

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

СИМОНЕНКО АНАСТАСІЯ ПАВЛІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри
неорганічної, органічної та
аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
_____ Г. М. Розанцев
« _____ » _____ 2020 р.

ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-НЕОРГАНІЧНИХ
КОМПОЗИТІВ

Спеціальність 102 Хімія
Магістерська робота

Науковий керівник:
Леонова Н.Г., доцент кафедри
неорганічної, органічної та
аналітичної хімії,
канд. хім. наук, доцент
Оцінка: _____ / _____ / _____
(бали/за шкалою ЄКТС/за національною шкалою)
Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2020

АНОТАЦІЯ

Симоненко А. П. Одержання і властивості епоксидно-неорганічних композитів. Спеціальність 102 «Хімія».

Донецький національний університет імені Василя Стуса. Вінниця, 2020. – 58 с.

У магістерській роботі досліджено проблему одержання органо-неорганічних композитів з використанням золь-гель технології на основі епоксидної смоли EPONEX 1510 і тетраетоксисилану. Установлено оптимальний режим тверднення полімеру і композитів. Визначено вихід золь-фракції, температуру склування одержаних матеріалів. При збільшенні вмісту ПСЧ відбувається знижується густина зшивання і температура склування композитів. Одержані матеріали є стійкими до дії агресивних середовищ: рівноважний ступінь набухання в 10 %-му розчині нітратної і в 20 %-му розчині сульфатної кислот не перевищує 2 %.

Ключові слова: епоксидно-силоксанові композити, катіонна полімеризація, золь-гель метод, температура склування, вихід золь-фракції, хімічна стійкість.

Табл. 6. Рис. 4. Бібліограф.: 75 найм.

Simonenko A. Obtaining and properties of epoxy-silica composites. Specialty 102 «Chemistry».

Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2020. – 58 p.

The master's thesis deals with the problem of obtaining of organic-inorganic based on epoxy resin EPONEX 1510 and tetraethoxysilane using sol-gel technology. The optimal schedule of curing of polymer and composites was established. The yield of the sol fraction and the glass transition temperature of the obtained composites were determined. It was shown that with the increasing of silica content the crosslinking density and glass transition temperature of composites decreases. The obtained materials are resistant to aggressive media: the

equilibrium degree of swelling in 10 % nitric solution and in 20 % sulfuric acid solution does not exceed 2 %

Keywords: epoxy-silica composites, cationic polymerization, sol-gel method, glass transition temperature, the yield of the sol fraction, chemical resistance.

Tabl. 6. Fig. 4. Bibliography: 75 items.



ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1 Органо-неорганічні композиційні матеріали	8
1.2 Одержання епоксидно-полісилоксанових нанокompозитів різними способами.....	13
1.3 Властивості епоксидно-полісилоксанових нанокompозитів катіонної полімеризації	24
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	37
2.1 Вихідні речовини та їх фізико-хімічні характеристики.....	37
2.2 Методи і методики проведення експериментальних досліджень	38
2.2.1 Приготування полімерних зразків.....	38
2.2.2 Визначення епоксидного числа	38
2.2.3 Методика визначення виходу золь-фракції	39
2.2.4 Термомеханічний аналіз.....	39
2.2.5 Хімічна стійкість полімерів і композитів	40
2.2.6 Ізотермічне старіння полімерів і композитів	40
2.3 Техніка безпеки	41
2.3.1 При роботі з електроприладами	41
2.3.2 При роботі з легкозаймистими речовинами.....	41
РОЗДІЛ 3 ОБРОБКА ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	42
3.1 Вибір умов тверднення епоксидної складової систем	42
3.2 Визначення епоксидного числа	43
3.3 Визначення виходу золь-фракції і температури склування	45
3.4 Дослідження хімічної стійкості.....	46
3.5 Дослідження процесу ізотермічного старіння	48
ВИСНОВКИ.....	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	51

ВСТУП

Синтез органо-неорганічних композитів – один із ефективних шляхів поліпшення механічних властивостей матеріалів. Існує багато способів отримання таких матеріалів. Найпростішим і перспективним з препаративної точки зору методів є золь-гель технологія. Слід зауважити, що всі матеріали, отримані золь-гель методом – це наноматеріали. За таких умов відбувається взаємодія компонентів на рівні молекулярної дисперсності, що дозволяє отримувати матеріали високого ступеня гомогенності й визначеного складу. Це дозволяє отримувати матеріали з визначеними хімічними та фізичними властивостями.

Нанокompозити у першу чергу використовують для отримання пластичних матеріалів, що володіють напівпровідниковими і надпровідниковими властивостями. До їхньої кількості входять нанодропи на полімерній матриці, плівки зі спеціальними властивостями, а також кераміка різного призначення, включаючи мембрани, люмінофори, покриття, що просвічують та відбивають на оптичних елементах, носії та каталізатори, посилюючі агенти для пластиків і гум, адсорбенти для фармацевтичної і косметичної промисловості та ін.

З кожним роком інтерес до золь-технології зростає. Цей метод має деякі переваги перед іншими. Так, застосування цього методу при одержанні тонких плівок дозволяє зменшити витрати на обладнання і виробництво, а також керувати морфологією плівок безпосередньо в процесі виготовлення. Тонкі плівки, отримані методом золь-гель технології, представляють собою пористу структуру, що складається із взаємозв'язаних нанорозмірних частинок. Цей метод базується на плівкоутворюючих властивостях золь, отриманих на основі водно-спиртових розчинів гідролізованого тетраетоксисилану (ТЕОС), модифікованих водорозчинними неорганічними допантами (як правило нітратами металів).

Мета досліджень. Одержання епоксидно-неорганічних композитів на основі тетраетоксисилану й епоксидної смоли EPONEX 1510 та визначення впливу наповнювача на структуру і властивості отриманих полімерних матеріалів.

Актуальність дослідження. Розробка методики одержання епоксидно-неорганічних композитів, дослідження їх структури і властивостей в залежності від умов синтезу, а також визначення зв'язку між умовами синтезу, структурою та кінцевими властивостями дасть можливість одержувати матеріали із прогнозованим комплексом корисних властивостей. Епоксидно-полісилоксанові композити, одержані катіонною полімеризацією з використанням золь-гель методу, майже не вивчалися, тому сьогодні актуальною задачею є дослідження умов синтезу, структурних особливостей і антикорозійних властивостей композитів.

Відповідно до мети дослідження були визначені наступні **завдання**:

- проаналізувати раніше використовувані методики одержання епоксидно-неорганічних матеріалів і їх властивості;
- підібрати вихідні речовини та умови синтезу епоксидно-неорганічних матеріалів;
- визначити оптимальний режим тверднення обраної системи;
- синтезувати не модифікований полімер і композити;
- визначити вихід золь-фракції і температуру склування одержаних матеріалів;
- дослідити експлуатаційні характеристики полімеру та композитів.

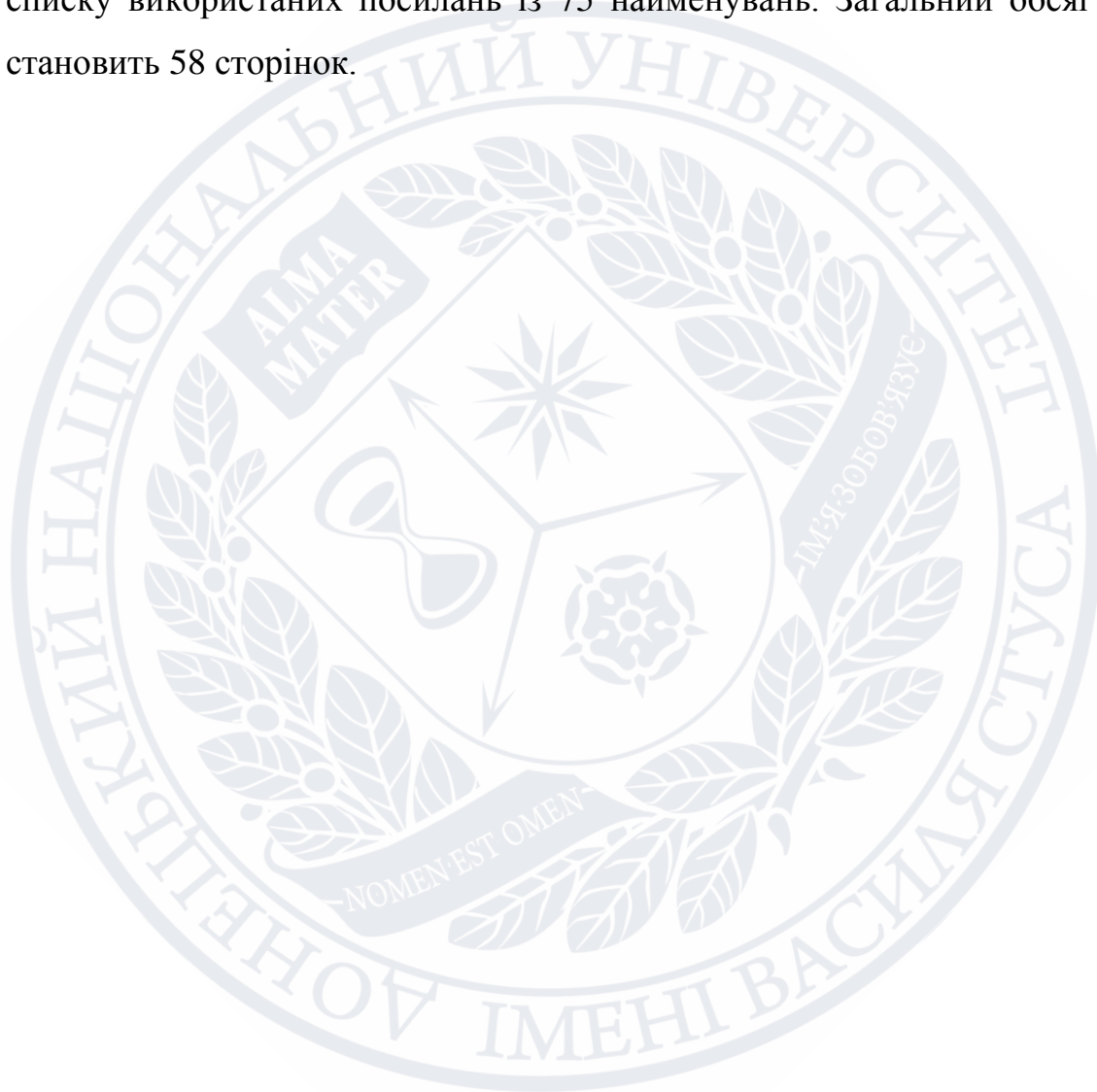
Об'єкт дослідження – синтез і захисні властивості епоксидно-полісилоксанових композитів, одержаних з використанням катіонної полімеризації епоксидної матриці та золь-гель синтезу наповнювача.

Предмет дослідження – вплив полісилоксанового наповнювача на структуру та властивості епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації.

Методи дослідження – титриметрія, гравіметрія, термомеханічний аналіз, ізотермічне старіння.

Теоретичне та практичне значення: покриття на основі епоксидно-полісілоксанових композитів можуть бути використані як захисні покриття для поверхонь різної природи.

Магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних посилань із 75 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 58 сторінок.



РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Органо-неорганічні композиційні матеріали

Відомо, що рівень розвитку техніки залежить від наявності необхідних для цього матеріалів. Теперішній час відрізняється високими темпами науково-технічного прогресу. Бурхливий розвиток сучасної техніки вимагає все нових матеріалів із заздалегідь заданими властивостями. Потрібні матеріали з надвисокою міцністю, твердістю, жаростійкістю, корозійною стійкістю, іншими характеристиками і спільним поєднанням цих властивостей [1]. Відомі до теперішнього часу некомпозиційні природні і синтетичні матеріали вже не відповідають зростаючим вимогам. При цьому відкриття принципово нових матеріалів відбувається у край рідко. Це свідчить про те, що переважна більшість некомпозиційних матеріалів вже відкрита, і чекати в цьому напрямі великих досягнень не доводиться. Тому основний і довгостроковий напрям в розробці нових матеріалів зараз полягає в створенні матеріалів шляхом з'єднання різних вже відомих матеріалів, тобто – в отриманні композиційних матеріалів.

В останні десятиліття спостерігається бурхливий розвиток нанотехнологій у багатьох галузях науки й промисловості. Не минули сучасні тенденції й хімію високомолекулярних сполук. Органічні полімери й композиційні матеріали з цієї точки зору є цікавими й актуальними об'єктами дослідження з огляду на їхнє широке використання у техніці, на виробництві, у побуті.

Полімерні композити є одним з найбільш важливих і широко використовуваних класів сучасних матеріалів. Особливий інтерес представляють композити на основі епоксидних олігомерів [2]. Доля композитів серед споживаних матеріалів як ніколи велика і з кожним роком збільшується. Як правило, ці матеріали складаються з органічної і неорганічної фаз, змішаних на нанорівні, тому ці речовини також відомі як

нанокомпозити [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Перспективними сучасними композитними матеріалами є такі, в яких органічна і неорганічна складові взаємодіють між собою на молекулярному рівні. Вони дістали назву «полімерні гібриди» [3]. Поняття «гібрид» було прийнято для того, щоб підкреслити молекулярний характер взаємодії компонентів. Такі матеріали отримують за рахунок взаємодії хімічно різних компонентів, найчастіше органічних і неорганічних, формуючих певну просторову структуру, що відрізняється від структур початкових реагентів, але що часто наслідують певні мотиви і функції початкових структур.

Наповнення полімерної матриці наночастинками різної хімічної природи дає змогу створювати матеріали з унікальним комплексом властивостей [4,5]. Наночастинки мають дуже високу питому поверхню, що забезпечує велику площу контакту між двома змішаними фазами – наповнювачем й органічною матрицею – і дає можливість істотно змінювати параметри модифікованих систем вже за невеликої кількості дисперсного модифікатора, на відміну від мікронаповнених систем, де досягнення бажаного ефекту потребує набагато більшої кількості наповнювача або взагалі неможливе. Крім того, ультрамікрогетерогенні системи, до яких відносяться нанокомпозити, є седиментаційно стійкими, що значно полегшує стабілізацію вихідних композицій і подовжує термін їхнього зберігання у незатверділому стані.

Потенціал поєднання переваг неорганічних матеріалів (наприклад, висока твердість, висока термічна стабільність, високий показник заломлення, хімічна стабільність і т. д.) з показниками органічних полімерів (наприклад, технологічність, гнучкість, мала вага та ін.) може забезпечити широкий діапазон застосувань для таких нанокомпозитів. Вони можуть бути використані для отримання зносостійких покриттів [6], вогнезахисних матеріалів, для проведення каталізу [7], виготовлення облаштувань пам'яті, інтегральних конденсаторів [8], оптичних пристроїв, електричній ізоляції в мікроелектроніці і нанодіелектриках [9], паливних елементів [10] та ін.

Визначальною особливістю нанокompозитів є велика міжфазна поверхня неорганічних наповнювачів, по порівнянню традиційними композитами [11]. Поява нових властивостей може бути частково пояснена взаємодією на межі розділу між органічною і неорганічною складовими. Гібридні матеріали можна розділити на два класи, що відрізняються характером і силою цих взаємодій : в гібридах I класу існують тільки слабкі зв'язки (наприклад, Ван-Дер-Ваальса або водневі зв'язки) між матрицею і наповнювачем. На межах розділу гібридів II класу переважають сильні хімічні зв'язки. Ці взаємодії корелюють з розміром, формою, розподілом по розмірах і дисперсному стані наночасток наповнювачів. Проте нанорозмірні матеріали мають тенденцію до агломерації, щоб мінімізувати високу поверхневу енергію [12]. Агломерація наночасток зменшує міжфазну площу їх взаємодії з еднальним в композитах, тим самим понизивши потенційні переваги використання таких наповнювачів. В деяких випадках агломерація може навіть призводити до погіршення якості матеріалу і діяти як дефекти системи.

Органо-неорганічні нанокompозити часто синергічно поєднують властивості обох фаз, які вступають у взаємодію. Органічна складова має високу гнучкість, пластичність, легкість обробки, міцність, неорганічна сприяє покращенню хімічної стійкості, термостабільності, стійкості до стирання тощо. При змішуванні цих компонентів можливе створення гібридів, що мають набагато кращі властивості, ніж окремі складові, що значно розширює можливості застосування одержаних матеріалів [13].

Хімічна природа, форма й розподіл наповнювача всередині органічної матриці визначають властивості одержуваних композитів і їхнє застосування. З огляду на форму наночастинок розрізняють три основні типи наповнювачів: одновимірні, двовимірні і 3D-нанонаповнювачі.

Досить велику групу представляють полімери, наповнені шаруватими силікатами [14]. Такий тип наповнювача має нанометровий розмір лише в одній площині, проте його використання може суттєво покращити

властивості матеріалу вже при невисокому вмісті модифікатора. Двовимірні нанорозмірні частинки – це різноманітні волокна та нанотрубки [15]. Уведення таких наповнювачів в органічну матрицю може привести до утворення нанокомпозитів, які проявляють анізотропні властивості при досягненні високого рівня впорядкованості в розташуванні наповнювача у системі. Нарешті, тривимірні наночастинки представляють третю, найбільшу групу наповнювачів, які відрізняються за хімічною природою, формою, будовою, розмірами, сумісністю з різними органічними матрицями. Варіювання цих параметрів дозволяє одержувати матеріали, які можуть мати цілу низку корисних властивостей для застосування в багатьох галузях промисловості: оптична прозорість, хімічна стійкість, висока адгезія до багатьох субстратів, когезійна міцність, високі діелектричні властивості, термостабільність тощо [16].

Структура, а, отже, і характеристики нанокомпозитів істотно залежать від дисперсності й характеру розподілу наповнювача у полімерній матриці, а також взаємодії між компонентами системи. Для одержання однорідних композитів й уникнення агрегації частинок використовують механічне змішування, ультразвукову обробку [17]. Проте ці процедури не завжди приводять до бажаного ефекту. В деяких випадках гомогенізація досягається внаслідок утворення асоціативних комплексів між компонентами органічної матриці й неорганічної складової або завдяки водневим зв'язкам. Часто для покращення сумісності органічної й неорганічної фаз використовують хімічну модифікацію наночастинок або полімерної матриці, що сприятиме спорідненості між фазами.

Згідно класифікації Новака, в залежності від характеру взаємодії між органічною й неорганічною складовими гібриди також поділяють на дві основні групи: з іонними або слабкими хімічними зв'язками та сильними хімічними зв'язками (ковалентних або координаційних) між полімерною матрицею й частинками наповнювача.

В кожній з цих груп свій механізм гомогенізації гібридів, що забезпечує одержання рівномірно розподілених частинок неорганічної фази в органічній матриці і покращення характеристик матеріалів. Так, в роботі [18] Peng зі співавторами досліджували вплив утворення водневих зв'язків у парах наповнювач – наповнювач, каучук – каучук та наповнювач – каучук системи, що складалася з наночастинок SiO₂ та каучуку. Варіювання можливих взаємодій між компонентами системи дозволяло змінювати механічні властивості композитів. У роботі [19] утворення водневих зв'язків між полівініловим спиртом і кремнеземним наповнювачем, сформованим за золь-гель технологією, сприяло одержанню оптично прозорих нанокомпозитів з покращеними механічними характеристиками. В деяких випадках утворення π - π -комплексів також стабілізує композити, як показано в [20], де гомогенні гібриди на основі фенілтриметоксисилану та полістиролу утворювались за рахунок взаємодії фенільних груп органічної й кремнеземної складових.

Існує багато методик для формування композитів з сильною взаємодією між двома фазами. Це може бути хімічна модифікація поверхні готового наповнювача, використання для одержання частинок функціоналізованого наповнювача реагентів певної будови, що забезпечують утворення ковалентних зв'язків при введенні в полімерну матрицю, ведення до структури мономеру, олігомеру або полімеру фрагментів, які можуть взаємодіяти з неорганічною складовою системи.

Аналіз патентної документації та іншої науково-технічної інформації показав, що в останні 1-2 десятиліття велика кількість еластомерів, термопластиків, лінійних або зшитих полімерів була модифікована неорганічними наповнювачами, утвореними *in situ* [21,22]. Це стосується і епоксидних полімерів. Зазвичай у гібридних матеріалах неорганічні частинки мають нанометрові розміри, завдяки цьому система залишається оптично прозорою. Органо-неорганічні нанокомпозити застосовуються при одержанні мембран для виготовлення паливних елементів [23], селективно-чутливих

мембран, протонообмінних нанокомпозитних мембран, матриць для іммобілізації лікарських препаратів пролонгованої дії [24], реставраційних матеріалів та ін.

Органо-неорганічні композити використовуються як конструкційні матеріали у багатьох галузях, від медичних протезів до елементів автомобілів і літаків. Нанокомпозитні технології дозволяють отримувати матеріали з високою поверхневою площею і великою кількістю координаційно-активних груп, що визначає їх використання як ефективні сорбенти і каталізатори. Поєднання дешевої, жорсткої і гідрофільної неорганічної матриці з органічними хелатуючими групами обумовлює переваги органо-неорганічних композитів перед традиційними сорбентами на основі зшитих органічних полімерів. Результати досліджень [25] вказують також на високу біологічну активність нанорозмірних неорганічних часток.

1.2 Одержання епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів різними способами

На сьогодні робляться численні спроби синтезувати нові органо-неорганічні композити з метою досягнення унікального поєднання властивостей органічної і неорганічної компонент контрольованим способом [26]. Синтезують органо-неорганічні гібридні системи різними методами (шляхом механічного змішення нано- і мікророзмірних часток з полімерами і олігомерами, їх мікрокапсулюванням в полімерну оболонку, «екстракційним заміщенням» і так далі). Досить широко поширені хімічні способи синтезу гібридних систем, що полягають в розкладанні прекурсорів у присутності полімерів, відновленні іонів металів різними методами. Привертає увагу також успішний метод синтезу органо-неорганічних гібридних систем – золь-гель метод. Золь-гель технологія дозволяє отримувати як монолітні матеріали (наприклад, скла), так і високодисперсні порошки, що мають пористу структуру. Сам перехід із золів у гелі лежить в основі багатьох сучасних технологій, пов'язаних з виробництвом волокнистих матеріалів,

скла, покриттів, мембран, плівок, ізоляційних матеріалів, каталізаторів і адсорбентів, кераміки, композиційних і лакофарбових матеріалів і так далі. Як основний компонент при синтезі гібридних систем за золь-гель технологією використовують алкоксиди кремнію, алкоксиди металів і силікати. В якості органічної компоненти при синтезі гібридних систем і матеріалів використовуються різні гідрофільні й гідрофобні полімери.

Терміном «золь-гель-процес» зазвичай називають технологію отримання технічно цінних неорганічних і елементорганічних полімерів і матеріалів (каталізаторів, адсорбентів, композитів) на основі перетворення гомогенних розчинів на золь і далі у гель. Як відомо, золь – це колоїдна суспензія тонкодисперсних твердих часток в рідині. Нині золь-гель напрям продовжує активно розвиватися, при цьому велика увага приділяється розробці шляхів синтезу органо-неорганічних гібридних матеріалів. Золь-гель метод залишається дуже перспективний при розробці нових технологічних рішень. До вказаних вище достоїнств методу (високій хімічній однорідності систем, що синтезуються, на молекулярному рівні і м'яким умовам синтезу) додалася можливість отримувати продукти у вигляді волокон, порошків і покриттів високої чистоти, тобто можливість отримувати усе нові і нові матеріали [27].

Золь-гель технологія є одним з ефективних способів одержання гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів за низьких температур, де неорганічна фаза може бути дуже дрібно диспергована в органічній матриці через молекулярне перемішування реагуючих компонентів у золь-гель процесі, що приводить до поліпшення механічних властивостей матеріалів вже при малому ступені наповнення. Цього важко досягти механічним перемішуванням у випадку класичних композитів. Сформовані неорганічні частинки у гібридах часто мають нанометрові розміри, завдяки чому можуть бути одержані оптично прозорі матеріали. Композиційні матеріали, в яких принаймні один з розмірів часток наповнювача (довжина, ширина або висота) не перевищує 100 нм відносять до нанокомпозитів.

Технологія одержання неорганічних композитів золь-гель методом включає наступні стадії [28]: приготування розчинів (золів); утворення гелю; сушіння; термообробка. На першій стадії відбувається одержання золів, які займають проміжне місце між істинними розчинами та грубо дисперсними системами. Завдяки малим розмірам частинок (до 100 нм) вони є прозорими. На відміну від гелів, в золях частинки дисперсної фази не зв'язані в просторову структуру. В золь-гель технології терміном «золь» називають колоїдні ультрадисперсні та мікрогетерогенні системи з рідким дисперсним середовищем і твердою дисперсною фазою.

Другою стадією золь-гель технології є утворення гелю. В колоїдній хімії гель – це дисперсна система з рідким середовищем, в якому частинки дисперсної фази утворюють просторову структурну сітку. В класичній золь-гель технології терміном «гель» називають зв'язнодисперсну систему, що складається з неперервної рідкої і твердої фаз, які мають колоїдні розміри (1–1000 нм).

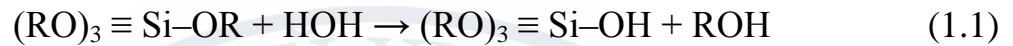
Третя стадія золь-гель технології – сушіння, тобто видалення рідини з просторової структури гелю, в результаті чого утворюється ксерогель. Для зниження капілярного тиску та попередження розтріскування структури ксерогелю сушіння часто проводять у вакуумі. Четвертою стадією класичної золь-гель технології є термообробка, в процесі якої утворюється склоподібний або керамічний матеріал. На цій стадії відбувається багато процесів, пов'язаних з деструкцією органічних фрагментів вбудованих в неорганічну сітку гелю, з видаленням розчинників, летких продуктів деструкції і хімічно зв'язаної води. В залежності від кінцевого призначення матеріалу процес можна зупинити на будь-якій стадії.

Найчастіше для одержання наночастинок класичним золь-гель методом використовують тетраметоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (ТМОС) або тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЕОС). Перевагою застосування ТЕОС перед ТМОС є його менша вартість і токсичність. Він дозволяє одержувати більш стійкі в часі

золі [22]. Тетраетоксисилан – прозора безбарвна рідина зі специфічним запахом, легкорозчинна в багатьох органічних розчинниках.

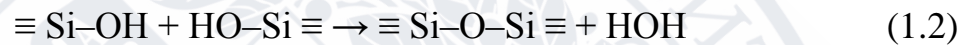
Основні структуроутворюючі процеси, які перебігають в золь-гель-системах, на прикладі алкоксисилану можна виразити у вигляді наступних реакцій [29]:

– реакції гідролізу:

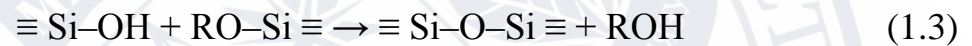


– реакції конденсації:

а) з виділенням води



б) з виділенням спирту



Контролюючи реакційну здатність алкоксидів у процесі гідролізу та конденсації, можна впливати на структуру кінцевого продукту. Так, при основному і кислотному каталізі реакцій гідролізу і конденсації алкоксидів Силіцію утворюються частинки, різні за формою. В результаті основного каталізу утворюються компактні частинки з сильно розгалуженою силоксановою сіткою, і відбувається їх агрегація. При кислотному каталізі утворюється рихла сітка, що складається зі слабо розгалужених полімерних утворень, завдяки чому система залишається прозорою і може бути використана як композиція оптичного призначення.

З поглибленням реакцій гідролізу і поліконденсації у золях відбуваються процеси структуроутворення, які супроводжуються зростанням в'язкості і завершуються переходом системи в гель. Частинки, що утворюються під час золь-гель синтезу з алкоксисиланів, у світовій літературі прийнято називати «silica» [30], що перекладається «кремнезем». При використанні мінеральних кислот як каталізаторів гідролітичної поліконденсації тетраалкоксисиланів та їх гліцидилових похідних

утворюються частинки з малою концентрацією три- та тетрафункціональних розгалужуючих і зшиваючих вузлів. Вони сформовані зі зшитих полісилоксанових ланцюгів з нерегулярною структурою. Такі частинки часто називають полісилоксановими. Молекулярна структура полісилоксанових частинок, отриманих *in situ*, не може бути встановлена експериментально, тому їх вміст в системі наводиться в перерахунку на діоксид Силіцію.

Гель з полімерного золю утворюється в процесі полімеризації мономерів і полімерів, що знаходяться в рідкій фазі. При утворенні колоїдного гелю неорганічні частки дисперсної фази під впливом дисперсійних сил тяжіння злипаються один з одним, також, як і у разі полімерного золя, утворюючи остов неорганічного полімеру. Колоїдні гелі утворюються за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил тяжіння між частинками [31]. Згідно з сучасними уявленнями формування гелю із золю розпочинається з утворення фрактальної структури – зростання фрактальних агрегатів до моменту зіштовхування їх один з одним. Технологія золь-гель синтезу композитів дозволяє вводити в хімічно інертну і термічно стабільну кремнеземну матрицю практично будь-які органічні мономери, олігомери і полімери. Органо-неорганічні гібриди, що утворюються при цьому, можуть використовуватися в найрізноманітніших технологічних формах (у вигляді об'ємних блоків, тонких плівок, волокон, покриттів на різних підкладках). Безперечною гідністю орґано-неорґанічних гібридних матеріалів є можливість поєднання високої термічної і хімічної стабільності неорґанічної матриці і практично корисних функціональних властивостей орґанічної компоненти. Введення неорґанічних наповнювачів в полімерну матрицю підвищує її міцність і жорсткість, а іноді і визначає кінцеві характеристики матеріалу.

При усьому цьому, класичному золь-гель процесу властиві певні недоліки. Наприклад, внаслідок поганої сумісності води з ТЕОС і епоксидними смолами потрібне застосування розчинника. Звітрування розчинника і надмірної кількості води призводить до усадки зразка. Крім

того, видалення залишкових летких сполук може привести до утворення бульбашок або тріщин в кінцевому продукті, не кажучи вже про шкоду довкіллю й здоров'ю людини.

Неводний золь-гель процес є способом боротьби з подібними проблемами. Це потужна і універсальна альтернатива традиційному золь-гель процесу. Як правило, швидкі «водні» золь-гель реакції приводять до втрати контролю над структурою і відтворюваністю в гібридному синтезі. В протилежність цьому, неводний метод забезпечує контроль над гомогенністю молекулярного рівня, що призводить до рівномірної морфології продукту. Lee і співавтори [64] синтезували нанокремнезем з ТЕОС неводним способом в епоксидній матриці дигліцидиловий етер бісфенолу А/діамінодифенілсульфон, що полімеризували трифторидом бору в аміні. При вмісті тетраетоксисилану 40 % в початковій суміші нанокompatит показав збільшення температури склування на 50 °С в порівнянні з чистим сітчастим полімером.

При усіх явних перевагах неводний спосіб проведення золь-гель технології досі дуже мало вивчений відносно синтезу епоксидно-кремнеземних гібридних матеріалів. Характерною рисою золь-гель процесу в цілому являється значний вплив умов проведення синтезу на розмір часток кремнезему. Саме розмір часток діоксиду Силіцію визначатиме комплекс експлуатаційних властивостей матеріалів, що отримуються на його основі.

Епоксидно-полісилоксанові композити можна одержувати за різними механізмами тверднення полімерної складової: амінним [32] і ангідридним твердненням [33], а також катіонною полімеризацією [34].

Амінні твердники є сполуками основної природи, тому недоліком таких композицій є надмірне укрупнення частинок наповнювача, що призводить до втрати прозорості систем [32] або навіть до утворення гелю, і це викликає технологічні труднощі при одержанні полімерів. Крім того, такі композиції мають обмежену життєздатність через те, що тверднення епоксидної складової під дією амінів починається вже за кімнатної

температури і приводить до гелеутворення протягом однієї чи декількох діб, тому одноупаковочні епоксидно-амінні композиції не завжди можуть бути одержані.

Автори робіт [35,36] використали диглицидиловий ефір бісфенолу А для формування полімерної матриці композиційних матеріалів. Проте, така епоксидна смола має високу в'язкість, і, щоб надати необхідні властивості, дослідники модифікували смолу, додавши єднальні агенти – 3-гліцидилоксипропілтриметоксисилан і 3-аминопропілтриетоксисилан, тим самим посиливши адгезію між неорганічними матеріалами і органічним полімером за рахунок ковалентного зв'язку. У даних роботах використали отверджувачі: Jeffamine D-400, 1,4-діамінобутан, 4,4'-діамінодіфенілметан, бутиламін і 3,3'-діметил-4,4'-діаміноциклогексилметан Laromin, аліциклічний амін і циклоаліфатичний амін Ерікуре F205. Золь-гель синтез в трьох дослідженнях проводили за участю тетраетоксисилану. Як каталізатори використано органічні кислоти. Це дозволило регулювати кислотність середовища, а, отже, швидкість окремих стадій гелеутворення.

Ронурко і співавтори [37] зробили акцент на отриманні епоксидно-кремнеземних гібридів за допомогою безводного золь-гель процесу. У роботі [35] були синтезовані чотири види частинок колоїдного діоксиду Силіцію різного розміру (27, 58, 79 і 173 нм). Розмір часток регулювали шляхом зміни молярних співвідношень $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$. В дослідженнях [36] процес отримання кремнезему був аналогічним. Тетраетоксисилан, дистильовану воду і етанол завантажували в колбу об'ємом 500 мл, забезпечену механічною мішалкою. Суміш нагрівали до 50 °С, потім додавали етанол і аміак. Час реакції складав 8 годин з подальшим перемішуванням впродовж 12 годин при кімнатній температурі. Після розчинення води додавали по краплях хлористоводневу кислоту (0,001 міль) і реакцію продовжували при 23 °С впродовж 48 годин [37]. Передбачалося, що рН є ключовим чинником в контролі структури гелю. Встановлено, що кисле середовище прискорює реакцію гідролізу

ефективніше в порівнянні з реакцією конденсації, оскільки остання включає атаку атомів Силіцію, що несуть протоновані силанольні групи.

Останнім кроком було видалення розчинника при 1 мм.рт.ст. і 50 °С у вакуумі, щоб отримати заздалегідь гідролізований ТЕОС. Відмічена можливість отримання епоксидно-модифікованих гіперрозгалужених кремнеземних сіток [38]. Для цього використали гліцидокси-похідні тетраметоксисилану (98 %), 15 мл розчинника і амінопропілтриетоксисилан. Після реакції впродовж декількох годин, додавали тетраетоксисилан. Для ініціації золь-гель процесу додавали розчин HCl в дистильованій воді.

У роботі [37] використали дигліцидиловий етер бісфенолу А і 3-амінопропілтриетоксисилан при молярних співвідношеннях епоксидної групи до аміногрупи 2: 1, 4: 1, 8: 1 і 16: 1. Такі речовини додавали до різних кількостей заздалегідь гідролізованого ТЕОС (7,5, 12,5 і 17,5 мас. %). Композиції одержували за допомогою циклоаліфатичного аміну при кімнатній температурі. Отримані матеріали були прозорими епоксидно-кремнеземними гібридними покриттями. А в роботі [38], наприклад, зміст кремнезему в гібридних плівках варіювався від 6,72 до 25 мас. %.

Проблема зменшення надмірного укрупнення епоксидно-полісилоксанових систем може бути вирішена при використанні ангідридних твердників і катіонної полімеризації епоксидної складової композитів. Епоксидні сполуки, що отверджуються під дією ангідридів, зазвичай мають високу стійкість до дії температури і радіаційну стійкість порівняно з епоксидно-амінними полімерами, і кращі фізичні й електричні властивості при температурах вище температури їхнього розм'якшення. Більшість ангідридів вимагає підвищеної температури тверднення [39], при цьому максимально корисні властивості отриманого полімеру залежать від додаткового тверднення при 150 °С або вище. Також одержання епоксидно-полісилоксанових композитів ангідридного тверднення може бути ускладнене перебігом побічних реакцій за участі спирту, продукту гідролітичної поліконденсації алкоксисиланів.

Використання гексагідрофталевого ангідриду як твердника епоксидної складової й каталізатора гідролізу тетраетоксисилану в золь-гель процесі при одержанні епоксидно-силоксанових гібридів досліджено в роботі [40]. Формування органічної й неорганічної фаз при цьому відбувалося одночасно. Для синтезу гібридів використовували закриті автоклави для запобігання випаровування ТЕОС, оскільки початкова температура процесу становила 170 °С, подальше тверднення проводили протягом 20 годин при 250 °С, щоб видалити з композиту етилові естери гексагідрофталевого ангідриду і завершити процес тверднення епоксидної складової. Використана процедура синтезу дозволяла одержувати нанокompозиційні матеріали, які (в залежності від співвідношення компонентів) мали підвищену термостабільність порівняно з немодифікованим епоксидним полімером, в деяких з гібридів при цьому був відсутній перехід зі склоподібного стану у високоеластичний нижче 300 °С. Автори наголошують, що велике значення при одержанні рівномірно розподілених в об'ємі полімерної матриці наночастинок розмірами до 50 нм має наявність ОН-груп в структурі епоксидного олігомеру і можливість їхньої взаємодії з силанольними групами наповнювача.

Важливу роль водневих зв'язків для покращення сумісності органічної й неорганічної складових відзначають також Mascia і Tang [33]. Для одержання епоксидно-силоксанових гібридів вони використовували дигліцидиловий етер бісфенолу А, функціоналізований амінними компатибілізаторами з моно- і дифункціональними алкоксисилановими фрагментами, і твердник гексагідрофталевий ангідрид. Частинки наповнювача формували гідролітичною поліконденсацією ТЕОС в присутності функціоналізованої епоксидної смоли. Застосовувана процедура синтезу дозволяла одержувати прозорі композити, причому зі збільшенням молекулярної маси епоксидного олігомеру істотно зменшувалась кількість використовуваного для телехелатної функціоналізації смоли амінного компатибілізатора, необхідного для одержання прозорих гібридів. Такий

ефект автори пов'язують зі збільшенням кількості гідроксильних груп в молекулі епоксиду, здатних вступати у взаємодію з Si–ОН фрагментами кремнеземної фази. У досліджених системах також спостерігалось істотне зниження температури склування гібридів порівняно з немодифікованим епоксидним полімером, яке пояснювалось можливою взаємодією ангідридного твердника з етанолом (бічним продуктом золь-гель процесу), а також реакцією HCl з епоксидними групами смоли. Автори зазначають, що уникнути зниження густини зшивання органічної сітки, яке відбувається через непродуктивну втрату ангідриду в реакціях естерифікації, можливо при видаленні спирту з реакційної суміші перед змішуванням золю з твердником.

В роботі [41] МТГФА використовували для тверднення силсесквіоксан-модифікованої епоксидної сітки на основі суміші ДГЕБА з силсесквіоксанами, одержаними гідролітичною конденсацією гліцидилоксипропілтриметоксисилану в тетрагідрофурані, воді та мурав'яній кислоті. При збільшенні вмісту силоксанової складової у системі відбувається зниження T_c (пояснення можливих причин цього явища відсутні), водночас, спостерігається підвищення модулю високоеластичності, пов'язане зі збільшенням густини зшивання, а також зносостійкості матеріалу.

Нелінійність зниження температури склування й модулю пружності, а також термостабільності при введенні попередньо синтезованого силсесквіоксанового наповнювача в полімерну матрицю на основі ДГЕБА відзначають також Хи зі співавторами [42]. Аналогічне зниження T_c при введенні поліметилметакрилат-модифікованих силсесквіоксанів спостерігали в роботі [43]. При цьому відбувалося підвищення модулю пружності композитів порівняно з ненаповненим епоксидним полімером.

Зменшення надмірного укрупнення полісилоксанових частинок і спрощення технології одержання епоксидно-полісилоксанових систем можливе при використанні катіонної полімеризації епоксидної складової. Найбільш розповсюдженими каталізаторами катіонної полімеризації

епоксидних олігомерів є комплекси кислот Льюїса з нітрогенвмісними сполуками – амінами, амідами, оксимами, азотними гетероциклами. Їх використання дає змогу регулювати температуру активації каталізаторів, життєздатність композицій та швидкість їх тверднення. У цих випадках можна одержати твердники, температури активації яких перекриють весь технічно прийнятний інтервал – від активних каталізаторів холодного тверднення до латентних, що активуються при підвищених температурах. Серед зазначених сполук найбільше поширення при полімеризації смол на основі гліцидилового етеру, а також лінійних і циклічних епоксидованих смол отримали комплекси трифториду бору. Трифторид бору викликає дуже швидко екзотермічну полімеризацію, яка протікає за кілька хвилин, з утворенням поліетеру [44]. У зв'язку з високою каталітичною активністю цього каталізатора катіонної полімеризації використовується блокування його за спеціальною технологією. При сполученні з моноетиламіном з утворенням комплексу трифторид бору перетворюється при кімнатній температурі на латентний твердник. При температурі вище 90 °С він стає активним і викликає швидке тверднення епоксидної смоли, що супроводжується контрольованим виділенням теплоти.

При цьому даних щодо одержання золь-гель методом епоксидно-полісилоксанових нанокмполімеритів катіонної полімеризації під дією трифториду бору та його комплексів з амінами різної хімічної природи та визначення їх властивостей обмежена кількість. У роботі [34] використовували катіонну полімеризацію при одержанні епоксидно-полісилоксанових композитів. Наповнювач було сформовано кислотнокаталізованим сумісним гідролізом 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану і тетраетоксисилану, а тверднення проведено з використанням трифториду бору в діетиловому етері як каталізатора катіонної полімеризації. Показано, що його додавання до золю при кімнатній температурі викликає реакцію розкриття оксиранового циклу і утворення поліетиленоксидної сітки.

Однак при вищезначених перевагах наявність в таких системах спирту та води, продуктів гідролітичної поліконденсації алкоксисиланів, викликає протікання побічних реакцій передачі й обриву кінетичних ланцюгів катіонної полімеризації на гідроксильних групах у присутності трифториду бору.

Безводий золь-гель процес з використанням комплексу BF_3 був проведений в дві стадії: неводний «протеоліз» ТЕОС у присутності комплексу трифториду бору і одночасна полімеризація золю з використанням аміногрупи і утворення сітки епоксидамінів. Для поліпшення диспергованості і сумісності частинок діоксиду Силіцію з епоксидною матрицею колоїдний кремнезем модифікували гліцидиловим похідним алкоксисилану [36]. Але механізм катіонної полімеризації епоксидних сполук під дією трифториду бору, а також його комплексів, залишається недостатньо вивченим.

1.3 Властивості епоксидно-полісилоксанових нанокompозитів катіонної полімеризації

Гібридні системи зазвичай виявляють синергізм властивостей вихідних компонентів, що дозволяє одержувати матеріали з високою термічною стабільністю, адгезійною міцністю, стійкістю до дії агресивних середовищ, через це їх часто використовують як захисні й антикорозійні покриття. Їхні переваги перед захисними покриттями на основі неорганічних оксидів полягають в тому, що, по-перше, гібридне покриття може бути нанесене більш товстим шаром без розтріскування; по-друге, може бути отверднене при більш низьких температурах (для оксидних покриттів необхідні температури від 400 до 800 °С); по-третє, гібридні покриття можуть бути наповнені різноманітними добавками спеціального призначення [45]. Вони також перевершують немодифіковані полімерні покриття, оскільки частинки наповнювача, що формуються в системі, містять гідроксильні групи, здатні до конденсації з ОН-групами на поверхні субстрату з утворенням

ковалентних зв'язків, завдяки чому значно збільшується адгезія покриття до металу і його антикорозійна ефективність.

У наукових статтях повідомляється про різний вплив мікрочастинок і нанорозмірних частинок наповнювача на властивості матеріалів. Наприклад, Zhou та ін. [46] виявили, що нанокремнезем може поліпшити УФ-поглинання і мікротвердість поліуретанових покриттів, тоді як мікродіоксид Силіцію майже не впливає на ці властивості. Schadler та ін. порівнювали механічні властивості епоксидно-неорганічних мікро- і нанокомпозитів. Вони, як і Bailey із співавторами [47], прийшли до висновку, що більшість термічних і механічних властивостей епоксидних композитів, наповнених нанорозмірними частинками, вище, ніж у епоксидних композитів з мікрочастинками при однаковому завантаженні по масі. Завдяки своїм властивостям на сьогодні епоксидні композити займають особливе місце серед штучно створених багатокомпонентних матеріалів. Епоксидні полімери в якості органічної матриці композиційних матеріалів мають чудову тепло-, вологостійкість, хімічну стійкість і хорошу адгезію до багатьох підкладок. Проте при цьому вони характеризуються низькими механічними властивостями, високим значенням коефіцієнта теплового розширення в порівнянні з неорганічними матеріалами. Тому останні 10 років нанопоповнювач кремнезем широко використовувався для зміцнення епоксидних смол.

Додавання нанокремнезему або його модифікаторів в епоксидні смоли є галузевою практикою, що склалася для подолання пластичності, властивої цьому матеріалу. Частинки кремнезему привертають велику увагу із-за їх чітко певної впорядкованої структури, високої площі поверхні, рентабельного виробництва і легкої модифікації поверхні. Літературні дані свідчать про поліпшення властивостей епоксидних нанокомпозитів, зокрема, фізичних, морфологічних і механічних властивостей (армування епоксидної матриці, зниження усадки при затвердінні, зменшення коефіцієнта теплового розширення, поліпшення теплопровідності) [48].

Одним з важливих аспектів отримання епоксидних нанокompatитів з діоксидом Силіцію є здатність досягати якісної дисперсії наповнювача, яка визначає загальні характеристики матеріалів. Рівномірний розподіл був досягнутий в епоксидних нанокompatитах, отриманих Jumahat і співавторами [49]. На Рис. 1.1 показано, що навіть при високій об'ємній долі наночасток агломерація SiO_2 не відбувається. Крім того, наночастинки діоксиду Силіцію є сферичними і мають середній розмір від 20 до 40 нм.

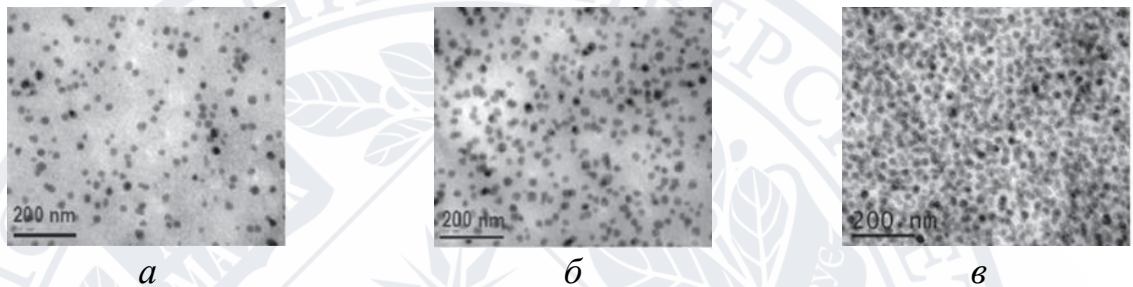


Рисунок 1.1 – Введення нанокремнезему в епоксидні композити:

$$w(\text{SiO}_2) = a - 5; \text{ б} - 13; \text{ в} - 25 \text{ мас. \%}$$

Відмічено, що в нанокompatитах на основі діоксиду Силіцію висока міра дисперсності викликає сили тяжіння між частинками внаслідок своєї тонкої сітчастої структури. Показано, що епоксинанокompatити з колоїдним діоксидом Силіцію мають невеликі кластери в матриці, тоді як ці агрегати мають тенденцію притягувати один одного, утворюючи велику структуру, що називається агломератами (Рис 1.2). Такі структури називають розгалужено-ланцюговими. Агрегати складаються з десятків первинних частинок розміром від десятків до ста нанометрів.

Рівномірний розподіл наповнювача може бути досягнутий шляхом хімічної модифікації поверхні кремнезему і ефективного змішення компонентів системи. Модифікація частинок кремнезему приводить до поліпшення гідрофобних взаємодій з полімером і незвичайних унікальних властивостей в порівнянні з немодифікованими гідрофільними наповнювачами [50].

Нанорозмірні неорганічні частинки з гідрофільними гідроксильними групами можуть легко прилипати один до одного за рахунок водневих зв'язків, що призводить до нерегулярної агломерації. Модифікація гідрофільної поверхні кремнеземних наповнювачів може бути змінена на гідрофобну реакційноздатну поверхню. Наприклад, наночастинки діоксиду Силіцію обробляли жирними кислотами, такими як стеаринова кислота і олеїнова кислота, і катіонною сіллю, такою як ацетилтриметиламонійбромід, для підвищення дисперсності кремнеземного наповнювача і його взаємодії з полімером [51].

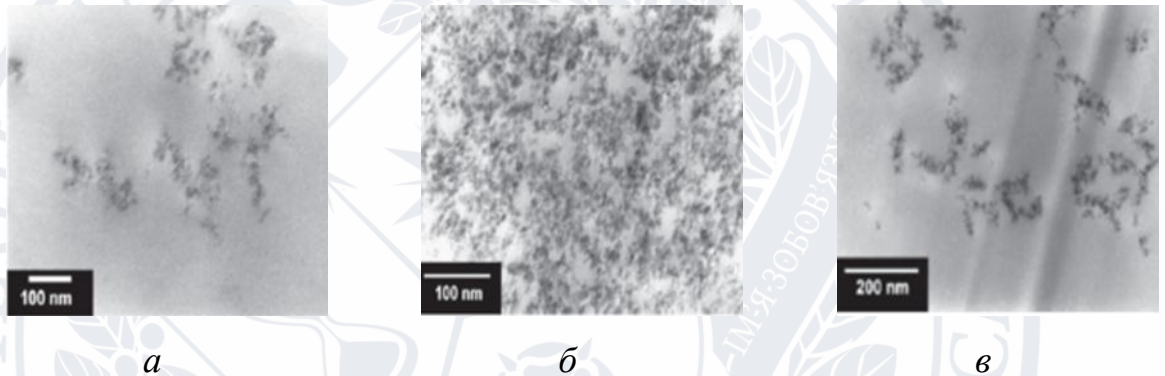


Рисунок 1.2 – Фотографії, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії : а – 0,3 об. % немодифікованих епоксидних нанокомпозитів на основі колоїдного діоксиду Силіцію; б – 0,5 об. % GLYMO-модифікованих епоксидних нанокомпозитів на основі колоїдного діоксиду Силіцію; в – 0,5 об. % АМЕО модифікованих епоксидних нанокомпозитів на основі колоїдного діоксиду Силіцію

Поверхнево-модифіковані частинки гідрофобного діоксиду Силіцію дійсно можуть добре диспергувати в полімерній матриці. Як повідомляє Reculusath, обробка поверхні SiO_2 етиленоксидом, надає його поверхні амфифільні властивості. Структурні фрагменти етиленоксиду здатні утворювати водневі зв'язки з гідроксильними групами на поверхні SiO_2 . Коли модифікують наповнювач, у більшості випадків алкоксисилан гідролізуються з утворенням спочатку реакційноздатної силанольної групи, а

потім конденсується з гідроксильними групами наповнювача на основі діоксиду Силіцію з утворенням модифікованого SiO_2 з органічними функціональними групами через силосанові зв'язки. Конденсація силанових єднальних агентів може відбуватися з гідроксильними групами на частинках інших неорганічних оксидів, таких як оксид Алюмінію, діоксид Титану, діоксид Цирконію і оксид Нікелю. Органічні функціональні групи силанових єднальних агентів можуть бути хімічно пов'язані з полімерними матрицями за допомогою їх характерних хімічних реакцій, таких як приєднання, радикальне перенесення ланцюга і реакції циклізації. Тоді як нереакційноздатна алкільна група в силановому єднальному агенті може тільки збільшити сумісність з гідрофобними полімерними матрицями внаслідок їх однакової полярності [52].

Установлено, що включення частинок діоксиду Силіцію розміром 100 нм в поліпропілен збільшує значення руйнівної деформації в два рази без впливу на модуль Юнга в порівнянні з немодифікованими частинками SiO_2 , тоді як використання модифікованого діоксиду Силіцію з середнім діаметром частинок 20 нм дає невелике збільшення як деформації руйнування, так і модуля Юнга. Композит з використанням модифікованого SiO_2 діаметром 100 нм показав більш високу проникність парами води, ніж у частинок з немодифікованим кремнеземом, імовірно із-за його агрегації. В цілому, властивості отримуваних композитів залежать від розміру, розподілу і властивостей поверхні часток кремнезему.

Zheng і співавтори встановили, що наповнені діоксидом Силіцію композити на основі АБС мають термічну стабільність. Такий вплив наповнювача пов'язаний з хімічно сильною взаємодією між діоксидом Силіцію і АБС-матрицею. Температура склування композитів зі збільшенням вмісту кремнезему збільшується, що автори пояснили обмеженою рухливістю ланцюга в АБС внаслідок хімічного зв'язку між органічними полімерами і діоксидом кремнію [53]. При вивченні модифікації діанових смол силіційорганічними етерами, встановлено, що введення малих

кількостей алкоксисилану в заздалегідь отверднену епоксидну матрицю призводить до різкого падіння механічних властивостей композиції у вузькому діапазоні концентрації добавки. Зниження міцнісних характеристик і погіршення сумісності при збільшенні вмісту алкоксисилану більше 5–10 мас. % у епоксидній матриці спостерігається і при модифікації етилсилікатом олігомеру ЕД-20, отвердненого поліетиленполіаміном без нагрівання. Проте етилсилікат дозволяє збільшити життєздатність неотвердненої композиції, понизити її в'язкість в 10–15 разів, підвищити адгезійну міцність до металевої поверхні в 2,5 рази, зменшити усадку в процесі тверднення.

При модифікації [54] епоксидних полімерів поліметилфенілсилоксановою рідиною, силіційорганічними каучуками, що містять фенільні, епоксидні і метильні групи, при вмісті легуючих речовин від 0,5 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксиолігомера зміна міцнісних властивостей полімерів носить екстремальний характер. Максимальний ефект досягається при використанні як модифікатора каучуку, що містить у своїй структурі епоксидні групи, які в процесі тверднення можуть брати участь в утворенні трьохмірної структури. Введення 0,5 – 1 мас. % фенілтриетоксисилану в поліуретанові композиції покращує технологічні характеристики матриць і підвищує фізико-механічні та антикорозійні властивості поліуретанових покриттів.

Модифікація полімерів силіційорганічними сполуками дозволяє істотно розширити сфери їх застосування і задовольнити потреби народного господарства, що збільшуються, в нових матеріалах з корисними властивостями. Тому вивчення механізмів модифікації різних полімерів силанами і силоксанами, що містять у своїй структурі різні функціональні групи, є необхідним. Взаємозв'язки структури і властивостей модифікованих полімерів представляють значний інтерес і мають велике теоретичне і практичне значення.

Згідно Jumahat, Soutis, Abdullah і Kasolang [55], епоксидні полімери є крихкими через їх низькі значення деформації при розтягуванні. Це

підтверджується тим, що епоксидні нанокompозити частково «втрачають» властивості при невеликому подовженні (близько 3 % від середньої деформації руйнування), і така напруга аналогічна значенням напруги руйнування. При введенні нанокремнезему в епоксидну смолу епоксидно-кремнеземні нанокompозити продемонстрували більш високу міцність і модуль пружності при розтягуванні: додавання 13 мас. % нанокремнезему до епоксидної смоли збільшує модуль пружності при розтягуванні на 21 %, деформацію руйнування – на 10 %, а межу міцності при розтягуванні – на 20 %. Відмічено, що найвищий вміст нанокремнезему (25 мас. %) збільшує міцність і модуль пружності приблизно на 24 і 38 %. Відмічено, що при збільшенні розтягуючого навантаження матриця подовжується, але чинить опір деформації через присутність наноаповнювача. В цілому, в порівнянні з ненаповненим полімером, наноаповнювач забезпечує меншу деформацію.

З іншого боку, тип використовуваної полімерної матриці також суттєво впливає на властивості матеріалу.

Tsai, Hsiao і Cheng [56] використали два різні типи полімерної матриці, отримуючи епоксидні композити на основі крихкого і пластичного діоксиду Силіцію. Нанокompозити з пластичного діоксиду Силіцію продемонстрували збільшення модуля Юнга і напруги до оптимального рівня при змісті 20 мас. %. Епоксидні нанокompозити як з пластичного, так і з крихкого кремнезему, показали лінійне поліпшення опору навантаженню на вигин. Крім того, аналогічні результати були також досягнуті в обох типах нанокompозитів при вивченні їх в'язкості руйнування. Проте, в порівнянні з чистою епоксидною смолою, поліпшення розтягуючої напруги для нанокompозитів з крихкою матрицею спостерігалось тільки при змісті 5, 10 і 15 мас. %. У разі в'язкості руйнування нанокompозит на основі крихкого діоксиду Силіцію продемонстрував нижчу в'язкість руйнування, ніж епоксидний нанокompозит пластичного діоксиду Силіцію при будь-якій концентрації наночастинок. Значне зменшення показника спостерігалось при малому змісті SiO_2 , і тільки незначне збільшення при високій мірі наповнення.

Розміри часток колоїдного кремнезему впливають також на захисні властивості композитів і нанокompозитних покриттів на поверхні алюмінієвих сплавів [35]. Порівняння морфології немодифікованого і модифікованого 3-гліцидилоксипропілтриметоксисиланом діоксиду Силіцію, що диспергує в епоксидних покриттях, показало, що частинки немодифікованого SiO_2 мають сильну тенденцію до агрегації в епоксидному покритті, тоді як модифіковані частинки діоксиду Силіцію рівномірно диспергують в полімерній матриці. Це вказує на те, що модифікація гліцидиловим похідним алкоксисилану покращує сумісність колоїдного SiO_2 з епоксидною смолою.

При проведенні скануючої електронної мікроскопії встановили [26], що розмір кремнеземних сіток сферичної форми зростає зі збільшенням концентрації кремнезему в композитах. Максимальний розмір кластерів кремнезему склав близько 100–160 нм в діаметрі при вмісті кремнезему 25 мас. %. Атомно-силова мікроскопія показала, що шорсткість поверхні зразка зростає зі збільшенням концентрації кремнезему і варіюється від 25 до 100 нм. Динамічним механічним термічним аналізом встановлено, що температура склування гібридних зразків в цілому зростає, але це зростання сповільнюється зі збільшенням змісту кремнезему: для чистої епоксидної матриці температура склування дорівнює $60,4^\circ\text{C}$, а для зразка з 25 мас. % наповнювача – 84°C . Відмічене також збільшення модуля пружності епоксидної матриці при введенні кремнеземного наповнювача.

Властивості епоксидно-кремнеземних композитів залежать не лише від розміру часток наповнювача, але і від концентрації кремнезему, що вводиться. Наприклад, максимальна мікротвердість спостерігалася у зразка, що містить 12,5 мас. % ТТОС, а подальше збільшення вмісту тетраетоксисилана до 17,5 мас. % викликало тенденцію до зниження параметра [35]. У останній роботі також говориться про те, що епоксидно-кремнеземні покриття запобігають проникненню електроліту і знижують швидкість корозії металевій підкладки. При цьому поглинання води

гібридними покриттями зменшується по мірі збільшення концентрації діоксиду Силіцію.

Термогравіметричний аналіз показав, що термічна стабільність гібридних покриттів епоксидно-кремнеземного типу великою мірою залежить від концентрації єднального агента 3-амінопропілтриетоксисилана, а також від вмісту неорганічної фази. У роботі [26] встановили, що використання досліджуваного наповнювача в композитах збільшує температуру термічної деструкції зразків пропорційно кількості доданого діоксиду Силіцію в гібридному матеріалі: для чистого полімеру ця температура склала близько 370 °С, а для зразка, що містить 25 мас. % кремнезему – 410 °С.

У роботі [57] отримані склоподібні епоксидно-неорганічні композити і композиційні покриття амінного тверднення на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану і епоксидно-діанової смоли. Оксидний наповнювач (діоксид Силіцію) синтезували золь-гель методом з алкоксиду Силіцію. У роботі вивчали захисні властивості отриманих композитів і тонких (10 мкм) покриттів на їх основі. Для підвищення захисних параметрів до складу покриттів також вводили органічний інгібітор корозії металів – 1,2,3-бензотриазол. Оцінка антикорозійних властивостей тонких композиційних покриттів показала, що захисні властивості композитів залежать від вмісту наповнювача в полімері. При цьому умови формування покриття також роблять визначальний вплив на ефективність захисту підкладки.

Деякі дослідники використовують готові золі первинних наночастинок різних торговельних марок, для яких заздалегідь відомі хімічний склад продукту, питома поверхня, розмір наночастинок, наявність або відсутність функціональних груп на поверхні дисперсного наповнювача. Такі золі є стабільними системами, постачаються у певній кількості органічного мономеру, який в подальшому підлягатиме полімеризації, або органічного

розчинника, що може бути використаний для покращення сумісності компонентів майбутньої органічної матриці з наповнювачем.

Так, у роботі [58] для наповнення циклоаліфатичної епоксидної смоли використовували одержані за золь-гель технологією комерційні наночастинки SiO_2 виробництва Hanse Chemie (Germany). Тверднення проводили в присутності метилгексагідрофталевого ангідриду. Одержані гібриди характеризувалися рівномірним розподілом частинок розміром 25 нм в полімерній матриці навіть за високого ступеня наповнення (до 23 мас. %). Незважаючи на пластифікуючу роль наночастинок (при збільшенні кількості SiO_2 відбувалося зниження температури α -релаксаційного переходу) спостерігалось покращення механічних властивостей композитів: підвищувалися мікротвердість, модуль пружності, ударна в'язкість, міцність при розриві. При цьому автори відзначають зниження подовження при розриві, яке пов'язують з обмеженням макромолекулярної рухливості полімерної сітки в присутності наноаповнювача. Важливу роль в покращенні механічних властивостей відіграє існування в полімерній матриці областей, збагачених наночастинками, що можуть бути недоотвердненими і виступають в даному разі як розсіювачі енергії на мікрорівні. В результаті цього частинки наповнювача блокують зростання тріщин при навантаженні. Ефект підвищення жорсткості й міцності при введенні максимальної кількості SiO_2 в полімер пояснюється формуванням тривимірної фізичної сітки з наночастинок при високому ступені наповнення, коли відстань між частинками стає достатньою для взаємодії міжфазних шарів – своєрідних оболонки для наночастинок, вкритих полімерними ланцюгами.

В роботі [59] для наповнення епоксид-ангідридної матриці використовували мікро- і нано- SiO_2 (Nippon Chemical). Автори відзначають, що застосування мікрочастинок не впливає на значення T_c , визначеної за даними ДСК, водночас для нанокомпозитів температура α -релаксаційного переходу знижується на 20 °С порівняно з ненаповненим полімером. Такий

ефект вони пояснюють підвищеною рухливістю полімеру внаслідок наявності екстра-вільного об'єму на міжфазній поверхні смола–наповнювач. З цієї ж причини водопоглинення нанонаповненого матеріалу вище порівняно з немодифікованим полімером та мікронаповненим композитом. Використання нано-SiO₂ призводить також до підвищення значень діелектричних втрат за низьких частот, що пояснюється підвищеною іонною провідністю через присутність в частинках забруднень після проведення синтезу наповнювача.

В роботі [60] наночастинки кремнезему розміром 20 нм (Nanorox F400), модифіковані органосиланами для покращення сумісності з органічними компонентами, змішували з ДГЕБА, після чого в реакційну суміш додавали твердник метилгексагідрофталевий ангідрид. В результаті одержували гібриди з рівномірним розподілом наповнювача в епоксидній матриці, без утворення агрегатів. Температура склування композитів за даними динамічного механічного аналізу лишалася майже незмінною при збільшенні вмісту нанокремнезему від 0 до 20,2 мас. %. Водночас, спостерігалось збільшення модулю пружності за даними ДМА, а також енергії руйнування і міцності на розрив одержаних матеріалів при підвищенні кількості наночастинок у системі. Автори відзначають також підвищення стійкості до дії циклічних навантажень на одержані композити [61].

Покращення міцності при введенні нано-SiO₂ в епоксидну матрицю, сформовану на основі циклоаліфатичної епоксидної смоли й метилгексагідрофталевого ангідриду спостерігали Zhang зі співавторами [62]. Для модифікації поверхні наповнювача використовували γ -гліцидоксипропілтриметоксисилан. Показано, що обробка компатибілізатором сприяє кращій гомогенізації наночастинок в епоксидній матриці й запобігає їхній агрегації. При цьому для композитів з модифікованою поверхнею SiO₂ відбувається покращення міцності порівняно з епоксидним полімером, на відміну від немодифікованої системи,

для якої міцність навіть погіршується. Такий ефект автори пояснюють формуванням між полімерною матрицею й епоксидними групами на поверхні наповнювача міжфазних шарів, які містять гнучкі полімерні ланцюги.

Функціоналізацію нанопорошку SiO_2 аміно- й епоксидними групами з метою покращення сумісності з епоксидною матрицею проводили Sun й ін. [63]. Для тверднення епоксидної матриці використовували метилгексагідрофталевий ангідрид й імідазол. Використання гліцидоксипропілтриметоксисилану для модифікації поверхні запобігає агрегації наночастинок порівняно з аміноетиламінопропілтриметоксисиланом. Автори пояснюють це більшою гідрофільністю NH_2 -груп, а також можливістю утворення водневих зв'язків між молекулою модифікатора й OH -групами на поверхні наповнювача.

В роботі [64] спостерігали покращення механічних властивостей композитів при введенні в епоксидну матрицю нанокремнезему розмірами 6–20 нм. Наповнювач одержано в суміші з циклоаліфатичною епоксидною смолою (Hanse Chemie), тверднення якої проводили з використанням метилгексагідрофталевого ангідриду в присутності амінного прискорювача. Зі збільшенням вмісту нанокремнезему до 14 об. % відбувається підвищення мікротвердості, модулю пружності, покращення трибологічних властивостей, міцності при розриві, зносостійкості композитів. Таким чином, спостерігався ефект армування органічної матриці наночастинами наповнювача.

В роботі [65] показано, що при введенні нанокремнезему в композит на основі епоксидної смоли ЕД-20, пластифікатора, ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду та амінного прискорювача спостерігається ефект малих добавок: в області вмісту наповнювача 1 мас% відбувається підвищення міцності матеріалу. Автори пов'язують це явище з можливістю утворення водневих зв'язків між OH -групами на поверхні SiO_2 і полімерними ланцюгами.

В цілому, при введенні готових нанонаповнювачів в епоксидно-ангідридну матрицю часто спостерігається зниження температури склування

композитів при одночасному покращенні фізико-механічних властивостей синтезованих гібридних матеріалів.

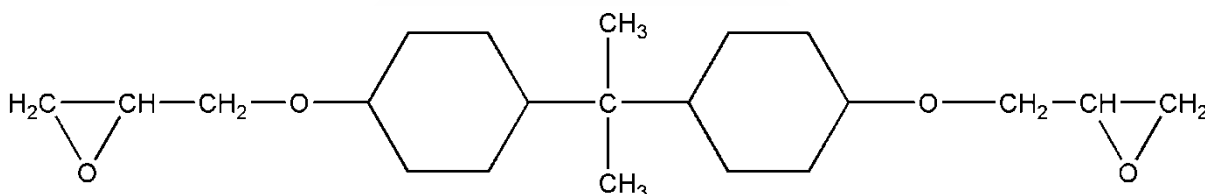
Таким чином, використання діоксиду кремнію як наповнювача для композиційних матеріалів може зробити позитивний вплив на властивості отримуваних композитів. Проте до теперішнього часу вплив розміру часток в наномасштабі на властивості нанокompозитів слабо вивчений, особливий у разі композицій епоксид/нанокремнезем [66]. Наявні в літературі дані свідчать про поліпшення експлуатаційних властивостей при введенні мелкодисперсного діоксиду кремнію. Особливо слід зазначити перспективність епоксидно-полісилоксанових композитів для створення ефективних захисних покриттів для металевих поверхонь, зокрема, алюмінієвих сплавів. Визначальну роль грає морфологія оксидного наповнювача і рівномірність розподілу часток наповнювача в полімерній матриці покриття.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

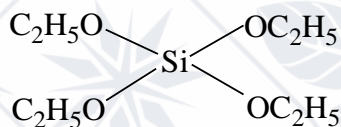
2.1 Вихідні речовини та їх фізико-хімічні характеристики

Вихідні речовини для одержання епоксидних полімерів і епоксидно-полісилоксанових композитів:



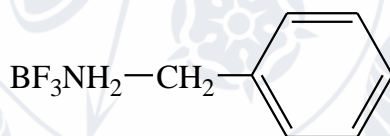
дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510)

$$\rho = 1,14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3} \text{ (20 }^\circ\text{C)}; \text{Е.Ч.} = 24,43 \%$$



тетраетоксисилан (ТЕОС)

$$M = 208 \text{ г/моль}; \rho = 0,93 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}; n_D^{20} = 1,38$$



комплекс бору трифториду з бензиламіном

УП-605/3р

$$\text{ТУ 6-10-1957-83}; \rho = 1,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$$

Допоміжні реактиви:

Толуол (ГОСТ 5789-78, ч.д.а.), хлоридна кислота (ч.д.а.), нітратна кислота (ч.д.а.), сульфатна кислота (ч.д.а.), натрію гідроксид (ч.д.а.).

2.2 Методи і методики проведення експериментальних досліджень

2.2.1 Приготування полімерних зразків

Немодифіковані епоксидні полімери отримували на основі епоксидної смоли дигліцидилового етеру дициклогексилпропану і каталізатора катіонної полімеризації – комплексу бору трифториду з бензиламіном (УП-605/3р) в кількості 5 % по відношенню до маси смоли.

Для одержання композитів катіонної полімеризації тетраетоксисилан розчиняли в органічному розчиннику, взятому в кількості 35 % до загальної маси етоксисиланів. Для проведення гідролізу ТЕОС у систему вводили розчин нітратної кислоти концентрацією 0,1 моль/л у кількості, що забезпечує співвідношення $\text{ТЕОС}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$. Як епоксидну складову композитів використовували дигліцидиловий етер дициклогексилпропану. Компоненти золю ретельно перемішували та витримували впродовж 24 год при кімнатній температурі для проведення гідролізу та поліконденсації етоксисилану. Епоксидний олігомер додавали й змішували зі сформованим золем наступної доби. Потім вводили каталізатор катіонної полімеризації у кількості 5 % відносно маси епоксидної смоли. Вміст ПСЧ варіювали від 0,5 до 3 мас. %. Плівкові зразки композитів завтовшки 200 ± 10 мкм формували між силіконовими ковриками (розміром 60×90 мм). Для регулювання товщини плівки між скляними пластинами поміщали поліамідну волосінь діаметром 0,2 мм. Твердження проводили, витримуючи зразки по 2 год при 100, 120, 140, 160 °С.

2.2.2 Визначення епоксидного числа

Визначення епоксидного числа (Е.Ч.) проводили прямим методом за ГОСТ 12497-78 [67]. У конічну колбу вносили 0,1–0,2 г аналізованого продукту, додавали 10 мл крижаної оцтової кислоти і перемішували до розчинення. Потім додавали 10 мл крижаної оцтової кислоти, 4-6 крапель розчину кристалічного фіолетового і титрували 0,1 моль/л розчином

бромідної кислоти в крижаній оцтовій кислоті до появи стійкого зеленого забарвлення.

Епоксидне число розраховували за рівнянням (2.1).

$$E.C. = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0043 \cdot 100}{m}, \quad (2.1)$$

де V – об'єм точно 0,1 моль/л розчину бромідної кислоти, витрачений на титрування проби аналізованого продукту, мл;

V_1 – об'єм точно 0,1 моль/л розчину бромідної кислоти, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

m – маса аналізованого продукту, г;

0,0043 – маса епоксидних груп, що відповідає 1 мл точно 0,1 моль/л розчину титранта, г.

2.2.3 Методика визначення виходу золь-фракції

Масу полімерного зразка визначали на аналітичних вагах. Екстракцію низькомолекулярних сполук проводили органічним розчинником (метанолом) при температурі 50 °С впродовж 24 год. Після заміни розчинника зразок витримували в тих же умовах ще 48 год. Потім зразки сушили 2 год при температурі 120 °С. Вихід золь-фракції визначали за формулою:

$$W_{sol} = \frac{m_{поч} - m_{кін}}{m_{поч}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де: $m_{поч}$ – маса зразка до екстрагування;

$m_{кін}$ – маса зразка після екстрагування.

2.2.4 Термомеханічний аналіз

Температуру склування визначали за допомогою автоматичної лабораторної установки, що складається з термокріокамери ТК–500,

програмованого регулятора температури БТП–78, електронної вимірювальної системи М–217 і двокоординатного самописного потенціометра. Вимірювання проводили на плівкових зразках (25×6×0,2 мм) при постійно діючій нарузі, що розтягує (2 МПа). Швидкість нагрівання складала 2 і 4 К·хв⁻¹. Погрішність термомеханічних вимірювань не перевищувала 2 %. Температуру склування визначали в точці перетинання дотичних, проведених до положистої і висхідної ділянок кривої.

2.2.5 Хімічна стійкість полімерів і композитів

Стійкість полімерів і композитів до дії агресивних середовищ визначали згідно ГОСТ 12020-72 [68], витримуючи полімерні плівки товщиною 200 мкм при кімнатній температурі у дистильованій воді, 10 % або 20 %-их розчинах натрію гідроксиду, нітратної і сульфатної кислот. В результаті дифузійного проникнення агресивного середовища у вільний міжмолекулярний простір полімерної матриці відбувається набухання полімеру, яке кількісно визначається величиною ΔM , що розраховується за формулою (2.3):

$$\Delta M = ((M - M_0) \cdot 100 \%) / M_0, \quad (2.3)$$

де: ΔM – зміна маси зразка, %;

M_0 – маса зразка до експозиції, г;

M – маса зразка після експозиції в агресивному середовищі впродовж часу проведення експерименту, г.

2.2.6 Ізотермічне старіння полімерів і композитів

Для вивчення термоокисної деструкції в ізотермічних умовах полімерні плівки розміром 20×10×0,2 мм періодично зважували в ході термічної обробки при 180 °С і вільному доступі кисню повітря.

2.3 Техніка безпеки

2.3.1 При роботі з електроприладами

- При роботі з електрообладнанням, яке знаходиться під струмом, треба використовувати справні індивідуальні засоби захисту (гумові рукавички, килимки, ізолюючі підставки і т.д.), а роботу проводити інструментом з ізольованими рукоятками.
- Для захисту очей від дії світла електричної дуги необхідно надягати спеціальні окуляри зі склом жовто-зеленого кольору.
- Шафи, в яких встановлені електрощити, повинні бути закриті.
- Забороняється підключати до клем щитів силової лінії, а також в штепсельні розетки освітлювальної мережі прилади, які споживають струм більшої напруги, ніж встановлено для цього щита.
- У випадку загоряння дротів або електроприладів необхідно їх негайно вимкнути та гасить вогонь за допомогою сухого вуглекислотного вогнегасника та покривала з азбесту.

2.3.2 При роботі з легкозаймистими речовинами

- При роботі з ЛЗР не можна допускати попадання горючої пари в атмосферу.
- Виключати можливість займання при можливому утворенні пожежовибуховонебезпечній концентрації пари.
- Забороняється проводити будь-які роботи з ЛЗР не під витяжною шафою.
- Забороняється зливати відходи ЛЗР в каналізацію.
- Працювати з вакуумними установками можна тільки в захисних окулярах або в масці.
- Нагрівання ЛЗР можна проводити тільки в приборах і установках, що забезпечують повну конденсацію пари, що утворюється.

РОЗДІЛ 3

ОБРОБКА ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Вибір умов тверднення епоксидної складової систем

Для отримання полімерів і композитів обрано комплекс бору трифториду з бензиламіном, який починає отверджувати епоксидну смолу при температурі 90–120 °С. Тому за початкову температуру тверднення епоксидної смоли було обрано температури 80 °С і 100 °С. Ступінчастий режим тверднення обирали при поступовому твердненні композитів протягом певного часу при певній температурі, а потім визначали значення температури склування T_g і вихід золь-фракції W_{sol} (вмістом низькомолекулярних речовин, що можуть бути видалені з полімеру шляхом екстракції органічним розчинником). За найвищими показниками температури склування і найменшими значеннями виходу золь-фракції обрано оптимальний режим тверднення епоксидного полімеру. В табл. 3.1 наведено ці величини при різних режимах на основі епоксидної смоли EPONEX 1510 з використанням каталізатора катіонної полімеризації комплексу бору трифториду з бензиламіном.

Таблиця 3.1 – Значення температури склування T_g та виходу золь-фракції W_{sol} полімерів на основі EPONEX 1510, одержаних у присутності комплексу бору трифториду з бензиламіном при різних режимах тверднення

Температурний режим	T_g , °С	W_{sol} , %
100, 120, 140 °С по 2 год	83	3,4
100, 120, 140 °С по 2 год + 160 °С 1 год	92	2,8
100, 120, 140, 160 °С по 2 год	93	2,4
100, 120, 140, 160 °С по 2 год + 180 °С 1 год	91	2,4
80, 100, 120, 140, 160 °С по 2 год	90	2,7

Також проведено визначення оптимального режиму тверднення для композиту із вмістом 0,5 мас. % ПСЧ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Значення температури склування T_g та виходу золь-фракції W_{sol} композитів із вмістом ПСЧ 0,5 мас. % при різних режимах тверднення

Температурний режим	T_g , °C	W_{sol} , %
100, 120, 140 °C по 2 год	50	4,0
100, 120, 140 °C по 2 год + 160 °C 1 год	62	3,8
100, 120, 140, 160 °C по 2 год	75	2,7
100, 120, 140, 160 °C по 2 год + 180 °C 1 год	72	3,0
80, 100, 120, 140, 160 °C по 2 год	71	3,4

Як видно з наведених даних, епоксидний полімер і композит, одержаний твердненням при температурному режимі 100, 120, 140, 160 °C по 2 год, характеризується найвищим значенням температури склування та має низький вихід золь-фракції, тобто досягається високий розкриття і перетворення епоксидних груп. Збільшення часу доотверднення при 180 °C, не веде до істотного покращення характеристик, тому є недоцільним. Таким чином, оптимальним режимом тверднення епоксидних полімерів і композитів катіонної полімеризації є 100, 120, 140, 160 °C по 2 год.

Розроблені методики синтезу дозволяють одержувати оптично прозорі епоксидно-полісилоксанові нанокompозити катіонної полімеризації на всіх стадіях синтезу.

3.2 Визначення епоксидного числа

Автори [69,70] вказують, що наявність кислотного каталізатора гідролізу етоксисиланів у подібних системах впливає на розкриття оксиранового

циклу. Тому необхідною була перевірка можливості перебігу такої реакції за умов даного експерименту у досліджуваних композиційних системах.

У системах визначено відносну зміну епоксидного числа ($\Delta EЧ$) епоксидного олігомеру в присутності 0,1 моль/л водного розчину нітратної кислоти. Для цього готували модельні системи з кількістю компонентів, використовуваних для формування золів, але без наповнювача. Перерахунок компонентів в системах вівся на композити з вмістом 0,5 та 3,0 мас. % ПСЧ. Установлено, що протягом 1 доби кількість епоксидних груп у присутності водного розчину нітратної кислоти в системах знижувалася, але $\Delta EЧ$ не перевищувала 2 %. При більш тривалому витримуванні компонентів золю відбувалося подальше зменшення епоксидного числа смоли (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – відносну зміну епоксидного числа ($\Delta EЧ$), % епоксидного олігомеру в присутності 0,1 моль/л розчину нітратної кислоти ($EЧ$ (EPONEX 1510) = 24,43 %)

Система	$\Delta EЧ$, %	$\Delta EЧ$, % (1 доба)	$\Delta EЧ$, % (3 доби)
модельна система (перерахунок на 0,5 мас. % ПСЧ)	-	1,64	2,11
модельна система (перерахунок на 3,0 мас. % ПСЧ)	-	1,95	3,26

Отже, наявність у золях кислоти може впливати на значення $EЧ$ епоксидних олігомерів, особливо за великої кількості полісилоксанових частинок у композиції. Одним із варіантів уникнення розкриття епоксидних груп під дією нітратної кислоти є проведення гідролізу етоксисиланів і конденсації силанольних груп за відсутності епоксидної смоли.

3.3 Визначення виходу золь-фракції і температури склування

Авторами роботи [71] відзначено, що в епоксидно-силоксанових композитах ангідридного тверднення зі збільшенням кількості ПСЧ відбувається порушення топологічної структури, про що свідчить збільшення виходу золь-фракції.

Відомо, що при одержанні композитів катіонною полімеризацією з використанням золь-гель методу в присутності VF_3 одночасно перебігають реакції передачі ланцюгів полімеризації, що призводить до непродуктивного витрачання епоксидних груп і порушення регулярності топологічної структури, яке в досліджуваних системах проявляється у збільшенні виходу золь-фракції.

З табл. 3.4 видно, що підвищення вмісту полісилоксанової складової призводить до збільшення виходу золь-фракції. Це пов'язано зі збільшенням загальної кількості спирту і води в системах. Установлено, що зі збільшенням вмісту ПСЧ у композитах зменшується температура склування, тобто спостерігається пластифікація полімерної матриці (табл. 3.4). Пластифікуюча дія наповнювача в складі епоксидних полімерів пояснюється утворенням топологічних дефектів в структурі епоксидного полімеру.

Таблиця 3.4 – Вплив вмісту полісилоксанової складової на вихід золь-фракції W_{sol} полімерів і композитів

$w(\text{SiO}_2)$, мас. %	W_{sol} , %	T_g , °C
0	2,4	91
0,5	2,7	75
1,0	3,1	70
1,5	3,9	68
2,0	4,8	65
2,5	5,6	63
3,0	6,2	62

Слід зазначити, що після проведення золь-гель аналізу полісилоксанові частинки не екстрагуються з композитів органічними розчинниками.

Відомо, що епоксидні полімери є крихкими матеріалами [72,73]. Введення в їхню структуру наповнювачів або пластифікаторів може приводити до зменшення крихкості і підвищення опору при ударі. У роботі [74] показано, що в аналогічних епоксидно-полісилоксанових системах ангідридного тверднення з підвищенням вмісту ПСЧ від 0,5 до 10 мас. % знижується температура склування порівняно з немодифікованим полімером.

3.4 Дослідження хімічної стійкості

Вивчення хімічної стійкості немодифікованого полімеру і композитів проводили, витримуючи плівкові зразки впродовж 90 діб у 10 %-му водному розчині нітратної кислоти, 20 %-му розчині сульфатної кислоти і 10 %-му розчині натрію гідроксиду. Встановлено, що в усіх досліджуваних агресивних середовищах як епоксидний полімер, так і композити, досить швидко досягають максимального ступеня набухання: впродовж перших десяти діб (рис. 3.1). Криві набухання полімерів і композитів у 10 %-вому розчині нітратної кислоти та 10 %-му розчині гідроксиду натрію мають аналогічний вигляд.

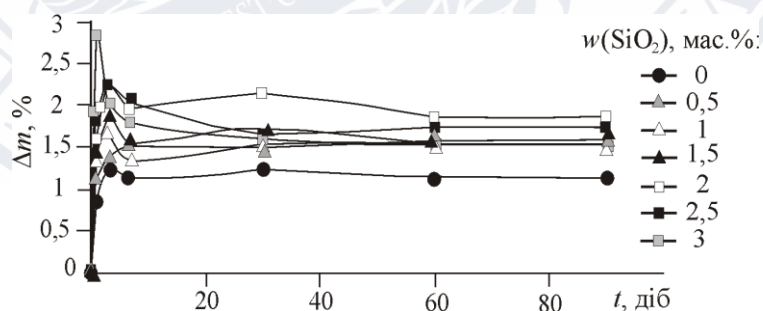


Рисунок 3.1 – Криві набухання епоксидного полімеру та композитів у 20 %-му розчині H₂SO₄

Як видно з даних, наведених в табл. 3.5, рівноважний ступінь набухання в 10 %-му розчині HNO₃ і в 20 %-му розчині H₂SO₄ не перевищує

2 %. З підвищенням вмісту наповнювача у зразках, взятих для аналізу, маса плівок після витримання зразків у розчинах кислот збільшується, тобто плівки набухають. Однак після витримання зразків впродовж 90 діб у 10 %-му розчині NaOH відбувається руйнування композитів, яке візуально можна зафіксувати за неоднорідністю поверхні та включенням білого кольору, особливо помітних для систем із високим вмістом ПСЧ. Це може бути пов'язано з тим, що в процесі набухання полімерів, які містять таку кількість наповнювача, може відбуватися гідролітичний розпад Si–O–Si зв'язків полісилоксанової складової композитів і вилуговування діоксиду Силіцію під дією водного розчину лугу. При вмісті наповнювача 1,5 мас. % і більше композити після витримання в лужному розчині втрачають прозорість, і ефект помутніння посилюється зі збільшенням вмісту ПСЧ. Максимальна втрата маси спостерігається для епоксидно-полісилоксанового композиту з вмістом ПСЧ 3,0 мас. %.

Таблиця 3.5 – Збільшення маси (%) полімерних плівок після експозиції в агресивних середовищах (час витримання 90 діб)

w(SiO ₂), мас. %	Δm, %		
	10 % HNO ₃	20 % H ₂ SO ₄	10 % NaOH
0	0,8	0,9	0,1
0,5	1,3	1,3	0,4
1,0	1,6	1,5	-0,8
1,5	1,7	1,6	-1,3
2,0	1,8	1,9	-2,1
2,5	1,8	1,8	-2,6
3,0	1,6	1,7	-3,9

Як показують проведені дослідження, хімічна стійкість композитів в значній мірі залежить від кількості введеного наповнювача. Видно, що менш стійкими одержані зразки виявилися у лужному агресивному середовищі. Проведені дослідження свідчать про можливість використання епоксидно-

полісилоксанових композитів як захисних покриттів при концентрації наповнювача до 1,5 мас. %.

3.5 Дослідження процесу ізотермічного старіння

Отримані плівкові зразки піддавали термічному старінню при 180 °С у середовищі кисню повітря. При цьому визначали час життя полімерів (або період надійної експлуатації), тобто час, протягом якого полімер зберігає свої вихідні властивості в ступені, достатньому для його експлуатації. За час життя був обраний проміжок часу, протягом якого досліджувані композити втрачають 10 або 20 % своєї маси. При зменшенні маси полімерів на цю величину може різко знижуватися міцність полімерів, їхнє відносне подовження при розриві, а також робота, витрачена на руйнування полімерного зразка [75].

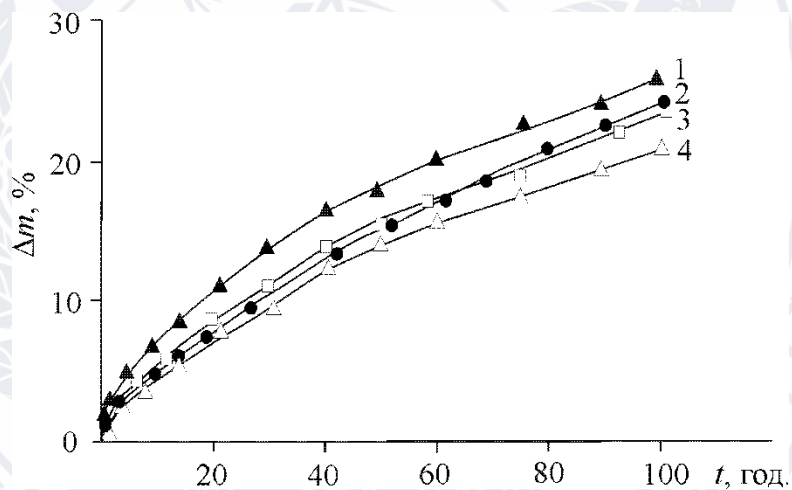


Рисунок 3.2 – Кінетичні криві ізотермічного старіння немодифікованого полімеру та композитів. Вміст ПСЧ (мас.%): 0 (2), 0,5 (4), 2 (3), 3 (1)

На кривих, що характеризують поведінку композитів у процесі термоокисного старіння, спостерігається стрімка втрата маси зразками на початковому етапі (рис. 3.2). Це може бути обумовлено випаровуванням низькомолекулярних речовин або сорбованої з повітря вологи. Початкова ділянка наведених залежностей не може характеризувати термостабільність

одержаних матеріалів, тому початковий відрізок не брався до уваги при розрахунку швидкості втрати маси композитами. З наведеного рисунку видно, що немодифікований і гібридні полімери втрачають 10% своєї маси після 25 годин витримки при 180 °С. Епосидно-полісилоксанові композити з вмістом ПСЧ від 1,5 до 3,0 мас. % мають малий час життя (τ_{20}) 75 годин. Композити сильно втрачають прозорість при тривалій термообробці. У композитах із вмістом наповнювача 0,5–1,0 мас. % τ_{20} зростає від 70 до 90 годин (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Вплив вмісту полісилоксанової складової на втрату 10 і 20 % своєї маси в процесі ізотермічної деградації плівкових зразків

Вміст ПСЧ, мас. %	τ_{10} , ГОД.	τ_{20} , ГОД.
0	25	70
0,5	25	90
1,0	25	90
1,5	21	75
2,0	20	75
2,5	20	75
3,0	20	75

ВИСНОВКИ

Одержано і досліджено властивості епоксидно-полісилоксанових композитів катіонної полімеризації із вмістом ПСЧ 0,5–3,0 мас. %.

Визначено оптимальний режим тверднення полімерів і композитів. Він становить: 100, 120, 140, 160 °С по 2 год.

Установлено, що зі збільшенням вмісту полісилоксанової складової відбувається порушення регулярності топологічної структури композитів, що проявляється у підвищенні виходу золь-фракції отриманих полімерів і зменшенні температури склування.

Визначено, що полімери і композити є стійкими до дії агресивних середовищ. Рівноважний ступінь набухання в 10 %-му розчині нітратної і в 20 %-му розчині сульфатної кислот не перевищує 2 %.

Установлено, що в композитах із вмістом ПСЧ 1,5–3,0 мас. % час 20%-ої втрати маси становить 75 годин, а в композитах із малим вмістом наповнювача 0,5–1,0 мас. % час 20%-ої втрати маси зростає до 90 годин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bourgeat-Lami E. Organic-Inorganic nanostructured colloids. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2002. Vol. 2, No. 1. P. 1–24.
2. Бруяко М. Г., Пустовгар А. П., Сафонова Е. С. Органоминеральные композитные материалы на основе жидкого стекла, полиизоцианурата и эпоксидного олигомера. *Пластические массы*. 2017. № 9–10. С. 3–7.
3. Kickelbick G. Introduction to Hybrid Materials, in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007. 100 p.
4. Advances in nanocomposites – synthesis, characterization and industrial applications. Ed. B. Reddy. nTech, 2011. 966 p.
5. Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009. Vol. 12, No 1. P. 1–39.
6. Zou H., Wu S., Shen J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Review*. 2008. Vol. 108, No. 9. P. 3893–3957.
7. Gallon B. J., Kojima R. W., Kaner R. B., Diaconescu P. L. Palladium nanoparticles supported on polyaniline nanofibers as a semi-heterogeneous catalyst in water. *Angewandte Chemie*. 2007. Vol. 46, No. 38. P. 7251–7254.
8. Pothukuchi S., Wong C. P. Development of a novel polymer-metal nanocomposite obtained through the route of in situ reduction for integral capacitor application. *Journal of Materials Science* 2004. Vol. 93, No. 4. P. 1531–1538.
9. Kochetov R., Andritsch T., F.Morshuis P. H., Smit Anomalous J. J. Behaviour of the Dielectric Spectroscopy Response of Nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2012. Vol. 19, No. 1. P. 107–117.

10. Lu X., Zhang W., Wang C., Wen T. C. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36, No. 5. P. 671–712.
11. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E. Reviewarticle: Polymer-matrixnanocomposites, processing, manufacturing, andapplication. *Journal of Composition Materials*. 2006. Vol. 40. P. 1511–1575.
12. Caseri W. R., Nicolais L., Catotenuto G. Nanocomposites: In situ synthesis of polymer-embeddednanostructures. Eds. John WileyandSons: Hoboken, NJ, USA, 2014. P. 45–72.
13. Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 15, No. 35–36. P. 3559–3592.
14. Paul D. R., Robeson L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008. Vol. 49, No. 15. P. 3187–3204.
15. Ramsaroop A., Kanny K., Mohan T.P. Fracture toughness studies of polypropylene-clay nanocomposites and glass fibre reinforced polypropylene composites. *Materials Science Applications*. 2010. Vol. 1, No. 5. P. 301–309.
16. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*. 2010. Vol. 3, No. 6. P.3468–3517.
17. Lekakou C., Kontodimopoulos I., Muruges A. K., Chen Y. L., Jesson D. A., Watts J. F., Smith P. A. Processability studies of silica-thermoset polymer matrix nanocomposites. *Polymer Engineering Science*. 2008. Vol. 48, No. 2. P. 216–222.
18. Peng C.-C., Göpfert A., Drechsler M., Abetz V. “Smart” silica-rubber nanocomposites in virtue of hydrogen bonding interaction. *Polymer Advanced Technology*. 2005. Vol. 16, No. 11–12. P. 770–782.
19. Bandyopadhyay A., De Sarkar M., Bhowmick A.K. Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40, No. 19. P. 5233–5241.

20. Tamaki R., Samura K., Chujo Y. Synthesis of polystyrene and silica gel polymer hybrids via π - π interactions. *Chemical Community*. 1998. Vol. 10. P. 1131–1132.

21. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты. *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 1. С. 60–89.

22. Жабрев В. А., Мошников В. А., Таиров Ю. М. Золь-гель технология: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПб ГЭТУ «ЛЭТИ». 2005. 156 с.

23. Nakajima H., Honma I. Proton-conducting hybrid solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 148, No. 3–4. P. 607–610.

24. Andreescu S., Marty J.-L. Twenty years research in cholinesterase biosensors: From basic research to practical applications. *Biomolecular Engineering*. 2006. Vol. 23, No. 1. P. 1–15.

25. Klein J., Ushio M., Burrell L. S., Wenslow B, Hem S. L. Analysis of aluminum hydroxyphosphate vaccine adjuvants by Z/A1 MAS NMR. *Journal Pharmaceutical Science*. 2000. Vol. 89, No. 3. P. 311–321.

26. Chiang C-L., M. Ma C-C. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method. *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38. P. 2219–2224.

27. Rahman I. A., Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2012. P. 1–15.

28. Matějka L., Dukh O., Kolařík J. Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica. *Polymer*. 2000. Vol. 41, No. 4. P. 1449–1459.

29. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. Применение полиуретанов в золь-гель технологиях. *Вопросы химии и химической технологии*. 2004. № 3. С. 92–100.

30. Wan T., Lin J., Li X., Xiao W. Preparation of epoxy-silica-acrylate hybrid coatings. *Polymer Bulletin*. 2008. Vol. 59, No. 6. P. 749–758.

31. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

32. Nazir T., Afzal A., Siddiqi H. M. Thermally and mechanically superior hybrid epoxy-silica polymer films via sol-gel method. *Progress in Organic Coatings*. 2010. Vol. 69, No. 1. P. 100–106.

33. Mascia L., Tang T. Ceramers based on crosslinked epoxy resins-silica hybrids: low surface energy systems. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998. Vol. 13, No. 1–3. P. 405–408.

34. Innocenzi P., Brusatin G., Guglielmi M., Bertani R. New synthetic route to (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane-based hybrid organic–inorganic materials. *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11, No. 7 P. 1672–1679.

35. Bakhshandeha E., Jannesaria A., Ranjbar Z., Sobhania S. Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy-silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data. *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, N. 7. P. 1169–1183.

36. Ahmad Z., Al-Sagheer F. Novel epoxy-silica nano-composites using epoxy-modified silica hyper-branched structure. *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 80. P. 65–70.

37. Ponyrko S., Kobera L., Brus J., Matejka L. Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process. *Polymer*. 2013. Vol. 54, No. 23. P. 1–12.

38. Zheludkevich M. L., Serra R., Montemor M. F., Salvado I. M. Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 200. P. 3084–3094.

39. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М. : Энергия, 1973. 416 с.

40. Fujivara M., Kojima K., Tanaka Y., Nomura R. A simple preparation method of epoxy resin/silica nanocomposite for T_g loss material. *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 14, No. 7. P. 1195–1202.

41. Mauri A. N., Carmen C., Riccardi C. C., Williams R. J. J. Epoxy networks based on solutions of silsesquioxanes functionalized with 3-glycidoxypropyl groups in diglycidylether of bisphenol A (DGEBA). *Polymer Bulletin*. 2001. Vol. 45, No. 6. P. 523–530.

42. Xu Y., Ma Y., Deng Y. Morphology and thermal properties of organic-inorganic hybrid material involving monofunctional-anhydride POSS and epoxy resin. *Materials Chemical Physics*. 2011. Vol. 125, No. 1–2. P. 174–183.

43. Zaioncz S., Dahmouche K., Paranhos C.M., San Gil R.A.S., Soares C. M. Relationships between nanostructure and dynamic-mechanical properties of epoxy network containing PMMA-modified silsesquioxane. *Express Polymer Letters*. 2009. Vol. 3, No. 6. P. 340–351.

44. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). К. : Аркадия пресс Лтд Тель-Авив, 1995. 371 с.

45. Wang D., Bierwagen G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64, № 4. P. 327–338.

46. Zhou S. X., Wu L. M., Shen W. D. Study on the morphology and tribological properties of acrylic based polyurethane/fumed silica composite coatings. *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. P. 1593–1600.

47. Bailey J. K., Mecartney M. L. Formation of colloidal silica particles from alkoxides. *Colloids and Surfaces*. 1992. Vol. 63, No. 1–2. P. 151–161.

48. Ciriminna R., Fidalgo A., Pandarus V., Beland F. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 113, No. 8. P. 6592–6599.

49. Jumahat A., Soutis C., Abdullah S. Tensile properties of nanosilica/epoxy nanocomposites. *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 41. P. 1634–1640.

50. Lee J., Han J. S., Yoo B. R. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. *Polymer*. 2013. Vol. 34. P. 3803.

51. Althues H., Henle J., Kaskel S. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*. 2007. Vol. 9. P. 1454–1465.

52. Bracho D., Dougnac V., Palza H., Quijada R. Functionalization of silica nanoparticles for polypropylene nanocomposite applications. *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. 8 p.

53. Кандырин Л. Б. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных кремнийорганическими эфирами. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. № 3. С. 36–41.

54. Кадурина Т. И., Лобок С. И., Купорев Б. А. Повышение антикоррозионных свойств полиуретанов применением кремнийорганических модификаторов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2002. № 3. С. 186–188.

55. Jumahat A., Soutis C., Abdullah S. Tensile properties of nanosilica/epoxy nanocomposites. *Procedia Engineering*. 2012. No. 41. P. 1634–1640.

56. Yuan J., Zhou S., Gu G. Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings. *Journal of Materials Science*. 2005. No. 40. P. 3927–3932.

57. Li S., Liu M. Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic–organic copolymers. *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, No 28. P. 4271–4276.

58. Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54, No. 7. P. 1833–1842.

59. Sun Y., Zhang Z., Wong C.P. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer*. 2005. Vol. 46, No. 7. P. 2297–2305.

60. Johnsen B. B., Kinloch A. J., Mohammed R. D., Taylor A. C., Sprenger S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*. 2007. Vol. 48, No. 2. P.530–541.

61. Blackman B. R. K., Kinloch A. J., Sohn Lee J. The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science*. 2007. Vol. 42, No. 16. P. 7049–7051.

62. Zhang X., Xu W., Xia X., Zhang Z., Yu R. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide. *Materials Letters*. 2006. Vol. 60, No. 28. P. 3319–3323.

63. Sun Y., Zhang Zh., Wong C.P. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *Journal of Colloid Interface Science*. 2005. V. 292, No. 2. P. 436–444.

64. Sreekala M.S., Eger C., Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z. Property improvements of an epoxy resin by nanosilica particle reinforcement. *Polymer Composites: from Nano- to Macroscale*. 2005. P. 91-105.

65. Перминов В. П., Модянова А. Г., Рябков Ю. И. Модификация эпоксидного композиционного материала нанодисперсными наполнителями. *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, № 4. С. 650–654.

66. Килимник А. Б., Гладышева И. В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Издательство ТГТУ. 2008. 79 с.

67. ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп. Введ. 1978–02–24. М. : Изд-во стандартов, 1978. 12 с.

68. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. Введ. 1973-07-01. М. : Изд-во стандартов, 1973. 22 с.

69. Metroke T. L., Kachurina O., Knobbe E. T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*. 2002. Vol. 44, No. 3. P. 185–199.

70. Špírková M., Brus J., Hlavatá D. Preparation and characterization of hybrid organic–inorganic epoxide-based films and coatings prepared by the sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 92, No. 2. P. 937–950.

71. Жильцова С. В., Михальчук В. М., Пурікова О. Г., Білошенко В. О. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золю полісилоксанових частинок. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010. № 1. С. 46–51.

72. Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. К. : «Наукова думка», 1990. 200 с.

73. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М. : Химия, 1982. 232 с.

74. Жильцова С. В., Бабкина Н. В., Михальчук В. М. Динамические механические и адгезионные свойства эпоксидно-полисилоксановых нанокompозитов, полученных золь-гель методом. *Полімерний журнал*. 2010. Т. 32, № 1. С. 11–16.

75. Крюк Т. В., Михальчук В. М., Николаевский А. Н. Повышение термостабильности эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией. *Сборник трудов по технической химии*. 1997. С.49–52.