

## ESTIMATING THE EFFECT OF FILLERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY GLUE COATINGS BY MICROINDENTATION

S. V. Smirnov<sup>1</sup>, I. A. Veretennikova<sup>1</sup>, E. O. Smirnova<sup>1\*</sup>, A. V. Pestov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya St., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation*

<sup>2</sup>*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St., 620137, Ekaterinburg, Russian Federation*

\*Corresponding author. E-mail: [evgeniya@imach.uran.ru](mailto:evgeniya@imach.uran.ru)

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation  
 Tel.: +7 (343)375 35 96; fax: +7 (343)374 53 30

Epoxy glue coatings based on the ED-20 epoxy-diane resin, filled with nanosized TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO oxides and applied on an aluminum-magnesium alloy base, are studied by instrumented indentation. Hardness, reduced normal modulus of elasticity and creep are chosen as characterizing parameters. The obtained characteristics are compared with the corresponding values for unmodified glue. It is demonstrated that modification of epoxy glue increases the hardness and reduced the normal modulus of the coating if compared to unfilled glue; however, the degree of increase for each additive is different. In the range of the loading time from 1 to 40 s, at a load of 1 N, all the samples show viscous properties, which are expressed in decreased hardness and lower speed of load application. The magnitude of the reduced normal modulus does not manifest itself as a function of the loading rate. A further increase in the loading time has an insignificant effect on the hardness value for all the samples. The introduction of the TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiers does not cause any quantitative change in the creep behavior as compared with the unmodified glue, the creep of these coatings being largely due to the polymer base. In turn, the addition of zinc oxide increases the tendency of the glue to creep, and this is probably due to the plasticizing effect of zinc alkoxides formed on the surface.

*Keywords: epoxy-diane resin, modifiers, oxides, creep, microindentation*

**DOI:** 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111

### References

1. Nielsen L. *Mekhanicheskie Svoystva Polimerov i Polimernykh Pokrytiy* [Mechanical Properties of Polymers and Composites]. M., Khimiya, 1978, 321 p. (In Russian).
2. Petrova A.P., Dementieva L.A., Lukina N.F., Anikhovskaya L.I. Film structural adhesives. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 10, pp. 7–12. (In Russian).
3. Dementieva L.A., Bocharova L.I., Lukina N.F., Petrov A.P. Multifunctional epoxy adhesives for aircraft equipment. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2006, no. 7, pp. 18–20. (In Russian).
4. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog Polym Sci.*, 2002, no. 28, pp. 83–114.
5. Rahman A., Ali I., Al Zahrani S., Eleithy R.H. A review of the applications of nanocarbon polymer composites. *NANO Brief Rep. Rev.*, 2011, no. 6, pp. 185–203.
6. Deesy Pinto, Luís Bernardo, Ana Amaro, Sérgio Lopes. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement. *Construction and Building Materials*, 2015, no. 95, pp. 506–524.
7. Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 2012, no. 75, pp. 543–548.
8. Wichmann M., Cascione M., Fiedler B., Quaresimin M., Schulte K. Influence of surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy resin nanocomposites. *Compos. Interfaces*, 2006, vol. 8, no. 13, pp. 699–715.

9. Chen Q., Chasiotis I., Chen C., Roy A. Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, no. 68, pp. 3137–3144.
10. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. The study of epoxy-polysulfone systems as a base of high-strength adhesives for aircraft applications. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12. (In Russian).
11. Nurullaev E.M., Ermilov A.S., Darovskikh A.V. Rheological and mechanical properties of polymer composite materials filled with dispersed particles. *Vestnik PNIPU. Aerokosmicheskaya Tekhnika*, 2013, no. 34, pp. 124–140. (In Russian).
12. Rubtsova E.V., Sharova, I.A., Petrova A.P. VK-36T high-strength film glue based on an epoxy-polysulfone system. *News of Material Science and Technology*, 2016, no. 6 (24), pp. 60–68. (In Russian).
13. Starkova O., Buschhorn S.T., Mannov E., Schulte K., Aniskevich A. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites. *Composites: Part A*, 2012, no. 43, pp. 1212–1218. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015
14. Jia Yu, Peng Ke, Gong Xing-long, Zhang Zhong. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *International Journal of Plasticity*, 2011, no. 27, pp. 1239–1251. DOI: 10.1155/2013/209529
15. Petrov A.P., Lukin N.F., Sharova I.A. Assessment of the strength of variously affected adhesive joints made with epoxy adhesives. In: *Vse Materialy. Entsiklopedicheskiy Spravochnik* [All metals. Encyclopaedic Handbook]. 2013, no. 8, pp. 28–34. (In Russian).
16. Aboubakr Sherif H., Kandil Usama F., Reda Taha Mahmoud. Creep of epoxy–clay nanocomposite adhesive at the FRP interface: A multi-scale investigation. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2014, no. 54, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003
17. Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2015, no. 67, pp. 1–94. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002
18. Oliveira G.L., Costa C.A., Teixeira S.C. S., Costa M.F. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Polymer Testing*, 2014, no. 34, pp. 10–16. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006
19. Suvorov A.L., Dultseva L.D., Ovchinnikov G.I., Khrustaleva E.A. Ostanina N.Yu., Abramov V.I. Preparation and properties of polymers derived from epoxy resins and oligochelatanophenylenesiloxanes. *Journal of applied chemistry*, 2003, vol. 76, no. 11, pp. 1895–1900. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000018697.76047.67 20
20. GOST R 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) State system for ensuring the uniformity of measurements. Metals and alloys. Hardness and other characteristics of materials at instrumental indentation test. Part 1. Test method. Intr. 2013-05-01. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 28 p. (In Russian).
21. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, no 6, pp. 1554–1583.
22. Peerapan Dittanet, Raymond A. Pearson Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer*, 2012, no. 53, pp. 1890–1905. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.052
23. Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 2012, no. 75, pp. 543–548. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.013
24. Lipatov Yu.S. *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Napolneniya Polimerov* [Physical and Chemical Bases for Polymer Filling]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 257 p. (In Russian).
25. Remias R., Kukovecz A., Daranyi M., Kozma G., Varga S., Konya Z., Kiricsi I. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, no. 24, pp. 3622–3627. DOI: 10.1002/ejic.200900308

Подана в журнал: 29.11.2017  
УДК 620.178.152.341.4 : 620.178.156  
DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ

С. В. Смирнов<sup>1</sup>, И. А. Веретенникова<sup>1</sup>, Е. О. Смирнова<sup>1\*</sup>, А. В. Пестов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

\*Ответственный автор. Электронная почта: [evgeniya@imach.uran.ru](mailto:evgeniya@imach.uran.ru)

Адрес для переписки: 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация  
Тел.: (343)375–35–96; факс: (343) 374–53–30

Методом инструментального индентирования исследованы клеевые покрытия на основе эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20, наполненные наноразмерными оксидами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве основы для покрытий использовали алюминий-магниевый сплав. Характеризующими параметрами были выбраны твердость, приведенный нормальный модуль упругости и ползучесть. Полученные характеристики сравнивали с соответствующими значениями для ненаполненного клея. Было показано, что модифицирование эпоксидного клея увеличивает значения твердости и контактного нормального модуля упругости покрытия по сравнению с ненаполненным клеем, однако степень увеличения для каждой добавки различна. В диапазоне времени нагружения от 1 до 40 с до нагрузки 1 Н все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявляет. Дальнейшее увеличение времени нагружения оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех образцов. Введение модификаторов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не вызывает количественного изменения зависимости ползучести от времени выдержки по сравнению с ненаполненным клеем, ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой. В свою очередь, добавление оксида цинка увеличивает склонность клея ЭП-2 к ползучести, что, вероятно, обусловлено пластифицирующим действием формирующихся на поверхности частиц алкоксидов цинка.

*Ключевые слова:* эпоксидно-диановая смола, модификаторы, оксиды, ползучесть, микроиндентирование.

### 1. Введение

Сфера применения эпоксидной смолы достаточно широка и включает судостроение, авиастроение, отрасли промышленного производства и др. Постоянное развитие технологий способствует расширению этого списка и возможностей применения данного материала. Эпоксидная смола никогда не используется в чистом виде. С точки зрения химического строения она представляет собой синтетическое олигомерное соединение, которое приобретает технологические свойства только после смешивания с различными отвердителями, способствующие окончанию реакций полимеризации, и наполнителями, определяющими технические и эксплуатационные характеристики [1].

Одним из направлений применения эпоксидной смолы является использование ее в виде клея. Эпоксидный клей является универсальным составом для склеивания материалов с непористой поверхностью (алюминия, фаянса, керамики, твердых пород древесины и др.),

обеспечивает высокий уровень адгезии и прочности образуемого соединения, широко применяется в различных отраслях промышленности [2, 3]. Применение наполнителей способствует улучшению тепловых, механических, реологических, электрических и оптических свойств эпоксидного клея [4, 5]. В качестве наполнителей могут использоваться частицы диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), кварца ( $\text{SiO}_2$ ), углеродные нанотрубки (CNTs) и др. [6–9]. Традиционно, такие элементы вводятся в полимерную матрицу в виде волокон или частиц. При этом конечные свойства клея зависят от нескольких факторов: типа и массовой концентрации введенной добавки, размера и распределения наполнителя в полимерной матрице, природы взаимосвязи между материалом матрицы и наполнителем [8, 9]. С практической точки зрения наибольший интерес представляет эпоксидный клей, обладающий однородной структурой, прочностью и пластичностью [10–12].

Для оценки эффективности использования эпоксидных клеев необходимо знать механические свойства получаемой смеси. В частности, для создания прочного цельного покрытия с высокой твердостью, но невосприимчивого к механическим воздействиям, необходимо повышать модуль упругости. Традиционно теоретические исследования прочностных и упругих свойств полимерных материалов при их модифицировании проводятся с использованием методов механики сплошных сред, позволяющих описывать как поведение микрообъемов, так и элементов конструкций. Экспериментальные свойства модифицированных полимеров определяются на образцах, подвергаемых стандартным испытаниям на растяжение, сжатие, изгиб [13–16]. Однако подобные испытания технически сложно применить для определения механических свойств тонких покрытий, особенно при определении локальных свойств. В связи с совершенствованием испытательного оборудования в последние годы ведутся активные исследования по применению микро- и наноиндентирования [16–18], атомно-силовой микроскопии для определения механических свойств тонких органических покрытий. Цель настоящей работы – исследование влияния наноразмерных оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – модификаторов эпоксидного клея на основе эпоксидной смолы ЭД-20 на микротвердость, ползучесть и модуль упругости получаемого покрытия.

## 2. Материал и оборудование

В работе использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 производства ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова» (г. Дзержинск) с эпоксидным числом 21,1 % и эпоксидный клей ЭТП-2 [19]. В качестве модификаторов использовали коммерческие оксид титана(IV) (чистота 99,5 %, средний размер частиц 21 нм), оксид кремния (IV) (чистота 99,5%, средний размер частиц 10–20 нм), оксид цинка(II) (чистота 99,5 %, размер частиц <100 нм), оксид алюминия (чистота 99,5 %, размер частиц <50 нм) производства Sigma-Aldrich.

Для получения композиций готовили раствор клея ЭТП-2 в тетрагидрофуране (ТГФ), в котором диспергировали оксиды с использованием шаровой мельницы с содержанием 10 мас %. Отверждение полученных таким образом клеев проводили в ранее разработанном режиме [19]. В качестве основы для покрытия применялись пластины алюминий-магниевого сплава АМг6. Средняя толщина покрытия составляла для образца с немодифицированным клеем 378 мкм, для образца, наполненного  $\text{TiO}_2$  – 80 мкм,  $\text{ZnO}$  – 328 мкм,  $\text{SiO}_2$  – 160 мкм,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 214 мкм.

Эксперименты по инструментальному индентированию [20] были проведены на современном комплексе NanoTriboindenter TI 950. Комплекс позволяет осуществлять испытания в диапазоне нагрузок от 30 нН до 10 Н, оснащен оптической системой – цветной ССД камерой для идентификации структур перед тестированием и визуализацией в режиме атомно-силовой микроскопии (SPM визуализация). Индентирование проводили с использованием трехгранной пирамиды Берковича. Первичную обработку результатов испытаний осуществляли с помощью программного обеспечения прибора, где приведенный модуль упругости и твердость определяются по методике Оливера – Фарра [21].

В качестве характеризующего параметра была выбрана твердость  $H$ , определяемая как отношение приложенной в данный момент нагрузки  $P_{max}$  к контактной площади  $A$ :

$$H = \frac{P_{max}}{A}.$$

Величину контактной площади рассчитываем по контактной глубине  $h_c$  невосстановленного отпечатка:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S},$$

где  $S = dP/dh$  контактная жесткость на начальном участке ветви разгрузки диаграммы индентирования;  $\varepsilon$  – коэффициент, зависящий от геометрии индентора, для индентора Берковича  $\varepsilon = 0,75$ .

Приведенный нормальный модуль упругости  $E_r$  рассчитываем по формуле:

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}.$$

Нормальный модуль упругости материала образца  $E_{sample}$  определяем из соотношения

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{sample}} + \frac{1 - \nu^2}{E_{indenter}},$$

где  $E_{indenter} = 1140$  ГПа;  $\nu_{indenter} = 0,07$  – нормальный модуль упругости и коэффициент Пуассона для материала алмазного индентора.

В качестве характеристики ползучести материала покрытия при заданном времени выдержки и величине постоянной испытательной нагрузки использовали значение относительного изменения глубины индентирования [20]:

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100\%,$$

где  $h_1$  – глубина индентирования при достижении испытательной нагрузки, поддерживаемой постоянной с момента  $t_1$ ; мм;  $h_2$  – глубина индентирования после выдержки под нагрузкой к моменту времени  $t_2$ , мм (рис. 1 б).

### 3. Экспериментальные исследования и их результаты

Индентирование проводили на поверхности покрытия, не подвергнутой механическим воздействиям, что обеспечило отсутствие влияния дополнительной обработки на полученные результаты. Испытания осуществляли при температуре  $22 \pm 2$  °С.

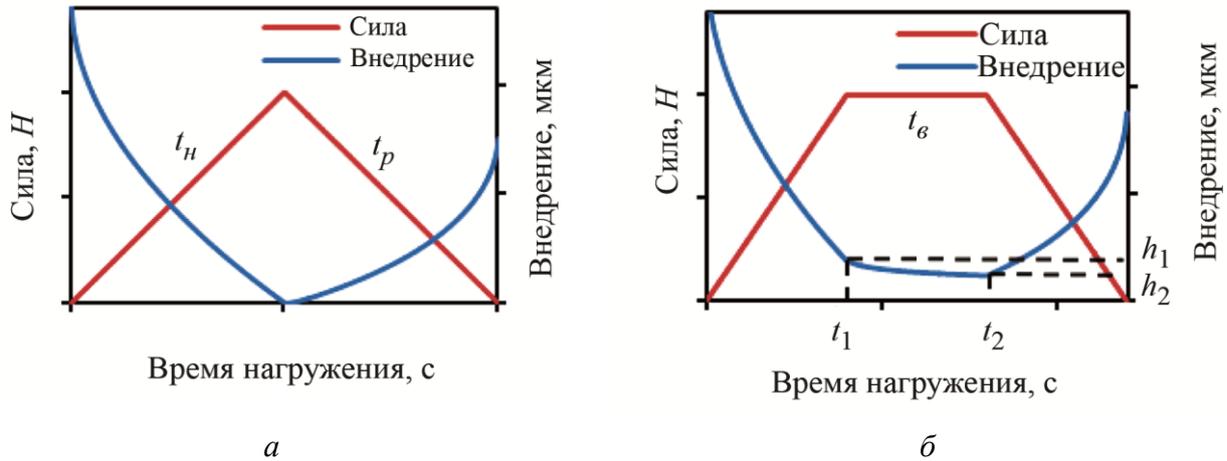


Рис. 1. Режимы нагружения: *а* – треугольный; *б* – трапецидальный

При индентировании использовали два режима нагружения – треугольный и трапецидальный (рис. 1 *а*, *б*). При треугольном режиме нагружения (рис. 1 *а*) происходит линейный рост нагрузки и разгрузки с заданным постоянным временем. Трапецидальный режим нагружения (рис. 1 *б*) характеризуется различным временем выдержки  $t_b$  под нагрузкой в сочетании с постоянным временем нагрузки  $t_n$  и разгрузки  $t_p$ .

В первой серии экспериментов исследовали влияние продолжительности цикла нагружения на твердость и нормальный модуль упругости. Испытания проводили с использованием режима нагружения, приведенного на рис. 1 *а*. Максимальная нагрузка при всех испытаниях составляла 1 Н, время нагружения – 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 с. Для каждого времени нагружения было выполнено по 5 испытаний, результаты которых усреднялись. На рис. 2 приведены усредненные значения твердости  $H$  (рис. 2 *а*) и нормального модуля упругости (рис. 2 *б*), определяемого методом инструментального индентирования, в зависимости от времени нагрузки  $t_n$  для образцов с различными наполнителями.

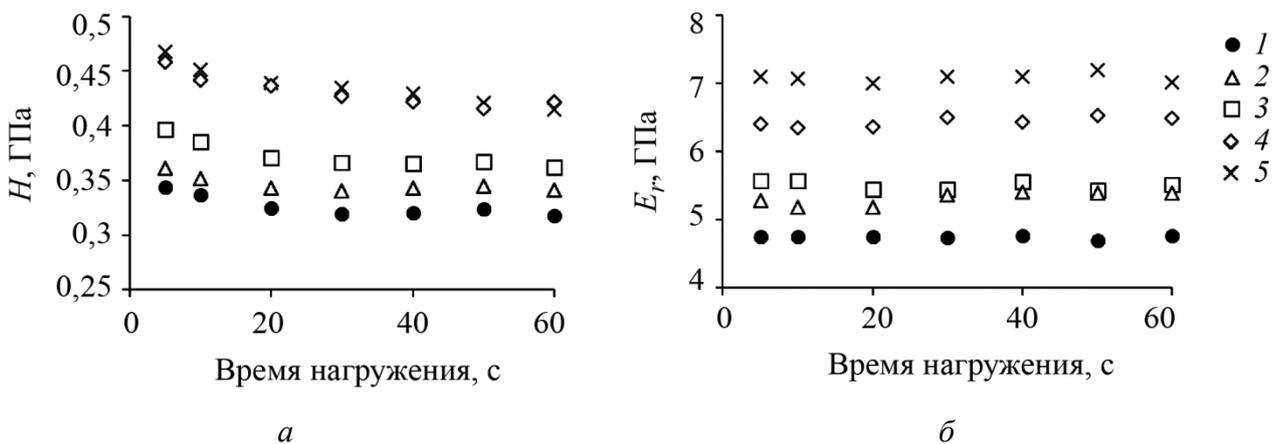


Рис. 2. Изменение значений твердости  $H$  (*а*) и контактного модуля нормальной упругости (*б*) в зависимости от времени нагружения до максимальной нагрузки 1 Н для образцов эпоксидного покрытия на основе клея ЭТП-2 с различными модифицирующими наполнителями: 1 – без наполнителя; 2 – ZnO; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – TiO<sub>2</sub>; 5 – SiO<sub>2</sub>

Как следует из полученных данных, введение оксидов в клей ЭТП-2 во всех случаях увеличивает твердость и модуль упругости. Так, величина  $E_r$  для покрытия с добавлением диоксида кремния увеличивается в среднем на 45 % по сравнению с ненаполненным клеем, а для покрытия с диоксидом титана – на 35 %. Полученные значения близки к данным, полученным авторами работ [6, 22] для тех же наполнителей. Это очень хороший показатель, так

как, например, в работе [23] достигнуто увеличение твердости и модуля упругости на 26 и 21 % соответственно для смолы с содержанием 5 % нанокварца. Для образцов, наполненных оксидами цинка и алюминия, значения твердости увеличиваются на 5 и 15 % соответственно, а модуль упругости – на 15 % в обоих случаях. Наблюдаемые явления зависимости свойств покрытия от состава вводимого оксида свидетельствуют о том, что оксидный модификатор в эпоксидной смоле проявляет себя как индифферентный наполнитель, изменяющий прочностные свойства материала в соответствии с классической теорией адсорбции полимеров [24].

В диапазоне времени  $t_n = 1-40$  с нагружения до максимальной нагрузки все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки, соответственно от 1000 мН/с до 25 мН/с. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявила. Для ненаполненного клея и для модифицированных образцов значения твердости снижаются в данном диапазоне на 8 %, что свидетельствует о качественно одинаковой зависимости твердости от скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени  $t_n$  оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех образцов.

Важным свойством, отвечающим за искажение геометрических размеров и снижение способности сопротивляться нагрузкам с течением времени, является ползучесть. Для исследования ползучести проводили индентирование по трапецеидальному режиму нагружения (рис. 1 б), осуществляя при этом запись изменения глубины вдавливания индентора в процессе выдержки. В качестве параметров нагружения были выбраны максимальная нагрузка  $F = 1$  Н, время нагружения 40 с, время выдержки  $t_6$  под нагрузкой 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 и 100 с. На рис. 3 приведены средние значения  $C_{IT}$  для каждого образца при разных значениях  $t_6$ . При выдержке 40 с и выше наблюдается замедление скорости ползучести материала. Следует отметить, что введение модификаторов  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  не вызывает количественного изменения зависимости ползучести от времени выдержки по сравнению с ненаполненным клеем. Из этого можно сделать вывод, что ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой. Возможно, из-за низкого содержания оксидов в покрытии преимущественный вклад вносит межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами, в результате чего дополнительное адсорбционное и ковалентное взаимодействие макромолекул с частицами оксида при ползучести, в отличие от твердости и упругости, не проявляется. Добавление в клей оксида цинка  $ZnO$  напротив, увеличивает склонность клея ЭТП-2 к ползучести, что, вероятно, обусловлено пластифицирующим действием формирующихся на поверхности частиц алкоксидов цинка [25].

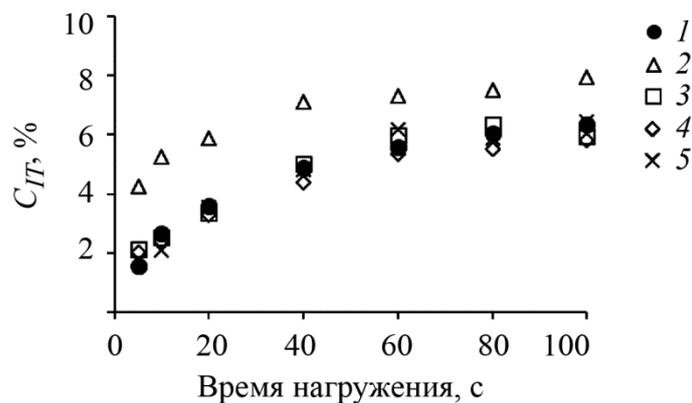


Рис. 3. Средние значения  $C_{IT}$  в % для каждого образца при разных  $t_6$  для образцов эпоксидного клея с различными модифицирующими наполнителями: 1 – ЭТП-2; 2 – ЭТП-2 с  $ZnO$ ; 3 – ЭТП-2 с  $Al_2O_3$ ; 4 – ЭТП-2 с  $TiO_2$ ; 5 – ЭТП-2 с  $SiO_2$

#### 4. Выводы

Модифицирование эпоксидного клея ЭТП-2 диоксидом титана и диоксидом кремния увеличивает значение твердости покрытия на 35 %, а для образцов, наполненных оксидами цинка и алюминия, – на 5 и 15 % по сравнению с ненаполненным клеем соответственно.

Значения контактного нормального модуля упругости для покрытия, содержащего диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия и оксид цинка, увеличивается на 45, 35, 15 и 5 % соответственно по сравнению с ненаполненным клеем.

Твердость исследованных материалов зависит от времени, в течение которого происходит увеличение нагрузки. В диапазоне от 1 до 40 с все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени нагружения оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех исследованных образцов. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявила.

Добавка оксида цинка ZnO в клей ЭТП-2 увеличивает склонность к ползучести, а введение в качестве наполнителей TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает влияния на характер зависимости величины ползучести от времени выдержки под нагрузкой по сравнению с ненаполненным клеем, т. е. ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой.

#### Благодарность

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-01154).*

#### Литература

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М. : Химия, 1978. – 321 с.
2. Пленочные конструкционные клеи / А. П. Петрова, Л. А. Дементьева, Н. Ф. Лукина, Л. И. Аниховская // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 10. – С. 7–12.
3. Многофункциональные эпоксидные клеи для авиационной техники / Л. А. Дементьева, Л. И. Бочарова, Н. Ф. Лукина, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – № 7. – С. 18–20.
4. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // Prog Polym Sci. – 2002. – No. 28. – P. 83–114.
5. A review of the applications of nanocarbon polymer composites / A. Rahman, I. Ali, S. Al Zahrani, R. H. Eleithy // NANO Brief Rep. Rev. – 2011. – No. 6. – P. 185–203.
6. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement / Deesy Pinto, Luís Bernardo, Ana Amaro, Sérgio Lopes // Construction and Building Materials. – 2015. – No. 95. – P. 506–524.
7. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating / Ali Allahverdi, Morteza Ehsani, Hadi Janpour, Shervin Ahmadi // Progress in Organic Coatings. – 2012. – No. 75. – P. 543–548.
8. Influence of surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy resin nanocomposites / M. Wichmann, M. Cascione, B. Fiedler, M. Quaresimin, K. Schulte // Compos. Interfaces. – 2006. – Vol. 8, no. 13. – P. 699–715.
9. Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites / Q. Chen, I. Chasiotis, C. Chen, A. Roy // Compos. Sci. Technol. – 2008. – No. 68. – P. 3137–3144.
10. Исследование эпоксидно-полисульфоновых систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, Н. Ф. Лукина, К. Е. Куцевич, Е. В. Рубцова, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 3. – С. 7–12.

11. Наруллаев Э. М., Ермилов А. С., Даровских А. В. Реолого-механические свойства наполненных дисперсными частицами полимерных композиционных материалов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2013. – № 34. – С. 124–140.
12. Рубцова Е. В., Шарова И. А., Петрова А. П. Высокопрочный пленочный клей ВК-36Т на основе эпоксидно-полисульфоновой системы // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. – № 6 (24). – С. 60–68.
13. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites / O. Starkova, S. T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich // Composites: Part A. – 2012. – № 43. – P. 1212–1218. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015
14. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites / Y. Jia, K. Peng, G. Xing-Long, and Z. Zhong // International Journal of Plasticity. – 2011. – No. 27. – P. 1239–1251. – DOI: 10.1155/2013/209529
15. Петрова А. П., Лукина Н. Ф., Шарова И. А. Оценка прочности клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, при воздействии различных факторов // Все материалы : энциклопедический справочник. – 2013. – № 8. – С. 28–34.
16. Sherif H. Aboubakr, Kandil Usama F., Taha Mahmoud Reda. Creep of epoxy–clay nanocomposite adhesive at the FRPinterface: A multi-scale investigation // International Journal of Adhesion&Adhesives. – 2014. – № 54. – P. 1–12. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003
17. Nanoindentation in polymer nanocomposites / Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli // Progress in Materials Science. – 2015. – No. 67. – P. 1–94. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002
18. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) / G. L. Oliveira, C. A. Costa, S. C. S. Teixeira, M. F. Costa // Polymer Testing. – 2014. – No. 34. – P. 10–16. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002
19. Preparation and properties of polymers derived from epoxy resins and oligochelatotitanophenylenesiloxanes / A. L. Suvorov, L. D. Dultseva, G. I. Ovchinnikov, E. A. Khrustaleva, N. Yu. Ostanina, V. I. Abramov // Journal of applied chemistry. – 2003 – Vol. 76, no. 11. – P. 1895–1900. – DOI: 10.1023/B:RJAC.0000018697.76047.67 20
20. ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. Введ. 2013-05-01. – М. : Стандартинформ. – 2013. – 28 с.
21. Oliver W. C., Phar G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, no. 6. – P. 1554–1583.
22. Peerapan Dittanet, Raymond A. Pearson Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy // Polymer. – 2012. – № 53. – P. 1890–1905. – DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.052
23. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating / Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin // Progress in Organic Coatings. – 2012. – No. 75. – P. 543– 548. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.013
24. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия. – 1991. – 257 с.
25. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template / R. Remias, A. Kukovecz, M. Daranyi, G. Kozma, S. Varga, Z. Konya, I. Kiricsi // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – № 24. – P. 3622–3627. – DOI: 10.1002/ejic.200900308