

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕГРАДАЦИЮ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© Т. Н. Могила¹, В. М. Михальчук¹, Р. И. Лыга¹, В. А. Глазунова²

¹ Донецкий государственный университет,
283001, г. Донецк, пр. Гурова, д. 14

² Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина,
283048, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 70
E-mail: mr.t.95@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2023 г.

После доработки 31 октября 2023 г.

Принята к публикации 16 ноября 2023 г.

Золь-гель методом получены полимерные кремнеземные композиты аминного отверждения на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. Содержание SiO₂-наполнителя в композитах составляло 0.5–10 мас%. Формирующийся массовый фрактал кремнеземных наночастиц при синтезе композитов оказывает армирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу. Установлены закономерности неизотермической деструкции полимера и композитов в присутствии кислорода воздуха. При 5 мас% SiO₂ эффективная энергия активации основной стадии деструкции композитов повышается со 165 до 254 кДж·моль⁻¹. В результате снижается скорость потери массы образцов (температура, соответствующая 50%-ной потере массы, сдвигается в сторону более высоких значений на 30°C). Изучен механизм высокотемпературного окисления кислородом чистого полимера и композита. Установлено, что введение SiO₂ в состав композитов повышает энергию активации изотермического окисления субстрата.

Ключевые слова: эпоксидные композиты; диоксид кремния; золь-гель метод; свойства; деструкция
DOI: 10.31857/S0044461823040126; EDN: OEYYOP

Эпоксидно-аминные полимеры находят широкое применение в качестве связующих в высокоэффективных композитных материалах, защитных и декоративных покрытиях. Несмотря на ряд преимуществ, включая низкую усадку, хорошую химическую стойкость, способность отверждаться при низких температурах и отсутствие летучих продуктов реакции поликонденсации, эпоксидные полимеры аминного отверждения подвержены высокотемпературному окислительно-повреждению, что существенно снижает долговечность материалов. При термическом старении происходят окисление и молекулярная перегруппировка в поверхностном слое эпоксидных полимеров, что в свою очередь приводит к изменению цвета образцов и ухудшению их механических свойств [1].

Предотвращения быстрой потери эксплуатационных характеристик эпоксидных полимеров, подвергающихся воздействию высоких темпера-

тур и кислорода воздуха, можно добиться путем добавления наполнителя — диоксида кремния [2]. Преимуществами данного наполнителя являются стабильный химический состав, низкая токсичность, доступность и низкая стоимость. Анализ литературы показал, что введение в состав полимеров таких неорганических наполнителей, как кремнезем, позволяет улучшить их механические, электрические, оптические и термические свойства [3, 4]. С точки зрения улучшения свойств полимерных композитов определяющую роль играет характер взаимодействия между связующим и наполнителем, которое может быть увеличено при достижении хорошего диспергирования и равномерного распределения частиц по всему объему композита [5].

Исследователи отмечают способность твердых частиц SiO₂ упрочнять и защищать от старения эпоксидные полимеры вследствие образования химиче-

ской связи с матрицей. В результате повышаются модуль упругости и температура стеклования эпоксиодно-аминного полимера. При этом такой эффект в значительной мере зависит от размера кремнеземных частиц, и лучшие результаты были достигнуты при использовании наноразмерного наполнителя [6].

Широко применяемым способом получения нанокремнезема стал золь-гель метод, что обусловлено простотой осуществления, низкой температурой реакций, однородностью реакционной системы, отсутствием жестких требований к прекурсорам и высокой чистотой получаемого продукта. Наночастицы кремнезема синтезируют чаще всего из тетраэтоксисилана [7]. Золь-гель процесс хорошо описан в научной литературе (см., например, [8]). Основными этапами синтеза являются гидролиз молекулярного прекурсора и последующая реакция поликонденсации с образованием полисилоксановой сетки. В результате протекания реакций гидролитической поликонденсации образовавшиеся первичные частицы увеличиваются в размере, «разрастаются» во всех возможных направлениях, формируя полисилоксановые цепи. При таком способе диспергирования «снизу вверх» образующиеся частицы наиболее равномерно распределяются в полимерной матрице, а их высокоразвитая поверхность обеспечивает эффективную модификацию свойств получаемых композитов. Однако некоторые факторы все же оказывают существенное влияние на протекание золь-гель процесса и ограничивают его применение для получения полимерных композитов.

Одной из основных задач, которые необходимо решать при разработке эпоксиодно-кремнеземных композитов, является обеспечение первичной совместимости компонентов смеси и относительной устойчивости во времени образующихся дисперсных систем при синтезе. В работе [9] был осуществлен одностадийный золь-гель процесс при использовании алифатических и циклоалифатических полиаминов в качестве отвердителей эпоксиодной составляющей, различных по вязкости олигомеров, тетраэтоксисилана без введения органических растворителей в реакционную систему. Полученные результаты дали основание полагать, что такой способ наполнения эпоксиодных полимерных матриц позволяет получать полимерные материалы с повышенной устойчивостью к внешним факторам старения — высоким температурам, процессам окисления, агрессивным средам и т. д.

Цель работы — получение эпоксиодно-кремнеземных композитов с использованием одностадийного золь-гель процесса и аминного отверждения полимерной матрицы, а также оценка влияния SiO_2 на устойчивость композитов к термоокислительной деградации.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для формирования эпоксиодного полимера и эпоксиодно-кремнеземных композитов были использованы: диглицидиловый эфир дициклогексилпропана — эпоксиодная смола Epoxex 1510 (эпоксиодное число 24.4%, плотность при 20°C 1.14 г·см⁻³, динамическая вязкость при 25°C 1.8–2.5 Па·с, Hexion Inc.) и циклоалифатический полиамин Ancamine 2579 (аминное число 280 мг КОН/г, плотность при 25°C 1.04 г·см⁻³, динамическая вязкость при 25°C 0.6 Па·с, Air Products and Chemicals Inc.). Аминный отвердитель вводили в композицию в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению атомов водорода аминогрупп и эпоксиодных групп смолы. Для формирования кремнеземного наполнителя в эпоксиодно-аминные композиции вводили тетраэтоксисилан (ос.ч., молекулярная масса 208.33 г·моль⁻¹, плотность при 20°C 0.933 г·см⁻³, АО «ЛенРеактив»), количество которого рассчитывали на концентрацию SiO_2 0.5–10% в композитах. Формировали пленочные (толщиной 200 ± 10 мкм) и блочные (цилиндрической формы диаметром 10 мм) образцы композитов при комнатной температуре, а затем доотверждали при 60 (4 ч) и 80°C (2 ч).

Термомеханический анализ полученных композитов проводили на автоматической лабораторной установке с цифровой регистрацией данных, состоящей из термокриокамеры ТК-500 (ООО «Научно-производственное предприятие ОКБА»), измерителя-регулятора программного ТРМ251 (ООО «Производственное объединение ОВЕН») и модуля введения МВА8 (ООО «Производственное объединение ОВЕН»). Измерения проводили на пленочных образцах размером 25 × 6 × 0.2 мм при скорости нагревания 4 град·мин⁻¹.

Долю фракции, не подшитой к сетчатой структуре полимера и композитов (выход золь-фракции), определяли путем экстракции органическим растворителем. Для этого пленочные образцы чистого полимера и кремнеземных композитов известной массы выдерживали в ацетоне (ос.ч., плотность при 20°C 0.791 г·см⁻³, показатель преломления при 20°C 1.3590, АО «ЛенРеактив») в течение 72 ч при 50°C, проводя периодическую замену растворителя. По истечении 3 сут образцы извлекали, просушивали и взвешивали. Выход золь-фракции рассчитывали с использованием разности между начальной и конечной массой образца.

Изображения сколов блочных образцов композитов получали методом двухступенчатых реплик с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 200A (JEOL Ltd.). Образцы готовили

методом реплик с предварительным напылением углерода на поверхность скола с целью предотвращения склеивания композита с нитроцеллюлозным клеем.

Газоволюмометрическим методом определяли максимальную скорость поглощения кислорода при его давлении 1 бар и температуре 180°C. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D (Paulik–Erdey) в среде кислорода воздуха при 20–850°C и скорости нагревания 5, 10 и 20 град·мин⁻¹. Данные термогравиметрического метода обрабатывали с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных Fityk 1.3.1. Дифференциальные кривые скорости потери массы образцов разделяли на составляющие с помощью набора кривых, описываемых функцией Войта (Voight), и методом аппроксимации Nelder-Mead Simplex. По данным дериватографических исследований определяли температурные показатели термостабильности полимерных композитов, а также рассчитывали эффективную энергию активации деструкции образцов при разной скорости нагревания согласно методу Киссинджера. Такой подход является наиболее простым и экспрессным методом определения энергии активации деструкции полимеров. Он базируется на том, что температура T_{\max} , соответствующая положению экстремума на дифференциальной кривой потери массы, зависит от скорости нагревания V . Зависимость спрямляется в координатах $\ln(V/T_{\max}^2)$ от $1/T_{\max}$. Это позволяет определить эффективную энергию активации деструкции E с помощью уравнения

$$E = -R \frac{d \ln \left(\frac{V}{T_{\max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{\max}} \right)}. \quad (1)$$

Спектры поглощения образцами полимера и композита получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Tensor 27 (Bruker Optics) с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне волновых чисел 400–2000 см⁻¹. Тестируемые образцы в виде порошка равномерно распределяли в КВг квалификации ч.д.а. (ООО «Химспец») и пресовали в виде таблеток.

Обсуждение результатов

Получены эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения на основе эпоксидного олигомера Eponex 1510, полиамина Ancamine 2579 и SiO₂. Формирование кремнеземного наполнителя при его содержании в композитах 0.5–10% проводили гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана непосредственно в смеси эпоксидной смолы и отвер-

дителя. При содержании кремнезема до 4% образцы композитов являются прозрачными. Коэффициент светопропускания пленочных образцов по сравнению с воздушной средой составляет 75–86%. При превышении указанной массовой доли неорганического наполнителя пленки становятся непрозрачными и приобретают белую окраску.

Все полученные образцы эпоксидно-кремнеземных композитов при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Температура стеклования композитов составляет 103–116°C (табл. 1). Установлено, что при введении в состав композитов SiO₂ в количестве менее 5% температура стеклования образцов остается на уровне ненаполненного полимера аминного отверждения. При достижении указанной концентрации и ее превышении наблюдается армирующее влияние кремнезема на эпоксидную полимерную матрицу композитов: температура стеклования и температура завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов заметно повышаются (от 103 и 119°C до 116 и 133°C соответственно). Увеличение термомеханических параметров композитов согласуется с уменьшением равновесной степени набухания образцов в органическом растворителе (ацетоне).

Следует отметить, что при содержании 0.5–10% кремнеземный наполнитель не снижает однородность сетчатой структуры композитов: температурный интервал α -релаксационного перехода образцов практически не изменяется. При введении кремнезема в эпоксидно-аминное связующее в количестве менее 5% выход золь-фракции композитов либо не изменяется, либо незначительно увеличивается. Однако при превышении указанного содержания нанонаполнителя количество низкомолекулярных компонентов и линейных макромолекул в композитах повышается в несколько раз. Это может быть объяснено образованием большого количества низкомолекулярных продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (вода, спирт) с повышением содержания последнего в системе.

Авторы исследования полагают, что армирующее влияние кремнеземной составляющей может быть объяснено образованием неорганической оксидной сетки композитов, т. е. речь идет о формировании системы «сетка в сетке». На изображениях сколов композитов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, прослеживается определенный порядок в расположении оксидных частиц, что напоминает фрагменты массовых фракталов (рис. 1, а). Формирующийся неорганический массовый фрактал, состоящий из частиц размером 15–30 нм, пронизывает весь объем композита, что

Таблица 1

Параметры, описывающие топологическую структуру полимера и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54

Содержание SiO ₂ , мас%	Температура стеклования, °С	Температура завершения перехода в высокоэластическое состояние, °С	Выход золь-фракции, %	Степень набухания, %
0	103	119	2.93	19.4
0.5	103	121	2.95	19.6
1	105	121	2.74	20.1
2	105	122	2.64	20.5
3	104	122	4.45	10.7
4	104	121	4.46	10.5
5	110	124	8.67	10.3
7.5	114	128	8.99	11.9
10	116	133	9.28	13.3

подтверждается следующими результатами. После полного разложения органической составляющей композитов остатки образцов представляют собой аэрогели (рис. 1, б–з), плотность которых повышается с увеличением содержания наполнителя в исходных композитах. При этом масса неорганического остатка после отжига равна массовому содержанию наполнителя в композитах.

Термогравиметрические исследования при доступе кислорода воздуха показали, что термоокислительная деструкция немодифицированного полимера и композитов проходит в несколько стадий (рис. 2). Сначала происходит удаление легколетучих компонентов (воды, а в случае композитов также спирта). Затем следует основная стадия потери массы, где с большой скоростью и практически одновременно

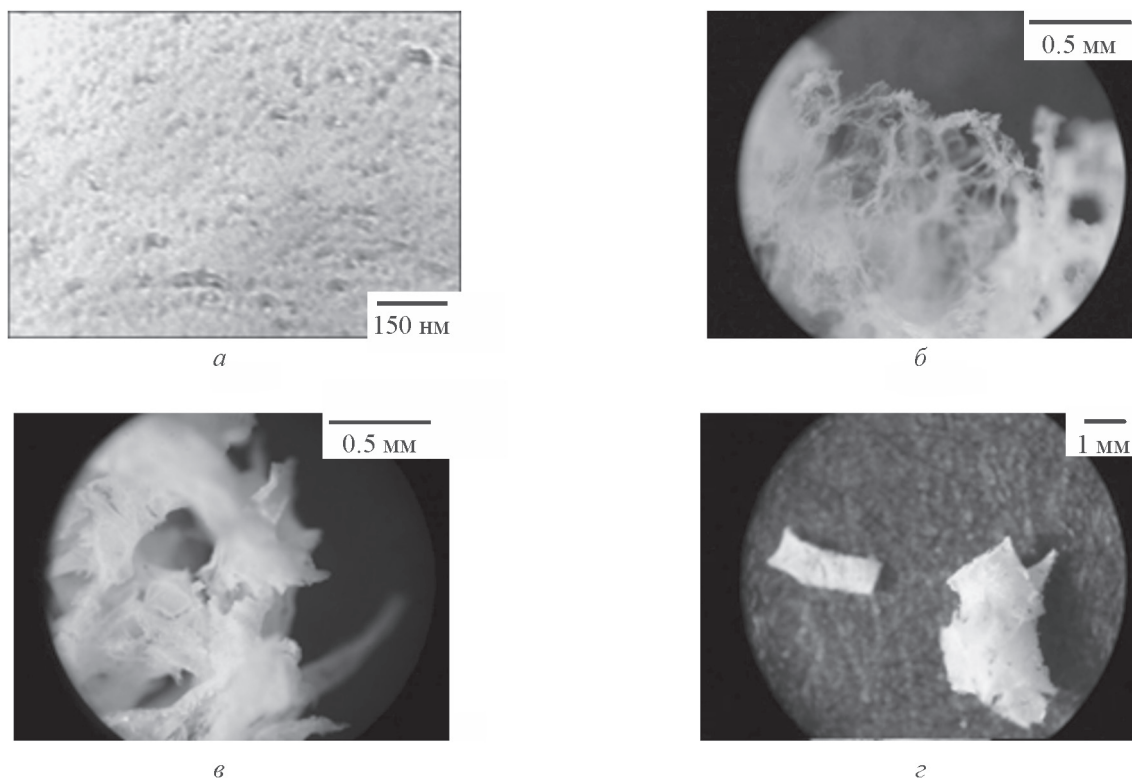


Рис. 1. Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, поверхности скола эпоксидно-кремнеземного композита на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54 (а); микрофотографии аэрогелей (б–з), полученных после высокотемпературного отжига композитов.

Содержание SiO₂ (мас%): а, з — 5; б — 2; в — 3.

идет термическая и термоокислительная деструкция полимера. При завершении этой стадии деградации происходит интенсивное кипение жидких продуктов деструкции полимера, и на это реагируют весы дериватографа (рис. 2, б, з). На последней стадии деградации образцов происходит выгорание остатка кокса.

Анализ термогравиметрических кривых показал, что присутствие неорганического наполнителя в композитах практически не влияет на скорость неизотермической термоокислительной деструкции, однако с

увеличением концентрации SiO_2 температура, соответствующая максимальной скорости деструкции, сдвигается в сторону более высоких температур на 20°C . При этом наблюдается разделение пика основной стадии деградации на составляющие (рис. 2, з). При введении 10% наполнителя в композиты температура, соответствующая 50%-ной потере массы образцов, сдвигается в сторону более высоких значений на 30°C , температура начала основной стадии — на 15°C , а температура завершения быстрой деструкции — на 40°C (табл. 2).

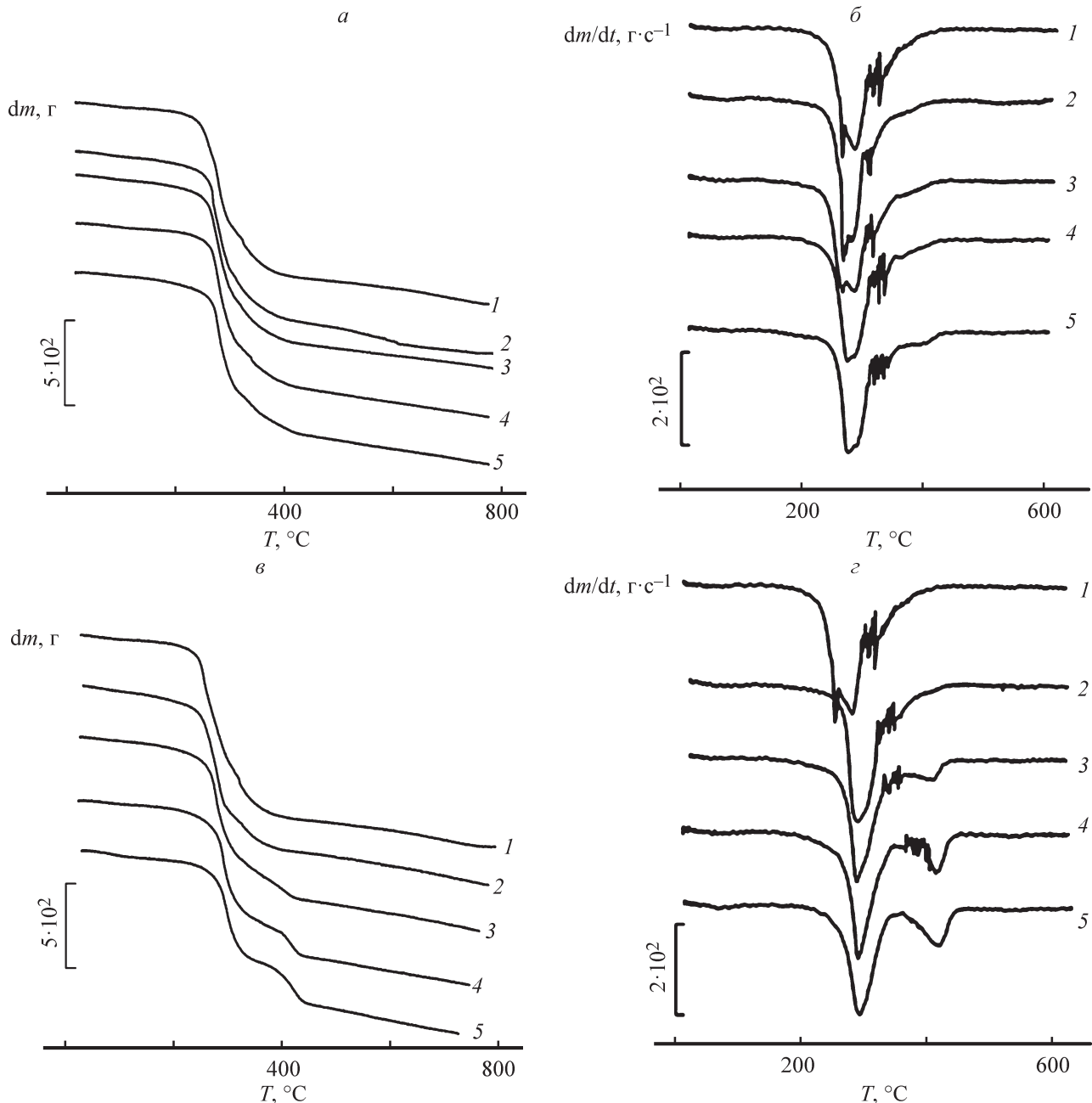


Рис. 2. Дериватографические кривые потери массы (а, в) и скорости потери массы (б, з) чистого полимера (1) и кремнеземных композитов (2–5) на основе Epox 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Содержание SiO_2 (мас%): 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 3 (а, б); 1 — 0, 2 — 4, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 10 (в, з).

Дериватографические исследования были проведены также при разной скорости нагревания образцов (рис. 3). С использованием прямолинейных зависимостей (рис. 4) в координатах уравнения (1) определена эффективная энергия активации деструкции ненаполненного полимера и кремнеземных композитов.

Установлено, что эффективная энергия активации термоокислительной деструкции композитов на 60 и 89 кДж·моль⁻¹ выше значения для чистого полимера (табл. 3), т. е. введение кремнеземного наполнителя в состав композита оказывает ингибирующее действие на термическую окислительную деградацию эпоксидной полимерной матрицы. С увеличением содержания кремнезема в композитах энергия активации деструкции повышается.

Полимер и композиты подвергаются окислению кислородом при повышенных температурах, что подтверждается данными газовольюмометрических исследований. Изотермическое окисление немодифицированного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов проводили в присутствии кислорода при его давлении 1 бар. Вид кинетических кривых (рис. 5) отвечает автокаталитическому процессу, как при радикально-цепном механизме окисления полимерных углеводородов, имеющих третичный атом углерода в цепи. Введение SiO₂-наполнителя в полимер оказывает стабилизирующее действие: скорость поглощения кислорода субстратом снижается, что более выражено при больших концентрациях кремнезема и на более глубоких стадиях окислительного процесса.

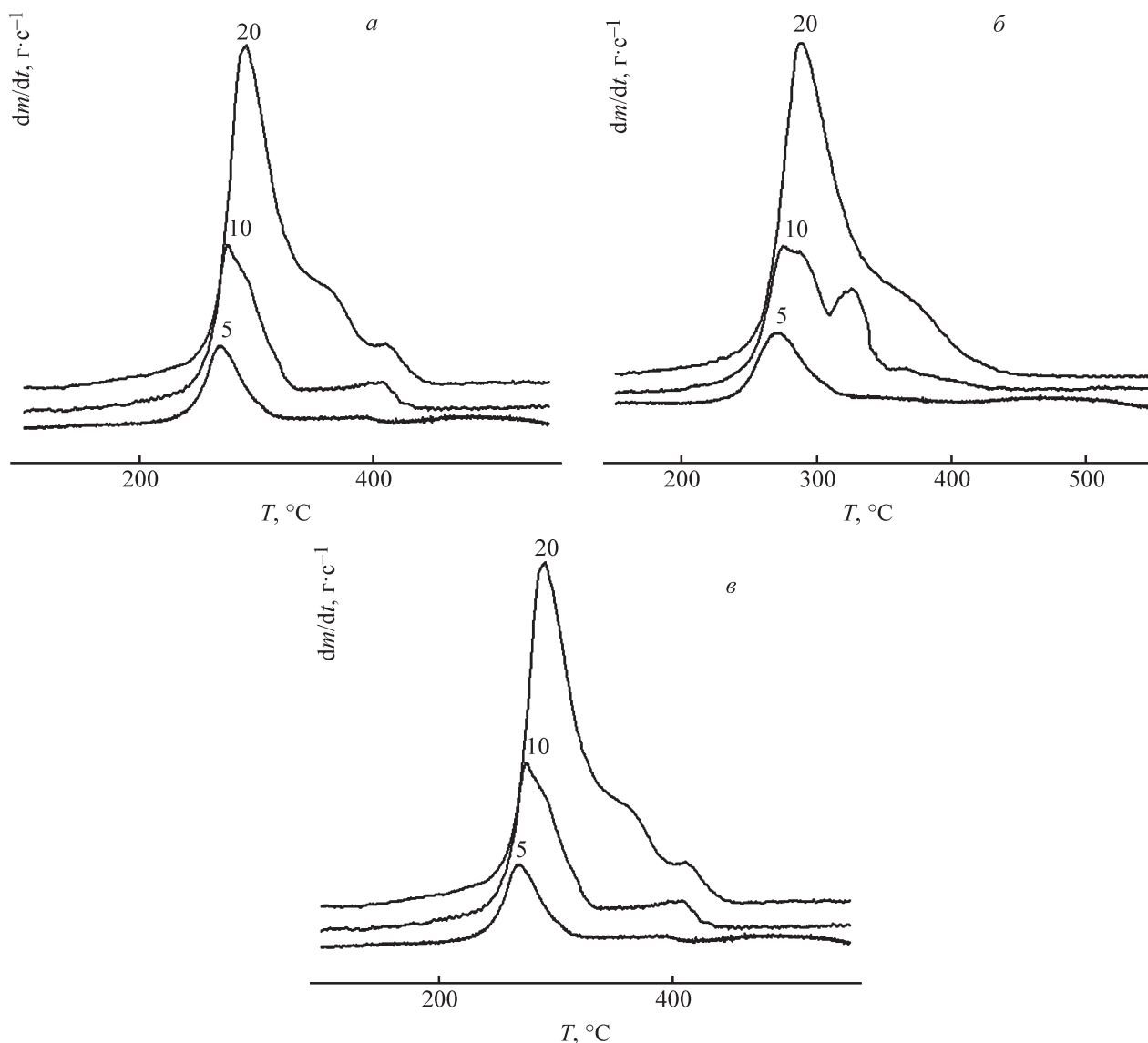


Рис. 3. Дериватографические кривые скорости потери массы полимера (а) и кремнеземных композитов (б, в) на основе Еропех 1510 и Ancamine 2579 (при массовом соотношении 1:0.54).

Цифры у кривых 5, 10, 20 — скорость нагревания (град·мин⁻¹).

Содержание SiO₂ (мас%): б — 2, в — 5.

Таблица 2

Параметры, описывающие устойчивость полимера и композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 (при массовом соотношении 1:0.54) к термоокислительной деструкции

Содержание SiO ₂ , мас%	Температура 50%-ной потери массы, °С	Температура начала основной стадии деструкции, °С	Температура окончания основной стадии деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции, °С
0	294	194	393	267
2	294	194	395	272
5	299	197	426	276
10	324	209	433	287

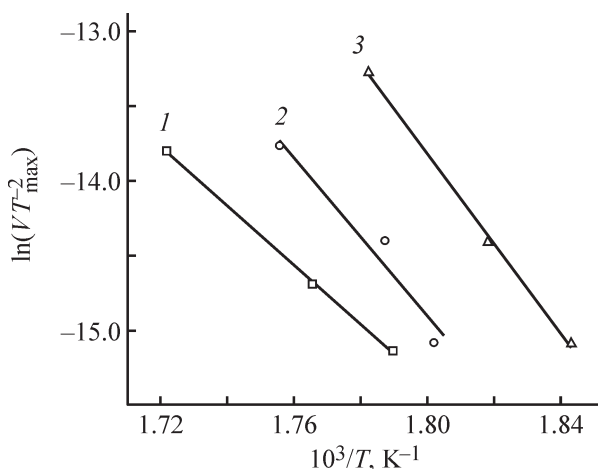


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимума дифференциальной термогравиметрической кривой в координатах уравнения Киссинджера для полимера и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Содержание SiO₂ (мас%): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5.

Влияние кремнеземного нанонаполнителя на кинетику процесса окисления эпоксидно-аминной матрицы изучали при температурах от 150 до 210°C. С повышением температуры увеличивается скорость поглощения кислорода ненаполненным полимером и эпоксидно-кремнеземным композитом (рис. 6, а, б). С использованием зависимостей в координатах уравнения Аррениуса определена энергия активации вы-

Таблица 3

Эффективная энергия активации деструкции полимеров и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54

Содержание SiO ₂ , мас%	Энергия активации деструкции, кДж·моль ⁻¹
0	165 ± 1
2	225 ± 2
5	254 ± 1

сокотемпературного окисления кислородом чистого полимера и кремнеземного композита (2% SiO₂): она составляет 91.3 ± 3.7 и 107 ± 6 кДж·моль⁻¹ соответственно (рис. 7). Это согласуется с ингибирующим действием синтезированного золь-гель методом диоксида кремния на термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов.

Таким образом, введение кремнеземного наполнителя в состав эпоксидных композитов аминного отверждения повышает устойчивость субстрата к окислительному процессу, увеличивая энергию активации реакции взаимодействия с кислородом. Механизм ингибирования окисления наполнителем может быть разным. В литературных источниках говорится о том, что кремнезем может препятствовать проникновению кислорода в объем композита [10]. Также высказано предположение об антиоксидантных свойствах частиц диоксида кремния, которые могут участвовать в реакциях обрыва и вырожденного разветвления кинетических цепей окисления

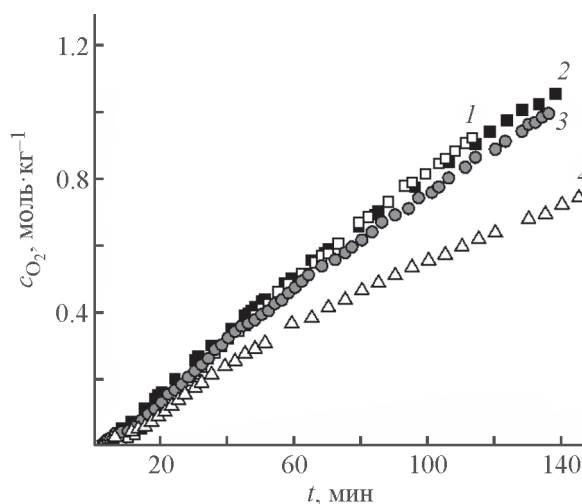


Рис. 5. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода полимером и кремнеземными композитами на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54 (температурный режим: 180°C). Содержание SiO₂ (мас%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10.

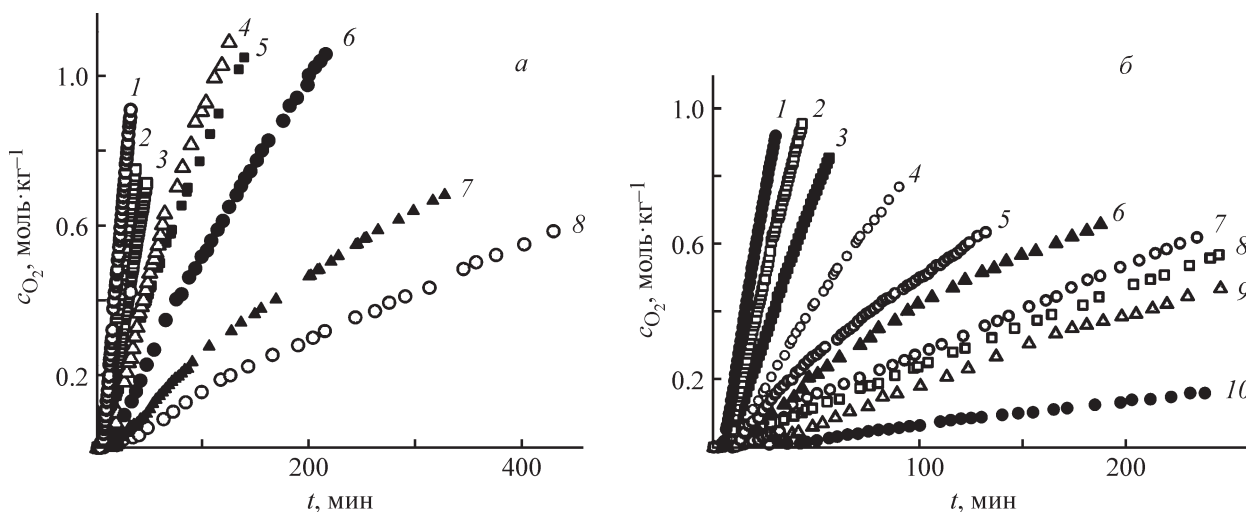


Рис. 6. Кинетические кривые поглощения кислорода полимером (а) и кремнеземным (2% SiO₂) композитом (б) на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Температура (°C): 1 — 210, 2 — 200, 3 — 195, 4 — 185, 5 — 180, 6 — 175, 7 — 160, 8 — 155 (а); 1 — 210, 2 — 200, 3 — 190, 4 — 180, 5 — 175, 6 — 173, 7 — 165, 8 — 163, 9 — 157, 10 — 150 (б).

субстрата [11]. Обрыв кинетических цепей окисления теоретически возможен ввиду наличия большого количества гидроксильных групп на высокоразвитой поверхности нанонаполнителя [12, 13].

Были проанализированы ИК-спектры поглощения исходных образцов немодифицированного полимера аминного отверждения и эпоксидно-кремнеземного композита, содержащего 2% неорганического наполнителя, а также спектры поглощения образцов после высокотемпературного (180°C) окисления кислородом (рис. 8). На спектрах поглощения окисленных образцов появляются полосы, соответствующие карбонильным соединениям: валентные колебания C=O при 1720–1740 см⁻¹ в случае полимера и при 1724–1745 см⁻¹ в случае композита (рис. 8).

Наблюдающиеся двойные полосы могут отвечать образованию альдегидной и формиатной групп, что возможно в случае протекания не только окислительного, но и деструкционного процесса. Подтверждает данное предположение увеличение интенсивности полосы поглощения, соответствующей деформационным колебаниям C—H при 802 см⁻¹. Протекание термоокислительной деградации практически никак не отразилось на деформационных колебаниях групп CH₃ и CH₂ (1367 и 1450 см⁻¹ соответственно). Плечи на полосах 1180 и 1385 см⁻¹, соответствующих простым эфирам (валентные симметричные и валентные асимметричные колебания) также остались неизменными. При всем этом обе системы продемонстрировали увеличение интенсивности полосы поглощения

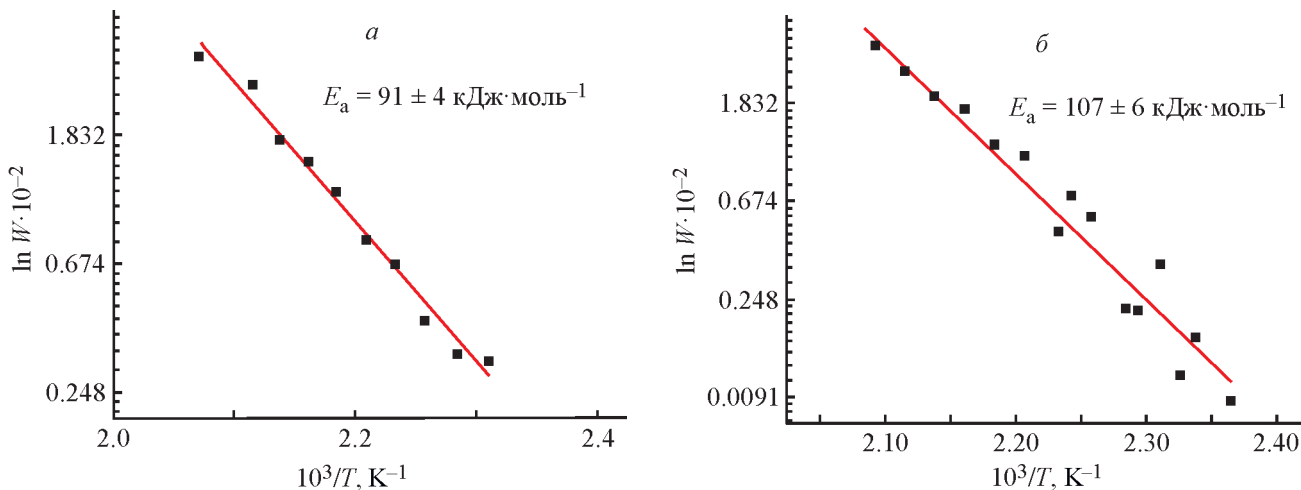


Рис. 7. Зависимости скорости поглощения кислорода полимером (а) и кремнеземным (2% SiO₂) композитом (б) на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 (при массовом соотношении 1:0.54) от температуры.

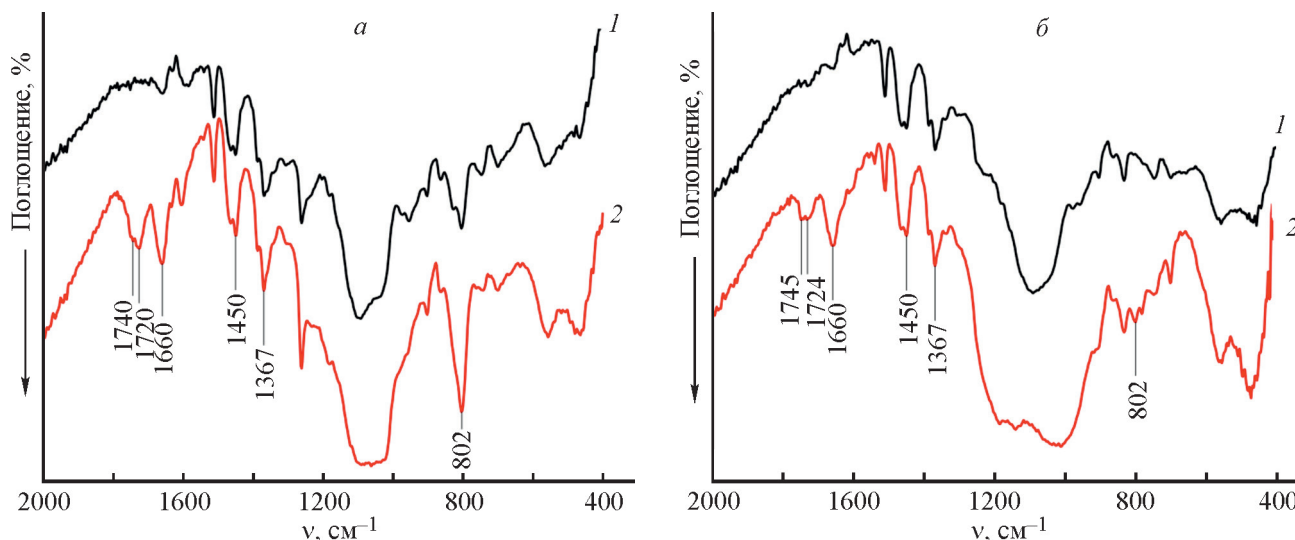


Рис. 8. Спектры поглощения немодифицированного полимера (а) и кремнеземного (2% SiO₂) композита (б) на основе Eporex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

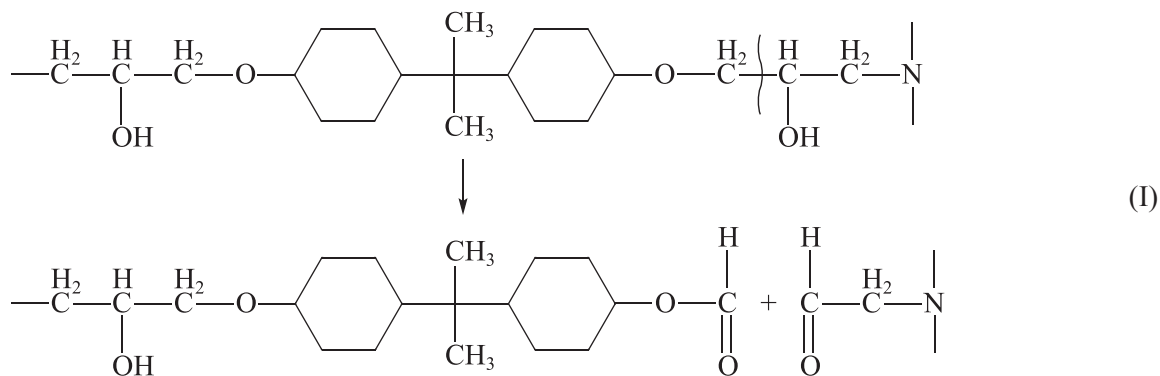
1 — исходные образцы, 2 — образцы после высокотемпературного окисления кислородом (180°C).

при 1660 см⁻¹, что некоторые исследователи относят к образованию водородных связей, либо образующихся за счет связанной воды, например адсорбированной из воздушной среды, либо обусловленных наличием карбоксильных групп.

Следует отметить, что интенсивность полос поглощения, соответствующих продуктам окислительной деструкции, в случае полимера заметно выше, чем в

случае кремнеземного композита, что подтверждает большую устойчивость последнего к деградации (рис. 8).

На основании полученных данных спектроскопических исследований и обзора научной литературы процесс термоокислительной деструкции эпоксидного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов можно описать схемой



Окисление в первую очередь протекает на третичных атомах углерода, а термическая деструкция приводит к разрыву химической связи С—С с образованием, с одной стороны, формиатной группы, а с другой — альдегидной.

Выводы

Золь-гель метод позволяет синтезировать стеклообразные эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера, полиамина и тетраэтоксисилана. Особенностью такого подхода является возможность

упрощенного (одностадийного) способа осуществления. В реакционную смесь практически одновременно вводятся все исходные реагенты. В таких условиях *in situ* формируются частицы кремнеземного наполнителя, и происходит это ввиду наличия адсорбированной из воздуха влаги в реагентах. Быстро формирующиеся SiO₂-частицы являются центрами поликонденсации, вокруг них образуются полимерные глобулы эпоксидно-аминной матрицы композитов. Заметное армирующее влияние трехмерного неорганического каркаса на полимерную матрицу проявляется при больших концентрациях кремнезема.

Присутствие кремнеземного наполнителя отражается на свойствах полученных композитов. Формируемый золь-гель методом диоксид кремния оказывает ингибирующее действие на неизотермическую термоокислительную деструкцию и изотермическое высокотемпературное окисление образцов кислородом, при всем том что механизм окисления чистого полимера и композита не имеет принципиальных различий. Центром окислительной деструкции субстрата является оксипропиловый фрагмент межузлового сегмента полимерного связующего.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания (шифр научно-исследовательской работы FRRE-2023-0006, регистрационный номер 1023031000009-9-1.4.2; 1.4.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Могила Татьяна Николаевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6330-260X>

РИНЦ SPIN-код: 7205-2026

AuthorID: 1207290

Михальчук Владимир Михайлович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0897-9136>

РИНЦ AuthorID: 192329

SCOPUS AuthorID: 6701860615

Лыга Рита Ивановна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5012-5424>

РИНЦ SPIN-код: 6871-2026, AuthorID: 958761

SCOPUS AuthorID: 6506745195 and 53064147900

Глазунова Валентина Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-8804-2136>

SCOPUS AuthorID: 9638355800

Список литературы

- [1] Yang Y., Xian G., Li H., Sui L. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 118. P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.017>
- [2] Mallakpour S., Naghdi M. Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 97. P. 409–447. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.002>
- [3] Zeng X., Yu S., Ye L., Li M., Pan Z., Sun R., Xu J. Encapsulating carbon nanotubes with SiO₂: A Strategy for applying them in polymer nanocomposites with high mechanical strength and electrical insulation // *J. Mater. Chem. C.* 2015. N 3. P. 187–195. <https://doi.org/10.1039/C4TC01051E>
- [4] Muhammad A. M., Gupta N. K. Nanostructured SiO₂ material: Synthesis advances and applications in rubber reinforcement // *RSC Adv.* 2022. N 12. P. 18524–18546. <https://doi.org/10.1039/d2ra02747j>
- [5] Patel K. K., Purohit R. Dispersion of SiO₂ nano particles on epoxy based polymer nano composites and its characterization // *Orient. J. Chem.* 2018. V. 34. N 6. P. 2998–3003. <https://dx.doi.org/10.13005/ojc/340641>
- [6] Ai J., Cheng W., Wang P., Chen Q. Silica solid particles toughening, strengthening and anti-aging on epoxy resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 138. N 18. 50331. <https://doi.org/10.1002/app.50331>
- [7] Baskaran K., Ali M., Gingrich K., Porter D. L., Chong S., Riley B., Peak C. W., Naleway S. E., Zharov I., Carlson K. Sol-gel derived silica: A Review of polymer-tailored properties for energy and environmental applications // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. 111874. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111874>
- [8] Bounor-Legaré V., Cassagnau P. In situ synthesis of organic inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. N 8. P. 1473–1497. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.003>
- [9] Лыга Р. И., Михальчук В. М., Могила Т. Н., Рудяк В. В. Термостабильные эпоксидно-кремнеземные композиты, полученные упрощенным золь-гель методом // *Вестн. Донецкого нац. ун-та: Сер. А.* 2022. № 3. С. 41–51. <https://www.elibrary.ru/wbfeme>
- [10] Wu G., Ma L., Liu L., Chen L., Huang Y. Preparation of SiO₂-GO hybrid nanoparticles and the thermal properties of methylphenylsilicone resins/SiO₂-GO nanocomposites // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 613. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.026>
- [11] Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites — A Review // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. Iss. 8. P. 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
- [12] Liu C., Lee J., Small C., Ma J., Elimelech M. Comparison of organic fouling resistance of thin-film composite membranes modified by hydrophilic silica nanoparticles and zwitterionic polymer brushes // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 544. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.017>
- [13] Widati A. A., Nuryono N., Kartini I. Water-repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-methyltrimethoxysilane through sol-gel coating // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. N 1. P. 10–24. <https://doi.org/10.3934/matersci.2019.1.10>