

Д.Л. Старокадомский

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АЭРОСИЛА
В СОСТАВЕ ПОЛИЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ НАБУХАНИЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Методом набухания исследованы композиты на основе смолы ЭД-20, содержащие 1—20 % мас. немодифицированных пирогенных кремнеземов (аэросилов) с различной дисперсностью (удельная поверхность от 50 до 460 м²/г). Установлено, что в 1 М растворах соляной и азотной кислот композиты набухают интенсивнее, чем в воде — соответственно в 1.5—3 и в 2—6 раз. Набухание полиэпоксидов в 1 М растворах азотной и соляной кислот описывается немонотонно возрастающей кривой с возможной точкой перегиба, соответствующей участку квазинасыщения. Интенсивность набухания усиливается с ростом концентрации кислоты, достигая 40—60 % в концентрированной азотной кислоте. Как правило, наполнение аэросилами способно ослаблять набухание в воде и концентрированной азотной кислоте и усиливать — в 1 М растворах соляной и азотной кислот. Независимо от типа аэросила существуют концентрации, при которых прямая зависимость наполнение—набухание нарушается (ослабление набухания при 5 % мас. и т.д.). Методами микроскопии (СЭМ, АСМ) показано, что влияние аэросила на набухание может быть связано со снижением количества пор и изменением их распределения, а также появлением микроостровков наполнителя в композите и структур типа “агломераты аэросила в полимере” и “полимер в агломератах аэросила”.

ВВЕДЕНИЕ. В процессе эксплуатации эпоксиполимерных (ЭП) материалов возникает необходимость повышения их стойкости (к разложению, растворению, набуханию) в различных жидких средах. При использовании материалов и адгезивов в полиграфии требуется их инертность в органических растворителях, в судостроении — к соляному раствору, в автопромышленности — к кислым и щелочным средам. К примеру, потеря адгезионной устойчивости эпоксидными клеями в полиграфическом деле приводит к перерасходу средств на восстановление головок принтеров и плоттеров. Высокая устойчивость к кислым средам требуется в строительной и транспортной отраслях.

Известно [1, 2], что эпоксиполимеры довольно устойчивы в воде, углеводородах, щелочных средах, однако неустойчивы в ряде практически важных сред, например в концентрированных растворах соляной и азотной кислот. Это, несомненно, сужает спектр их применения. Поэтому вопрос улучшения устойчивости эпоксиполимерных изделий и адгезивов в различных средах актуален. Одним из технологически простых методов оптимизации свойств полиэпоксидов является их наполнение.

Литературные данные [1—4] по влиянию аэросилов и других наполнителей на стойкость полимеров в жидких средах нередко ограничиваются качественными оценками, например двух- или трехбалльной шкалой [2]. Между тем, большин-

ство изделий из композитов при эксплуатации подвергаются воздействию атмосферы или агрессивных сред, что непредсказуемо влияет на их свойства. Этим объясняется интерес исследователей к проблеме химической стойкости наполненных полиэпоксидов в последние годы как в Украине [8, 11—13], так и за рубежом [14—17].

Цель данной работы — комплексное исследование влияния пирогенных высокодисперсных кремнеземов (далее — аэросилов) различной дисперсности на набухание в кислых средах. Исходя из химии поверхности такого промышленного нанонаполнителя, как аэросил [6, 10], можно ожидать, что его добавки будут ощутимо влиять на набухание эпоксиполимеров. Причем особенности самоструктурирования аэросила в олигомерах и мономерах позволяют предположить, что он даже в немодифицированном виде мог бы улучшить стойкость ЭП в агрессивных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве опытных образцов брали стандартную эпоксиполимерную матрицу на основе ЭД-20 + 12.5 % мас. ПЭПА, которую наполняли аэросилами А-50, А-100, А-175, А-300, А-455 (число соответствует значению удельной поверхности в м²/г). Использовали аэросилы: А-50 — производства Degussa (Германия), остальные — Калушского завода ИХП НАНУ (Украина). Концентрация наполнителей составляла 1, 3, 5, 10, 20 % мас. Аэросилы вводили в прогретую полимерную матрицу, перемешивали и выдерживали в течение 1—2 мес, периоди-

чески осуществляя дозамесы прогретой композиции. По окончании процесса “созревания” композиции прогревали, вводили 12.5 % мас. ПЭПА, интенсивно перемешивали 5—10 мин. Отметим, что из-за высоких вязкости композиций (особенно высоконаполненных) и скорости первичного гелеобразования процесса отверждения вакуумирование окончательного замеса было признано неэффективным и не проводилось. Для недопущения в систему макропузырьков воздуха замес осуществляли заостренной палочкой спиральными движениями (“мини-миксер”), затем для максимального удаления одиночных макропузырьков воздуха композицию кратковременно (2—3 мин) про-

гревали (70—90 °С). По окончании гомогенизации состава его отверждали на воздухе при комнатной температуре с последующей выдержкой отвержденных образцов при нормальных условиях в течение 3—4 мес. После этого, без дополнительной термообработки, образцы помещали в жидкую среду. Для изучения процесса набухания наполненных композиций использовали отвержденные образцы — линзовидные пластинки диаметром 1 см, толщиной 2—3 мм и средним весом 0.2—0.3 г. Набухание оценивали по изменению веса образцов (в течение 10 мес) в воде, 1 М растворах азотной и соляной кислоты, а также концентрированной азотной кислоте. После 40—60

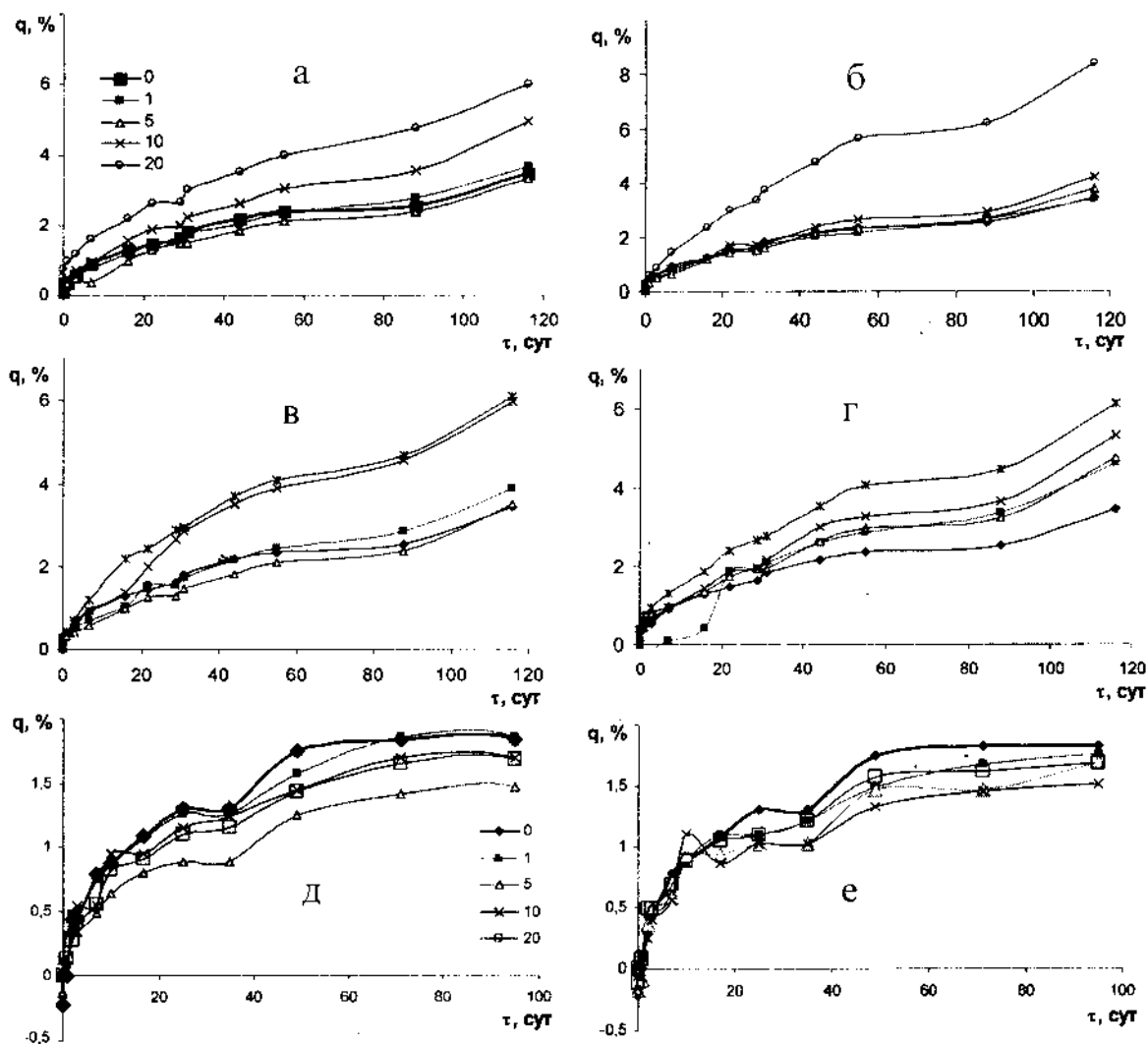


Рис. 1. Набухание эпоксидных полимеров с 0—20 % мас. аэросилов в 1 М соляной кислоте (а-с), а также в воде (д, е). Числа 0, 1, 5, 10, 20 обозначают соответствующие концентрации аэросила в полиэпоксиде. а-с — аэросилы А-100, А-175, А-300, А-455; д — А-175; е — А-455.

мин сушки образцов при комнатной температуре степень набухания измеряли по изменению массы: $q = (m_1 - m_0 / m_0) \cdot 100\%$ (m_1 и m_0 — текущая и начальная масса образца). Аналогичные исходные образцы анализировали методами СЭМ- и АСМ-микроскопии по стандартной методике. ИК-спектры отражения порошков полимеров снимали на приборе Thermo-Nicolett.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как известно, эпоксидные полимеры водоустойчивы — например, согласно работе [2] предельное водопоглощение составляет до 2 %. Это видно и из рис. 1, *д,е* для данных образцов. Однако в ряде агрессивных сред, прежде всего в кислой, набухание происходит гораздо интенсивнее, чем в воде. Уже в течение первых 60 сут показатель q и эффективная скорость набухания в кислотах оказываются в 2—3 раза выше, чем в воде (рис. 1). В воде проявляется кратковременный участок вымывания в первые часы выдержки (в течение первых 10—30 мин значение q отрицательно), что не заметно при выдержке в кислотах. В отличие от водной среды в кислых средах проявляется общая особенность — отсутствие на кривой порога предельного набухания. Как видно (рис. 1,2), кривые набухания $q(t)$ в кислоте не выходят на плато насыщения, а имеют точку перегиба (рис. 1) или замедления набухания (рис. 2), после которой рост $q(t)$ возобновляется, вероятно, вследствие процессов растворения (разложения). Это позволяет считать, что в кислоте объединяются два процесса — набухания и (постепенно ускоряющегося) растворения/разложения. Действительно, образцы спустя 3—4 мес желтеют в соляной кислоте, а в азотной — буреют, приобретают пластичность и при высоких наполнениях рассыпаются. Этим, очевидно, обусловлено и очень быстрое набухание с разложением через 7—10 сут в концентрированной азотной кислоте (рис. 2, *е*). Согласно полученным данным, в азотной кислоте происходит более интенсивное набухание/разложение композитов, чем в соляной. Так, эффективная скорость набухания и значение q в азотной кислоте (особенно на поздних стадиях) в 1.5—2 раза выше (рис. 1,2, таблица).

Проследим зависимости степени набухания q от концентрации аэросила C , в ходе которых прослеживается ряд интересных закономерностей. Зависимость $q(C)$ чаще всего не является линейной, а в ряде случаев она немонотонна. Так, ожидавшаяся корреляция $q \sim C$ повышения степени набухания с ростом концентрации аэросила на-

Зависимость степени набухания q от концентрации аэросилов, выдержка для соляной кислоты — 88 сут, для воды и азотной кислоты — 95 сут

$C_{\text{аэр}},$ % мас.	HCl	HNO ₃	H ₂ O	HCl	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃
	A-100			A-175			A-50
0	2.55	3.19	1.83	2.55	3.19	1.83	3.19
1	2.77	4.08	1.76	2.65	3.36	1.85	4.57
3		4.88			3.94		5.92
5	2.38	4.51	1.38	2.68	5	1.47	5.20
10	3.56	6.04	1.67	2.96	6.19	1.69	7.7
20	4.77	8.87	1.43	6.23	11.94	1.68	9.11
	A-300			A-455			
0	2.55	3.19	1.83	2.55	3.19	1.83	
1	2.84	3.45	1.60	3.37	5.05	1.76	
3		6.27			4.76		
5	2.38	7.65	1.54	3.24	7.07	1.69	
10	4.54	9.59	1.76	3.68	8.19	1.51	
20	4.68	14.21	2.25	4.45	20.19	1.69	

блюдается для тонкодисперсных аэросилов (то есть с наименьшим размером частиц) A-455 и (для азотной кислоты) A-300, в остальных случаях она нарушается уже при 5 % мас. (таблица, рис. 1, 2).

Малые добавки (в пределах 1 % мас.) не всегда приводят к заметному изменению кривой набухания, и тогда она почти совпадает с кривой ненаполненного композита (рис. 1, *а,б*; рис. 2, *в,г*). Но для большинства аэросилов в азотной и соляной кислоте (а для высокодисперсных A-300 и A-455 — и в воде, рис. 1, *д,е*), уже при 1 % мас. отличия от исходной (0 % мас.) кривой хорошо заметны (рис. 1, 2, таблица).

При 5 % мас. в растворах кислот и в воде нередко характерно менее интенсивное набухание по сравнению с соседними концентрациями (3 и 10 % мас.). Это, по-видимому, объясняется уплотнением полимерной сетки и появлением каркаса из частиц аэросила (см. таблицу, рис. 1, 2). Регулярно наблюдаемое в большинстве случаев (до 25 композитов из 4—5 видов аэросилов) снижение степени набухания в окрестности 5 % мас. может свидетельствовать о существовании оптимальной концентрации аэросила, с точки зрения химической стойкости композитов к действию агрессивных сред. Тенденция к снижению набухания в области 5 % мас. уменьшается с ростом удельной поверхности аэросилов, особенно это заметно в 1 М

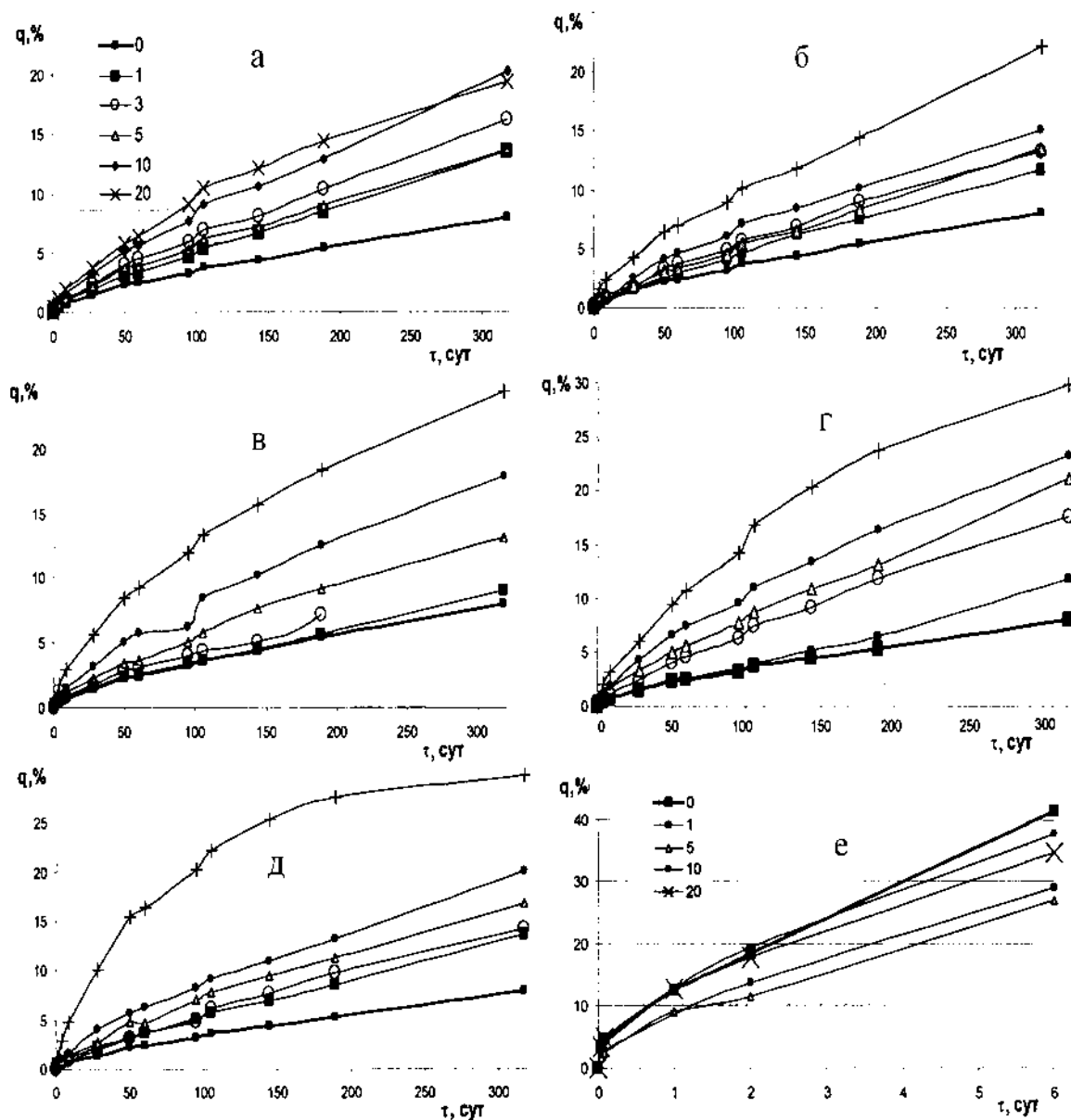


Рис. 2. Набухание эпоксидных полимеров с 0–20 % мас. аэросилов (немодифицированных) в 1 М азотной кислоте (а–д) и (для сравнения) в концентрированной азотной кислоте (е). Числа 0, 1, 3, 5, 10, 20 обозначают соответствующие концентрации аэросила в полиэпоксиде. а–д — аэросилы А-50, А-100, А-175, А-300, А-455; е — А-100.

азотной кислоте, где уже для композитов со среднедисперсным А-175 и высокодисперсными А-300, А-455 набухание возрастает с ростом наполнения (рис. 2, в–д). Отсюда следует, что при определенных концентрациях аэросила и в зависимости от его удельной поверхности может формироваться специфическая структура композита с повышенной плотностью полимерной сетки.

При высоких наполнениях (10–20 % мас.) на-

блюдается увеличение степени набухания по сравнению как с 0 % мас., так и с 1–5 % мас. (рис. 1, 2). Как правило, при переходе от наполнения 5 % мас. к 10 и, особенно, к 20 % мас. наблюдается четкая положительная корреляция $q \sim C$ (рис. 1, а, б, г, рис. 2, б–д, таблица), иногда с многократным ростом q (рис. 1, а, б, рис. 2, б–д). Видимо, определяющим фактором набухания в растворах кислот при высоких наполнениях становится разрых-

ление как полимерной сетки, так и агрегатного (коагуляционного) каркаса частиц наполнителя, с наличием (тем больше, чем выше наполнение) островковых включений наполнителя (просматриваются на рис. 4, *н-к*). Вместе с тем это правило положительной корреляции $q \sim C$ имеет немало исключений, например, кривые для образцов с 10 и 20 % мас. А-300 в соляной и А-50 в азотной кислоте идентичны (рис. 1, *в*, рис. 2, *а*). При росте или снижении концентрации кислоты закономерность $q \sim C$ перестает проявляться, что видно на примере композитов в концентрированной азотной кислоте и воде (рис. 1, *д,е*, рис. 2, *е*). Отметим, что рост набухания при наполнении 10 % мас. (сравнительно с 0 % мас.) не означает ухудшения прочности композита. Например, по нашим данным (в статье не приведены), прочность на сжатие композитов (с А-100) и прочность на адгезионный сдвиг (при склейках стеклопластиковых пластин с А-100 и А-300) не снижаются по сравнению с ненаполненным полимером.

Универсальных закономерностей влияния удельной поверхности на набухание в данной работе не выявлено, но систематизировать полученный массив экспериментальных данных можно, условно разделив по характеру влияния аэросилы на грубодисперсную и тонкодисперсную группы. Поведение композитов с А-175 (рис. 1, 2) показывает, что может существовать и промежуточная группа среднелдисперсных аэросилов, обобщающая свойства других групп. Тонкодисперсные аэросилы чаще проявляют свое влияние уже при малых концентрациях (в особенности для А-455) и для них характерна зависимость $q \sim C$, которая усиливается с ростом удельной поверхности аэросила. Действительно, для тонкодисперсных аэросилов, как правило, увеличение концентрации приводит к росту набухания (рис. 1, 2). Для грубодисперсных аэросилов закономерно сравнительное снижение интенсивности набухания при 5 % мас., когда кривая набухания ложится ниже кривых для 3 % мас. (рис. 2, *а,б*) и даже для 0 и 1 % мас. (рис. 1, *а,в*).

Видна также положительная корреляция степени набухания и удельной поверхности наполнителя при 20 % мас. Это, возможно, объясняется усилением самоагрегации аэросила в полимере и, соответственно, неравномерным распределением наполнителя с ростом удельной поверхности частиц. Как видно из рис. 1, степень набухания q образцов в соляной кислоте (после 100 сут — 3—5 %) в 2—3 раза превышает показатели q (1.5—2 %) в

воде. В азотной кислоте показатель q еще выше, что особенно заметно при высоких наполнениях, для которых после 100 сут $q=9—15$ %, а иногда и 17—20 % (рис. 2, *д*). Для кислот в несколько раз выше и значения эффективной скорости набухания (соответственно 0.05 и до 0.1 %/сут соответственно в соляной и азотной), чем в воде (0.025 %/сут). Аналогичные данные $q(t)$ получены для других аэросилов в соляной и азотной кислотах. В целом наполнение интенсифицирует процесс набухания в кислотах, в то время как в воде (рис. 1, *д,е*) ослабляет его.

Экспериментально наблюдаемое изменение набухания вследствие наполнения должно происходить из-за перестройки структуры полимера под действием наполнения. Действительно, как из СЭМ-фото, так и из АСМ-изображений видно (рис. 3), что поверхность ненаполненного эпоксиполимера вся покрыта порами. Пористость не связана с применением порообразователя и качеством реагентов (проявляется в образцах из разных партий смолы и отвердителя) и является характерной для эпоксиполимера, получаемого в быту, сервисе и на производстве. Возможно, появление пор связано с наличием микропузырьков воздуха (попадающих с аэросилом или во время замесов), наличием влаги и примесей в реагентах, локальных экзотерм при отверждении и др. По микроструктуре, как видим, полимер скорее похож не на камнеподобный монолит (как на многих СЭМ и ТЭМ-фото в литературе), а на хлеб или сыр в разрезе. Поры представляют собой параболоидные образования диаметром сечения 0.5—1 мкм (по данным СЭМ) и менее (по данным АСМ). Концентрация их довольно значительна — иногда до 70—80 на 100 мкм² (рис. 3, *а*), или 20—25 % об. по методу Розиваля (отношение длины пересекающего поверхность отрезка, проходящего через поры, к общей длине [5]). Пористость, очевидно, и определяет сравнительно интенсивный характер набухания в кислых средах для ненаполненного полимера.

Очевидно, что снижение количества пор и влияние на их расположение позволит усилить стойкость композита и уменьшить набухание. Это и достигается введением аэросила, при котором наночастицы формируют оптимальную структуру собственного каркаса в полимере.

Из литературных данных [3—6] известно, что аэросил способен образовывать в неотвержденном полимере и других жидких средах собствен-

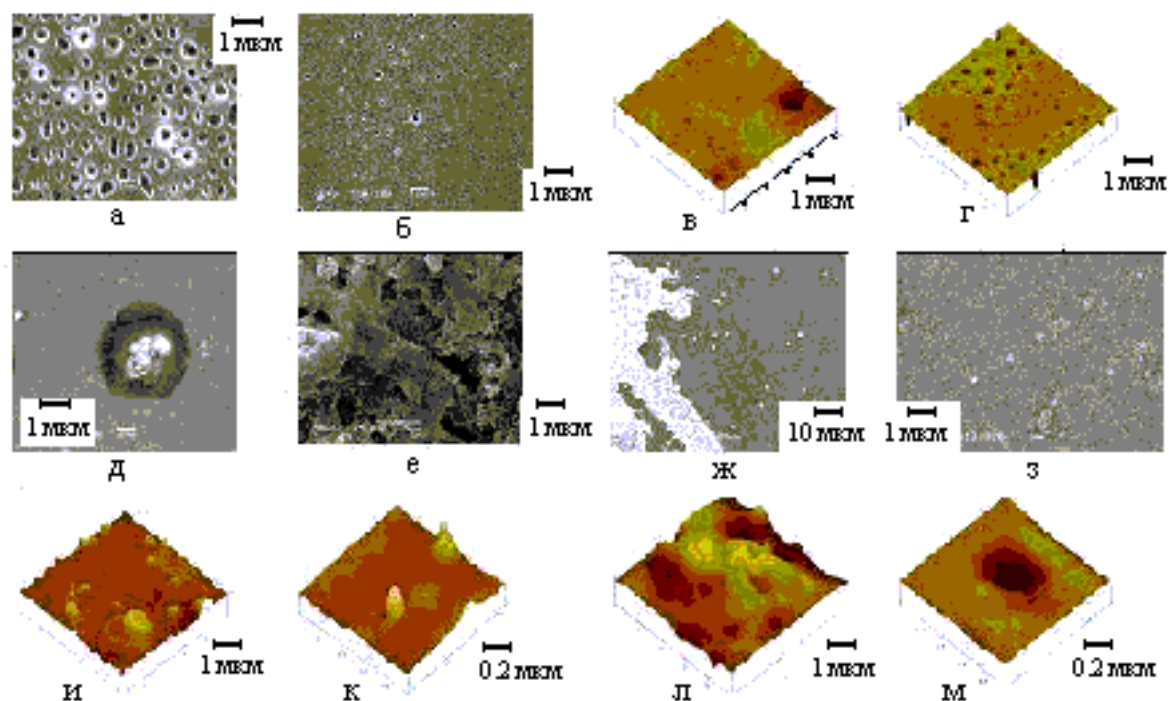


Рис. 3. СЭМ- и АСМ-фото ненаполненного (а–г) и наполненного эпоксиполимеров (в различных масштабах): а–г — ненаполненные полимеры (различных партий — соответственно 2006, 2008, 2005, 2004 гг.); д–ж — с 1 % мас. А-100; з — с 10 % мас. А-300; и,к — с 1 % мас. А-300; л,м — с 3 % мас. А-300.

ные структуры (цепочки, скопления) из агрегатов, формирующих агломераты. Как видно из рис. 3, введение даже малых количеств аэросила (1—3 % мас.) приводит к заметному снижению количества и укрупнению пор. На АСМ-изображениях (рис. 3, и,к), видны также микро(нано)островки агломератов аэросила размером до 0.1—0.5 мкм, перемежающиеся с редкими крупными порами. При этом поверхность полимера из пористой, но сравнительно гладкой (когда размеры неоднородностей не превышают 0.3 мкм, рис. 3) превращается в гораздо более шероховатую (рис. 3, и,л). Укрупнение пор хорошо заметно и на СЭМ-микрофотографиях (рис. 3, д). Как видим, уже при 1 % мас. наполнения композит имеет две фазы: условно это “аэросил в полимере” (рис. 3, д) и “полимер в аэросиле” (рис. 3, е) — в последней агломераты аэросила имеют губчатую (хрящеподобную) структуру. В фазе “аэросил в полимере” видим значительно меньшее, чем в ненаполненном полимере, количество пор, в которых могут располагаться отдельные частицы или агломераты аэросила: на рис. 3, д заметна единственная на площади 100 мкм² такая пора. На более крупномасштабном снимке (рис. 3, ж) четко различаются обе

фазы полимерного композита.

Как видно из рис. 4, ИК-спектры образцов после выдержки в азотной кислоте мало отличаются от ИК-спектров исходных — некоторые отличия просматриваются только в области 2200—2800 и 1757 см⁻¹ (их интенсивность усиливается). При этом положение всех сигналов не изменяется, новые полосы не появляются. Примерно то же имеет место после наполнения полимера. Влияние наполнителя проявляется в том, что изменяется сравнительная интенсивность некоторых сигналов (без изменения положения) — например 1885, иногда 2200 см⁻¹. В то же время интенсивность сигналов 1885 (деформационные колебания бензольного кольца [6]), 2800—3000 (ОН-, СН₂-, СН₃-), 1610 см⁻¹ остаются без изменения. Отсюда можно заключить, что выдержка в разбавленной азотной кислоте наполненного эпоксикомпозита не изменяет его химического состава.

Вместе с тем можно говорить о существенных изменениях структуры композита с наполнением, индикатором которых становится набухание. Прежде всего, речь идет об укрупнении агломератов с ростом концентрации наполнителя. Уже при 1 % мас. наполнения агломераты четко видны на

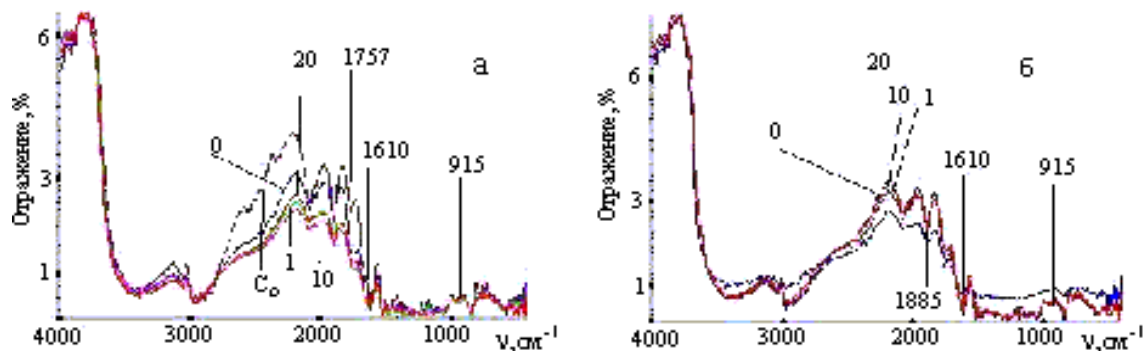


Рис. 4. ИК-спектры (отражения) эпоксиполимеров — без выдержки в азотной кислоте (а) и выдержанных 4 мес в 1 М растворе азотной кислоты (б). а — 0, 1, 10 и 20 % мас. А-100; б — 0, 1, 10 и 20 % мас. А-455. Числами 0, 1, 10, 20 обозначены концентрации аэросилов.

полученных СЭМ- и АСМ-фото (рис. 3). Влияние собственных структур аэросила при малых наполнениях (1 % мас.) проявляется в заметном росте степени набухания, особенно в азотной кислоте (рис. 2). Укрупнение агломератов, возможно, сначала приводит к упорядочению, а затем с увеличением концентрации — к разрыхлению полимерной сетки и каркаса из агрегатов наполнителя. Наложение этих двух влияний — структурирования и разрыхления, наиболее явно проявляется при наполнении 5 % мас., когда происходит снижение степени набухания (причем не только в полиэпоксидах, но и полиэфиракрилатах [4]), а также при 10–20 %, когда из-за явного разрыхления набухание резко возрастает.

ВЫВОДЫ. Поведение наполненных полиэпоксидов в 1 М растворах кислот характеризуется отсутствием предельной степени набухания: на кривой набухания на 60–80-е сутки выдержки появляется участок “квазинасыщения”, после которого набухание возобновляется. Вне зависимости от удельной поверхности все кремнеземы влияют на набухание в каждой среде подобным образом. При этом можно выделить три группы аэросилов — грубодисперсные (удельная поверхность до $100 \text{ м}^2/\text{г}$), среднелдисперсные ($100\text{—}300 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонкодисперсные ($300\text{—}500 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным исследований, низкодисперсные кремнеземы отличаются более сильным и выраженным влиянием на набухание (и следовательно, на структуру) эпоксиполимера, чем высокодисперсные. Причем с ростом удельной поверхности аэросила все более выраженной становится прямая зависимость между его концентрацией и степенью набухания композита.

Набухание эпоксиполимеров в кислотах не-

монотонно зависит от концентрации аэросила и в некоторой мере — от его удельной поверхности. Малые добавки (в пределах 1 % мас.) не всегда заметно влияют на кривую набухания, но с ростом наполнения набухание в соляной и азотной кислотах усиливается. При этом имеется участок концентраций аэросила (в окрестности 5 % мас.), где набухание в кислых и водной средах ослабляется, особенно для грубодисперсных аэросилов. Наиболее активно набухание в кислоте происходит при высоких концентрациях аэросила — при 10 и, особенно, 20 % мас. При наполнении 20 % мас. четко видна корреляция роста набухания в 1 М азотной кислоте с ростом удельной поверхности наполнителя.

Полученные методом атомно-силовой микроскопии изображения поверхности эпоксикомпозитов свидетельствуют о неравномерности распределения наночастиц в полимере и формировании “наноостровков” из агломератов кремнезема. С усилением рельефности поверхности размер пор увеличивается, а количество их снижается. Это может свидетельствовать о формировании в наполненном композите как уплотнений в структуре полимера, так и собственного каркаса из частиц наполнителя, а также разнообразных дефектов, при разных концентрациях изменяющих набухание композитов. Существенную роль в нивелировании эффекта упрочнения вследствие наполнения может играть неоптимальная агрегация и неравномерное распределение частиц нанокремнезема в полимере.

РЕЗЮМЕ. Методом набухання досліджено композити на основі смоли ЕД-20, які містять 1–20 % мас. немодифікованих пірогенних кремнеземів (аэросилів)

різної дисперсності (питома поверхня від 50 до 460 м²/г). Встановлено, що в 1 М розчинах соляної та азотної кислот композити набухають інтенсивніше, ніж у воді, — відповідно у 1.5—3 та 2—6 раз. Набухання поліепоксидів у 1 М розчинах азотної та соляної кислот описується немонотонно зростаючою кривою з можливим існуванням точки перегину, яка відповідає ділянці квазінасичення. Інтенсивність набухання посилюється з ростом концентрації кислоти, досягаючи 40—60 % у концентрованій азотній кислоті. Як правило, наповнення аеросилами здатне послабляти набухання у воді та концентрованій азотній кислоті, і посилювати — у 1 М розчинах кислот. Незалежно від типу аеросила існують концентрації, за яких пряма залежність наповнення-набухання порушується (зниження набухання при 5 % мас. та ін.). Методами мікроскопії (СЕМ, АСМ) показано, що вплив аеросилу на набухання може бути пов'язаний із зниженням кількості пор та зміною їх розподілу, а також появою мікроостровків наповнювача в композиті й структур типу “агломерати аеросилу в полімері” і “полімер в агломератах аеросилу”.

SUMMARY. The swelling of 1—20 % wt silica (50—460 м²/g) filled epoxy polymers on a base of DER epoxy-resin were investigated. It is established that in 1 M HCl and HNO₃ swelling occurs more intensively, than in water — accordingly in 1.5—3 and in 2—6 times. Intensity of swelling amplifies with growth of concentration of acid, and reach to 40—60 % in the concentrated nitric acid. Swelling of polyepoxide in 1 M HCl and HNO₃ is described by non-monotonous increasing curve, with the possible point of an excess corresponding to quasisaturation stage. Filling by fumed silica can decrease swell process in water (0 % acide) and concentrated HNO₃, and increase — in 1 M acides. Irrespective of silica type, there are concentration at which direct dependence filling-swelling is broken (at 5 % wt etc). SEM- and ASM-images show that silica influence in polyepoxide matrix can be caused by decrease in quantity of pores, change of their distri-

bution, and also formation structures "SiO₂ in polymer" and "polymer in SiO₂".

1. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. -М.: Химия, 1972.
2. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимеров. -М.: Химия, 1981.
3. Гордиенко В.П., Подлесный Р.В., Сичкарь Т.Г. // Пласт. массы. -2008. -№ 6. -С. 14—18.
4. Старокадомский Д.Л. // Там же. -2008. -№ 2. -С. 33—36.
5. Гузеев В.В., Шулаткина Л.А. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 23—27.
6. Химия поверхности кремнезема / Под ред. акад. А.А. Чуйко. -Киев: Изд-во ИХП НАНУ, 2004. -Ч. 1,2.
7. Светикова Е.С., Чальщикова И.А., Панова А.Г. // Пласт. массы. -2008. -№ 1. -С. 29—31.
8. Старокадомский Д.Л. // Журн. прикл. химии. -2008. -81, № 12. -С. 2045—2051.
9. Старокадомский Д.Л. // Сб. “Композиционные материалы в промышленности” / Под ред. З.Ю.Главацкой. -Киев; Ялта: Изд-во УНЦ НТИ, 2008. -С. 226—230.
10. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. -Киев: Наук.думка, 1991.
11. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В. // Полімер. журн. -2005. -27, № 4. -С. 268—271.
12. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О. // Там же. -2009. -31, № 3. -С. 235—243.
13. Мьшак В.Д., Семиног В.В., Гомза Ю.П. и др. // Там же. -2008. -№ 2. -С. 146—153.
14. Krakovsky I., Plesil J., Almsy L. // Polymer. -2006. -47, № 1. -P. 218—226.
15. Lee McKague E.J., Reynolds J.D., Halkias J.E. // J. Appl. Polymer Science. -2003. -22, № 6. -P. 1643—1654.
16. Yim H., Kent M., McNamara W.F. // Macromolecules. -1999. -32, № 23. -P. 7932—7938.
17. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamashita T., Akimo A. // Fuel. -2006. -85, № 14—15. -P. 2064—2070.

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 09.12.2009

УДК 541.49

В.В. Костюков, Н.М. Хомутова, М.П. Евстигнеев

“КАЛИБРОВКА” ГИДРОФОБНОГО ВКЛАДА В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Проведена калибровка значения микроскопического коэффициента поверхностного натяжения (γ) для последнего расчета гидрофобного вклада в свободную энергию реакции ассоциации ароматических молекул в растворе. Коэффициент γ оценен на основании сравнения расчетных (по методу доступной для растворителя

© В.В. Костюков, Н.М. Хомутова, М.П. Евстигнеев, 2010