

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.05.Lg, 81.70.Pg, 82.35.Np

Морфологія, міцність, термо- та хемічна стійкість наносистем на основі епоксидної смоли з пірогенним нанокремнеземом А-300 та з його ущільненим аналогом «Денсил» (з вихідною та модифікованою поверхнею)

Д. Старокадомський^{1,6}, Є. Воронін¹, М. Решетник⁴, Н. Сігарьова¹,
С. Шульга¹, Н. Гаврилюк¹, Л. Кохтич^{2,3}, О. Старокадомська⁵,
С. Вишневецький⁶, С. Гребенюк⁷, Ю. Данченко⁸

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна

³Національний технічний університет
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03506 Київ, Україна

⁴Національний науково-природничий музей НАН України,
вул. Богдана Хмельницького, 15,
01030 Київ, Україна

⁵Інститут рибної промисловості Української академії аграрних наук,
вул. Обухівська, 135,
03164 Київ, Україна

⁶Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка,
просп. Академіка Палладіна, 34,
03142 Київ, Україна

⁷LLC 'ЗК Composite Technologies' (Monaco)/ТОВ «ЗК Композитні технології»,
вул. Борисоглібська, 16-А, офіс 1,
04070 Київ, Україна

⁸Харківський національний університет будівництва та архітектури,
вул. Сумська, 40,
61002 Харків, Україна

Експериментально досліджено композиції епоксидної смоли з пірогенним нанокремнеземом типу «Аеросил А-300» в своїй незмінній, ущільненій («Денсил») і поверхнево-модифікованій йодидом срібла фор-

мах. Показано, що «Денси́л» має значно нижчу здатність до загущення і, відповідно, в кілька разів вищу концентрацію утворення тиксотропної епоксидної композиції — 31–33 мас.% (у А-300 — 12 мас.%). Це, як правило, не понижує характеристики міцності полімерного епоксидного композиту, а в ряді випадків підсилює їх (адгезію, міцність і модуль пружності при вигинанні, модуль пружності при стисканні та стійкість у високому вакуумі). Методом мікроскопії виявлено значні відмінності в морфології композитів з А-300 та «Денси́лом». Вони проявляються у більш рівномірному розподілі «Денси́лу», що виражається в меншій кількості та меншому розмірі агломератів. Показано, що стійкість до термоокиснювальної деструкції не змінюється при додаванні «Денси́лу», але підвищується в разі додавання А-300 та суміші «Денси́л» + AgJ. Введення «Денси́лу» та суміші «Денси́л» + AgJ підвищує стійкість до набухання та деструкції в агресивному ацетоновому розчиннику, в той час як А-300 не змінює її. Одержані результати експериментів вказують на перспективність технологій одержання наноматеріалів з кремнеземами А-300 та «Денси́л» для створення покриттів, адгезивів або компаундів для промислово-реставраційних потреб.

Compositions of epoxy resin with pyrogenic ‘Aerosil A300’-type nanosilica in its unmodified, compacted (‘Densil’) and surface-modified with silver iodide forms have been experimentally investigated. ‘Densil’ has been shown to have several times lower densification capacity (at 31–33 wt.%; for A300, it is of 12 wt.%). At the same time, it usually does not reduce the strength characteristics of the polymer epoxy composite. Moreover, in some cases, they are strengthened (adhesion, strength and elastic modulus in bending, elastic modulus in compression, and resistance in high vacuum). Microscopy revealed significant differences in the morphology of the composites with A-300 and ‘Densil’. They are manifested in a more even distribution of ‘Densil’ that is expressed in smaller quantities and smaller agglomerates. As shown, the resistance to thermooxidative degradation does not change with the addition of ‘Densil’, but increases with the addition of nanosilica A-300 or ‘Densil’ + AgJ. The introduction of ‘Densil’ and ‘Densil’ + AgJ increases the resistance to swelling and degradation in an aggressive acetone solvent, while the silica A-300 does not change it. The results of the experiments indicate the promising technology for fabrication of nanomaterials with silica A-300 and ‘Densil’ to create coatings, adhesives or compounds for industrial restoration needs.

Ключові слова: епоксидний композит, нанокремнезем А-300, «Денси́л», міцність при стисканні та при вигинанні, адгезія до сталі, модуль пружності, стійкість до термодеструкції, набухання.

Key words: epoxy composite, A-300 nanosilica, ‘Densil’, compressive strength, bending strength, adhesion to steel, elastic modulus, resistance to thermal degradation, swelling.

(Отримано 10 лютого 2020 р.; після доопрацювання — 15 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

Протягом останніх десятиліть композити на основі епоксидних, акрилатних та інших термореактивних смол із силікатними на-нооксидами активно досліджуються. Інтерес до них лише зростає, оскільки вони вже знайшли застосування в лакофарбовій, авіакосмічній, приладобудівній та інших галузях [1–11]. Епоксидні нанокompозити цінні тим, що їхні базові властивості не залежать ні від місця виробництва, ані від часу зберігання. Епоксидні смоли добре поєднуються з неполярними та полярними рідинами і, відповідно, з майже усіма наповнювачами.

Пірогенний нанокремнезем відрізняється від силікагелів аморфною кулястою структурою первинних частинок, здатною до агрегації та агломерації [1–8]. Він хемічно інертний, однак має високу спорідненість із епоксидними смолами, добре розподіляючись у них.

Наш колектив працює в цій сфері понад 25 років [1–9]. З проведених робіт відомо, що введення в епоксидну або олігоакрилатну смоли пірогенного кремнезему змінює лише деякі фізико-механічні властивості (загущення, адгезію до сталі), при цьому незначно впливаючи на міцність при стисканні та вигинанні. Найбільш явні ефекти одержано при вмісті 1–5 мас.% пірогенного кремнезему [1–9]. Це узгоджується з класичними даними, описаними у період активного вивчення епоксидів ще за часів СРСР [9], згідно з якими лише в області 3 мас.% спостерігається ріст міцності епоксикремнеземних композитів, що спостерігається завдяки оптимальному змочуванню наповнювача смолою. До того ж, через високу питому поверхню пірогенного кремнезему в смолу неможливо ввести його більше 15–25 мас.%. Найчастіше використовують його незначний вміст (до 4 мас.%), наприклад, в якості інертного згущувача лакофарбових матеріалів [10].

Є й такі роботи [11, 12], де описано монотонне зростання ряду міцнісних характеристик при наповненні епоксидів пірогенним кремнеземом аж до граничного вмісту в 20–25 мас.%.

Тому, незважаючи на 40-річний експериментальний досвід і значне накопичення експериментальних даних, вивчення нанокompозитів поліепоксидних смол, наповнених пірогенним кремнеземом, і досі викликає чимало дискусій. Зокрема, приклади останніх експериментальних робіт показують неоднозначні результати.

Колектив іранських вчених [13] порівняв вплив нанокремнезему та вуглецевих нанотрубок (обох діаметром у 10–15 нм) на властивості наповнених ними епоксидів. Вони досягнули посилення міцності (ударної в'язкості або опірності); при цьому найліпші результати показали композити з 1 мас.% наповнення

для нанокремнезему (тоді як 0,5 і 3 мас.% його не змінювали показників міцності), що, однак, не збігається з результатами роботи [10], де показано, що нанокремнезем дає найліпші композити завдяки тотальному змочуванню частинок за вмісту їх у 3 мас.%, але підтверджує наші результати (зростання міцності при вмісті у 1–2 мас.% і падіння за 3 мас.% — для «Аеросилу А-100»), опубліковані в 2002–2004 [5, 17] та 2008–2015 рр. [1–9].

Тейлор та ін. [11] досліджували епоксисмолу DER 332 (аналог ЕД20) з 40 мас.% золь-гель-нанокремнезему розміром у 20 нм з додаванням гуми. У роботі наведено достатньо чітке та красиве мікрозображення поверхні (АСМ) і відколу (СЕМ) епоксиполімеру з нанокремнеземом. Очевидно, що це — виділені частинки кремнезему, і легко вгадується наявність їх у структурі відколу композиту. Автори роблять висновок про незначне пониження модуля вигину при добавках нанокремнезему, але міцність в об'ємі у них після наповнення зростає [11].

Словенські вчені [14] представили дослідження впливу на поліепоксид Епікоте 828LV EL непірогенного кремнезему рідкофазного осадження — 130 нм (отвердний аміногексаном за методом Штоберових сфер). Крім цікавого ІЧ-спектра, на якому видно високоінтенсивний пік при 1143 см^{-1} , віднесений до С–О-коливань, заслуговує на увагу дуже якісний СЕМ-знімок наносфер (рис. 1, 2). Також дуже інформативні СЕМ-зображення відколів композитів (див. рис. 5 зі статті [14]). Якщо відкол вихідної смоли нагадує «клішні», то у смоли всього з 0,5 об'ємних відсотків кремнезему автори бачили «лускоподібні структури». Але, на жаль, автори не навели даних про механічні параметри композитів, хоча у висновках заявили про бажання підвищити їх. Отже, це питання залишається актуальним, оскільки літератури з механіки систем епоксид–Штоберові сфери є небагато.

Кінлох і співавтори [12] досліджували вплив золь-гель-Аеросилу в Епоксиді, і встановили, що 20 мас.% нанокремнезему підвищують модуль і міцність, не впливаючи на температуру стеблуння. Тобто автори стверджували, що нанокремнезем підвищує міцність монотонно з ростом концентрації. Всі залежності мають монотонно зростаючий з концентрацією характер (а в наших дослідженнях є екстремуми). Однак, в зазначеній роботі не досліджувався цікавіший та інформативний інтервал у 0,5–3 мас.% (де зосереджено масу ефектів посилення та ослаблення композиту); наповнення стартує відразу від 4 мас.% [12].

Також з представлених рисунків у роботі авторів [12] видно, що навіть проведена ретельно золь-гель-синтеза не дала рівномірного розподілу частинок нанокремнезему, причому розмір агломератів доходив до 0,2 мкм, як і в разі обережного змішування порошка.

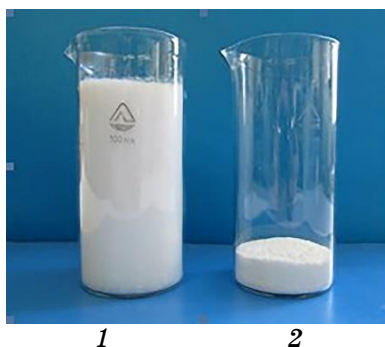


Рис. 1. Порівняння об'ємів 5 грамів звичайного піронанокремнезему («Аеросил А-300») (1) і «Денсилю» (2).¹

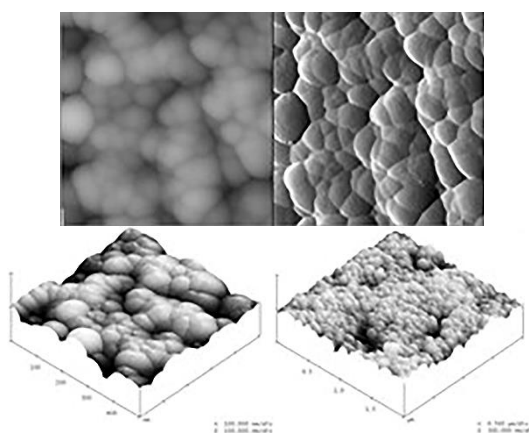


Рис. 2. АСМ-мікрофото вихідного нанокремнезему («Аеросил А-300», ліворуч) і «Денсилю» (праворуч); масштаби — 500×500 нм і 2×2 мкм відповідно (з роботи [18]).²

В роботі [15] показано, що в інтервалі 0,5–3 мас.% найліпшу міцність дає склад із 2,5 мас.% нанокремнезему (тобто за 3 мас.% настає спад), а подовження зростає монотонно зі зростанням його вмісту (до 3 мас.%). У цьому випадку, за даними вчених, міцність виростає відразу в 4 рази у порівнянні з ненаповненим полімером. Такий колосальний «стрибок» міцності, на наш погляд, потребує ретельної експериментальної перевірки; навіть незважаючи на те, що кремнезем був не вихідний, а аміномодифікований.

Питанню епоксикремнеземних і акрилокремнеземних композицій присвячено багато інших статей [16–25], ряд технічно-реферативних бюлетенів [26, 27] і дисертацій [28, 29]. Одна з

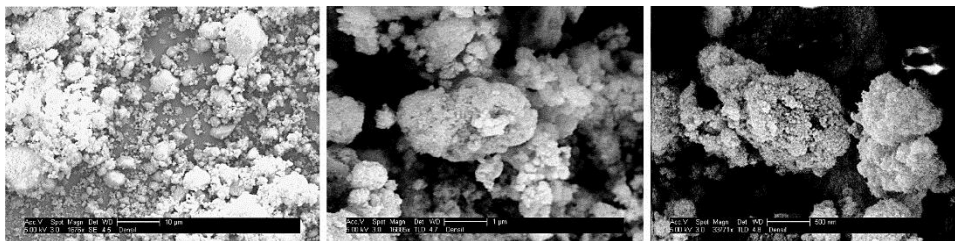


Рис. 3. Одержані авторами [18] СЕМ-фото нанокремнезему «Денсил».³

них, — дисертація П. Діттанета [28], — розкриває багато особливостей впливу нанорозмірного SiO_2 в найширшому діапазоні — до 35 мас.%. Дисертація Старокадомського [29] виявила нові можливості кремнезему з вихідною та модифікованою поверхнею для одержання біомедичних полімерних нанокомпозитів. Зазначимо, що в обох цих дисертаціях і ряді статей [8, 9, 20] показано, що введення нано- SiO_2 може давати і падіння фізико-хімічних характеристик полімерних матеріалів.

У Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України було знайдено методу одержання ущільненого нано- SiO_2 «Денсил» [18], новизною якого є висока насипна щільність і, відповідно, можливість введення в концентраціях, вищих за 25–30 мас.%.

Метою даної роботи було одержати перші дані про вплив «Денсилю» на міцність і морфологію епоксикомпозитів та порівняти ці дані з даними для вихідного «Аеросилу А-300» (ущільненням якого одержано «Денсил»).

2. МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ

2.1. «Денсил»

«Денсил» — це нанорозмірний кремнезем (100%-діоксид кремнію), продукт геометричного газофазного модифікування пірогенного кремнезему (відомого як «Аеросил», «Кабосил», «Асил»). В результаті такого модифікування нанокремнезем зазнає значних змін на макро- та макrorівнях, що найбільш наочно проявляється на зміні його насипної щільності (рис. 1).

Важливою властивістю «Денсилю» є його низька здатність до загущення. Гелеутворення у воді для нього спостерігається тільки при вмісті приблизно у 50 мас.%, в той час як для марки А-300 — $\approx 10\%$. Це уможливило використовувати «Денсил» при одержанні високонаповнених полімерів.

З таблиці 1 видно, що «Денсил» має майже ту ж питому поверхню, але набагато нижчу насипну щільність (це ще видніше з

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняння параметрів нанокремнезему «Асил А-300» і одержаного з нього «Денсилю». ⁴

Показники	«Асил А-300»	«Денсилю»
Питома поверхня $S_{\text{уд.}}$, м ² /г	300 ± 10	250
Насипна густина $d_{\text{нас.}}$, г/л	50	350
Розмір частинок $d_{\text{част.}}$, нм	9 ± 1	24 ± 4
Точка гелеутворення у воді (ТГ), %	≅ 10%	≅ 50%

рис. 2) і більший діаметер частинок, аніж А-300. У п'ятеро вища точка гелеутворення свідчить про те, що «Денсилю» можна ввести набагато більше, ніж вихідного А-300, і, відповідно, одержувати композити, недоступні при використанні простих нанокремнеземів. Зокрема, це уможливило використовувати «Денсилю» при одержанні високонаповнених полімерів.

У даній роботі використано «Денсилю» з нанесеним шаром йодиду срібла.

2.2. Методи виготовлення та випробування епоксикомполітів

Порівняльні композити з мікронаповнювачів було зроблено на основі модельного складу епоксидна смола–отверджувач (обидва компоненти — з Чехії, ЕС) у співвідношенні 5:1. Композиція наповнювалася 1–5 мас.% нанокремнезему А-300 (з Калуського ДЕЗ ІХП НАН України за ліцензією Degussa) з його ущільненої модифікації «Денсилю» у вихідному та модифікованому йодидом срібла вигляді в кількості 1:1 до органічної фази (тобто були одержані 50 мас.% наповнення композитів).

Випробування характеристик міцності проводили наступним чином. Міцність при стисненні з урахуванням ГОСТ 4651-2014 визначали на зразках-циліндрах діаметром у $7 \pm 0,5$ мм і висотою у 12 ± 1 мм на пресі LuisShopper. Модуль визначався згідно з ГОСТ (з розрахунком по прямій ділянці кривої навантаження).

Стирання визначали за масою стертого композиту після 60 проходів по 20 см на наждаку Р₆₀. Стійкість до стирання було розраховано як обернену характеристику з урахуванням відносної густини зразків за формулою $I = \rho / (X \rho_{\text{про}})$ ($\rho / \rho_{\text{про}}$ — співвідношення густини композиту та H -полімеру, X — маса стертого композиту [мг]).

Адгезія при відриві визначали згідно з ГОСТ 14760-69 на сталевих грибках площею у 5 см² на машині УММ.

Набухання таблеток ($1 \times 1 \times 0,2 \text{ см}^3$) визначали класично за приростом з розрахунком за формулою $q = (m - m_0)/m_0 [\text{мас.}\%]$, де m і m_0 — кінцева та початкова маси зразка.

3. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3. Морфологія композитів з «Денсилом» за даними СЕМ- та АСМ-мікроскопії

З СЕМ-зображень (рис. 4, 5) можна оцінити розмір частинок наповнювача. З рисунку 4 видно, що А300 складається з пухких агломератів компактної, але несиметричної форми розміром до 20 мкм (в окремих випадках до 50 мкм). «Денсил» складається з більш щільних агломератів, але такої ж форми і з великим числом великих — до 50 мкм. Модифікований йодидом «Денсил» має зовсім іншу морфологію, нагадуючи швидше щільноспечену руду. В окремих випадках видно агломерати (очевидно, зберігся в початковому вигляді «Денсил») до 50 мкм.

З рисунку 5 видно, що вихідний «Денсил» представляє ущільнену масу рівномірних агрегатів, тоді як «Денсил» + AgJ складається з різнорозмірних агрегатів і агломератів.

АСМ-мікроскопія надає достатньо наглядну інформацію — як

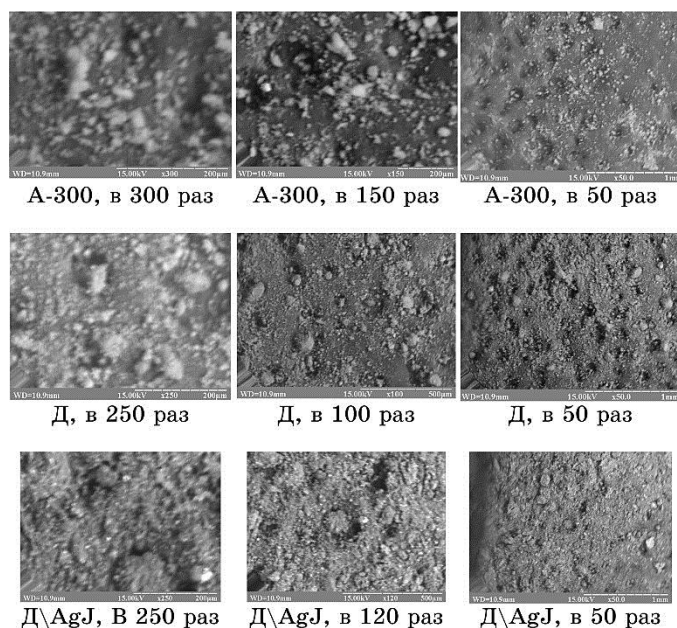


Рис. 4. СЕМ-фото порошків наповнювачів із зростанням масштабу.⁵

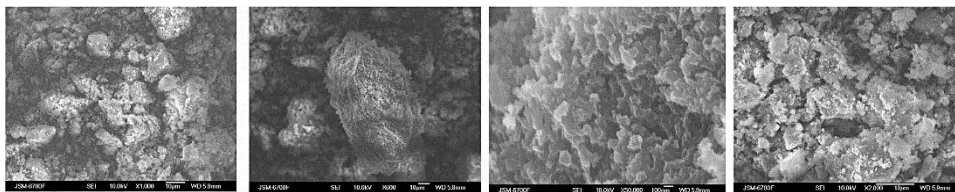


Рис. 5. СЕМ-зображення порошків «Денсил» і «Денсил» + AgJ.⁶

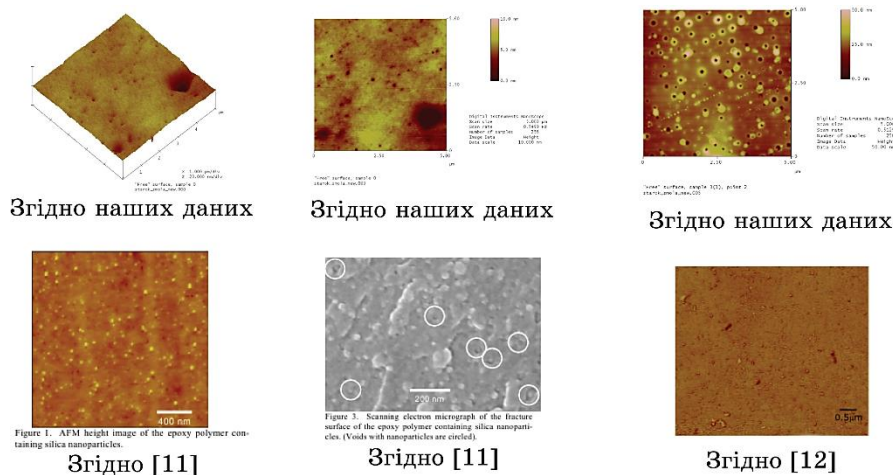


Рис. 6. АСМ- і СЕМ-зображення епоксидних полімерів без (верхній ряд) і з (нижній ряд) нанокремнеземом за даними (різних масштабів) наших і закордонних публікацій.⁷

опубліковану в закордонних виданнях [11, 12], так і одержану в нашій лабораторії [7] (рис. 6). Ми бачимо, що ненаповнений полімер має «горохуватий рельєф» з перепадом висот у 0–10 нм і переважно з порами нанометрових (значно рідше — мікрометрових) розмірів. Після додавання 1–3 мас.% нанокремнезему (А-300 тощо) з'являються окремі пори та сферичні агломерати наповнювача розмірами у 10–200 нм (рис. 6, верхній ряд).

З СЕМ-мікрофотографій (рис. 7) видно, що ненаповнений зразок за морфологією дещо відрізняється від наповнених. У ненаповненому (зразки *H* на рис. 7) видно мікропухирці повітря, які зображені поодинокими або у вигляді скупчень по 20–30 штук. Інших явних включень там не видно (крім рідкісних світлих точок, що відносяться автором до похибки приладу).

У наповненому немодифікованим А-300, крім бульбашок (яких значно менше, і вони більші, ніж для *H*) чітко видно частинки та навіть фрактального вигляду агломерати нанокремнезему (зразки

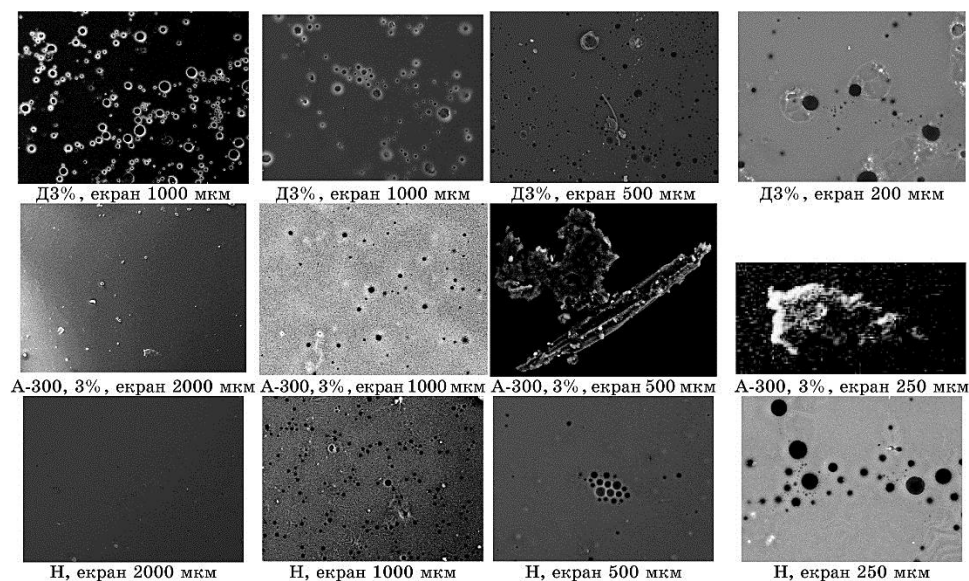


Рис. 7. СЕМ-зображення полімерів з 3 мас.% «Денсилю» чи А-300 і без наповнення (Н).⁸

А-300 на рис. 7). Зменшення пористості можна віднести до адсорбційної здатності поверхні SiO_2 . Агломерати також є логічним наслідком присутності кремнеземів.

Цілком логічно припустити, що «Денсилю» (як більш ущільнена фаза А-300) буде або змінювати пористість, або ж впливати на вигляд агрегатів. В ідеалі «Денсилю» як більш сумісний з епоксисмолою порошок (через меншу дисперсність) має дати менш помітні агрегати. Приблизно це й спостерігається. Частинки «Денсилю» не проглядаються зовсім (тобто він розподіляється набагато ліпше, ніж А-300). У той же час пор стає знову багато — приблизно як у Н-зразку (якщо не більше!), а за розмірами вони можуть досягати більших ніж для Н величин — аж до 50 мкм (зразки Д на рис. 7).

4. МІЦНІСТЬ КОМПОЗИТІВ

Як відомо з численних наших ранніх робіт [1–9], додавання звичайного «Аеросилу» (без модифікування поверхні або ущільнення) не дає помітних змін міцності при стисненні. У випадку з «Денсилом» можна очікувати порушення цієї закономірності в силу його особливої розвиненої питомої поверхні при щільній наноструктурі.

Результати показують обмежений вплив 1–5 мас.% «Денсилю»

на міцність при стисненні й адгезію (при 1 мас.%) при відриві. Та, на відміну від звичайного А-300, введення «Денсилю» (вихідного та модифікованого AgJ) може підвищити модуль пружності при стисканні — наприклад на 10% (при 1 мас.%) або 15% (при 5 мас.%; табл. 2, серія 2). Незмінність же одержаних при стисканні діаграм «навантаження–руйнування» (тут їх не наведено оскільки вони виглядають однаково) показує, що введення зазначених нанокремнеземів не дає змін у характері руйнування зразка, тобто не приводить до пластифікації їх або окрихчення.

Можна також зауважити, що введення «Денсилю» сприяє зростанню щільності композиту, хоча введення вихідного А-300 цьому не сприяє (табл. 1).

Тести на вигин показали, що додавання 5 мас.% А-300 приводить до істотного підвищення як міцності (у понад 1,5 рази), так і модуля (табл. 2). Це, очевидно, є наслідком тиксотропності епоксикремнеземної композиції при 5 мас.% (при 4 мас.% вона ще є текучою) внаслідок формування цільного кремнеземного каркасу, що й дає істотну зміну пружності композиту після твер-

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристики міцності зразків епоксидних композитів.⁹

серія № 1	Стиснення S , усереднене навантаження (кгс) на стовпчик діаметром у 7,5 мм і висотою у 12 ± 1 мм	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ²
H (0%)	420 (100%)	13,2
3% А-300	330	10,3
1% Д	440	14,7
5% Д	410	12,4
3% ДА	360	12,3
1% AgJ	370	10,7
3% AgJ	360	12,8
5% AgJ	400	14,6
серія № 2	Стиснення S , усереднене навантаження (кгс) на стовпчик діаметром у 6,5 мм і висотою у 11 ± 1 мм	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ² (усереднений)
H	360	13,1
1% А300	350	13,5
1% Д	360	14,4
1% ДА	365	13,9
5% ДА	270*	15,1
зміна щільності		

Позначення: Д — «Денсил»; ДА — «Денсил» з покриттям AgJ.

Продовження ТАБЛИЦІ 2.

	Маса (мг) стовпчика діаметром у 7,5 мм і висотою у 12 мм (усереднені значення)	Зміна (у %) до <i>H</i>
<i>H</i>	495	100%
1% А-300	490	99%
1% Д	510	103%
1% ДА	515	104%
	Адгезія до сталі (відрив, кгс на 5 см ²), усереднено	Адгезія до сталі, максима- льний, одержаний по серії показник (кгс)
<i>H</i>	160 (100%)	200
1% А-300	160* (100%)	
1% Д	120* (75%)	
1% ДА	150* (94%)	* оцінено
5% А300	660 (413%)	920
5% Д	320 (200%)	400
5% ДА	440 (275%)	520
	Міцність при вигині, кг/мм ²	Модуль при вигині, кг/см ² ×1000
<i>H</i>	4,0	13
5% А-300	7,7	17,5
5% Д	4,4	14
5% ДА	4,7	13

діння. «Денсил», в свою чергу, і «Денсил» + AgJ не дають тиксотропності при 5 мас.%, і тому, очевидно, їхній вплив на міцність і модуль пружності є не таким значним, хоча й дещо посилювальним (табл. 2, останні рядки).

Слід зауважити, що при 5 мас.% (на відміну від 1 мас.%) наповнювачі викликають дуже помітне зростання адгезії при відриві, особливо вихідний А-300 (табл. 2). Менш значне підсилення (однак також помітне — у 2 та більше разів) дають і 5 мас.% «Денсила» та його модифікованої форми.

З таблиці 3 видно, що «Денсил» має значно меншу загушченість, оскільки його можна ввести набагато більше без самозастигання (тиксотропності) композиції. Це може бути важливим для ряду практичних застосувань (наприклад у лакофарбових матеріалах і покриттях).

З таблиці 4 видно, що композити з А-300 і, особливо, з «Денсилом» проявляють високу стійкість до вакуумування склеєних контактів у приладах, довше зберігаючи герметичність, аніж

ТАБЛИЦЯ 3. Показники тиксотропності композицій.¹⁰

Наповнювач	A-300	Д	ДА
мг на 0,6 мг смоли	0,08	0,27	0,3
мас.% у смолі	12	31	33

ТАБЛИЦЯ 4. Наші композиції з різними наповнювачами та число циклів при високому вакуумі (10^{-5}), які витримують досліджені композити з А-300 та «Денсилом» й іншими наповнювачами, та комерційні клеї фірм Henkel та 3М.¹¹

Наповнювач	A-300 4%	«Денсилом» 4%	SiC 50%	Цемент 50%	Кварц 50%	BN 30%	Henkel	3М
Число циклів	6	4	3	3	2	2	3	2

аналоги (в тому числі західні комерційні).

5. ДСК-ТЕРМОГРАМИ КОМПОЗИТІВ

З термограм можна бачити, що введення «Денсила» не дає помітних змін у характері деструкції полімеру (рис. 8, *a-z*).

Можна бачити, що введення А-300 все ж приводить до деякого зсуву максимуму ДТА в сторону вищих температур (до 350°C) з вищою екзотерією (рис. 9). Власне «Денсилом» повертає вид ДТА до вихідного зразка (*H*-зразка), що свідчить про його більш слабкий (скоріше, навіть непомітний) вплив на термостійкість, на відміну від А-300. Зате «Денсилом» з AgJ приводить до ще більшої екзотермії термоокиснення, ніж для А-300 (до 1 мВт), знову зі зміщенням максимуму до 350°C (як і для вихідного А-300). Тобто модифікувальний йодидний шар повертає поверхнево-дисперсні властивості «Денсила» до вихідних, характерних для неущільненого А-300.

6. НАБУХАННЯ ТА СТІЙКІСТЬ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ (ПРИ 3 МАС.% НАПОВНЕННЯ)

З «класичної» наукової літератури ХХ століття відомо що: «Значну роль у водостійкості полімерів і гум відіграє утворення напівпроникних каналів із частинок активного наповнювача, що приводить до пониження набухання. При менших же відсотках наповнення набухання відповідно посилюється» [19].

З рисунку 10 видно, що ненаповнений зразок за тривалої витримки стійкіший щодо H_2O_2 , ніж наповнені зразки. Введення

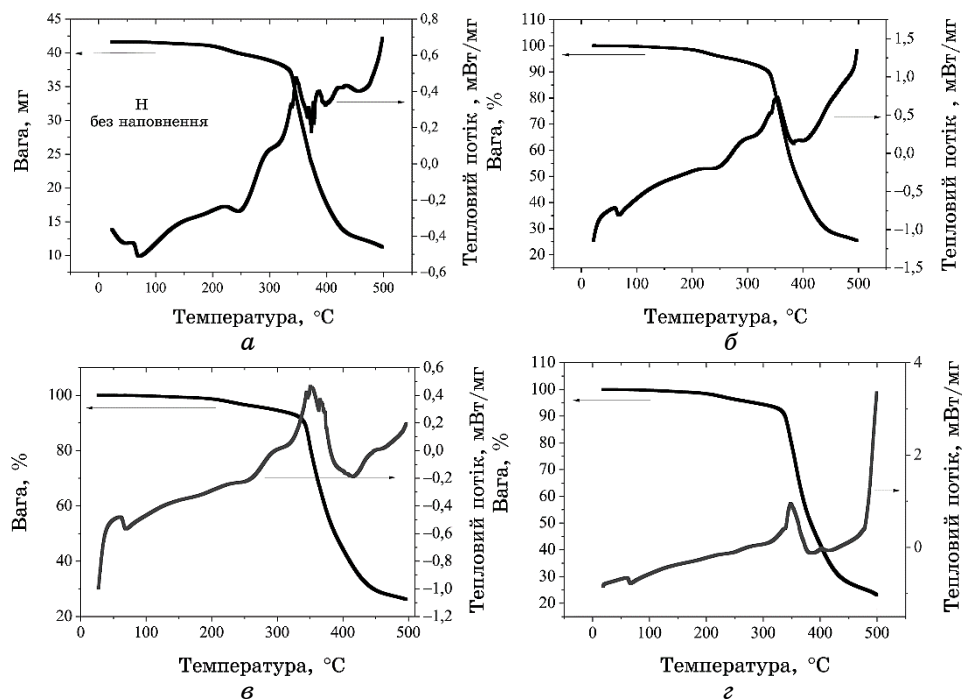


Рис. 8. Повні ДСК-термограми композитів із додаванням 3 мас.% різних нанокремнеземів: *а* — без наповнення; *б* — з 3 мас.% А-300; *в* — з 3 мас.% «Денси́лу»; *г* — з 3 мас.% «Денси́л» + AgJ.¹²

«Денси́лу» навпаки веде до згладжування відмінностей, тобто не погіршує стійкості в перекису (на відміну від вихідного А-300 і «Денси́лу» з йодидом срібла).

Набухання ж в ацетоні понижується як після введення «Денси́лу», так і «Денси́л» + AgJ. І це вигідно вирізняє ущільнену форму «Аеросилу» від вихідного А-300, який фактично копіює криву для ненаповненого полімеру (рис. 11).

З рисунку 12 можна бачити, що ненаповнені зразки стають фізично деструктованими вже через 3–4 години після витримки, а більшість з наповнених не схильні до фізичної деструкції (особливо, зразок з А-300).

7. ВИСНОВКИ

1. Ущільнений нанокремнезем «Денси́л» при своїй хемідентичності з вихідним продуктом («Аеросил А-300») має істотно вищу здатність до загущення. Це відображується значно вищим процентом, за якого настає тиксотропність епоксидної композиції до

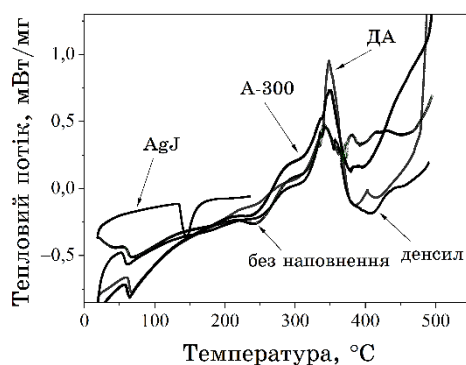


Рис. 9. Суміщені ДТА-термограми всіх випробуваних зразків: композит без наповнення; AgJ — чистий йодид срібла; А-300 (3 мас.% наповнення); денсил — «Денсил»; ДА — «Денсил» з AgJ (3 мас.%).¹³

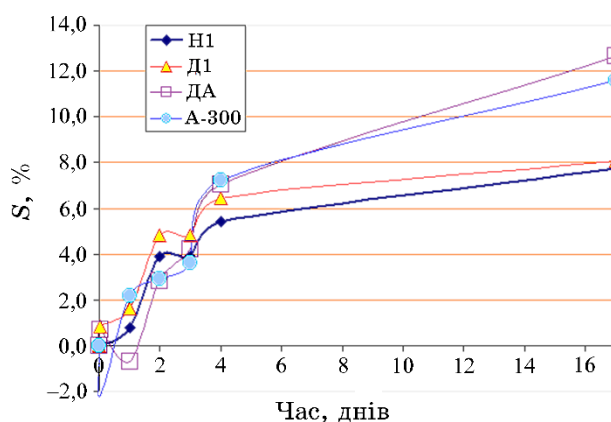


Рис. 10. Криві набухання в 35% H_2O_2 . Позначення: Н1 — ненаповнений композит; Д1 — «Денсил»; ДА — «Денсил» з йодидом срібла; А-300 — кремнезем А-300.¹⁴

отвердіння — 31–33 мас.% замість 12 мас.% для А-300.

2. Морфологія композитів відображає агрегативну структуру наповнювача в смолі з розмірами агломератів до 500 мкм. «Денсил» розподіляється рівномірніше, ніж «Аеросил А-300», що зумовлено його вищою насипною щільністю.

3. Досліджені при 1–3 мас.% властивості міцності (на стискання й адгезію) та густина композитів, як правило, мало залежать від змісту даних нанокремнеземів. При 5 мас.% має місце посилювальний вплив кремнеземів на міцність і модуль при вигинанні. Особливо це помітно для А-300, що пояснено втратою текучості композиції при 5 мас.% з формуванням у ній цільного

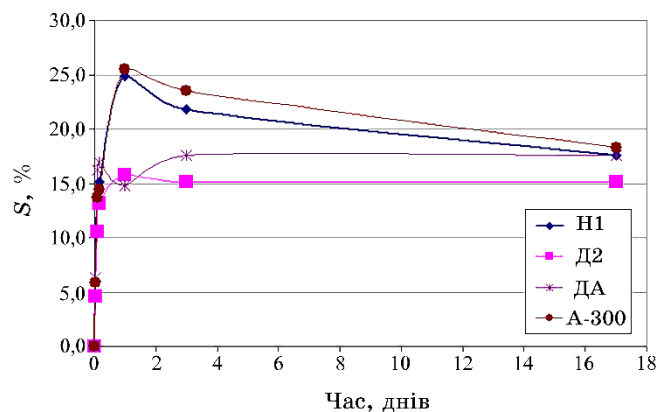


Рис. 11. Криві набухання в ацетоні.¹⁵

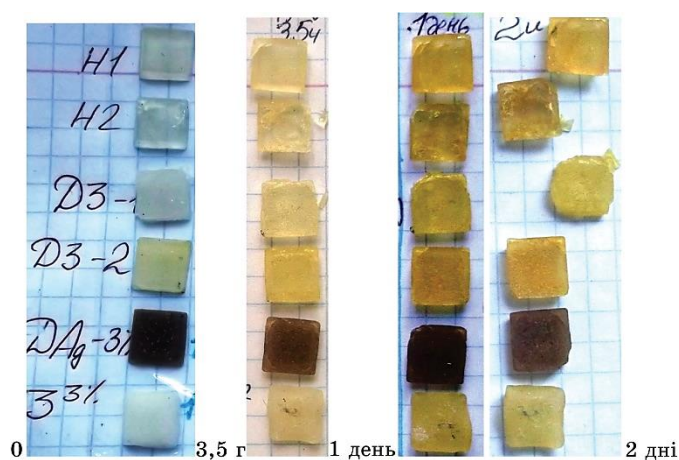


Рис. 12. Вид зразків без (H1 та H2) та з 3 мас.% «Денсилю» (D3-1 та D3-2), «Денсил» + AgJ (DAg-3%) й A-300 (3^{3%}) в ацетоні: вихідні зразки (0); після 3,5 годин, 1 дня та 2 днів витримки.¹⁶

кремнеземного каркасу (чого за 5 мас.% не спостерігається для обох «Денсилів»).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Старокадомский, А. Ткаченко, И. Гаращенко, *Пластические массы*, №5–6: 50 (2015).
2. D. L. Starokadomsky and I. G. Telegueev, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2: 117 (2012); <https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2012.23016>
3. Д. Старокадомский, Н. Сигарёва, А. И Ткаченко, Ю. Шевляков,

- И. Гаращенко, А. Ткаченко, *Пластические массы*, №9: 42 (2013).
4. Д. Старокадомский, *Журнал прикладной химии*, **81**, №12: 2045 (2008).
5. D. Starokadomskii and T. Solovieva, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**, No. 1: 138 (2002).
6. Д. Л. Старокадомский, И. Г. Телегеев, *Нанотехника*, **27**, №3: 39 (2012); <https://www.nanotech.ru>
7. Д. Л. Старокадомский, И. Г. Телегеев, С. В. Головань, *Пластические массы*, №7: 35 (2010).
8. Д. Л. Старокадомский, *Хімічна промисловість України*, **5**: 52 (2011).
9. D. Starokadomsky, *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**, No. 3: 436 (2011); Д. Л. Старокадомский, *Пластические массы*, №2: 33 (2008).
10. А. П. Петрова, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Коротков, *Склеивание инструмента и оснастки в машиностроении* (Москва: Машиностроение: 1987).
11. A. Taylor, A. Kinloch, K. Masania, R. Mohammed, and S. Sprenger, *Conf. Paper 'Toughness of Nanoparticle-Modified Epoxy and Fibre Composites'* (2016), p. 9; <https://www.researchgate.net/publication/327802257>
12. F. J. Guild, A. J. Kinloch, K. Masania, S. Sprenger, and A. C. Taylor, *Strength, Fracture and Complexity*, **11**, Nos. 2–3: 137 (2018); <https://doi.org/10.3233/SFC-180219>
13. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016); <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
14. A. Kocijan, M. Conradi, and M. Zorko, *Materials and Technology*, **46**, No. 6: 657 (2012).
15. M. M. Nikje, M. Khanmohammadi, A. Garmarudi, and M. Haghshenas, *Current Chemistry Letters*, **1**, No. 1: 13 (2012); <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2011.12.002>
16. A. S. Mostovoi, E. V. Plakunova, and L. G. Panova, *International Polymer Science and Technology*, **40**, Iss. 7: 49 (2013); <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000711>
17. A. S. Mostovoy, A. S. Nurtazina, I. N. Burmistrov, and Y. A. Kadykova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **91**: 1758 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1070427218110046>
18. V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach, E. M. Pakhlov, N. V. Guzenko, R. Leboda, and J. Skubiszewska-Zięba, *Adsorption Science & Technology*, **24**, No. 2: 143 (2006); <https://doi.org/10.1260/026361706778529173>
19. Ю. С. Зуев, *Разрушение полимеров под действием агрессивных сред* (Москва: Химия: 1972).
20. Т. А. Brusentseva, А. А. Filippov, and V. M. Fomin, *Izvestiya of Altay State University Journal*, No. 1-1 (81): 25 (2014) (in Russian); <http://izvestia.asu.ru/media/files/issue/5/articles/ru/25-27.pdf>, DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04
21. O.O. Daramola and O. S. Akintayo, *International Journal of Engineering*, **XV**, No. 4: 167 (2017); www.researchgate.net/publication/327551546_Mechanical
22. M. Amin, M. Ali, and A. Khattak. *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, No. 4: 753 (2018); <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0445>
23. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016);

- <https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
24. H. Mahfuz et al., *Nanotechnology* (IOP Publishing Ltd), **19**: 445702-1 (2008); <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/44/445702>
 25. I. Malahova, V. Teortych, Yu. Bolbukh, and O. Shyichuk, *Polymer Journal*, **29**, No. 2: 149 (2007).
 26. *AEROSIL® Fumed Silica for T Solvent-Free Epoxy Resins* (Technical Bulletin Fine Particles 27) (Hanau, Germany: Evonik Industries AG Inorganic Materials: 2013).
 27. *Антикоррозионные и огнезащитные свойства эпоксидно-кремнеземных и эпоксидно-титаноксидных композиционных покрытий (2000–2017 гг.)* (Ред. Л. А. Гнибед, В. М. Михальчук, В. А. Кротов) (Донецк: ДонНУ: 2018).
 28. P. Dittanet, *The Use of Nanosilica in Epoxy Resins* (Thesis for the Degree of Master of Sci.) (Lehigh, PA, USA: Lehigh University: 2008); <https://core.ac.uk/download/pdf/228642342.pdf>
 29. Д. Л. Старокадомський, *Вплив високодисперсних пірогенних кремнеземів на процеси фотополімеризації олігоефіракрилатів та властивості одержаних композитів* (Дисертація ... канд. хім. н.) (Київ: ІХП НАНУ: 2004).

REFERENCES

1. D. Starokadomsky, A. Tkachenko, and I. Garashhenko, *Plasticheskie Massy*, Nos. 5–6: 50 (2015) (in Russian).
2. D. L. Starokadomsky and I. G. Telegeev, *Open Journal of Polymer Chemistry*, **2**: 117 (2012); <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2012.23016>
3. D. L. Starokadomsky, N. Sigarjova, A. I. Tkachenko, Ju. Shevljakov, I. Garashchenko, and A. Tkachenko, *Plasticheskie Massy*, **9**: 42 (2013) (in Russian).
4. D. L. Starokadomsky, *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, **81**, No. 12: 2045 (2008) (in Russian).
5. D. Starokadomsky and T. Solovieva, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**, No. 1: 138 (2002).
6. D. L. Starokadomsky and I. G. Telegeev, *Nanotekhnika*, **27**, No. 3: 39 (2012) (in Russian); <https://www.nanotech.ru>
7. D. L. Starokadomsky, I. G. Telegeev, and S. V. Golovan', *Plasticheskie Massy*, No. 7: 35 (2010) (in Russian).
8. D. L. Starokadomsky, *Khimichna Promyslovist Ukrainy*, **5**: 52 (2011) (in Russian).
9. D. Starokadomsky, *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**, No. 3: 436 (2011); D. Starokadomsky, *Plasticheskie Massy*, No. 2: 33 (2008) (in Russian).
10. A. P. Petrova, Je. K. Kondrashov, and Ju. V. Korotkov, *Skleivanie Instrumenta i Osnastki v Mashinostroenii* [Bonding Tools and Accessories in Mechanical Engineering] (Moscow: Mashinostroenie: 1987) (in Russian).
11. A. Taylor, A. Kinloch, K. Masania, R. Mohammed, and S. Sprenger, *Conf. Paper 'Toughness of Nanoparticle-Modified Epoxy and Fibre Composites'* (2016), p. 9; <https://www.researchgate.net/publication/327802257>
12. F. J. Guild, A. J. Kinloch, K. Masania, S. Sprenger, and A. C. Taylor, *Strength, Fracture and Complexity*, **11**, Nos. 2–3: 137 (2018);

- <https://doi.org/10.3233/SFC-180219>
13. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016);
<https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
14. A. Kocijan, M. Conradi, and M. Zorko, *Materials and Technology*, **46**, No. 6: 657 (2012).
15. M. M. Nikje, M. Khanmohammadi, A. Garmarudi, and M. Haghshenas, *Current Chemistry Letters*, **1**, No. 1: 13 (2012);
<https://doi.org/10.5267/j.ccl.2011.12.002>
16. A. S. Mostovoi, E. V. Plakunova, and L. G. Panova, *International Polymer Science and Technology*, **40**, Iss. 7: 49 (2013);
<https://doi.org/10.1177/0307174X1304000711>
17. A. S. Mostovoy, A. S. Nurtazina, I. N. Burmistrov, and Y. A. Kadykova, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **91**: 1758 (2018);
<https://doi.org/10.1134/S1070427218110046>
18. V. M. Gun'ko, E. F. Voronin, L. V. Nosach, E. M. Pakhlov, N. V. Guzenko, R. Lebeda, and J. Skubiszewska-Zięba, *Adsorption Science & Technology*, **24**, No. 2: 143 (2006); <https://doi.org/10.1260/026361706778529173>
19. Yu. S. Zuev, *Razrushenie Polimerov pod Deystviem Agressivnykh Sred* [Destruction of Polymers under the Influence of Aggressive Media] (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
20. T. A. Brusentseva, A. A. Filippov, and V. M. Fomin, *Izvestiya of Altay State University Journal*, No. 1-1 (81): 25 (2014) (in Russian);
<http://izvestia.asu.ru/media/files/issue/5/articles/ru/25-27.pdf>,
 DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-04
21. O.O. Daramola and O. S. Akintayo, *International Journal of Engineering*, **XV**, No. 4: 167 (2017);
www.researchgate.net/publication/327551546_Mechanical
22. M. Amin, M. Ali, and A. Khattak, *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, No. 4: 753 (2018); <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0445>
23. Z. Naghizadeh, M. Faezipour, M. H. Pol, G. H. Liaghat, and A. Abdolkhani, *J. Materials: Design and Applications*, **232**, Iss. 9: 785 (2016);
<https://doi.org/10.1177/1464420716649403>
24. H. Mahfuz et al., *Nanotechnology* (IOP Publishing Ltd), **19**: 445702-1 (2008); <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/44/445702>
25. I. Malahova, V. Teortych, Yu. Bolbukh, and O. Shyichuk, *Polymer Journal*, **29**, No. 2: 149 (2007).
26. *AEROSIL® Fumed Silica for T Solvent-Free Epoxy Resins* (Technical Bulletin Fine Particles 27) (Hanau, Germany: Evonik Industries AG Inorganic Materials: 2013).
27. *Antikorroziionnyye i Ognezashchitnyye Svoystva Ehpoksidno-Kremnezemnykh i Ehpoksidno-Titanoksidnykh Kompozitsionnykh Pokrytiy (2000–2017 gg.)* [Anticorrosion and Fire Retardant Properties of Epoxy–Silica and Epoxy–Titanium Oxide Composite Coatings (2000–2017)] (Eds. L. A. Gnibed, V. M. Mikhalechuk, and V. A. Krotov) (Donetsk: DonNU: 2018).
28. P. Dittanet, *The Use of Nanosilica in Epoxy Resins* (Thesis for the degree of Master of Sci.) (Lehigh, PA, USA: Lehigh University: 2008);
<https://core.ac.uk/download/pdf/228642342.pdf>
29. D. L. Starokadomsky, *Vplyv Vysokodispersnykh Pirohennykh Kremnezemiv*

na Protsesiy Fotopolimeryzatsiyi Olihoefirakrylativ ta Vlastyvosti Oderzhanykh Kompozytiv [Influence of Highly Dispersed Pyrogenic Silicas on the Processes of Photopolymerization of Oligoetheracrylates and Properties of the Obtained Composites] (Thesis of Disser. ... for Cand. Chem. Sci.) (Kyiv: O. O. Chuyko Institute for Surface Chemistry, N.A.S.U.: 2004) (in Ukrainian).

¹O. O. Chuyko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

²Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,
46 Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03506 Kyiv, Ukraine

⁴National Museum of Natural History, N.A.S. of Ukraine,
15, Bohdan Khmelnytsky Str.,
UA-01030 Kyiv, Ukraine

⁵Ukrainian Institute of Fisheries of the National Academy of Agrarian Sciences,
135, Obukhivska Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

⁶M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, N.A.S. of Ukraine,
34, Academician Palladin Ave.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

⁷LLC '3K Composite Technologies' (Monaco),
16-A, Borysoglibska, Office 1,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

⁸Kharkiv National University of Construction and Architecture,
40, Sums'ka Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Comparing the volumes of 5 grams of pyronanosilica ('Aerosil A-300' (1) and 'Densil' (2).

² Fig. 2. AFM-images of 'Aerosil' and 'Densil' [18].

³ Fig. 3. SEM-photo of 'Densil'-type nanosilica obtained by the authors [17].

⁴ TABLE 1. Comparison of the nanosilica parameters of the 'Asylum A-300' and the 'Densil' obtained from it.

⁵ Fig. 4. SEM-photos of filler powders in scale order.

⁶ Fig. 5. SEM-images of the 'Densil' and 'Densil' + AgJ powders.

⁷ Fig. 6. AFM- and SEM-images of epoxy polymers without (top row) and with nanosilica (bottom row), according to data (of different scales) in our and foreign publications.

⁸ Fig. 7. SEM-image of polymers with 3 wt.% of 'Densil' or A-300, and without filling (H).

⁹ TABLE 2. Strength characteristics of epoxy-composite samples. Designations: Д—'Densil'; ДА—AgJ-coated 'Densil'.

¹⁰ TABLE 3. The thixotropic indices of the compositions.

¹¹ TABLE 4. Our compositions with different fillers and number of cycles at high vacuum (10^{-5}), for which adhesives from Henkel and 3M withstand a test.

¹² Fig. 8. DSC-thermograms of composites with the addition of 3 wt.% different nanosilica: а—without filling; б—with 3 wt.% of A-300; в—with 3 wt.% of 'Densil'; г—with 3 wt.% of 'Densil' + AgJ.

¹³ Fig. 9. Combined DTA-thermograms of all tested samples: without filling, AgJ—pure silver iodide; A-300 (3 wt.% filling); 'Densil'; ДА—'Densil' with AgJ (3 wt.%).

¹⁴ Fig. 10. Swelling curves in 35% H₂O₂. Designations: H1—unfilled; Д1—'Densil'; ДА—'Densil' with silver iodide; A-300—A-300 silica.

¹⁵ Fig. 11. Acetone swelling curves.

¹⁶ Fig. 12. Type of samples without (H1 and H2) and with 3 wt.% of 'Densil' (Д3-1 and Д3-2), 'Densil' + AgJ (ДАг-3%) and A-300 (3%) in acetone: initial samples (0); after 3.5 hours, 1 day and 2 days of exposure.