

УДК 541.64:536.4

**Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. І. Лига, С. В. Жильцова**  
Донецький національний університет імені Василя Стуса, хімічний факультет,  
кафедра біохімії та фізичної хімії  
21021, Україна, Вінницька обл., м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21

## **ТЕРМІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ**

Золь-гель методом одержано епоксидно-полісилоксанові нанокompозити катіонної полімеризації на основі епоксидної смоли EPONEX 1510 і тетраетоксисилану. Вивчено вплив нанонаповнювача на термічні та теплофізичні властивості отриманих полімерів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту полісилоксанової складової від 0,5 до 3 мас% підвищуються температура склування, а значення стрибка теплоємності майже не змінюється. Визначено, що максимальна швидкість втрати маси епоксидно-полісилоксанових композитів в 1,5 рази менша, ніж у немодифікованого полімеру.

**Ключові слова:** золь-гель, катіонна полімеризація, композит, температура склування, термостабільність

Розвиток науки і техніки потребує не тільки розширення областей використання композитних матеріалів, але й створення нових систем, які є термостабільними, мають високі оптичні характеристики, хімічну стійкість та механічну міцність. Саме комбінування властивостей органічної полімерної матриці та неорганічного наповнювача дає широкі можливості для створення матеріалів з унікальним поєднанням характеристик і властивостей. Існує багато способів отримання композитів з високим ступенем однорідності розподілу наповнювача, наприклад, ультразвукова обробка, тривале механічне змішування, метод електроспінінгу, змішування розчинів жорсткого та гнучкого полімерів і т.д. [1,2]. Одним з перспективних з препаративної точки зору методів отримання таких матеріалів є золь-гель технологія [3,4,5]. За умов золь-гель синтезу взаємодія компонентів системи відбувається на молекулярному рівні, що дозволяє керувати морфологією плівок безпосередньо в процесі виготовлення і отримувати матеріали і покриття високого ступеня гомогенності й необхідного складу, з визначеними хімічними на фізичними властивостями.

Важливою особливістю золь-гель процесу є наявність в системі спирту і води, що призводить до протікання реакцій обриву кінетичних і матеріальних ланцюгів в присутності каталізатору полімеризації трифториду бору [6,7]. В роботі [8] показано, що при формуванні плівок тонким шаром легкі продукти (спирт, вода, розчинник) швидко випаровуються з поверхні реакційної суміші і це приводить до зменшення впливу немінучих компонентів золь-гель процесу на формування композитів. Такий спосіб приготування полімерних покриттів дозволяє спростити їх технологію отримання (звичайна лакофарбова технологія).

Раніше було показано, що введення 1–1,5 мас% полісилоксанової складової сприяє підвищенню значень мікротвердості, міцності при ударі і антикорозійного опору досліджуваних композитів [9]. Мета даної роботи – дослідження теплофізичних і термічних властивостей композитних матеріалів катіонної полімеризації на основі циклоаліфатичної епоксидної смоли та тетраетоксисилану при формуванні їх тонким шаром.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

**Вихідні речовини.** Як вихідні сполуки для отримання немодифікованих полімерів і композитів використовували тетраетоксисилан (ТЕОС) ( $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,38$ ), дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX 1510) (Е.Ч. = 20,04 %,  $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$ ) і каталізатор катіонної полімеризації – 15 %-вий розчин трифториду бору в діетиленгліколі (ТУ 6-09-15-49-74,  $\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1,42$ ).

**Методика синтезу.** Немодифіковані полімерні зразки отримували змішуванням епоксидного олігомеру дигліцидилового етеру дициклогексилпропану і каталізатора катіонної полімеризації в кількості 5 мас% відносно маси смоли. Композити формували на основі золю полісилоксанових частинок (ПСЧ), одержаних золь-гель методом з тетраетоксисилану за відсутності епоксидної смоли. Для проведення гідролізу алкоксисилану використовували 0,1 н водний розчин нітратної кислоти у кількості, що забезпечує співвідношення ТЕОС: $\text{H}_2\text{O} = 1:2$ . Як розчинник для проведення золь-гель процесу використовували ацетон (об'ємне співвідношення ацетон:ТЕОС становило 35:65). Епоксидну смолу EPONEX 1510 додавали до реакційної суміші через 1 добу. Вміст ПСЧ у перерахунку на  $\text{SiO}_2$  в системі варіювали від 0,5 до 3 мас%. Покриття завтовшки 10 мкм формували на скляній та алюмінієвій поверхнях за кімнатної температури.

**Диференційно-сканувальна калориметрія.** Дослідження одержаних зразків полімеру та композитів проводили на диференційному сканувальному калориметрі Q2000 (TA Instruments) при швидкості нагріву  $20^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$  в діапазоні температур 5–190°C. Для кожного зразка проводили 2 нагрівання для нівелювання впливу їх термічної й технологічної передісторії.

**Термогравіметричний аналіз.** Термогравіметричні дослідження полімера й композитів масою до 10 мг проводили на приладі Q50 (TA Instruments) в платиновій кюветі при швидкості нагріву  $20^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$ , в середовищі кисню повітря.

**Ізотермічне старіння.** Одержані композити у вигляді покриттів, нанесених на скло, піддавали довготривалому (100 год.) ізотермічному старінню при 160°C у середовищі кисню повітря. Швидкість виходу летких продуктів деструкції в ізотермічних умовах визначали з графічної залежності зміни маси полімерного зразка від часу термоокисного старіння.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вплив наповнювача на теплофізичні властивості епоксидно-полісилоксанових систем катіонної полімеризації визначено методом диференціальної сканувальної калориметрії. На кривих ДСК досліджуваних полімерів спостерігався один стрибок теплоємності, що відповідає склуванню зразків. Автори роботи [10] вважають, що такий характер залежності в області температури склування, відображає фізичне старіння епоксидної сітки. При цьому відбувається релаксація залишкових напружень (полімерні ланцюги перебувають в термодинамічно нерівноважному стані). Отримані полімерні покриття від моменту приготування до проведення експерименту витримувалися при кімнатній температурі 200 діб, тобто вони є фізично постареними.

Наявність надлишкової ентальпії при склуванні на фізично постарених епоксидно-полісилоксанових композитах ускладнює визначення стрибка теплоємності і температур початку та завершення склування, тому необхідно зняти внутрішню напругу в матеріалі, придбану в процесі переробки або термічної переді-

торії. На рис. 1 представлено термограми повторного сканування. Термограми полімерів, отримані при другому скануванні (після балістичного охолодження комірок калориметра), характеризуються відсутністю ендотермічних піків при склуванні, тому що після першого прогріву нівелюється термічна і технологічна передісторія системи, і полімерні ланцюги стають менш напруженими.

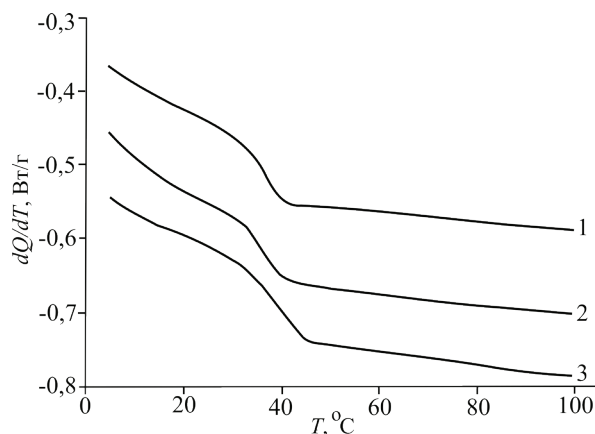


Рис. 1. Криві ДСК епоксидного полімеру і композитів.  
Вміст  $\text{SiO}_2$ , мас%: 0 (2); 0,5 (3); 1,5 (1).

Підвищення вмісту ПСЧ від 0,5 до 3 мас% приводить до зміщення температури склування в бік вищих температур і значення стрибка теплоємності майже не змінюється в порівнянні з немодифікованим полімером (таблиця 1).

Таблиця 1

Вплив вмісту полісилоксанової складової ( $w(\text{SiO}_2)$ )  
на температуру склування ( $T_g$ ) і теплоємність ( $\Delta C_p$ ) полімерів

$w(\text{SiO}_2)$ , мас%	$T_g$ , °C	$\Delta C_p$ , Дж·(г·К) <sup>-1</sup>	$T_g \cdot \Delta C_p$ , Дж·(г) <sup>-1</sup>
0	36	0,27	83,4
0,5	40	0,31	97,0
1,5	39	0,28	83,4
3	42	0,30	94,5

Підвищення температури склування зі збільшенням вмісту полісилоксанової складової обумовлено протіканням процесу полімеризації до більш глибоких стадій за рахунок утримання трифториду бору силанольними групами. Як відомо [11,12], при кислотній гідролітичній поліконденсації етоксисиланів утворюються ПСЧ з великою кількістю залишкових ОН-груп. В роботах [13,14] показано, що при катіонній полімеризації оксиранів в присутності гідроксилвмісних сполук (тетраетиленгліколю, поліетиленгліколю, поліпропіленгліколю, бутанолу та води)  $\text{BF}_3$  існує у вигляді комплексів з усіма типами донорів. Подібна залежність

фізико-механічних властивостей епоксидно-полісилоксанових систем ангідридного тверднення від вмісту ПСЧ отримана авторами [15].

Значення стрибка теплоємності є майже однаковим для досліджуваних покриттів. Відомо, що для сітчастих полімерів з однорідною структурою добуток  $T_g \cdot \Delta C_p$  складає  $115 \text{ Дж} \cdot (\text{г})^{-1}$  [16], проте у всіх отриманих полімерах спостерігається відхилення від цього значення в меншу сторону, що може бути пов'язано з перерозподілом системи фізичних зв'язків, зменшенням густини зшивання і рухливості сегментів за рахунок стеричних обмежень.

Для досліджуваних полімерів проведено термогравіметричні дослідження. Як видно з рис. 2, процес деструкції полімерів протікає в декілька стадій.

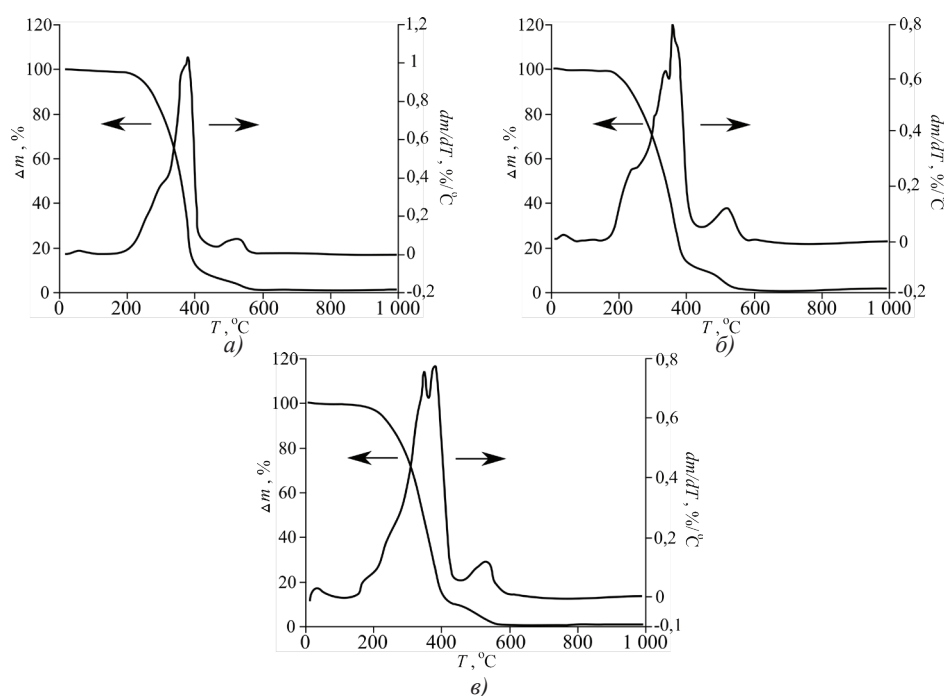


Рис. 2. Термограми епоксидного полімеру і композитів.  
Вміст  $\text{SiO}_2$ , мас%: 0 (а); 0,5 (б); 1,5 (в).

На кривій *DTG* немодифікованого епоксидного полімеру виділяється два основних піки з температурами максимумів ( $T_{\text{max}}$ ) 380 і 530 °С. Початкові піки на кривій *DTG* можна віднести до випаровування низькомолекулярних сполук (золь-фракції) з полімерної матриці. В композитах зі збільшенням кількості ПСЧ призводить до зростання площі під кривою основного максимуму термодеструкції. При цьому на основному максимумі з'являються додаткові піки і він зсувається в бік більш високих температур. В інтервалі температур 420–650 °С перебігає остання стадія деструкції, яка відповідає «вигорянню» коксового залишку та йде з невеликою і практично постійною швидкістю втрати маси.

В роботах [17,18] показано, що введення 0,5–1,5 мас% полісилоксанових частинок приводить до підвищення температури 10 %-вої втрати маси ( $T_{10}$ ) на 5–10 °С. Параметри термостабільності досліджуваних епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри термостабільності досліджуваних полімерів  
( $T_{10}$  – температури 10 %-вої втрати маси,  $T_{\max}$  – температура максимальної втрати маси)

$w(\text{SiO}_2)$ , мас%	$T_{10}$ , °C	$T_{\max 1}$ , °C	$T_{\max 2}$ , °C	$T_{\max 3}$ , °C
0	270	-	380	530
0,5	240	340	375	530
1,5	260	350	390	530
3	240	350	390	540

Введення 0,5–3 мас% полісилоксанової складової призводить до зсуву температури 10 %-вої втрати маси на 10–30°C у бік нижчих температур. На глибоких стадіях термоокисної деструкції одержаних композитів вплив полісилоксанового наповнювача є незначним, тому величини  $T_{\max}$  досліджуваних полімерів знаходяться приблизно в одному температурному інтервалі, оскільки ця стадія характеризує деградацію полімерної сітки.

Досліджувані композити у вигляді покриттів, нанесених на скло, піддавали довготривалому (100 год.) ізотермічному старінню при 160°C у середовищі кисню повітря. Проведені дослідження показали, що найшвидше втрачає масу немодифікований епоксидний полімер.

На кривих, що характеризують поведінку покриттів в процесі ізотермічного старіння, спостерігається стрімка втрата маси зразками на початковому етапі, а після цього – уповільнюється (рис. 3).

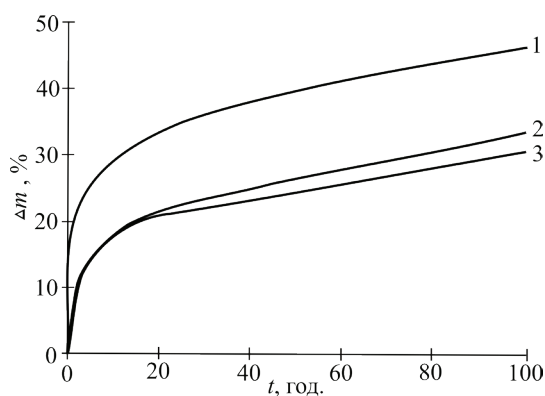


Рис. 3. Кінетичні криві ізотермічного старіння немодифікованого полімеру та композитів. Вміст  $\text{SiO}_2$ , мас%: 0 (1); 0,5 (3); 1,5 (2).

Це може бути обумовлено випаровуванням низькомолекулярних речовин (вихід золь-фракції складає від 16 до 29 %) [19] та продуктів їх перетворення, оскільки кінцеві функціональні групи є найбільш активними центрами окиснення. На більш глибоких стадіях втрата маси здебільшого пов'язана з видаленням низькомолекулярних продуктів термоокисної деструкції, що утворилися при розпаді ма-

крорадикалів з розривом хімічних зв'язків полімерного ланцюга [20]. Початкова ділянка наведених залежностей не може характеризувати термостабільність одержаних матеріалів, тому початковий відрізок не брався до уваги при розрахунку швидкості втрати маси ( $W_{\max}$ ) композитами. Значення максимальної швидкості зменшення маси зразків після виходу на постійний режим майже однакові для композитів з різним вмістом ПСЧ і в 1,5 рази менше, ніж для немодифікованого епоксидного полімеру (максимальні швидкості старіння становлять  $1,6 \cdot 10^{-2}$  та  $2,4 \cdot 10^{-2}$  моль·(кг·год)<sup>-1</sup> відповідно).

Таким чином, досліджено термічні та теплофізичні властивості епоксидно-полісилоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації. Визначено, що введення полісилоксанових частинок і збільшення їх вмісту в композитах приводить до підвищення температури склування на декілька градусів. На глибоких стадіях термоокисної деструкції одержаних композитів вплив полісилоксанового наповнювача є незначним. Максимальна швидкість втрати маси епоксидно-полісилоксанових композитних покриттів в ізотермічних умовах в 1,5 рази менша, ніж у немодифікованого полімера.

Висловлюємо подяку за допомогу в проведенні термогравіметричних досліджень д-ру фіз.-мат. наук, проф. Мамуні Є.П. та теплофізичних досліджень канд. хім. наук Давиденку В.В. (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gundogdu O., Roso M., Stevens G.C., Tüzün U. Nanoparticle structural organization and scaffolding in organic media // *Granular Matter*. – 2008. – Vol. 10, N 2. – P. 123–132. <https://doi.org/10.1007/s10035-007-0067-x>
2. Wang Q., Xia H., Zhang C. Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 80, N 9. – P. 1478–1488. <https://doi.org/10.1002/app.1239>
3. Yano S., Ito T., Shinoda K., Ikake H., Hagiwara T., Sawaguchi T., Kurita K., Seno M. Properties and microstructures of epoxy resin/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> hybrids // *Polym. Int.* – 2005. – Vol. 54, N 2. – P. 354–361. <https://doi.org/10.1002/pi.1687>
4. Arkhireeva A., Hay J.N., Lane J.M., Manzano M., Masters H., Oware W., Shaw S.J. Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 31, N 3. – P. 31–36. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047956.24117.89>
5. Poompradub S., Chaichua B., Kanchanaamporn C., Boosalee T., Prasassarakich P. Synthesis of silica in natural rubber solution via sol-gel reaction // *Kautsch. Gummi Kunstst.* – 2008. – Vol. 61, N 4. – P. 152–155.
6. Hartwig A., Schneider B., Lühring A. Influence of moisture on the photochemically induced polymerization of epoxy groups in different chemical environment // *Polym.* – 2002. – Vol. 43, N 15. – P. 4243–4250. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00257-4)
7. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators // *Eur. Polym. J.* – 2003. – Vol. 39, N 4. – P. 831–841. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00302-6)
8. Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Rybachenko V.I., Semenova R.G., Beloshenko V.A. Composite film coatings prepared by cationic polymerization of epoxy-polysiloxane systems // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 84, N 4. – P. 708–712. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040264>
9. Лыга Р.И., Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белый А.В., Давиденко В.В. Композитные пленочные покрытия на основе эпоксидно-полисилоксановых систем катодной полимеризации и их антикоррозионные свойства // *ТЭХ*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С.257–261.
10. Polizos G., Tuncer E., Sauers I., Vore K.L. Physical properties of epoxy resin/titanium dioxide nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* – 2011. – Vol. 51, N 1. – P. 87–93. <https://doi.org/10.1002/pen.21783>
11. Matějka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – Vol. 270, N 1–3. – P. 34–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00074-0)

12. *Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., Mencer H.J.* Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 92, N 1. – P. 498–505. <https://doi.org/10.1002/app.20024>
13. *Гриневиц Т.В., Коровина Г.В., Соловьянов А.А.* Катионная полимеризация эпихлоргидрина в присутствии этилового эфира // *Высокомолекул. соед.* – 2003. – Т. 45. – № 10. – С. 1779–1781.
14. *Гриневиц Т.В., Мешков С.В., Соловьянов А.А.* Полимеризация оксиранов под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$  в присутствии гидроксилсодержащих соединений // *Высокомол. соед.* – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1838–1843.
15. *Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhail'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A.* Structural and morphological features of organic-inorganic hybrid materials based on ethoxysilanes and epoxy resin // *Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 52, N 6. – P. 628–632. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1006009X>
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М: Химия. – 1982. – 280 с.
17. *Жильцова С.В., Михальчук В.М., Пурикова О.Г., Белошенко В.О.* Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування зольно полісилоксанових частинок // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – № 1. – С. 46–51.
18. *Zhylytova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V.* Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane // *Chem. & Chem. Techn.* – 2011. – Vol. 5, N 1. – P. 49–54.
19. *Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Белошенко В.А.* Устойчивость к термоокислительной деструкции композитных пленочных покрытий на основе эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации // *Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки.* – 2010. – № 1. – С. 191–195.
20. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2017

**Н. Г. Леонова, В. М. Михальчук, Р. И. Лыга, С. В. Жильцова**

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, химический факультет,  
кафедра биохимии и физической химии  
21021, Украина, Винницкая обл., г. Винница, ул. 600-летия, 21

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Золь-гель методом получены эпоксидно-полисилоксановые нанокompозиты катионной полимеризации на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и тетраэтоксисилана. Изучено влияние нанонаполнителя на термические и теплофизические свойства полученных полимеров. Установлено, что с увеличением содержания полисилоксановой составляющей от 0,5 до 3 мас% повышаются температура стеклования, а значение скачка теплоемкости почти не меняется. Определено, что максимальная скорость потери массы эпоксидно-полисилоксановых композитов в 1,5 раза меньше, чем у немодифицированного полимера.

**Ключевые слова:** золь-гель, катионная полимеризация, композит, температура стеклования, термостабильность.

**N. G. Leonova, V. M. Mykhal'chuk, R. I. Lyga, S. V. Zhyl'tsova**

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Department of Biochemistry and Physical Chemistry,  
21021, Ukraine, Vinnytsia region, Vinnytsia, vul. 600-richchia, 21

## **THERMAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY-SILICA NANOCOMPOSITES OF CATIONIC POLYMERIZATION**

The polymer and composites were received using epoxy resin EPONEX 1510 – diglycidyl ether of dicyclohexylolpropane and 15 % solution of boron trifluoride in diethylene glycol. The silica particles were formed in situ via the sol-gel method using hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane. The silica sol was obtained in acetone as the organic solvent. Silica filler content in the composites varied from 0.5 to 3 wt%.

The effect of the nanofiller on the thermophysical and thermal properties of the obtained polymers was studied.

Thermophysical characteristics were determined by differential scanning calorimetry on a TA Instruments DSC Q2000 apparatus at a rate of heating of 20 °C/min in the temperature range from 5 to 190 °C. With the objective of decreasing the influence of the technological (kinetic) and thermal prehistory of the sample on its thermophysical characteristics, the scanning was done twice. The glass transition temperature and heat capacity jump of the composite coatings based on epoxy-silica prepared by cationic polymerization were studied. It was established that with an increase of filler content the glass transition temperature of composites increases, and the value of the heat capacity jump remains almost unchanged.

Parameters of thermostability of polymer and composites were determined by thermogravimetric analysis on a TA Instruments Q50 apparatus at a rate of heating of 20 °C/min in the temperature range from 20 to 1000 °C in an atmosphere of oxygen. The destruction process of epoxy-silica composites proceeds in several stages. In the deep stages of the thermo-oxidative destruction of obtained composites the effect of the silica filler is insignificant.

The obtained polymer coatings were subjected to a long-term (100 hours) isothermal aging at 160 °C in an atmosphere of oxygen. It was determined that the maximum rate of mass loss rate of epoxy-silica composites is 1.5 times lower than that of unmodified polymer.

**Keywords:** sol-gel, cationic polymerization, composite, glass transition temperature, thermal stability.

## **REFERENCES**

1. Gundogdu O., Roso M., Stevens G.C., Tüzün U. *Nanoparticle structural organization and scaffolding in organic media*. Granular Matter, 2008, vol. 10, no. 2, pp. 123–132. <https://doi.org/10.1007/s10035-007-0067-x>
2. Wang Q., Xia H., Zhang C. *Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation*. J. Appl. Polym. Sci., 2001, vol. 80, no. 9, pp. 1478–1488. <https://doi.org/10.1002/app.1239>
3. Yano S., Ito T., Shinoda K., Ikake H., Hagiwara T., Sawaguchi T., Kurita K., Seno M. *Properties and microstructures of epoxy resin/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> hybrids*. Polym. Int., 2005, vol. 54, no. 2, pp. 354–361. <https://doi.org/10.1002/pi.1687>
4. Arkhireeva A., Hay J.N., Lane J.M., Manzano M., Masters H., Oware W., Shaw S.J. *Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2004, vol. 31, no. 3, pp. 31–36. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047956.24117.89>
5. Poompradub S., Chaichua B., Kanchanaamporn C., Boosalee T., Prasassarakich P. *Synthesis of silica in natural rubber solution via sol-gel reaction*. Kautsch. Gummi Kunstst., 2008, vol. 61, no. 4, pp. 152–155.
6. Hartwig A., Schneider B., Lühring A. *Influence of moisture on the photochemically induced polymerization of epoxy groups in different chemical environment*. Polym., 2002, vol. 43, no. 15, pp. 4243–4250. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00257-4)
7. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. *Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators*. Eur. Polym. J., 2003, vol. 39, no. 4, pp. 831–841. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00302-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00302-6)



8. Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Rybachenko V.I., Semenova R.G., Beloshenko V.A. *Composite film coatings prepared by cationic polymerization of epoxy-polysiloxane systems*. Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no. 4, pp. 708–712. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040264>
9. Lyga R.I., Leonova N.G., Mihal'chuk V.M., Belyj A.V., Davidenko V.V. *Kompozitnye plenochnye pokrytija na osnove jepoksidno-polisiloksanovyh sistem kationnoj polimerizacii i ih antikorroziionnye svojstva*. Teoreticheskaja i prikladnaja himija, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 257–261. (in Russian)
10. Polizos G., Tuncer E., Sauer I., Vore K.L. *Physical properties of epoxy resin/titanium dioxide nanocomposites*. Polym. Eng. Sci., 2011, vol. 51, no. 1, pp. 87–93. <https://doi.org/10.1002/pen.21783>
11. Matějka L., Dukh O., Brus J., Simonsick W.J., Meissner B. *Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylxypropyltrimethoxysilane*. J. Non-Cryst. Solids., 2000, vol. 270, no. 1–3, pp. 34–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00074-0)
12. Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., Mencer H.J. *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3-glycidylxypropyltrimethoxysilane*. J. Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 92, no. 1, pp. 498–505. <https://doi.org/10.1002/app.20024>
13. Grinevich T.V., Korovina G.V., Solov'janov A.A. *Kationnaja polimerizacija jepihlorgidrina v prisutstvii jetilovogo jefira*. Vysokomolekuljarnye soedinenija, 2003, vol. 45, no. 10, pp. 1779–1781. (in Russian)
14. Grinevich T.V., Meshkov S.V., Solov'janov A.A. *Polimerizacija oksiranov pod dejstviem BF<sub>3</sub>·TGF v prisutstvii gidroksilsoderzhashchih soedinenij*. Vysokomolekuljarnye soedinenija, 1995, vol. 37, no. 11, pp. 1838–1843. (in Russian)
15. Gomza Yu.P., Klepko V.V., Zhil'tsova S.V., Mikhal'chuk V.M., Savenkova L.A., Konstantinova T.E., Beloshenko V.A. *Structural and morphological features of organic-inorganic hybrid materials based on ethoxysilanes and epoxy resin*. Polym. Sci., 2010, vol. 52, no. 6, pp. 628–632. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1006009X>
16. Godovskij Ju.K. *Teplofizika polimerov*. Moscow, Himija, 1982, 280 p. (in Russian)
17. Zhyl'cova S.V., Myhal'chuk V.M., Purikova O.G., Biloshenko V.O. *Vlasyvosti epoksydno-syloksanovyh kompozytiv, oderzhanyh pry riznyh sposobah formuvannja zolju polisylksanovyh chastynok*. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 2010, no. 1, pp. 46–51. (in Ukrainian)
18. Zhyl'tsova S., Mykhal'chuk V., Platonova O., Biloshenko V. *Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane*. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 49–54. (in Russian)
19. Leonova N.G., Mihal'chuk V.M., Beloshenko V.A. *Ustojchivost' k termookislitel'noj destrucii kompozitnyh plenochnyh pokrytij na osnove jepoksidno-polisiloksanovyh sistem kationnoj polimerizacii*. Visnyk Donec'kogo nacional'nogo universytetu, Ser. A: Pryrodnychi nauky, 2010, no. 1, pp. 191–195. (in Russian)
20. Denisov E.T. *Okislenie i destrucija karbocepnyh polimerov*. Leningrad, Himija, 1990, 288 p. (in Russian)