

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С 10-50 МАС% ПИРОФИЛЛИТА

(поступила в редакцию – 06.10.2014, переработанный вариант - 23.01.2014, принята к печати – 28.01.2015)

Д.Л.Старокадомский, Е.М.Пахлов

Институт Химии Поверхности им.А.А.Чуйко НАН Украины, г.Киев

Установлено влияние микро- и наночастиц пирофиллита на прочностные характеристики, термостойкость и химстойкость полиэпоксида. Показано, что в целом наполнение приводит к росту химстойкости и термостойкости композита, снижению его усадки. Стойкость к истиранию композита растёт с ростом наполнения. Однако в целом наполнение не приводило к росту основных исследованных характеристик прочности. Прочность при сжатии снижается с ростом наполнения, причём после 10 мас% пирофиллита характер разрушения композита изменяется с пластичного на хрупкий. С наполнением не наблюдается роста прочности при разрыве стеклопластиков на основе композита, а адгезия композита к стеклопластику повышается лишь при определённых наполнениях (10 мас%). Методом дериватографии показано, что наполнение не изменяет температуру 10%-й потери массы, и способствует уменьшению массы выгоревшего вещества пропорционально наполнению. Методом одностороннего нагрева на воздухе установлено, что пирофиллит способствует повышению термостойкости полиэпоксида, особенно при высоких наполнениях на начальных и средних стадиях разложения. С ростом наполнения растёт также стойкость к набуханию в эфирацетатном полиграфсолювенте. Показана возможность применения пирофиллита как удешевляющего наполнителя для полиэпоксида, способного улучшить некоторые практически важные свойства (стойкость к истиранию, безудачность, термостойкость, стойкость к сольвенту).

Ключевые слова: эпоксидный полимер, пирофиллит, прочность, стойкость, набухание, сольвент, азотная кислота, терморазложение

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXYPOLYMER COMPOSITES FILLED WITH 10 – 50 WT% OF PYROPHILLITE

Starokadomsky D.L., Pahlov E.M.

Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU

The prospects of epoxy-polymer with low-cost filling is shown. It is also shown that filling of polyepoxide with micro- and nanoparticles of pyrophyllite leads to an increase in heat resistance and chemical resistance of the composite, and lower its shrinkage. Abrasion resistance increases with an increase in the composite filling. On the other hand, the filling does not increase the strength of the majority of measured characteristics. Compressive strength decreases with increasing content of pyrophyllite, and after 10 wt% the fracture behavior changes from plastic to brittle. There was no increase in tensile strength of GFRP. The composite adhesion to GFRP increases only at certain filling (10 wt%).

Derivatography method shows that filling does not change a temperature of 10% weight loss. The mass of burnt material is proportional to filling content. Onside heating method does show that pyrophyllite enhances thermal stability of the polyepoxide, especially at high filling in the primary and secondary stages of decomposition. Also with increasing filling content increases resistance to swelling in ether-acetate ink-solvent. Thus, pyrophyllite may be used as a low-cost filler for polyepoxide to improve some practically important properties (abrasion resistance, heat resistance, resistance in a solvent).

Keywords: Epoxy polymer, pyrophyllite, strength, stability, swelling, solvent, nitric acid, thermo-destruction.

1. Введение

Применение полиэпоксидов в индустрии выдвигает специальные требования к их наполнителям. От наполненных ими композитов требуются такие свойства как, например, безупрочность [1], стойкость к температуре [2, 3], агрессивным средам [4, 5] и старению [5]. При этом, наполнитель не должен снижать механические параметры и стойкость к агрессивным средам, температуре, солнечным лучам. Во многих случаях (строительная, сувенирная, ремонтная отрасли) определяющей характеристикой полимер-композита выступает цена. Наиболее удачным способом такого удешевления считается введение максимальных количеств дешевых и доступных наполнителей.

Согласно [1], преимущества высоконаполненных покрытий заключаются в более высокой стойкости к ударным и термическим нагрузкам и сопротивлению абразивному истиранию.

Имеющиеся (пока довольно разрозненные) литературные данные о влиянии алюмосиликатов на свойства полиэпоксидов показывают, что наполнение ими в ряде случаев способствует росту прочности и стойкости в агрессивных средах. Имеются исследования по влиянию на ЭП монтмориллонита [7,8], глин и алюмоокиси [8], кремнезёмов [9-12]. Известно, что алюмоокисные наноструктуры способны формировать вместе с полиэпоксидом устойчивую композитную структуру [7].

К числу перспективных и сравнительно неизученных наполнителей можно отнести доступный в Украине/России (в частности, Овручское месторождение) глинистый минерал пиррофиллит. Этот алюмосиликат в твёрдом состоянии довольно мягок (по шкале Мооса его можно отнести к тальковым минералам, с твёрдостью 1-2). В порошкообразном состоянии он подобен кирпичной пыли, и довольно легко размешивается с ЭД-20 - наиболее используемой в экс-СССР эпоксидной смолой холодного отверждения.

Пиррофиллит относят к тальковой группе силикатов. Его общая формула - $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, состав Al_2O_3 28%, SiO_2 67%, H_2O 5% (допускается 5-9% окисей магния и железа). Название дано вследствие способности этого минерала расщепляться на тонкие листочки перед паяльной трубкой («Пирос» - по-гречески - огонь, «филлон» – лист [6]).

Различие пиррофиллита с тальком, согласно [6], заключается лишь в том, что в структуре талька катионы Mg^{2+} заполняют все шестикоординационные места между двумя гексагональносетчатыми слоями $[Si_4O_{10}]$, а в структуре пиррофиллита катионы Al^{3+} занимают только две трети этих мест.

Касательно пиррофиллита известно, что это оптимальный наполнитель для резиновой и целлюлозно-бумажной промышленности [6]. Но найти информацию по композитам эпосид – пиррофиллит в доступной научной периодике авторам не удалось.

Целью работы было проследить влияние широкого ряда концентраций пиррофиллита (ПФ) на изменения ряда свойств эпоксидного полимера (ЭП). В случае оптимального наполнения эпоксидной смолы, возможно получение перспективных композитов для бытовых, специальных и индустриальных применений.

2. Методики и материалы

Композиция на базе смолы Ероху520 (Чехия, аналог ЭД20) наполнялась порошкообразным пиррофиллитом, и выдерживалась 1-2 недели (с периодическим ручным перемешиванием) для лучшего смачивания и распределения в смоле наполнителя. Затем в композицию вводили 12,5 мас% (от массы смолы) отвердителя ПЭПА, прогревали 1-2 мин и размешивали вручную в течении 5-10 мин. После повторного прогрева 1-2 мин (для удаления поверхностных пузырьков), композицию разливали в формы или размазывали по поверхности склеиваемых пластин. Вакуумирование замешанных композиций не проводили вследствие его слабой эффективности, особенно в высоконаполненных образцах. После 2-3 суток, отвердевшие образцы извлекали, и подвергали (кроме образцов для набухания и химстойкости) термообработке при 75 °С в течение 2 часов.

Пиррофиллит Овручского месторождения применялся без предварительной обработки, после механического просеивания грубых (до 0,5 мм) частиц. При введении в эпоксисмолу образовывалась сперва слабоокрашенная, а при большом наполнении вязкотекучая коричневая хорошо отливаемая масса.

Для установления влияния пирофиллита на химстойкость выбраны показатели набухания композитов в концентрированной азотной кислоте (сильнейшем окислителе полиэпоксидов, моделирует старение полимера в загрязненной окислами азота атмосфере) и полиграфическом эфирацетатном сольвенте TM Inkwin (Рис.2, моделирует стойкость в агрессивных растворителях).

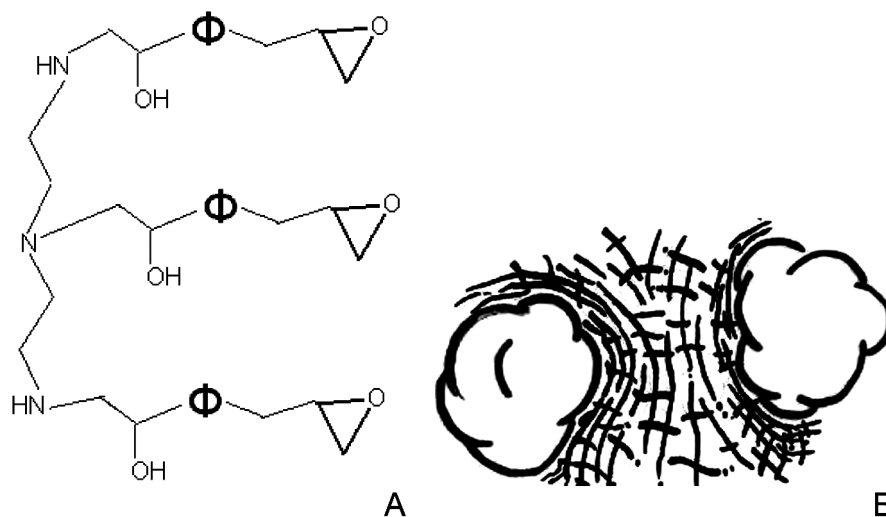


Рис. 1. Формула (А) классического эпоксидного полимера [8] (Ф - группа $-O-Ar-CH_2-Ar-O-$), а также возможная схема (Б) взаимодействия на нано-микро-уровне пирофиллита (красные сгустки) и эпоксиполимерной сетки
Fig. 1. The formula (A) of epoxy-polymer [8] and proposed scheme (Б) of interaction «pyrophyllite» (red balls) – epoxy polymer (black chains)

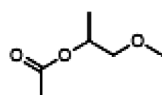


Рис.2. Формула эфирацетатного сольвента Inkwin согласно нашему ЯМР-анализу
Fig.2. The formula of ink-solvent Inkwin, according our NMR-analysis

Для исследования химической стойкости образцы композитов помещались в концентрированную азотную кислоту (в виде выпуклых линз диаметром 7-8 мм и высотой в центре до 2 мм) и полиграфсольвент (в виде таблеток диаметром 7-8 мм и высотой до 2 мм), при комнатной температуре ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Измерялось изменение массы (набухание) образцов в течение 15-30 дней – до насыщения (в сольвенте) полного разложения образцов (в азотной кислоте). Время жизни ($T_{ж}$) в кислоте определялось сроком, после которого образец переходил в вязкотекучее состояние.

Для исследования прочностных параметров были проведены следующие испытания прочности при сжатии (базовый ГОСТ 4651-68, образцы $6,5 \times 10$ мм; пресс Shopper) и при адгезионном сдвиге (базовый ГОСТ 14760-59, склейки 3 см^2 стеклопластиковых пластин, станок ЗИП ДН-1). Истирание цилиндров из композита (диаметром 6,5 мм, высотой 10 мм) осуществлялось путём 100-кратного циклевания по кругу диаметром 10 см на наждачной бумаге Р180, с замером потери массы цилиндра. Усадка определялась замером (штангенциркулем) высоты усадочной реплики от образца высотой 10 мм, с пересчётом % снижения первоначальной высоты образца. Прочность разрыва пропитанного композитом ровинга (стеклоткань Т10) испытывалась на разрывном станке ЗИП ДН-1.

Дериватогаммы записывали на стандартном приборе Эрдеи-Паулич в режиме до 1000°С. ИК-спектры порошков композитов записывали на спектрометрах СПЕКОРД (пропускание) и ТЕРМО-НИКОЛЕТТ (отражение).

ИК-спектры пиррофиллита и наполненных им композитов

Спектры поглощения аналогичных по составу композитов, полученные методами отражения и пропускания, можно считать весьма подобными (см. Рис.3 и Рис. 4). Спектр исходного пиррофиллита представляет собой комбинацию характеристичных полос фрагментов Si-O, Si-O-Al, а также двух полос Al-OH, в том числе при 3675^{+5} см^{-1} . Для последней характерно снижение интенсивности после смешения пиррофиллита с 50 мас% эпоксисмолы, т.е. данная полоса является количественным репером содержания пиррофиллита (и возможно степени его дегидратации). Физически адсорбированной воды в пиррофиллите в количествах, достаточных для спектрального обнаружения, нет.

В отличие от чистого пиррофиллита, в спектрах чистой смолы и композита имеется (кроме характерных полос эпоксиполимера) заметный массив, определённо указывающий на наличие физ-адсорбированной воды (см. Рис.1 и Рис.2, «горб» при 3000-3600 см^{-1}). Это говорит о наличии в исходной смоле значительного количества воды, которая остаётся в композите и после отверждения. Эффект от введения пиррофиллита теоретически может проявляться в связывании этой воды структурой наполнителя.

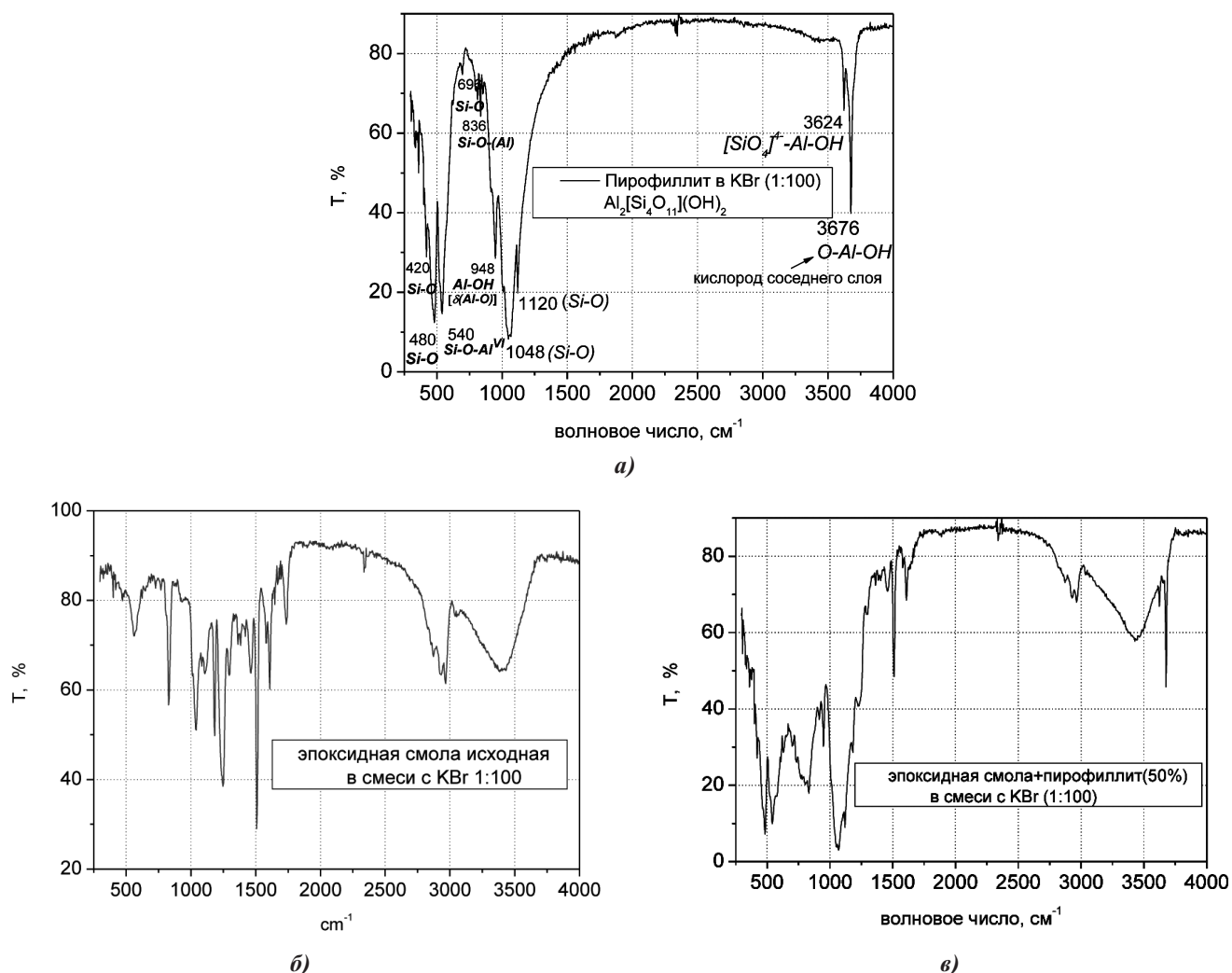


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пиррофиллита (а), эпоксисмолы (б) и эпоксикомпозита с пиррофиллитом (50 мас%).
Fig. 3. IR- spectrums of transmission for epoxy polymer (a) and epoxy composite filled with 50 mass% of pyrophyllite (б)

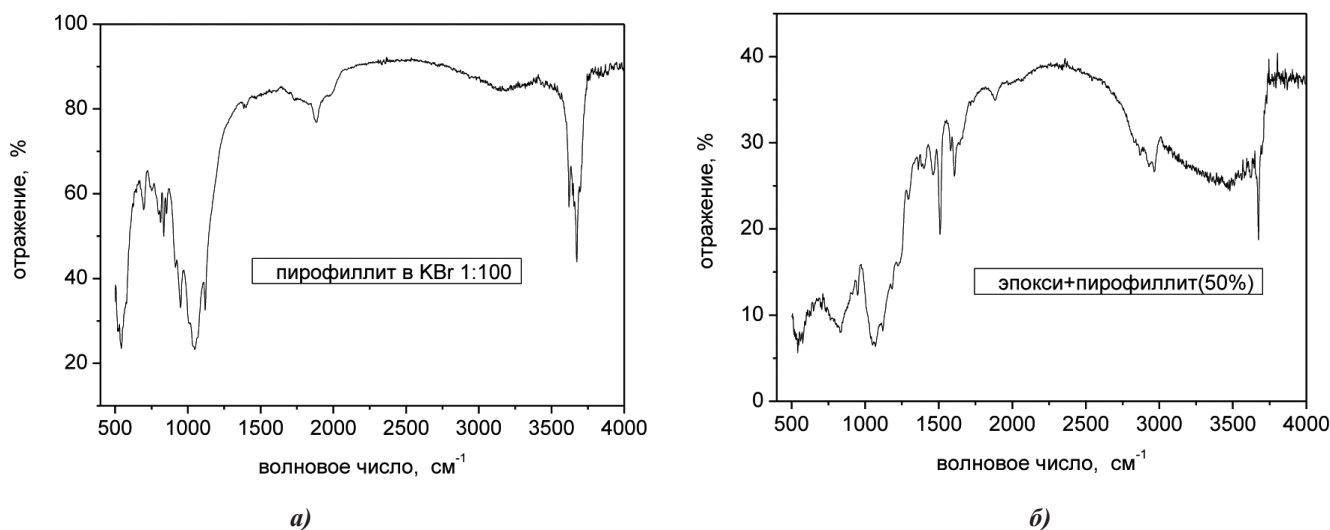


Рис.4. ИК-спектры отражения пирофиллита (а) и эпоксикомпозита с пирофиллитом (50 мас%).
Fig. 4. IR-spectrums of reflection for epoxy polymer (a) and epoxy composite filled with 50 mass% of pyrophyllite (б)

Прочность композитов с пирофиллитом

Учитывая структуру алюмосиликата, можно было бы ожидать усиления композита после наполнения пирофиллитом. Предположительно, это могло быть достигнуто из-за образования каркасных структур наполнителя в полимере. Однако исследования показали, что пирофиллит сравнительно мало влияет на прочность. При некоторых концентрациях он способен несколько повысить адгезию композита к стеклопластику (на примере 10 мас%, Таб.1). Примерно то же можно сказать о модуле упругости при сжатии цилиндров композита (Таб. 2).

Таблица 1

Адгезия (клеевых соединений при смешанном разрушении, МПа) к стеклопластику при сдвиге склеек (площадью 1.5 на 2 см), и прочность на разрыв пропитанного композитом ровинга стеклоткани

Адгезия к стеклопластику	Ненаполн.	10%	25 мас%	50 мас%
Эпоксидный	75	77	72	70
Полиэфирный	93	107	95	77
Разрыв ровинга	Ненаполн.	10%	25 мас%	50 мас%
	12,5	12	12	12

Таблица 2

Нагрузка разрушения (кгс), модуль упругости (кгс/см²) при сжатии композитных образцов (диаметром 6,5 мм, высотой 10 мм), а также усадка композитных образцов и их истирание

	Ненаполн.	10%	25 мас%	50 мас%
Нагрузка, кгс	450	420	400	350
Модуль, ×10 ⁴	1,4	1,45	1,35	1,45
Истирание, мг	45	35	30	25
Усадка, %	17	17	15	0

Обнаруживается линейная зависимость снижения нагрузки разрушения при сжатии от концентрации пирофиллита (таб.2). При этом, концентрация пирофиллита определяет характер сопротивления нагрузке. Диаграммы сжатия показывают поэтапное изменение характера разрушения образцов с ростом наполнения. Ненаполненный полиэпоксид, как известно, отличается двуступенчатой диаграммой сжатия. Для него просматривается (Рис.5, диаграмма образца Н) два порога прочности, обычно именуемые пределом прочности (после чего начинается пластическая деформация) и пределом пластичности (с окончательным разрушением). Образцы разрушаются как правило бочкуясь после предела прочности, с образованием «конуса сжатия», путём отглушивания внешнего слоя цилиндра и растрескивания внутреннего конуса. Предел окончательного разрушения как правило численно выше предела пластичности (прочности).

При 10 мас% разрушение всё ещё сохраняет черты, характерные для ненаполненного полимера. Но в отличие от ненаполненного, при 10 мас% предел пластичности численно не превышает предел прочности (Рис.5). Уже при наполнении 25 мас% участок пластической деформации почти не просматривается - от него остаётся малоинформативное плато (Рис.5). При 50 мас% на диаграмме существует только один пик.

Такое поведение диаграмм сжатия говорит об изменении структуры композита с пластически деформируемой на упругую, а при большом наполнении – на хрупкую. Соответственно, визуально образцы с 25 и 50 мас% разрушаются как непластичные хрупкие тела – по диагонали Чернова (хорошо видна на Рис.5 для образца 25%). Заметим, что при 0 и 10 мас% он бочкуется либо растрескивается по всему объёму (Рис.5).

Усиливающее влияние пирофиллита на стойкость к износу композита хорошо видно из теста на истирание (таб.2). С ростом концентрации, истирание снижается, и при 50 мас% оказывается вдвое меньшим чем для ненаполненного полимера. При больших наполнениях можно нивелировать усадку композита (Таб.2). Таким образом, при больших наполнениях пирофиллитом возможно удвоить стойкость к истиранию эпокси-композита.

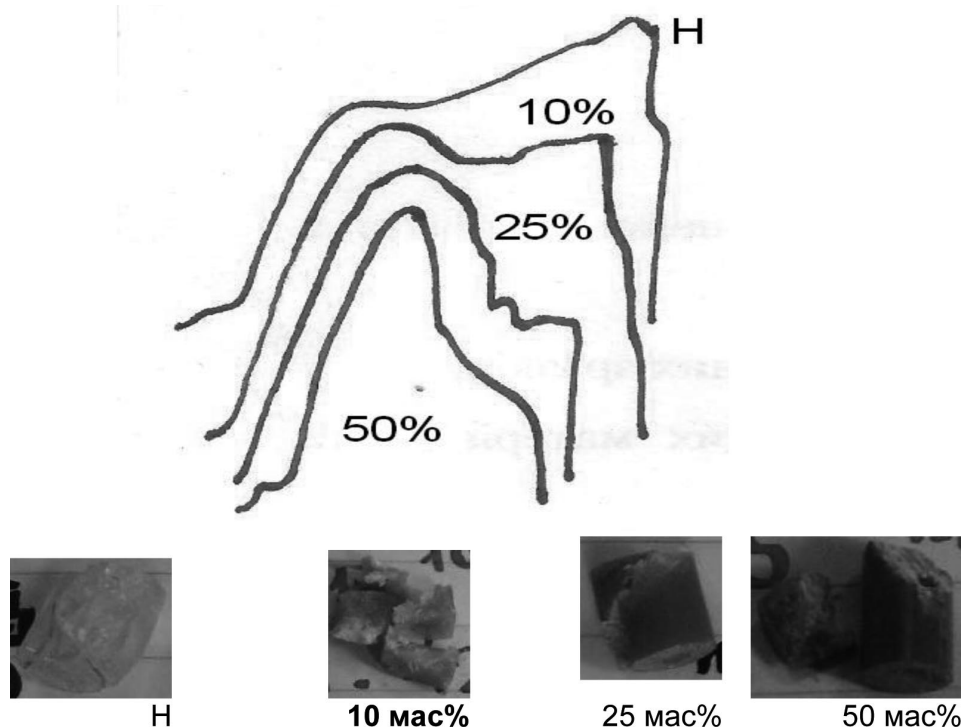


Рис. 5. Типичные диаграммы сжатия и вид разрушенных образцов с 0, 10, 25, 50 мас% пирофиллита
Fig. 5. Typical compressive load/displacement of specimens containing 0, 10, 25, 50 mass% of pyrophyllite and general view of the specimens after testing

Физическая и химическая стойкость в агрессивных жидкостях

В эфирацетатном сольвенте полиэпоксид быстро набухает без химического взаимодействия. При этом в образце обнаруживаются глобулы (до 1-2 мм) и каналы, очевидно соответствующие зонам наибольшего набухания или вымывания. Степень набухания в этом сольвенте говорит о проницаемости и плотности полимерной сетки композита. Из Рис. 6А видно, что степень набухания снижается с ростом степени наполнения. Таким образом, пирофиллит способствует заметному повышению стойкости к набуханию в сольвенте, вероятно путём уплотнения полимерной структуры.

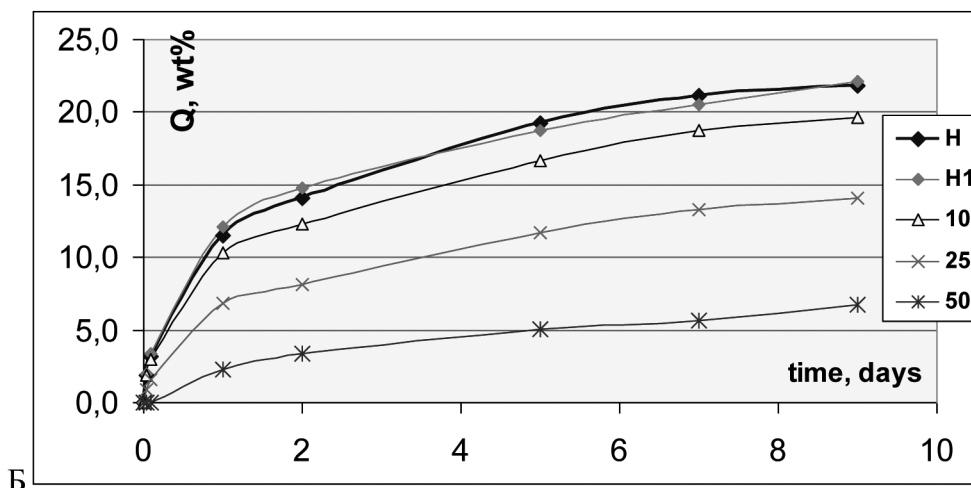


Рис.6. Набухание образцов полиэпоксида без наполнения (образцы H и H1) и с пирофиллитом (10, 25, 50 мас%) в сольвенте (при 21 °С)

Fig. 6. Swelling of epoxy polymer (specimens H and H1) and that filled with pyrophyllite 10, 25, 50 mass% in a solvent at 21 °C versus exposure time

Таблица 3

Набухание композитов в воде

	H	10мас%	25мас%	50мас%
1 день	4,4%	4,9%	4,2%	2,7%
8 день	6%	8%	7%	4,5%

Снижение водопоглощения после введения пирофиллита происходит только для наполнения 25-50 мас%, что подтверждает гипотезу о существенном уплотнении структуры только после высоких наполнений пирофиллитом.

Вместе с тем, наполнение пирофиллитом несколько снижает устойчивость к окисляющим жидким средам (на примере концентрированной HNO₃). Ни один наполненный образец не «переживает» 7 дней выдержки, тогда как ненаполненный полимер в данных условиях может выдержать до 9 дней (Рис. 7). Снижение времени жизни композита в азотной кислоте не сопровождается изменением характера и степени набухания (Рис.7).

Анализ термостойкости: термогравиметрия

Термостойкость ненаполненного эпоксиполимера (т.е. температура потери 10% массы) составляет 325 °С. При дальнейшем нагреве чётко наблюдается два последовательных процесса – быстрое выгорание основной массы (с 325 до 425 °С) и длительное остаточное разложение (завершается до 780 °С). Экзоэффект этих

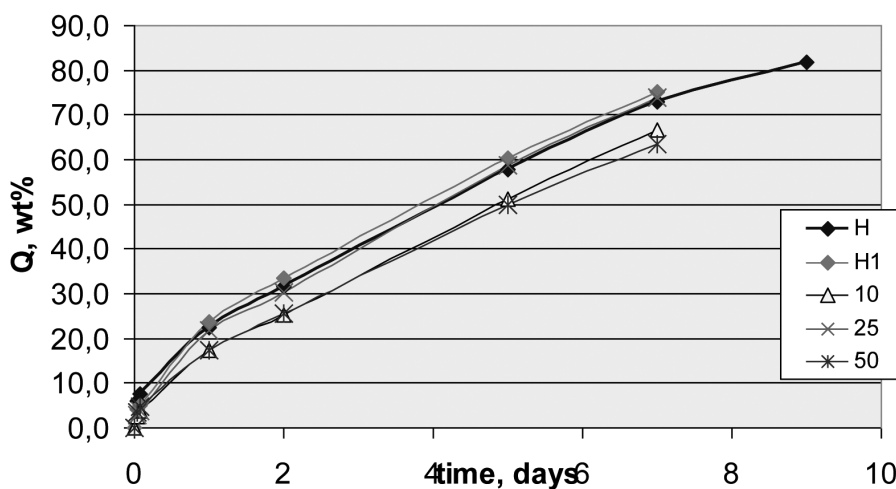


Рис. 7. Набухание образцов полиэпоксида без наполнения (образцы H и H1) и с пирофиллитом (10, 25, 50 мас%) в азотной кислоте (при 21 °С)

Fig. 7. Swelling of epoxy polymer (specimens H and H1) and that filled with pyrophyllite 10, 25, 50 mass%) in nitric acid at 21°C versus exposure time

процессов на первой стадии ниже чем на второй (Рис.5). Таким образом, ненаполненный полимер характеризуется двустадийным разложением с максимальной скоростью потери массы при 350+10 °С.

Типичная термограмма самого пирофиллита показывает основную потерю массы начиная с 500-600 °С (Рис. 8А). При 300-400 °С (как и в случае эпоксидного полимера) имеет место незначительная потеря массы с высоким экзоэффектом (Рис. 8А).

После 50%-го наполнения эпоксиды пирофиллитом, характер разложения несколько меняется. Фактически процесс идёт в одну стадию с примерно одинаковой скоростью. При внимательном рассмотрении можно выделить первую стадию, при 400 °С плавно переходящую во вторую. Окончательное разложение заканчивается быстрее – при (660 °С) чем для ненаполненного полимера (при 780 °С). Температура 10%-й потери массы композита, как и до наполнения, составляет 325 °С. Однако если при 400 °С ненаполненный полимер теряет половину массы, то композит с 50 мас% - лишь 20% массы (рис.8). Вдвое меньшая доля выгораемой массы сравнительно с ненаполненным полимером отвечает вдвое меньшему содержанию органической фазы. Таким образом, введение 50 мас% пирофиллита сильно меняет характер терморазложения композита. Наполнение позволяет вдвое снизить количество органических выделений при терморазложении.

Анализ термостойкости к одностороннему нагреву на воздухе

Термостойкость ЭП оценивалась качественно, путём одностороннего нагрева на стальной поверхности и фиксации температуры возникновения визуальных деструктивных изменений. К таковым относится начало интенсивного газовыделения (сопровождается дымовыделением, закипанием или подёргиванием) или изменения цвета (пожелтения, побурения, обугливания) при разложении. Термостойкость образцов по дымогазовыделению позволяет выявить экстремальную температуру их устойчивости как твёрдого тела. Температура начала деструкции (изменения цвета с прозрачно-белого на бурый), и температура окончательного разложения (расплавление и сильное дымление) важны для определения потенциальной пожароопасности и общей термостойкости полимерных изделий.

Установлено, что пирофиллит способствует повышению термостойкости полиэпоксида, особенно на начальных и средних стадиях разложения (Рис.9, Таб.4). Так, температура появления тёмных зон в образце увеличивается почти на 20% (до 350 °С), а температура полного почернения – почти на 10% (до 400-405 °С).

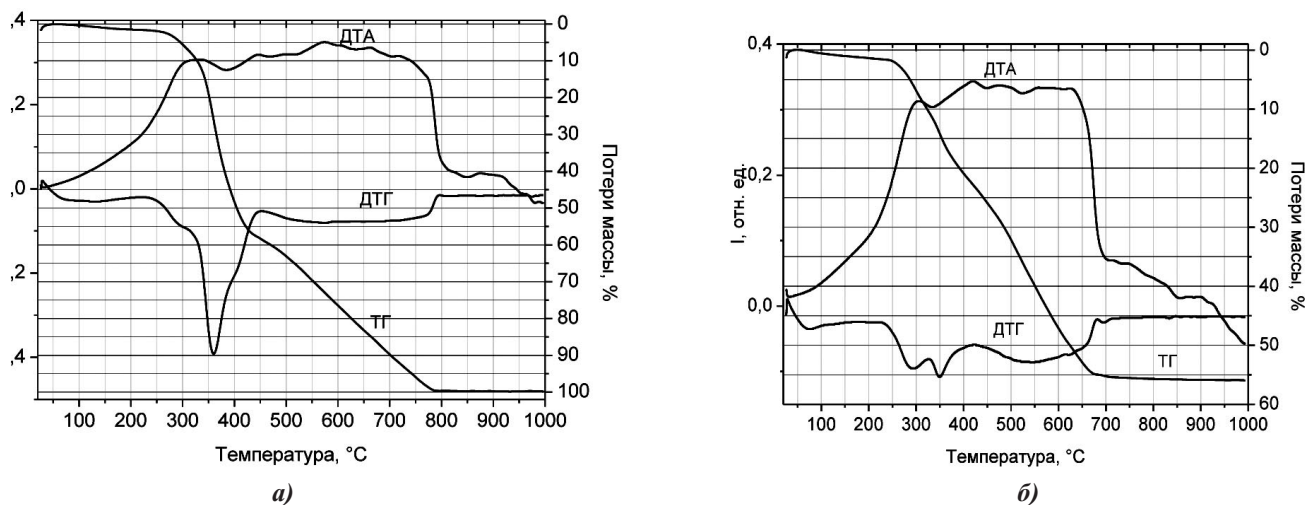


Рис. 8. Термограммы полимера без (а) и с 50 мас% (б) пирофиллита.
Fig. 8. Mass lost versus temperature of epoxy polymer (a) and that filled with 50 mass% of pyrophyllite (b)

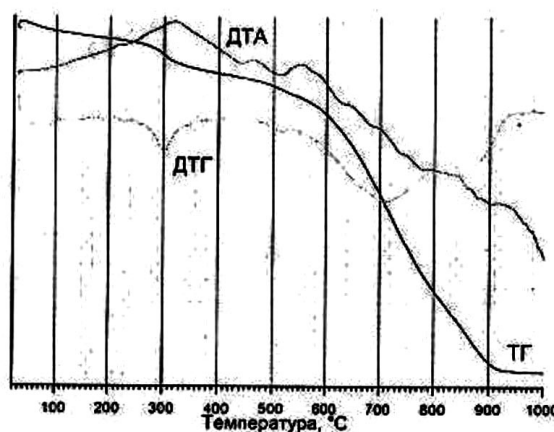


Рис 8А. Типичная термограмма пирофиллита (марки Алсил)
Fig. 8А. Typical thermogram pyrophyllite (brand Alsil)

ВЫВОДЫ

1. Пирофиллит хорошо совмещается с эпоксидной смолой, образуя легкоформируемые и хорошо отверждаемые вязкотекучие массы. После отверждения высоконаполненной композиции (25-50 мас%) образуются композиты с приемлемыми эстетическими характеристиками и низкой (при 50 мас%) усадкой.
2. Введение пирофиллита в эпоксидную смолу приводит к росту стойкости к истиранию. Остальные исследованные характеристики прочности (прочность при сжатии, адгезия к стеклопластику, прочность при разрыве ровинга) как правило численно не увеличивались.
3. Стойкость в агрессивном органическом сольвенте (эфирацетатный полиграфсольвент) существенно возрастает с ростом содержания пирофиллита, в особенности при 25-50 мас%. Это говорит об уплотнении полимерной сетки после введения наполнителя. Стойкость к сильному окислителю (концентрированной азотной кислоте) с наполнением несколько ухудшается, без существенного изменения характера набухания.

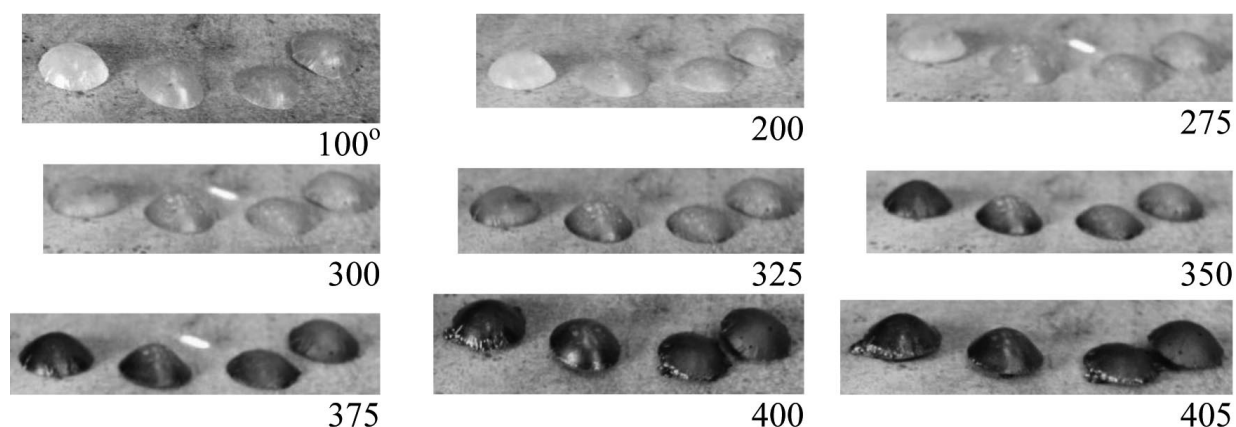


Рис.9. Вид образцов при разных температурах (100–405 °С). Слева направо на каждой из фото – образцы с 0, 10, 25 и 50 мас% пирофиллита

Fig. 9. A general view of the specimens after heating at temperatures 100–405 °C. Each photograph shows specimens with 0, 10, 25 and 50 mass% of pyrophyllite (from left to right)

Таблица 4

Температуры изменения состояний образцов при одностороннем нагреве

	Концентрация (мас%) пирофиллита			
	0	10	25	50
Появление тёмных зон	300	300	350	350
Полное почернение	370	400	400	405
Кипение \ дымление	380	Нет	400	400

4. Методом дериватографии существенных сдвигов температур разложения композита после введения пирофиллита не обнаружено. Температура потери 10% массы для ненаполненного и наполненного 50 мас% композита сохраняется на уровне 325 °С, температура завершения первичного разложения – 425 °С. При этом наполнение снижает общую массу выгораемого композита. Анализ же по одностороннему нагреву показал, что после наполнения стойкость к нагреву повышается, особенно при 25-50 мас% наполнения.

Библиографический список

1. НАЛИВНЫЕ ПОЛИМЕРБЕТОННЫЕ ПОЛЫ, http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3950
2. Семкив О. М., Разработка эпоксидных композиционных материалов с пониженной горючестью и улучшенными эксплуатационными свойствами, *Диссертация ктн*, 21.06.02. – Пожарная безопасность, Харьков, 2003.
3. М.И.Шандрук, О.В.Зинченко, В.Д.Ежова, Е.В.Лебедев. Синтез и свойства наполненных гидроксидом алюминия эпокси-алюмофосфатных композиций. *Полимерный Журнал*, т.29, №3, с.229-232, 2007, Киев
4. М. И. Шут, О.В. Горшунов, Т. Г.Сичкарь. Стойкость металлосодержащих композиционных материалов на основе эпоксидного полимера в агрессивных средах, *Полимерный Журнал*, т. 28, №4, с.314-320, 2006г., Киев.
5. Д.О. Шаповалов, С.Н. Зыбайло, В.В. Веды, В.Л. Юшко, Использование продуктов окисления отходов натурального каучука для получения защитных покрытий металлов, *Труды конференции «Композиционные Материалы»*, Киев, НТУКПИ, 2014.
6. Группа талька-пирофиллита: <http://geoman.ru/books/item/f00/s00/z0000065/st130.shtml>. - 2014
7. Yoon Young Choi , Se Nyoun Lee , Sung Hun Ryu, Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 2009, no.63, pp.47–55.
8. Suy.Yu, Seun.Yang, Maen.Cho, Multi scale modeling of cross-linked epoxy composites. *Polymer*, 2009, no.50, pp.945-952.
9. Д.Л.Старокадомский, С.В.Головань, И.Г. Телгеев, А.А.Ткаченко, Б.Г.Мисчанчук, Дисперсность кремнезёма и модифицирование его поверхности как факторы усиления эпоксиполимерного композита, *Полимерный Журнал*, 2011, т. 33, №2, сс.140-148.
10. Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Свойства стеклопластиков на основе эпоксидиановой смолы,

наполненной аэросило., *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2009, т. 15, №3, с. 437-447.

11. Загордонский, С.Гнатишин, Р.Складанюк, Некоторые аспекты влияния высокодисперсных наполнителей на термическую стойкость эпоксидного полимера ЭД-20, *Вестник Львовского Гос. Университета*, 2007, С.118-132.

12. J.Jiao, X.Sun, Th.J.Pannavia, Mesostructured silica for the reinforcement and toughening of rubbery and glassy epoxy polymers, *Polymer*, 2009, no.50, P.983-989.

REFERENCES

1. Nalivnye polimerbetonnye poly: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3950 (in Russian)
 2. Semkiv O. M., Development of epoxy composites with reduced flammability and improved performance characteristics, Thesis, *Fire Safety – Pozharnaja bezopasnost'*, Har'kov, 21.06.02, 2003.
 3. M.I.Shandruk, O.V.Zinchenko, V.D.Ezhova, E.V.Lebedev. Synthesis and properties of aluminum hydroxide filled epoxy compositions aluminophosphate. *Polymer Journal - Polimernyy Zhurnal*, v. 29, №3, p. 229-232, 2007, Kiev (in Russian).
 4. M. I. Shut, O.V. Gorshunov, T. G.Sichkarm. Resistance metal composite materials based on epoxy resin in hostile environments. *Polymer Journal - Polimernyy Zhurnal*, v. 28, №4, p. 314-320, 2006, Kiev (in Russian).
 5. D.O. Shapovalov, S.N. Zybalyo, V.V. Ved', V.L. Yushko, The use by epoxidation of waste products of natural rubber for protective coatings of metals. *Proceedings of the Conference «Composite Materials» - Trudy konferentsii «Kompozitsionnye Materialy»*, Kiev, NTU KPI, 2014, (in Russian).
 6. Gruppya tal'ka-pirofillita: <http://geoman.ru/books/item/f00/s00/z0000065/st130.shtml>. - 2014 (in Russian).
 7. Yoon Young Choi, Se Hyoung Lee, Sung Hun Ryu, Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 2009, no.63, pp. 47-55.
 8. Suy.Yu, Seun.Yang, Maen.Cho, Multi scale modeling of cross-linked epoxy composites. *Polymer*, 2009, no.50, pp.945-952.
 9. D.L.Starokadomskiy, S.V.Golovan', I.G. Telegeev, A.A.Tkachenko, B.G.Mischanchuk. Dispersity of silica and modifying its surface as factors strengthening epokspolimernogo composite. *Polymer Journal - Polimernyy Zhurnal*, 2011, v. 33, №2, pp.140-148, (in Russian).
 10. Korokhin R.A., Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A., Properties of GRP based epoksidianovoy resin filled Aeros. *Mechanics of composite materials and structures- Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsiy*, 2009, v. 15, №3, p. 437-447, (in Russian).
 11. Zakordonskiy, S.Gnatishin, R.Skladanyuk, Some aspects of the influence of fine fillers on the thermal stability of epoxy resin ED-20, *Bulletin of the Lviv Gos.University - Vestnik L'vovskogo Gos.Universiteta*, 2007, pp.118-132, (in Russian).
 12. J.Jiao, X.Sun, Th.J.Pannavia, Mesostructured silica for the reinforcement and toughening of rubbery and glassy epoxy polymers, *Polymer*, 2009, no.50, P.983-989.
- Авторы выражают благодарность к.х.н. Борисенко Н.В. за помощь в съёмке дериватограмм, вед. инж. Ткаченко А.А. и вед. инж.Гаращенко И.И. - за содействие в проведении механических испытаний.*

Сведения об авторах

Д.Л.Старокадомский¹: канд. хим. наук, научный сотрудник Института химии поверхности НАН Украины, г.Киев, stard83@mail.ru, тел +38-066-7864004;

Е.М.Пахлов, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник Института химии поверхности НАН Украины, г.Киев, тел. +38-044-2216076.

¹ Контактное лицо