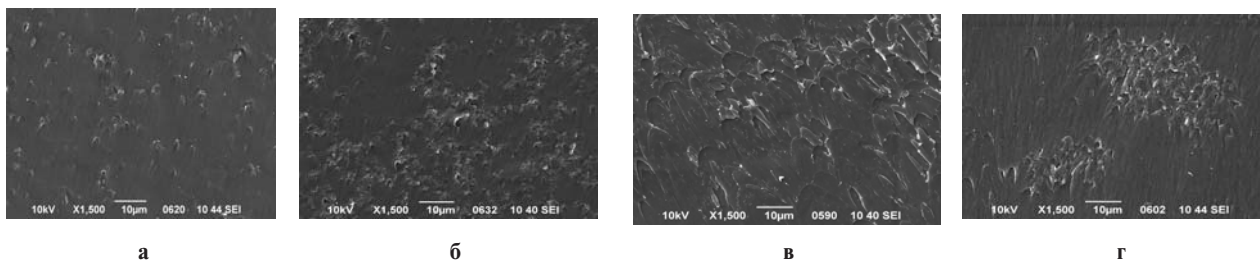


Рис. 1. Мікрофотографії композитів з вмістом ПСЧ 1 мас.% (а, в) і 3 мас.% (б, г) при формуванні золів ПСЧ у присутності (а, б) й за відсутності епоксидної смоли (в, г)

рицю часто приводить до покращення їх бар'єрних властивостей: зниження газо- і водопоглинання, підвищення стійкості до дії розчинників, розчинів лугів і кислот тощо [12]. Раніше було показано, що синтезовані композити характеризуються високими значеннями водо- й кислотостійкості [13]. З даних, наведених у табл. 1, видно, що зразки нестабільні в 10%-ному розчині NaOH, при цьому чим вищий вміст силосанової складової, тим більшою стає втрата маси, особливо для системи, в якій формування золів ПСЧ відбувалось у присутності епоксидної смоли. При витриманні в розчині лугу композитів спостерігається їх поступове руйнування, яке візуально можна зафіксувати за появою білих плям, нерівностей, витонченню країв зразків, особливо помітному для систем із більш високим ступенем наповнення.

Таблиця 1

Зміна маси композитів DM під дією H₂O, 20%-ного розчину H₂SO₄ і 10%-ного розчину NaOH в залежності від вмісту ПСЧ й умов формування золів (час експозиції 90 діб) [12]

w(SiO ₂), мас.%	ΔM, %					
	H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH
	у присутності смоли			за відсутності смоли		
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	1,3	0,4	-6,1	0,1	0,8	-2,6

При контакті зразка з розчином лугу і проникненні OH-груп у полімерну матрицю композитів порушення їх структури може відбуватися двома шляхами. По-перше, за рахунок взаємодії гідроксильних груп з Si-O-Si-фрагментами частинок силосанової складової. Крім того, можливий лужний гідроліз за естерним зв'язком, що формується між епоксидно-ангідридною матрицею та ПСЧ, функціоналізованими гліцидиловими групами, присутніми в структурі ППТЕС. При цьому чим вищий вміст ПСЧ, тим суттєвішим буде руйнування композита,

особливо для систем із формуванням золів у присутності смоли, для яких характерна нижча густина зшивання порівняно з паралельною серією зразків [5,6] і, як результат, більша проникність полімерної матриці для агресивних середовищ, а також утворення більш розгалужених частинок і, відповідно, доступних для взаємодії з OH-групами Si-O-Si-зв'язків. Для систем із формуванням золів первинних ПСЧ за відсутності епоксидної смоли утворюються більш крупні й компактні частинки нанонаповнювача як результат відсутності стеричних перешкод у вигляді молекул епоксидного олігомеру. В результаті OH-групи лугу, проникаючи в полімерну матрицю, мають меншу руйнівну дію на Si-O-Si фрагменти ПСЧ за рахунок зменшення питомої поверхні і, відповідно, площі контакту при однаковій кількості силосанової складової та різних способах формування золів. Зроблені припущення підтверджуються результатами трансмісійної мікроскопії плівкових зразків композитів, одержаних після витримання в розчині лугу протягом 90 діб (рис. 2).

Аналіз мікрофотографій плівкових зразків композитів після витримання у 10%-ному розчині NaOH вказує на те, що розмір агрегатів при одержанні золів ПСЧ у присутності епоксидної смоли є меншим, ніж для паралельної серії зразків. Водночас, ступінь руйнування зразків є більшим (табл. 1). При одержанні золів первинних ПСЧ за відсутності епоксидної смоли (рис. 2,б та 2,г) спостерігається більша прозорість зразків після експозиції в розчині лугу протягом 90 діб за рахунок менш вираженого ступеня руйнування лугом: вони характеризуються меншою кількістю білих плям і неоднорідностей, ніж для паралельної серії.

Відомо, що епоксидно-силосанові нанокompозити, одержані золь-гель методом, широко застосовуються як захисні покриття для поверхонь різної природи [14,15]. Одним з найчастіше використовуваних субстратів є металеві поверхні, зокрема, алюмінієві сплави [14]. Тому

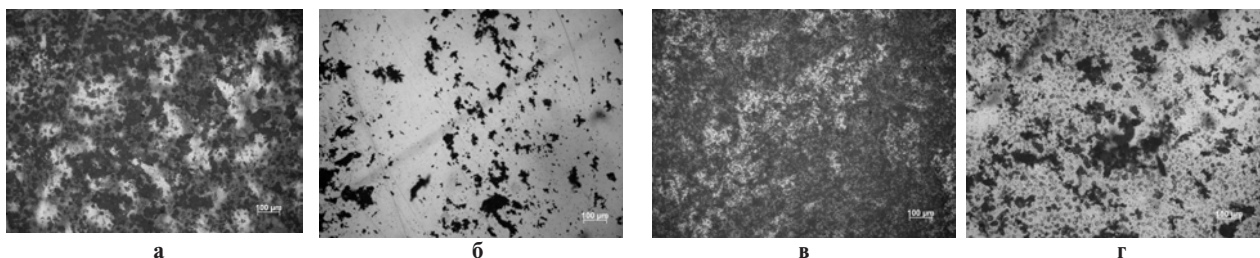


Рис. 2. Мікроскопічні зображення плівкових зразків композитів після витримання у 10 %-ому розчині NaOH при формуванні золів ПСЧ у присутності (а, в) й за відсутності епоксидної смоли (б, г) при вмісті ПСЧ 1,5 мас.%(а, б) і 3 мас.%(в, г)

одним із напрямів застосування подібних систем є створення антикорозійних покриттів для сплавів, використовуваних в судно-, авіа- і ракетобудуванні. Наявність силоксанового наповнювача, який містить велику кількість поверхневих силанольних груп, забезпечує підвищену змочуваність субстрату й більш високу адгезію за рахунок взаємодії з поверхневими Al–OH-групами [16].

Для синтезованих у даній роботі композитів здійснено оцінювання адгезійної міцності при ударі тонких епоксидно-силоксанових покриттів на алюмінієвому сплаві Д16. Фотографії покриттів після здійснення випробувань наведені на рис. 3. Встановлено, що покриття на основі немодифікованого епоксидного полімеру після нанесення ударів характеризується наявністю великої кількості концентричних тріщин і відшарувань (рис. 3,а), що вказує на невисоку міцність при ударі. Наявність навіть невеликої кількості ПСЧ сприяє підвищенню стійкості покриттів при ударі: кількість тріщин і відшарувань стає меншою (рис. 3,б–д).

Максимальну міцність при ударі (50 кгс·см) мають композити з вмістом ПСЧ 1 мас.%. Після здійснення випробувань на поверхні покриттів не було виявлено механічних пошкоджень, тріщин, відшарування чи зім'яття (рис. 3,б та 3,в). Для композитів із більш високим вмістом ПСЧ спостерігається поява концентричних тріщин і відшарувань частини покриття (рис. 3,г та 3,д). Це може бути пов'язано зі зміною ефективної густини зшивання композитів і зниження рівномірності розподілу агрегатів ПСЧ у полі-

мерній матриці.

Висока стійкість композитів до дії агресивних середовищ і міцність при ударі може вказувати на перспективність використання таких матеріалів як захисних антикорозійних покриттів для металевих субстратів. Антикорозійні властивості тонких покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16 оцінювали за даними потенціодинамічних вимірювань у 3%-ному водному розчині NaCl. На рис. 4 надано потенціодинамічні криві алюмінієвих пластин без покриття та з нанесеними композитними покриттями, результати обробки яких наведено в табл. 2.

Встановлено, що досліджені композитні покриття дещо збільшують значення потенціалу корозії (E_{corr}) і суттєво підвищують значення потенціалу пітингової корозії (E_{pit}) субстрату (обидва показники набувають більш позитивних значень порівняно з непокритим сплавом). При цьому густина струму корозії металевго субстрату з нанесеними композитними покриттями знижується на два порядки (табл. 2). Для композитних покриттів із вмістом ПСЧ 1–3 мас.% для системи з формуванням золів у присутності епоксидної смоли і 3 мас.% – за відсутності – антикорозійний опір робочого електрода збільшується у 10–20 разів порівняно з алюмінієвим сплавом Д16 без покриття. При цьому для композитного покриття з концентрацією ПСЧ 1 мас.% при формуванні золів за відсутності епоксидної смоли R_{corr} збільшується на два порядки. Розрахована ефективність антикорозійного захисту алюмінієвого сплаву Д16 епоксидно-силоксановими покриттями ангідридно-

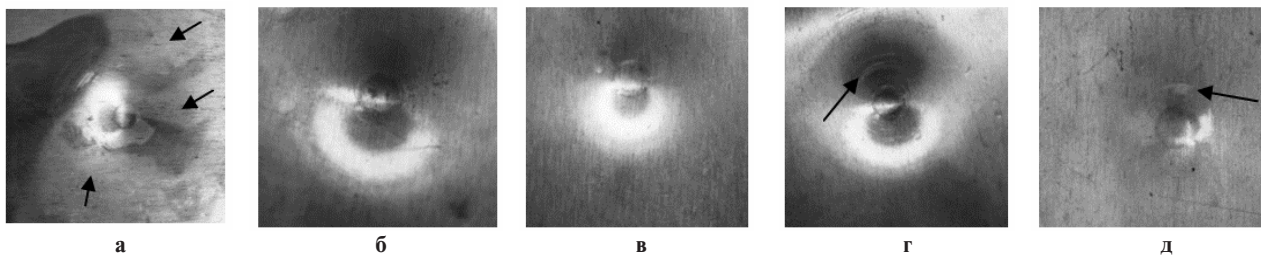


Рис. 3. Фотографії покриттів на алюмінієвому сплаві Д16 після нанесення ударів (висота падіння вантажу 50 см) для полімеру (а) і композитів із вмістом ПСЧ 1 мас.% (б, в) і 3 мас.% (г, д), одержаних при формуванні золів ПСЧ у присутності (б, г) й за відсутності епоксидної смоли (в, д)

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики епоксидно-силоксанових покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16

w(SiO ₂), мас.%	E_{corr} , мВ	E_{pit} , мВ	I_{corr} , А·см ⁻²	R_{corr} , кОм·см ²	η , %
без покриття	-660	-650	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,25	–
1 (в присутності смоли)	-640	-580	$9,0 \cdot 10^{-6}$	2,8	91
1 (за відсутності смоли)	-650	-420	$1,0 \cdot 10^{-6}$	25	99
3 (в присутності смоли)	-650	-510	$5,6 \cdot 10^{-6}$	4,5	94
3 (за відсутності смоли)	-660	-570	$5,1 \cdot 10^{-6}$	4,9	95

го твердження становить більше 90%.

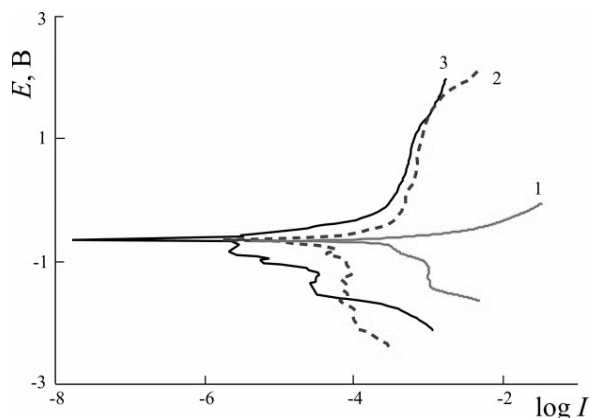


Рис. 4. Потенціодинамічні криві алюмінієвого сплаву Д16 без покриття (1) та з нанесеним композитним покриттям із вмістом ПСЧ 1 мас.% (2, 3) при формуванні золю в присутності (2) й за відсутності (3) епоксидної смоли

Як видно з табл. 2, максимальним значенням з характеризується композит із вмістом ПСЧ 1 мас.%, одержаний при формуванні золю за відсутності епоксидної складової. Такий результат корелює з даними випробувань хімічної стійкості та міцності покриттів при ударі. Пояснити отримані дані можна високим значенням ефективної густини зшивання при одночасному невисокому вмісті золь-фракції цього зразка [5], відповідно, мінімальною серед досліджених систем проникністю покриття для агресивного середовища. Тому одержані епоксидно-силоксанові наноккомпозити ангідридного твердження характеризуються високими бар'єрними властивостями та можуть бути використані як захисні покриття для алюмінієвих сплавів.

Висновки

1. Одержано оптично прозорі епоксидно-силоксанові наноккомпозити ангідридного твердження при використанні золь-гель методу для одержання силоксанової складової з варіюванням першої стадії синтезу золів – у присутності та за відсутності епоксидної смоли.

2. Встановлено, що при збільшенні вмісту силоксанової складової у полімерній матриці композита від 1 до 3 мас.% відбувається укрупнення полісилоксанових частинок. При цьому при формуванні золів ПСЧ за відсутності епоксидної смоли формуються більші за розміром агрегати.

3. Показано, що синтезовані матеріали характеризуються обмеженою лугостійкістю, особливо у випадку формування золів ПСЧ у присутності епоксидного олігомеру.

4. Встановлено, що адгезійна міцність при ударі композитних покриттів на алюмінієвому сплаві Д16 залежить від вмісту силоксанової складової. Максимальним показником характеризуються системи з вмістом ПСЧ 1 мас.%.

5. Електрохімічне оцінювання антикорозійних властивостей покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16 показало, що ефективність антикорозійного захисту субстрату становить більше 90%, при цьому найкращі електрохімічні показники має композит із вмістом наповнювача 1 мас.%, одержаний при формуванні золю ПСЧ за відсутності епоксидного олігомеру.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Mat. Res.* – 2009. – Vol.12. – No. 1. – P.1-39.
2. Pham H.Q., Marks M.J. Epoxy resins // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – P.155-244.
3. May C.A. Epoxy resins: chemistry and technology, 2 ed., rev. and expanded. New York: Marcel Decker Inc., 1987. – 1288 p.
4. Branda F. The sol-gel route to nanocomposites // *Advances in nanocomposites – synthesis, characterization and industrial applications.* InTech, 2011.
5. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane / S. Zhyl'tsova, V. Mykhalchuk, O. Platonova, V. Biloshenko // *Chem. Chem. Technol.* – 2011. – Vol.5. – No. 1. – P.49-54.
6. Вязкоупругие и деформационно-прочностные свойства епоксидно-силоксановых композитов на основе епоксидной смолы EPONEX 1510 / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Н.В. Бабкина и др. // *Клеи. Герметики. Технологии.* – 2011. – № 5. – С.12-18.
7. Пат. 107527 України, С10М 175/00, С08L 63/00. Антифрикційний матеріал для холодної обробки металів тиском // В.С. Гаврилова, В.М. Михальчук, С.В. Жильцова, Т.І. Григоренко, І.Ю. Ростоцький, С.Є. Шейкін, Є.О. Пашенко, О.М. Кошкін (Україна); Інститут надтвердих матеріалів ім. М.В. Бакуля НАН України (Україна). – № а 201309286; Заявл. 24.07.2013; Опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1. – 6 с.
8. Composite film coatings based on epoxy-polysiloxane systems of cationic polymerization and their anticorrosion properties / R.I. Lyga, N.G. Leonova, V.M. Mikhal'chuk et al. // *Theor. Exp. Chem.* – 2011. – Vol.47. – No. 4. – P.270-275.
9. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminum alloy / T.L. Metroke, O. Kachurina, E.T. Knobbe // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol.44. – No. 3. – P.185-199.

10. Inhibition of pitting corrosion on aluminum alloy 2024-T3: Effect of soluble chromate additions vs chromate conversion coating / G.O. Ilevbare, J.R. Scully, J. Yuan, R.G. Kelly // *Corrosion*. – 2000. – Vol.56. – No. 3. – P.227-242.

11. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. S.R. Lu, H.L. Zhang, C.X. Zhao, X.Y. Wang // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol.40. – No. 5. – P.1079-1085.

12. Kaushik A., Kaushik J. Solvent absorption characteristics of epoxy-colloidal silica nanocomposites // *J. Reinforc. Plast. Comp.* – 2010. – Vol.29. – No. 18. – P.2821-2833.

13. Устойчивость эпоксидно-силоксановых композиций, полученных золь-гель методом, к воздействию агрессивных сред / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, О.Г. Пурикова и др. // *Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки*. – 2010. – № 1. – С.186-190.

14. Amiri S., Rahimi A. Hybrid nanocomposite coating by sol-gel method: a review // *Iran. Polym. J.* – 2016. – Vol.25. – No. 6. – P.559-577.

15. Serra A., Ramis X., Fernández-Francos X. Epoxy Sol-Gel Hybrid Thermosets // *Coatings*. – 2016. – Vol.6. – No. 8. – P.1-19.

16. Anticorrosive coatings prepared using epoxy-silica hybrid nanocomposite materials / H. Abdollahi, A. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. Rahimi // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol.53. – No. 27. – P.10858-10869.

Надійшла до редакції 19.07.2017

EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITE COATINGS OF ANHYDRIDE CURING

S.V. Zhil'tsova, N.G. Leonova, V.M. Mikhal'chuk, R.I. Lyga Vasyli' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

Sol-gel method was used to obtain optically transparent epoxy-silica nanocomposites of anhydride curing with different ways for polysiloxane particles (PSP) sols formation. The results of microscopic studies indicate that with a SiO₂ content of 1 wt.%, a uniform distribution of the aggregates of the primary nanoparticles in the polymeric matrix of the composites is observed. An increase in the concentration of PSPs to 3 wt.% leads to an increase in the size of the aggregates and a decrease in the uniformity of their distribution. The formation of larger aggregates is observed for composites obtained by the formation of PSP sols in the absence of epoxy resin. It has been established that the synthesized materials are characterized by limited alkali resistance, especially, in the case of the formation of PSP sols in the presence of the epoxy oligomer. It was shown that the composites can be obtained in the form of thin coatings on the surface of aluminum alloy D16. The resulting composite coatings with a SiO₂ concentration of 1 wt.% have higher impact strength than the unmodified epoxy polymer and coatings with 3 wt.% SiO₂. The results of potentiodynamic tests showed that the effectiveness of the anticorrosive protection of aluminum alloy D16 with epoxy-silica coatings of anhydride curing is more than 90%. The maximum value of this index is observed for a sample with a PSP content of 1 wt.%, which was obtained when the sol was formed in the absence of epoxy resin. The synthesized composites are characterized by high barrier properties and can be used as coatings for aluminum alloys.

Keywords: composite; epoxy resin; anhydride curing; sol-gel method; ethoxysilanes; coatings.

REFERENCES

1. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 2009, vol. 12, no. 1, pp. 1-39.
2. Pham H.Q., Marks M.J., *Epoxy resins. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, pp. 155-244.
3. May C.A., *Epoxy resins: chemistry and technology*, 2 ed., rev. and expanded. Marcel Decker Inc., New York, 1987. 1288 p.
4. Branda F. The sol-gel route to nanocomposites. In: *Advances in nanocomposites – synthesis, characterization and industrial applications*. Ed.: B. Reddy. InTech, 2011. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/15454>.
5. Zhyl'tsova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane. *Chemistry & Chemical Technology*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 49-54.
6. Zhiltsova S.V., Mikhalchuk V.M., Nankina N.V., Grigorenko T.I., Platonova O.O., Beloshenko V.A. V'yazkoupругie i deformatsionno-prochnostnye svoistva epoksidno-siloksanovykh kompozitov na osnove epoksidnoi smoly EPONEX 1510 [Viscoelastic and strain and strength properties of epoxy-silica composites based on epoxy resin EPONEX 1510]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2011, no. 5, pp. 12-18. (in Russian).
7. Havrylova V.S., Mykhalchuk V.M., Zhyl'tsova S.V., Hryhorenko T.I., Rostotskyi I.Yu., Sheikin S.Ye., Paschenko Ye.O., Koshkin O.M., *Antyfryktsiynyi material dl'ya kholodnoi' obrobky metaliv tyskom* [Antifriction material for cold metals treatment by pressure]. Patent UA, no. 107527, 2015. (in Ukrainian).
8. Lyga R.I., Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Belyi A.V., Davidenko V.V. Composite film coatings based on epoxy-polysiloxane systems of cationic polymerization and their anti-corrosion properties. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, vol. 47, pp. 270-275.
9. Metroke T.L., Kachurina O., Knobbe E.T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 44, no. 3, pp. 185-199.
10. Ilevbare G.O., Scully J.R., Yuan J., Kelly R.G. Inhibition of pitting corrosion on aluminum alloy 2024-T3: effect of soluble chromate additions vs chromate conversion coating. *Corrosion*, 2000, vol. 56, pp. 227-242.
11. Lu S.-R., Zhang H.-L., Zhao C.-X., Wang X.-Y. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 2005, vol. 40, pp. 1079-1085.
12. Kaushik A., Kaushik J. Solvent absorption characteristics of epoxy-colloidal silica nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, vol. 29, no. 18, pp. 2821-2833.
13. Zhiltsova S.V., Mikhalchuk V.M., Purikova O.G., Platonova O.O., Beloshenko V.A. Ustoichivost' epoksidno-siloksanovykh kompozitov, poluchennykh zol'-gel' metodom, k vozddeistviyu agressivnykh sred [Corrosive environment resistance of epoxy-silica composites received via the sol-gel method]. *Visnyk Donets'kogo Natsional'nogo Universytetu, Ser. A: Pryrodnychi Nauky*, 2010, no. 1, pp. 186-190. (in Russian).
14. Amiri S., Rahimi A. Hybrid nanocomposite coating by sol-gel method: a review. *Iranian Polymer Journal*, 2016, vol. 25, no. 6, pp. 559-577.
15. Serra A., Ramis X., Fernández-Francos X. Epoxy sol-gel hybrid thermosets. *Coatings*, 2016, vol. 6, no. 8, pp. 1-19.
16. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., Rahimi A. Anticorrosive coatings prepared using epoxy-silica hybrid nanocomposite materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 27, pp. 10858-10869.