

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-3-28-35

УДК 669:678.06:544.72

## РОЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Н. Р. ПРОКОПЧУК, И. О. ЛАПТИК\*

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

*Цель работы — определить величину тока на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ; установить корреляцию между величиной тока, строением надмолекулярной структуры и свойствами полимерных композитов; выявить влияние заряда поверхности наночастиц на формирование структуры и на свойства полимерных композитов.*

*Объектами исследования являлись: модифицированные защитные антикоррозионные покрытия по стали на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, отвержденной новым отвердителем канифолетерпеностирольно-малеиновым аддуктом; модельный состав для точного литья по выплавляемым моделям ЗГВ-101; наночастицы  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Определены значения термостимулированных токов (ТСТ, нА) на поверхности наночастиц:  $\text{TiO}_2 = -4$ ;  $\text{ZnO} = -3,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = -2,0$ ;  $\text{SiO}_2 = -1,0$ . ТСТ стабильны в интервале температур 20–200 °С. Установлено увеличение гель-фракции (физического структурирования) антикоррозионных покрытий наночастицами в ряду  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ . Максимальные физические взаимодействия ван-дер-ваальсового типа образуются наночастицами при сверхмалых количествах (0,005–0,010) мас.%. С увеличением концентрации до 0,02 мас.% всех наночастиц гель-фракция, твердость, адгезия, прочность при ударе покрытий убывают, по-видимому, из-за уменьшения межмолекулярных взаимодействий за счет агломерации избыточных наночастиц. Наблюдается корреляция величин ТСТ на поверхности наночастиц, показателей гель-фракции и физико-механических свойств покрытий. Химическая стойкость покрытий располагается в том же ряду:  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  и она достигает максимума при концентрации наночастиц 0,01 мас.%. При наномодифицировании модельного состава ЗГВ-101 наблюдается улучшение важнейших эксплуатационных свойств: снижается линейная усадка и повышается теплостойкость модельного состава ЗГВ-101 в том же ряду  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  с максимальным эффектом при концентрации всех наночастиц 0,01 мас.%.*

**Ключевые слова:** наночастицы, энергетическое состояние поверхности, антикоррозионные покрытия, модельный состав ЗГВ-101, гель-фракция, линейная усадка, теплостойкость.

---

\*Автор для переписки. E-mail: Inna.laptyk@yandex.ru

Для цитирования:

Прокопчук Н. Р., Лаптик И. О. Роль энергетического состояния поверхности наночастиц в формировании структуры и свойств полимерных нанокompозитов // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 3. С. 28–35. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-3-28-35>

---

\*Author for correspondence. E-mail: Inna.laptyk@yandex.ru

For citation:

Prokopchuk N. R., Laptyk I. O. Role of the energy state of the nanoparticle surface in the formation of the structure and properties of polymer nanocomposites. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 3, pp. 28–35. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-3-28-35>

# THE ROLE OF THE ENERGY STATE OF THE NANOPARTICLE SURFACE IN THE FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES

N. R. PROKOPCHUK, I. O. LAPTIK<sup>+</sup>

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

*The aim of the work is to determine the magnitude of the current on the surface of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  particles; to establish a correlation between the magnitude of the current on the surface of nanoparticles, the structure of the supramolecular structure and the properties of composites; to identify the effect of the charge on the surface of nanoparticles on the formation of the structure and on the properties of polymer composites.*

*The objects of the study were: modified ones protective anticorrosive coatings on steel based on epoxy-diane resin ED-20, cured with a new hardener rosin-styrene-oleic adduct; the model composition for precision casting on moldable ZGV-101 models,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. The values of thermally stimulated currents (TST) in pA on the surface of nanoparticles are determined:  $\text{TiO}_2 = -4.0$ ;  $\text{ZnO} = -3.5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = -2.0$ ;  $\text{SiO}_2 = -1.0$ . TST are stable in the temperature range of 20–200 °C. An increase in the gel fraction (physical structuring) of anticorrosive coatings with nanoparticles in the range  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  has been established. The maximum physical interactions of the Van der Waals type are formed by nanoparticles at extremely small amounts (0.005–0.010) wt.%. With an increase in concentration to 0.02 wt.% of all nanoparticles in the gel fraction, hardness, adhesion, and impact strength of coatings decrease, apparently due to a decrease in intermolecular interactions due to agglomeration of excess nanoparticles. There is a correlation between the values of TST on the surface of nanoparticles, the gel fraction and physico-mechanical properties of coatings. The chemical resistance of the coatings is in the same range:  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  and it reaches its maximum at a concentration of 0.01 wt.% nanoparticles. With the nanomodification of the model composition of ZGV-101, an improvement in the most important operational properties is observed: linear shrinkage decreases and the heat resistance of the model composition of ZGV-101 increases in the same range  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  with a maximum effect at a concentration of all nanoparticles of 0.01 wt.%.*

**Keywords:** nanoparticles, energy state of the surface, anticorrosive coatings, model composition of ZGV-101, gel fraction, linear shrinkage, heat resistance.

## Введение

Развитие новой техники и технологий требует создания изделий из металлов, защищенных антикоррозионными покрытиями с повышенной устойчивостью к внешним температурным и механическим воздействиям и агрессивным средам. Эту проблему экономически целесообразно решать наномодифицированием промышленных грунтовок и эмалей [1]. Использование наноразмерных частиц (10–100 нм) в защитных лакокрасочных материалах актуально, т. к. правильный выбор наномодификатора, его концентрации и способ введения позволяет значительно улучшить эксплуатационные свойства покрытий без изменения технологии их формирования с минимальным увеличением стоимости [2–3].

Физической основой наномодифицирования являются потенциальные возможности наночастиц с высокой поверхностной энергией образовывать ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность звеньев и сегментов макромолекул, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия и др. [4]. Применение нанотехнологий и использование наноматериалов для улучшения

свойств различных композиций — важнейшее направление развития современного материаловедения [5–6]. Среди антикоррозионных покрытий широко применяются покрытия на основе эпоксидных смол (ЭС) [7–8]. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп позволяет их отверждать отвердителями — соединениями с аминогруппами, карбоксильными, ангидридными и другими функциональными группами. Наибольшее распространение получили отвердители аминного типа (алифатические, ароматические, гетероциклические амины и их производные). Покрытия, в которых используются такие отвердители, отличаются хорошими механическими свойствами и химической стойкостью. Однако амины токсичны. Кроме того, большой экзотермический эффект при отверждении приводит к местным перегревам и образованию внутренних напряжений в покрытиях. Несмотря на это такие покрытия широко применяются, но вместе с тем исследование процесса отверждения ЭС продолжают [9]. Для получения нетоксичных эпоксидных композиций нами использован новый отвердитель — канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт (КТСМА), получаемый из возобновляемого растительного сырья [10].



Возрастающие требования к металлургической и машиностроительной продукции стимулируют разработку новых высокоэффективных способов обработки металлов. Благодаря своим преимуществам по сравнению с другими способами изготовления отливок, метод литья по выплавляемым моделям получил значительное распространение [11–14]. Базовым вариантом нескольких типов составов является модельный состав (МС) ЗГВ-101 для точного литья по выплавляемым моделям, применяемый на ряде предприятий России и Беларуси. В работе [13] сформулированы основные требования к МС отливок особо ответственного назначения: их улучшенные теплостойкость и усадка.

На основании литературных данных [15–19] поставлена практическая задача: повысить устойчивость к температурным воздействиям и агрессивным средам антикоррозионных покрытий по стали на основе ЭС + КТСМА и МС ЗГВ-101 путем введения наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  в полимерные матрицы.

Ранее при наномодифицировании эпоксидных покрытий по стали и ЗГВ-101 наночастицами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  было установлено существенное повышение стойкости полимерных композитов в агрессивных средах [1]. Была предложена гипотеза, объясняющая повышение твердости, прочности при ударе, адгезии, стойкости к воздействию жидкостей эпоксидных покрытий по стали, а также снижение усадки и повышение теплостойкости МС ЗГВ-101. Согласно этой гипотезе, наночастицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с полярными группами ЭС и компонентами, входящими в МС ЗГВ-101. При этом образуются дополнительные физические взаимодействия к существующим в изученных композитах. В результате снижается молекулярная подвижность звеньев олигомерных молекул, что и приводит к повышению устойчивости композитов в агрессивных средах.

**Цель работы** — определить величину тока на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ; установить корреляцию между величиной тока, строением надмолекулярной структуры и свойствами полимерных композитов; выявить влияние заряда поверхности наночастиц на формирование структуры и на свойства полимерных композитов.

#### Материалы и методы исследования

Для получения антикоррозионных покрытий по стали использовали композицию: ЭС ЭД-20 [7], новый отвердитель — канифолетерпеностирольно-малеиновый аддукт (КТСМА) (рис. 1) [10].

КТСМА в своем составе имеет функциональные ангидридные и карбоксильные группы, необходимые для взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы для образования пространственной химически сшитой структуры покрытия. КТСМА — экологически безопасный продукт из возобновляемого лесохимического сырья. Состав КТСМА предположительно

представляет собой многокомпонентные сплавы малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, стирильно-малеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом.

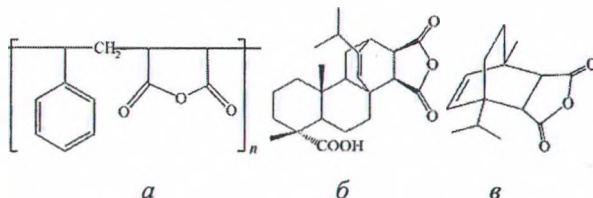


Рисунок 1 — Структурные формулы предполагаемых продуктов в отвердителе КТСМА: а — стиромаль; б — малеопимаровая кислота; в — аддукт  $\alpha$ -терпинена и малеинового ангидрида [10]  
Fig. 1 — Structural formulas of the proposed products in the KTSMA hardener: а — styromale; б — maleopimaric acid; в — adduct of  $\alpha$ -terpinene and maleic anhydride [10]

Объектами исследования стали МС ЗГВ-101 для точного литья по выплавляемым моделям («Завод горного воска», Беларусь), а также нанопорошки («Hebei Suoyi Material Technology», КНР), характеристика которых представлена в табл. 1. Наночастицы добавляли в количестве 0,005 мас.%; 0,010 мас.%; 0,020 мас. %.

Таблица 1 — Характеристики модифицирующих наночастиц  
Table 1 — Characteristics of modifying nanoparticles

| Химическая формула наночастиц | Размер наночастиц, нм | Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$ |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$                | 20–30                 | 20–50                                      |
| $\text{ZnO}$                  | 30                    | 20–50                                      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$       | 30                    | 30–60                                      |
| $\text{SiO}_2$                | 30                    | 25–50                                      |

Из приведенных данных видно, что все исследованные наночастицы имеют практически равные размеры и площади удельной поверхности, что важно для оценки роли электрического заряда на поверхности наночастиц в формировании надмолекулярной структуры и свойств нанокомпозитов.

Все составы наносили на предварительно подготовленные металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм. В состав лакокрасочных композиций входили ЭС ЭД-20 (ГОСТ 10587), КТСМА и пластификатор, в качестве которого выступил ДЭГ-1 (ГОСТ 10136). Было установлено, что оптимальное количество пластификатора ДЭГ-1 в композиции составило 7% от массы смолы. Для обеспечения стехиометрического соотношения между функциональными группами смолы и отвердителя их массовое соотношение составило 3 : 2. Для получения однородной массы при смешении смолы с отвердителем, последний растворяли в ацетоне при тщательном перемешивании. Формирование покрытия протекало в сушильном шкафу «SNOL 24/200 LSP 01» («SnoITherm», Литва) при температуре 120 °C в течение 45 мин. Так как в качестве растворителя использовался ацетон, то все покрытия предварительно сушили в естественных условиях  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Исследование энергетического состояния поверхности наночастиц проведено методом термостимулированных токов (ТСТ) на приборе «ST-1» («Микротестмашины», Россия) в интервале температур 20–200 °С.

Динамическую вязкость неотвержденных эпоксидных композиций измеряли на ротационном вискозиметре «Brookfield RVDV- II+Pro» («Brookfield Engineering Laboratories», США).

Адгезию эпоксидных покрытий определяли согласно ГОСТ 15140. Прочность при ударе эпоксидных покрытий определяли согласно ГОСТ 4765. Твердость эпоксидных покрытий определяли согласно ГОСТ 5233. Стойкость покрытий к статическому воздействию воды и 3%-ного водного раствора хлорида натрия определяли по ГОСТ 9.403. Определение температуры каплепадения и температуры размягчения проводили в соответствии с ГОСТ 15981 и ГОСТ 23863, усадку МС ЗВ-101 измеряли согласно ГОСТ 8.051.

### Результаты и их обсуждение

Поскольку при проведении ТСТ-анализа использовали одну и ту же навеску наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,

$\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , а частицы имели одинаковый размер и одинаковую площадь удельной поверхности, то величина ТСТ напрямую связана со значением электрического заряда на поверхности наночастиц (количество наночастиц в навеске образца одинаково). Следовательно, разница в значениях ТСТ обусловлена разницей электрического заряда на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . На рис. 2 приведены температурные зависимости ТСТ для частиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Рост значений ТСТ в ряду  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$  свидетельствует о росте в этом же ряду количества носителей зарядов на поверхности наночастиц, которые способны физически взаимодействовать с полярными группами в макромолекулах ЭД-20 и функциональными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. ТСТ стабильны в интервале температур 20–200 °С.

Для оценки влияния наночастиц на надмолекулярную структуру полимерной матрицы измеряли динамическую вязкость на ротационном вискозиметре «Brookfield RVDV- II+Pro». На рис. 3 представлены данные о влиянии различных наночастиц на динамическую вязкость полимерных композитов.

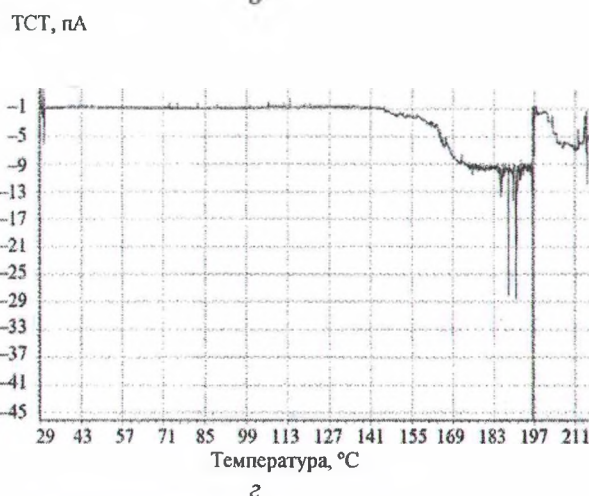
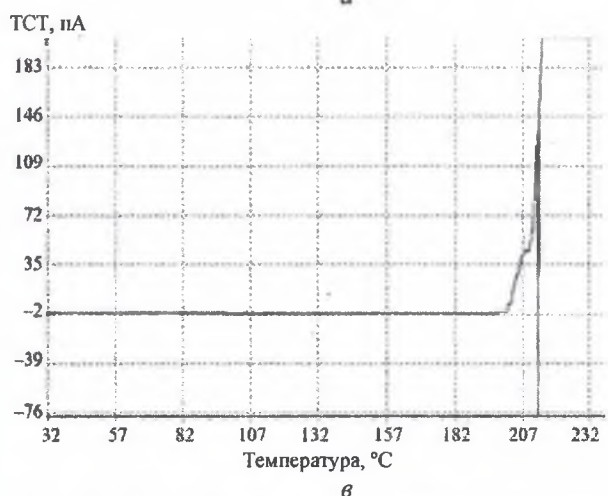
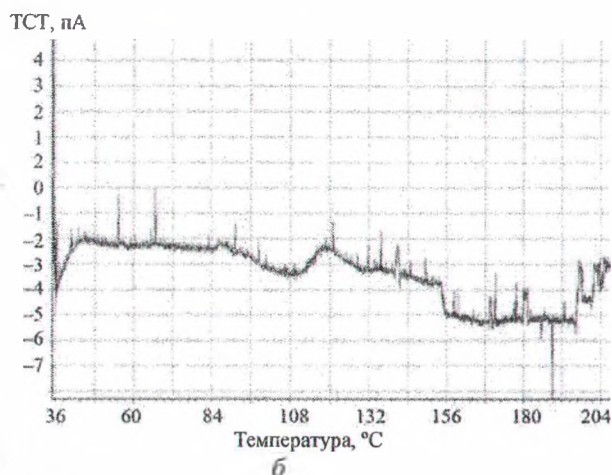
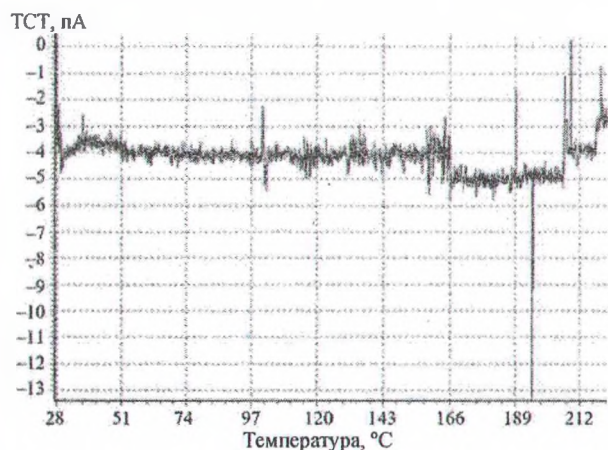


Рисунок 2 — Температурные зависимости ТСТ токов для частиц: а —  $\text{TiO}_2$ ; б —  $\text{ZnO}$ ; в —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; г —  $\text{SiO}_2$

Fig. 2 — Temperature dependences of thermally stimulated currents for particles: а —  $\text{TiO}_2$ ; б —  $\text{ZnO}$ ; в —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; г —  $\text{SiO}_2$



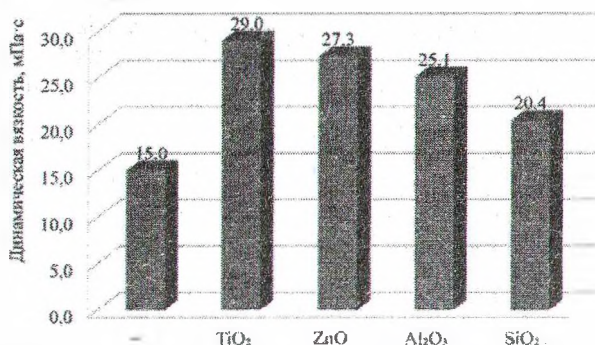


Рисунок 3 — Влияние наночастиц на динамическую вязкость композиций

Fig. 3 — The effect of nanoparticles on the dynamic viscosity of compositions

Видно, что под действием наночастиц динамическая вязкость существенно возрастает в том же ряду, что и значения ТСТ:  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ . Затруднение вязкого течения под действием напряжений сдвига свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий ван-дер-ваальсового типа в композиции. Физические взаимодействия между наночастицами и эпоксидными и гидроксильными группами олигомерных молекул ЭД-20 требуют дополнительных механических напряжений для перемещения их друг относительно друга, что и приводит к повышению динамической вязкости.

Гель-фракция характеризует плотность сшивки макромолекул ЭС ЭД-20 молекулами отвердителя. При высокой плотности сшивки (густой равномерной сетчатой структуре) композиты характеризуются повышенной устойчивостью в агрессивных средах. Наночастицы, введенные в композиции, создают дополнительные к химическим поперечным связям физические взаимодействия между полярными группами ЭС и электрически заряженными поверхностями наночастиц. В результате гель-фракция возрастает, физико-механические свойства улучшаются.

Содержание гель-фракции в эпоксидных пленках представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует: чем выше заряд на поверхности наночастиц, тем выше гель-фракция отвержденных пленок. Оптимальная концентрация всех наночастиц 0,005 мас.%. С увеличением концентрации наночастиц гель-фракция убывает из-за уменьшения межмолекулярных взаимодействий за счет агломерации части наночастиц. Поскольку гель-фракция определялась при температуре кипения 56–69 °С, а ТСТ стабильны до 200 °С, часть макромолекул ЭС, связанных наночастицами, не переходят в растворитель и гель-фракция увеличивается.

Таблица 2 — Гель-фракции G в эпоксидных пленках  
Table 2 — G gel fractions in epoxy films

| Название наночастиц            | Гель-фракция G, % эпоксидных пленок в зависимости от концентрации наночастиц, мас. % |       |      |      |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
|                                | 0                                                                                    | 0,005 | 0,01 | 0,02 |
| TiO <sub>2</sub>               | 6,5                                                                                  | 33,5  | 22,4 | 15,3 |
| ZnO                            |                                                                                      | 27,3  | 17,5 | 14,5 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                                                                      | 18,4  | 12,3 | 11,8 |
| SiO <sub>2</sub>               |                                                                                      | 15,7  | 12,2 | 10,6 |

Влияние природы наночастиц на формирование комплекса физико-механических свойств защитных покрытий подтверждается данными табл. 3. Чем выше заряд на поверхности наночастиц, тем больше возрастают межмолекулярные взаимодействия в защитном покрытии и плотность покрытия, а, следовательно, растет и его твердость. Дополнительная эластичная физическая сетка выступает демпфером, принимает на себя механическую кинетическую энергию падающего бойка, и прочность покрытий при ударе возрастает с 30 см до 90 см. Заряженные поверхности наночастиц взаимодействуют с оксидом железа на поверхности металла. Адгезия эпоксидного покрытия улучшается, с 4-х до 1-го балла, препятствуя тем самым подпленочной коррозии.

Повышение химической стойкости покрытий к статическому воздействию воды и 3%-ного водного раствора хлорида натрия наночастицами подтверждается данными в табл. 4.

Чем больше заряд на поверхности наночастиц, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие в покрытии, тем больше затруднена диффузия агрессивной среды к стальной поверхности, вызывающей ее коррозию.

Решающая роль заряда поверхности наночастиц разной природы проявляется также в снижении усадки и повышении теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 (рис. 4).

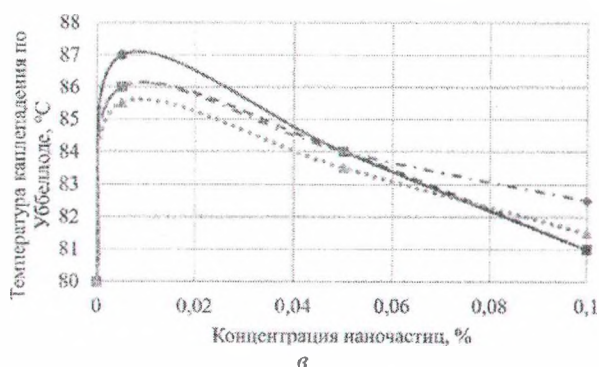
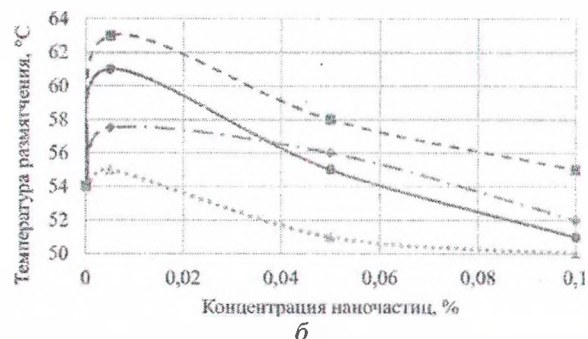
Оптимальной концентрацией всех наночастиц является концентрация 0,01 мас.%. При этой концентрации усадка снижается с 0,80% до 0,42% ( $\text{TiO}_2$ ); с 0,80% до 0,43% ( $\text{ZnO}$ ); с 0,80% до 0,60% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); с 0,80% до 0,65% ( $\text{SiO}_2$ ), т. е. чем больше заряд на поверхности наночастиц, тем больше снижается усадка. Температура размягчения повышается с 54 °С до 63 °С ( $\text{TiO}_2$ ); с 54 °С до 61 °С ( $\text{ZnO}$ ); с 54 °С до 58 °С ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); с 54 °С до 55 °С ( $\text{SiO}_2$ ). Температура каплепадения по Уббеллоде повышается с 80 °С до 87 °С ( $\text{TiO}_2$ ); с 80 °С до 86 °С ( $\text{ZnO}$ ); с 80 °С до 85 °С ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); с 80 °С до 84 °С ( $\text{SiO}_2$ ). Теплостойкость модельного состава ЗГВ-101 возрастает с ростом заряда на поверхности наночастиц.

Таблица 3 — Физико-механические свойства защитных покрытий, модифицированных наночастицами  
Table 3 — Physical and mechanical properties of protective coatings modified with nanoparticles

| Физико-механические свойства | Без наночастиц | ZnO, мас. % |      |      | TiO <sub>2</sub> , мас. % |      |      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. % |      |      | SiO <sub>2</sub> , мас. % |      |      |
|------------------------------|----------------|-------------|------|------|---------------------------|------|------|-----------------------------------------|------|------|---------------------------|------|------|
|                              |                | 0,005       | 0,01 | 0,02 | 0,005                     | 0,01 | 0,02 | 0,005                                   | 0,01 | 0,02 | 0,005                     | 0,01 | 0,02 |
| Твердость, отн. ед.          | 0,10           | 0,50        | 0,30 | 0,80 | 0,80                      | 0,61 | 0,57 | 0,56                                    | 0,49 | 0,37 | 0,54                      | 0,53 | 0,39 |
| Адгезия, балл                | 4              | 2           | 1    | 1    | 1                         | 1    | 1    | 2                                       | 2    | 2    | 2                         | 2    | 2    |
| Прочность при ударе, см      | 30             | 50          | 70   | 90   | 90                        | 70   | 30   | 50                                      | 20   | 30   | 40                        | 20   | 30   |

Таблица 4 — Химическая стойкость покрытий к статическому воздействию воды и 3%-ного водного раствора хлорида натрия  
Table 4 — Chemical resistance of coatings to static effects of water and 3% aqueous sodium chloride solution

| Содержание наночастиц, мас. %  |       | Стойкость к статическому воздействию при $(20 \pm 2)$ °C, сут, не менее |                       | Адгезия, баллы |
|--------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|
|                                |       | вода                                                                    | 3%-ый водный р-р NaCl |                |
| Без наночастиц                 |       | 5                                                                       | 4                     | 4              |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,005 | 9                                                                       | 7                     | 1              |
|                                | 0,010 | 8                                                                       | 9                     | 1              |
|                                | 0,020 | 8                                                                       | 6                     | 1              |
| ZnO                            | 0,005 | 6                                                                       | 5                     | 2              |
|                                | 0,010 | 7                                                                       | 5                     | 1              |
|                                | 0,020 | 8                                                                       | 7                     | 1              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,005 | 13                                                                      | 10                    | 2              |
|                                | 0,010 | 11                                                                      | 8                     | 2              |
|                                | 0,020 | 12                                                                      | 9                     | 2              |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,005 | 12                                                                      | 9                     | 2              |
|                                | 0,010 | 10                                                                      | 8                     | 2              |
|                                | 0,020 | 11                                                                      | 7                     | 2              |



—●— TiO<sub>2</sub>    —■— ZnO    —◆— Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    ····· SiO<sub>2</sub>

Рисунок 4 — Зависимость усадки (а), температуры размягчения (б) и каплепадения (в) от концентрации наночастиц  
Fig. 4 — Dependence of shrinkage (a), softening temperature (b), and drop-off (c) on the concentration of nanoparticles

Снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава обеспечивается тем, что дополнительные физические взаимодействия наночастиц с полярными группами компонентов ЗГВ-101 удерживают объем композита от сокращения при усадке и от расширения при нагревании тем сильнее, чем выше заряд на поверхности наночастиц.

## Выводы

Показана решающая роль заряда поверхности наночастиц в формировании надмолекулярной структуры и свойств полимерных нанокомпозитов. Установлена корреляция: рост величины ТСТ на поверхности наночастиц в ряду TiO<sub>2</sub> > ZnO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> — увеличение значений гель-фракции в отвержденных эпоксидных пленках — улучшение свойств (адгезии, твердости, прочности при ударе, устойчивости к статическому воздействию воды и 3%-ного раствора хлорида натрия) защитных покрытий по стали на основе ЭС ЭД-20, отвержденной КТСМА, в том же ряду, что и введенные в них наночастицы.

Установлено, что чем выше заряд на поверхности наночастиц, введенных в МС ЗГВ-101, тем его усадка ниже, а теплостойкость выше.

Подтвержден предложенный нами ранее механизм наномодифицирования полимерных композиций [1].

Объяснено влияние наночастиц на повышение устойчивости к механическим воздействиям и агрессивным средам антикоррозионных покрытий на основе ЭД-20 и МС ЗГВ-101.

## Благодарности

ТСТ измерены в Гродненском государственном университете им. Янки Купалы доцентом А. С. Антоновым.

Работа финансировалась в рамках НИР ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», Подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание 4.1.27 «Разработка научных основ и создание для точного литья металлических изделий по выплавляемым моделям, модельные составы и технологию их производства, отли-



чающиеся повышенной теплостойкостью и пониженной усадкой на основе олигомерных термопластичных матриц, полифункциональных продуктов переработки сосновой живицы и наноразмерных частиц различной химической природы».

## Обозначения

ДЭГ-1 — диэтиленгликоль; КТСМА — канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт; МС — модельный состав; ТСТ — термостимулированные токи; ЭС — эпоксидная смола.

## Литература

1. Прокопчук Н. Р., Глоба А. И., Лаптик И. О., Сырков А. Г. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 50–54. doi: 10.17580/tsm.2021.06.07
2. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y. S., Dufresne A., Danquah M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, no. 9, pp. 1050–1074. doi: 10.3762/bjnano.9.98
3. Polymer nanocomposites – additives, properties, applications, environmental aspects / NanoTrust, Austrian Academy of Sciences // Nanowerk. Mar 10, 2021 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=57487.php> (дата обращения: 07.07.2025).
4. Bailey E. J., Winey K. I. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review // *Progress in Polymer Science*, 2020, vol. 105. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101242
5. Konchus D. A., Sivenkov A. V. A surface structure formation of stainless steel using a laser // *Materials Science Forum*, 2021, vol. 1022, pp. 112–118. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1022.112
6. Syzrantsev V. V. Analysis of the variations in the surface properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by different synthesis methods // *Condensed Matter and Interphases*, 2022, vol. 24, no. 3, pp. 369–378. doi: 10.17308/kcmf.2022.24/9860
7. Сызранцев В. В. Вариация свойств отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами различных методов синтеза // *Нанотехнология и наноматериалы: сборник научных трудов международного симпозиума, Санкт-Петербург, Россия, 23–24 ноября 2022. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. С. 280–285.*
8. Сызранцев В. В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния // *Цветные металлы*. 2023. № 8. С. 34–38.
9. Long He, Lei Liu, Chang Cao, Feng Jiang, Jun Xu. Improved curing performances of epoxy resin by a structure-controllable self-emulsifying curing agent // *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, vol. 36, pp. 490–506. doi: 10.1080/01694243.2021.1929003
10. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
11. Алхимова В. А., Шарাপова Д. М. Коррозия и способы защиты насосно-компрессорных труб в нефтегазовой области // *Нанотехнология и наноматериалы: сборник научных трудов международного симпозиума, Санкт-Петербург, Россия, 23–24 ноября 2022. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. С. 21–26.*
12. Пожидаева С. Д., Агеева Л. С., Иванов А. М. Сравнительная характеристика окисления цинка и олова с участием кислот при комнатных температурах // *Записки Горного института*. 2019. Т. 235. С. 38–46. doi: 10.31897/PMI.2019.1.38
13. Репях С. И. Требования к модельным составам отливок особо ответственного назначения // *Металл и литей Украины*. 2010. № 11. С. 10–17.
14. Болобов В. И., Кувшинкин С. Ю. Материаловедение. Стали с особыми свойствами. Цветные металлы. Неметаллические материалы: учебное пособие. Санкт-Петербург: Нац. минерально-сырьевой ун-т “Горный”, 2014. 94 с.
15. Zhao Y., Xu J.-B., Zhanc J., Chen Y.-Q., Hu J.-M.

Electrodeposited superhydrophobic mesoporous silica films coembedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection // *Applied Surface Science*, 2020, vol. 508. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145242

16. Рассохина Л. И., Парфенович П. И., Нарский А. Р. Проблемы создания модельных композиций нового поколения на базе отечественных материалов для изготовления лопаток ГТД // *Новости материаловедения. Наука и техника: электронный научный журнал*. 2015. № 3 (15). С. 38–42 [Электронный ресурс]. URL: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_23697372\\_40750405.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23697372_40750405.pdf) (дата обращения: 10.05.2025).
17. Petrov G. V., Shneerson Ya. M., Andreev Yu. V. Extraction of platinum metals during processing of chromium ores from dunite deposits // *Journal of Mining Institute*, 2018, vol. 231, pp. 281–286. doi: 10.25515/PMI.2018.3.281
18. Syzyakov V. M., Brichkin V. N. About the Role of Hydrated Calcium Carboaluminates in Improving The Technology of Complex Processing of Nephelines // *Journal of Mining Institute*, 2018, vol. 231, pp. 292–298. doi: 10.25515/PMI.2018.3.292
19. Aleksandrova T. N., Heide G., Afanasova A. V. Assessment of refractory gold-bearing ores based of interpretation of thermal analysis data // *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 30–37. doi: 10.31897/PMI.2019.1.30

## References

1. Prokopchuk N. R., Globa A. I., Laptik I. O., Syrkov A. G. Uluchshenie svoystv pokrytiy po metallu nanoalmaznymi chastitsami [The properties of metal coatings enhanced with diamond nanoparticles]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2021, no. 6, pp. 50–54. doi: 10.17580/tsm.2021.06.07
2. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y. S., Dufresne A., Danquah M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, no. 9, pp. 1050–1074. doi: 10.3762/bjnano.9.98
3. Polymer nanocomposites – additives, properties, applications, environmental aspects (2021). Available at: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=57487.php> (accessed 07.07.2025).
4. Bailey E. J., Winey K. I. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review. *Progress in Polymer Science*, 2020, vol. 105. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101242
5. Konchus D. A., Sivenkov A. V. A surface structure formation of stainless steel using a laser. *Materials Science Forum*, 2021, vol. 1022, pp. 112–118. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1022.112
6. Syzrantsev V. V. Analysis of the variations in the surface properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by different synthesis methods. *Condensed Matter and Interphases*, 2022, vol. 24, no. 3, pp. 369–378. doi: 10.17308/kcmf.2022.24/9860
7. Syzrantsev V. V. Variatsiya svoystv otverzhdennoy epoksidnoy smoly s nanochastitsami razlichnykh metodov sinteza [Variation of properties of cured epoxy resin with nanoparticles of different synthesis methods]. *Sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnogo simpoziuma «Nanofizika i nanomaterialy»* [Proceedings of the International Symposium “Nanophysics and Nanomaterials”]. Saint-Petersburg: Sankt-Peterburgskiy gomyy universitet Publ., 2022, pp. 280–285.
8. Syzrantsev V. V. Uluchshenie svoystv polimernoy epoksidnoy matritsy dobavkami nanooksidov alyuminiya i kremniya [Improving the properties of a polymer epoxy matrix with additives of aluminum and silicon nanoxides]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 34–38
9. Long He, Lei Liu, Chang Cao, Feng Jiang, Jun Xu. Improved curing performances of epoxy resin by a structure-controllable self-emulsifying curing agent. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, vol. 36, pp. 490–506. doi: 10.1080/01694243.2021.1929003
10. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk: BGUT Publ., 2020. 412 p.
11. Alkhimova V. A., Sharapova D. M. Korroziya i sposoby zashchity nasosno-kompressornykh trub v neftegazovoy oblasti [Corrosion and methods of protection of pumping and compressor

- pipes in the oil and gas industry]. *Sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnogo simpoziuma «Nanofizika i nanomaterialy»* [Proceedings of the International Symposium "Nanophysics and Nanomaterials"]. Saint-Petersburg : Sankt-Peterburgskiy gornyy universitet Publ., 2022, pp. 21–26.
12. Pozhidaeva S. D., Ageeva L. S., Ivanov A. M. Sravnitel'naya kharakteristika okisleniya tsinka i olova s uchastiem kislot pri komnatnykh temperaturakh [Comparative analysis of zinc and tin oxidation with acids at room temperatures]. *Zapiski Gornogo instituta* [Journal of Mining Institute], 2019, vol. 235, pp. 38–46. doi: 10.31897/PMI.2019.1.38
  13. Repyak S. I. Trebovaniya k model'nym sostavam otливok osobno otvetstvennogo naznacheniya [Requirements for model compositions of castings for especially critical purposes]. *Metall i lit'e Ukrainy* [Metal and casting of Ukraine], 2010, no. 11, pp. 10–17.
  14. Bolobov V. I., Kuvshinkin S. Yu. *Materialovedenie. Stali s osobymi svoystvami. Tsvetnye metally. Nemetallicheskie materialy* [Materials science. Steels with special properties. Non-ferrous metals. Non-metallic materials]. Saint-Petersburg : Natsional'nyy mineral'no-syr'evoy universitet "Gornyy" Publ., 2014. 94 p.
  15. Zhao Y., Xu J.-B., Zhanc J., Chen Y.-Q., Hu J.-M. Electrodeposited superhydrophobic mesoporous silica films coembedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 508. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145242
  16. Rassokhina L. I., Parfenovich P. I., Narskiy A. R. Problemy sozdaniya model'nykh kompozitsiy novogo pokoleniya na baze otechestvennykh materialov dlya izgotovleniya lopatok GTD [The issues of developing model compositions of new generation on the basis of domestic materials for the manufacture of gas turbine engine blades]. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika : elektronnyy nauchnyy zhurnal* [News of materials science. Science and technology], 2015, no. 3 (15), pp. 38–42. Available at: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_23697372\\_40750405.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23697372_40750405.pdf) (accessed 10.05.2025).
  17. Petrov G. V., Shneerson Ya. M., Andreev Yu. V. Extraction of platinum metals during processing of chromium ores from dunite deposits. *Journal of Mining Institute*, 2018, vol. 231, pp. 281–286. doi: 10.25515/PMI.2018.3.281
  18. Syzyakov V. M., Brichkin V. N. About the Role of Hydrated Calcium Carboaluminates in Improving The Technology of Complex Processing of Nephelines. *Journal of Mining Institute*, 2018, vol. 231, pp. 292–298. doi: 10.25515/PMI.2018.3.292
  19. Aleksandrova T. N., Heide G., Afanasova A. V. Assessment of refractory gold-bearing ores based of interpretation of thermal analysis data. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 235, pp. 30–37. doi: 10.31897/PMI.2019.1.30

---

Поступила в редакцию 15.05.2025