

А. И. Галлямов, А. Р. Курбангалеева, Ю. Н. Хакимуллин,
А. Ф. Дресвянников, Е. В. Петрова

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦИНКА НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ТИОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭФИРА

Ключевые слова: наночастицы, оксид цинка, герметик.

Проведены исследования эффективности введения наночастиц оксида цинка, полученного электрохимическим способом, в качестве наполнителя герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира. Установлено, что введение наноразмерного оксида цинка приводит к улучшению физико-механических свойств герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира.

Keywords: nanoparticles, zinc oxide, sealant.

Investigations devoted to the efficiency of introduction of zinc oxide nanoparticles as a filler for sealants based on thiol-containing polyester. Zinc oxide nanoparticles were produced by the electrochemical method. It was established that introduction of nano-sized zinc oxide leads to improving of physical and mechanical properties of sealants based on thiol-containing polyester.

Отверждающиеся герметики на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), способных благодаря предельности основной цепи долговременно эксплуатироваться в атмосферных условиях, широко распространены в строительстве для герметизации деформационных стыков различных типов. Увеличение потребления герметизирующих материалов на основе реакционноспособных олигомеров возможно в результате улучшения их свойств. Свойства таких герметиков в значительной степени зависят не только от строения олигомера, но и от вида и количества применяемых наполнителей. Поэтому в настоящее время продолжается поиск наполнителей, способствующих улучшению всего комплекса свойств герметиков на основе ПСО.

При разработке герметизирующих материалов различного назначения важной задачей является нахождение баланса между технологическими свойствами композиций, удовлетворяющими определенным требованиям переработки и физико-механическими характеристикам герметиков, влияющими на эксплуатационные свойства изделий и экономическую эффективность производства.

Известно, что эффективность наполнителей кроме их природы определяется дисперсностью и способом их введения в олигомерную композицию, а для высокодисперсных наполнителей, в том числе и наноразмерного уровня, зависит от степени их распределения в олигомере. В низковязких композициях на основе реакционноспособных олигомеров, в связи с невозможностью создания высоких сдвиговых усилий, сложно создать условия эффективного распределения наночастиц.

В связи с этим, свойства таких нанокомпозиций в значительной степени будут определяться условиями и способами введения наночастиц [1].

Экспериментальная часть

Исследовали влияние наноразмерного оксида цинка на свойства герметиков на основе тиолсо-

держающего полиэфира. Известно, что воздействие ультразвука способствует хорошему распределению наполнителей в жидких средах. Поэтому для получения герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира, содержащих наноразмерные частицы оксида цинка, применялось ультразвуковое воздействие. Процесс приготовления герметизирующей пасты заключается в механическом смешении и диспергировании частиц твердых наполнителей в жидких компонентах. Смесь полисульфидного олигомера с наполнителем тщательно перемешивают/перетирают, полученную герметизирующую пасту обрабатывают ультразвуком на ультразвуковой установке ИЛ 100-6/4. Для этого регулируя высоту крепления корпуса преобразователя на штативе, производят соприкосновение излучающего волновода с гомогенной герметизирующей пастой на необходимую глубину. Композиции озвучивались 30 секунд.

В качестве основного наполнителя использовали мел Winnofil SP в количестве 100 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира. Наноразмерный оксид цинка, полученный электрохимическим способом, варьировали от 0 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира.

Образец оксида цинка получали осаждением из раствора сульфата цинка, в качестве осадителя использовали концентрированный раствор гидроксида натрия. В процессе осаждения образец подвергали воздействию постоянного электрического поля при анодной плотности тока 240 А/м^2 , протекающим между коаксиально расположенными электродами в течение фиксированного времени [2]. Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа-микроанализатора ЭММА-4. Рентгенографический анализ проведен методом порошка на дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Bruker) с использованием монокроматического CuK_α -излучения.

Отверждение герметиков осуществлялось отверждающей пастой на основе диоксида марганца. Определение условной прочности при разрыве и

относительного удлинения при разрыве, а также обработку результатов испытаний проводили по ГОСТ 21751-76.

Обсуждение результатов

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный образец модификатора состоит из основной фазы ZnO и квазикристаллической фазы с ОКР $\approx 1,2$ нм. Температурная обработка при 550 °C не приводит к изменению фазового состава образца.

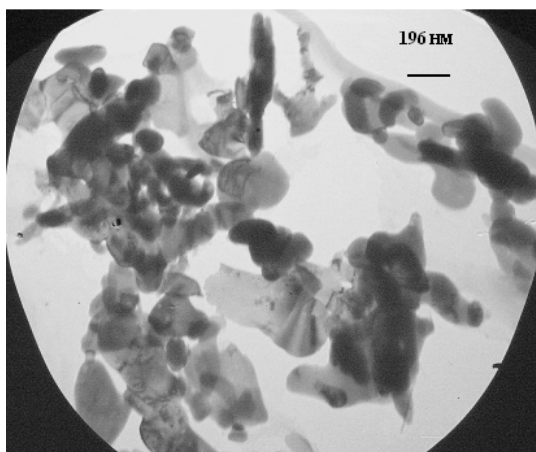


Рис. 1 - Микрофотография оксида цинка полученного электрохимическим 79000X

В целом можно отметить, что полученный образец оксида цинка характеризуется набором частиц игольчатой и тонкозернистой структуры с размерами характерными 20-200 нм, на фоне которых отмечены конгломераты размером до 700 нм. Термическая обработка (прокаливание) в некоторой степени способствует разрушению крупных и образованию наноразмерных частиц (менее 200 нм). Обработке раствора с осадком оксида цинка электрическим полем способствует уменьшению размеров и разнообразия форм частиц.

Введение наноразмерного оксида цинка до 1,5 мас.ч. в состав герметика на основе тиолсодержащего полиэфира повышает прочность герметика (рис. 2), дальнейшее увеличение практически не влияет на прочность.

Основную роль в увеличении прочности герметиков оказывают возникающие физические взаимодействия, что подтверждается неизменностью плотности химических цепей сетки в герметиках содержащих и не содержащих наночастицы оксида цинка. Однако, следует отметить, что ожидаемые эффекты усиления в случае введения наночастиц ZnO не достигнуты, возможно это связано с тем, что используется ультрадисперсный (наноразмерный) мел Winnofil SP (40 нм), усиливающий эффект от его использования экранирует возможные эффекты от применения ZnO.

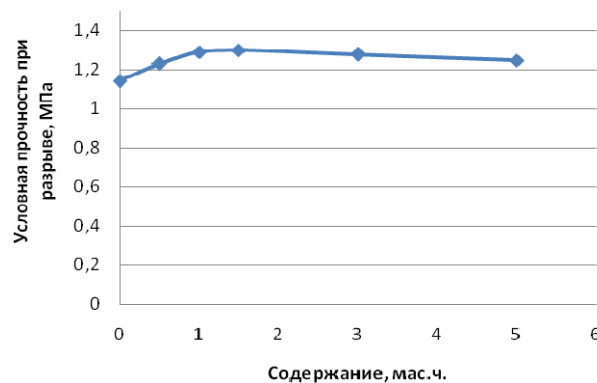


Рис. 2 – Влияние наноразмерного оксида цинка на условную прочность герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Относительное удлинение герметика с содержанием наночастиц оксида цинка до 1,5 мас.ч. возрастает до 210%, при большем содержании снижается (рис. 3), однако, оказывается выше значений прочности контрольного образца (герметика без ZnO).

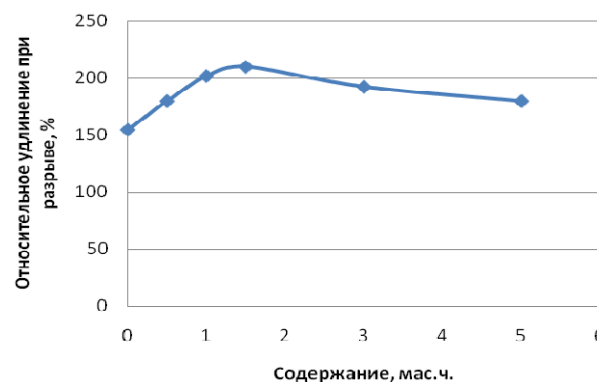


Рис. 3 – Влияние наноразмерного оксида цинка на относительное удлинение герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Твёрдость герметиков при введении наноразмерного ZnO практически не изменилась (рис. 4).

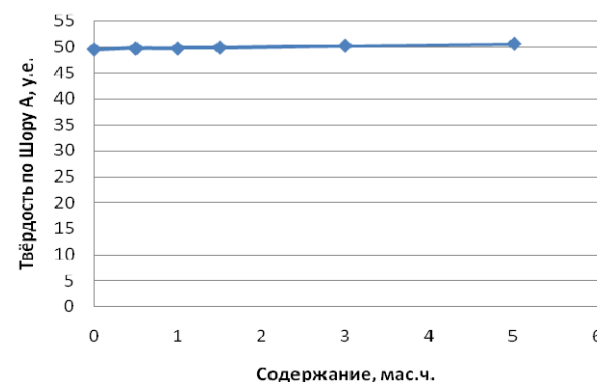


Рис. 4 – Влияние наноразмерного оксида цинка на твердость герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Таким образом, анализ полученных данных позволяет предположить, что введение наноразмерного оксида цинка, полученного электрохимическим способом в коаксиальном бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока 240 А/м^2 , в состав герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира до 1,5 мас.ч. приводит к улучшению всего комплекса физико-механических свойств.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. *Галлямов, А.И.* Влияние наноразмерного гидроксида алюминия на свойства герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира / А.И. Галлямов, А. Р. Курбангалеева, Ю.Н. Хакимуллин, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова // Вестник Казанского технологического университета - 2013.-№ 8.-С. 175-178
2. *Петрова, Е.В.* Фазовые превращения наноразмерных частиц гидроксида и оксида цинка, полученных разными способами / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // Журнал физической химии - Т.85. - №5. - 2011. -- С.923-928.

© **А. И. Галлямов** – магистрант кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, **А. Р. Курбангалеева** – аспирант той же кафедры; **Ю. Н. Хакимуллин** – д-р техн. наук, проф. кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **Е. В. Петрова** - канд. хим. наук, доц кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, katrin-vv@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры.