

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

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ТИОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭФИРА

Ключевые слова: наночастицы, гидроксид алюминия, герметик.

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

Keywords: nanoparticles, aluminum hydroxide, sealant.

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

Введение

В строительстве для герметизации деформационных стыков различных типов устойчивым спросом пользуются отверждающиеся герметики на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), способных благодаря предельности основной цепи долговременно эксплуатироваться в атмосферных условиях. Как правило, герметики, применяемые в строительстве, являются высоконаполненными. В основном, в качестве наполнителя для них используется природный мел, который позволяет получить герметики с недостаточным уровнем свойств. Поэтому в настоящее время продолжается поиск наполнителей, способствующих улучшению комплекса свойств герметиков на основе ПСО. Выбор наполнителя проводится по двум показателям: размеру частиц наполнителя (дисперсности) и pH водной вытяжки. 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.

Наночастицы в составе полимеров способны придать хорошо известному материалу качественно другие свойства. Однако многие вопросы в области исследований и разработок полимерных нанокомпозиций остаются открытыми. К ним относятся проблемы получения и стабилизации нанонаполнителей, технологии диспергирования наночастиц в полимерной матрице. 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

Эффективность введения наночастиц гидроксида алюминия оценивали в герметиках на основе

тиолсодержащего полиэфира. Известно, что воздействие ультразвука способствует хорошему распределению наполнителей в жидких средах. Поэтому для получения герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира, содержащих наноразмерные частицы гидроксида алюминия, 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 первом случае в качестве основного наполнителя использовали мел Winnofil SP в количестве 150 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира, во втором случае использовали ТУ П-803 в количестве 40 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира. Наноразмерный гидроксид алюминия, полученный электрохимическим способом, варьировали от 0 до 8 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира. 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.

Способ получения гидроксидов металлов, основанный на процессах анодного растворения в коаксиальном электрохимическом реакторе, является на сегодняшний день одним из наиболее перспективных. Преимуществом данного метода является возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, управление формой, морфологией, фазовым составом, а так же регулирование дисперсности за счет варьирования параметров электрического поля [2]. Гидроксид алюминия, получали электрохимическим методом, основанным на процессах анодного растворения. Синтез проводили в коаксиальном электрохи-

мическом реакторе, где центральным электродом (катодом) служила сталь X18H10T, а анодом алюминий марки А5, при плотности анодного тока $j=240 \text{ А/м}^2$. В качестве электролита использовали 0,1М водный раствор хлорида натрия (NaCl марки «х. ч.»).

Рентгенографический анализ предшественников проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре D2 Phaser (фирма Bruker) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения в режиме шагового сканирования (шаг сканирования - $2\theta=0,05^\circ$, время экспозиции в точке – 1 с). Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов производился автоматически по программе EVA. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными. Результаты рентгенографических исследований показали, что синтезированный гидроксид алюминия представлен фазой бемита (табл.1).

Таблица 1 – Свойства наноструктурированного гидроксида алюминия

Образец	Содержание фаз, % масс. / размер ОКР, нм		Степень кристалличности, %
	Аморфная	Bohemite	
ТА-2	26,5 / 3,6	73,5 / 5,6	73,5

Электронные микрофотографии гидроксида алюминия были получены методом сканирующей электронной микроскопии на высокоразрешающем сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Auriga™ CrossBeam® Zeiss. Средний размер элементов структуры составляет 20-50 нм (рис.1).

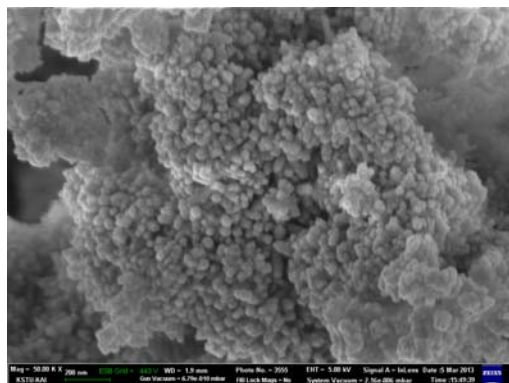


Рис. 1 – SEM изображение гидроксида алюминия 50 000X

Введение модифицирующей добавки гидроксида алюминия значительно повышает прочность герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира (рис. 2).

Наибольшее повышение прочности характерно для герметиков, наполненных ТУ П-803. Стоит отметить, что введение наноразмерного гидроксида алюминия эффективно в диапазоне дозировок от 0,1 мас.ч. до 3 мас.ч. на 100 мас.ч. тиолсодержащего полиэфира. Повышение прочности герметиков, по-видимому, связано с высокой удельной поверхностью и активностью наночастиц гидро-

ксида алюминия. Основную роль в увеличении прочности герметиков оказывают возникающие физические взаимодействия, что подтверждается неизменностью плотности химических цепей сетки в герметиках содержащих и не содержащих наночастицы гидроксида алюминия.

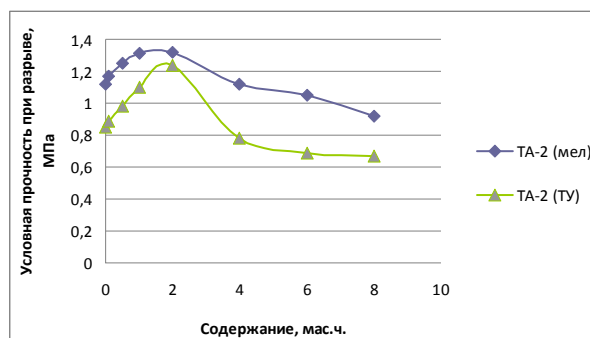


Рис. 2 – Влияние гидроксида алюминия на условную прочность герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Введение модифицирующей добавки в случае герметиков, наполненных мелом снижает относительное удлинение герметиков, а в случае герметиков наполненных ТУ П-803 относительное удлинение изменяется незначительно (рис 3).

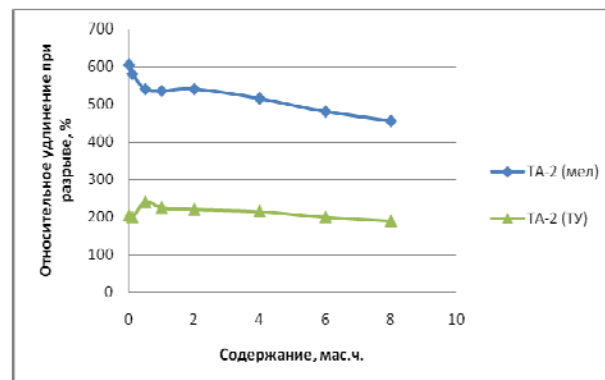


Рис. 3 – Влияние гидроксида алюминия ТА-2 на относительное удлинение герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Гидроксид алюминия повысил твердость герметиков, полученные данные коррелируют с изменениями прочности герметиков, наиболее сильное повышение твердости также характерно для герметиков, наполненных ТУ П-803 (рис. 4).

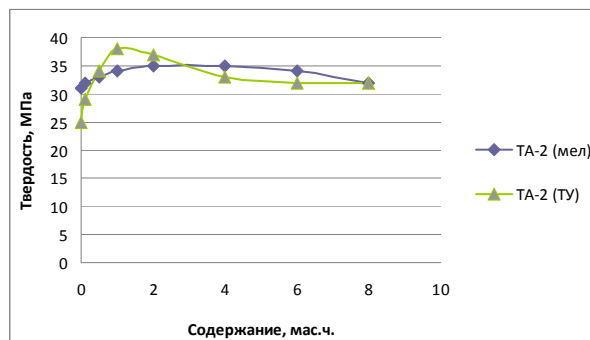


Рис. 4 – Влияние гидроксида алюминия на твердость герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира

Таким образом, анализ полученных данных позволяет предположить, что введение наночастиц гидроксида алюминия полученного электрохимическим способом в коаксиальном бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока 240 А/м^2 в состав герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира способствует получению более совершенной структуры, что приводит к улучшению комплекса физико-механических свойств.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы 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. Курбангалеева, А.Р. Влияние наноразмерного оксида алюминия на свойства тиоколовых и уретановых герметиков / А.Р. Курбангалеева, Ю.Н. Хакимуллин, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова // Вестник Казанского технологического университета - 2012.-№ 7.-С. 326-328
2. Dresvyannikov, A.F. Physical and Chemical Properties of Nano-Sized Aluminum Hydroxide and Oxide Particles Obtained by the Electrochemical Method / A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, M.A. Tsyganova // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2010. - V.84. - №4. - P.642–647.

© **А. И. Галлямов** – магистрант кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **А. Р. Курбангалеева** – асп. той же кафедры, kurbangaleeva1987@mail.ru; **Ю. Н. Хакимуллин** – д-р техн. наук, проф. кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **Е. В. Петрова** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры.