







<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.047>
UDC 678.664.668.968.1/9

LARYSA GORBACH* , VALERIY DAVYDENKO , LIUBOV VORONTSOVA , OLEKSANDR BROVKO 
Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske highway, Kyiv, 02155, Ukraine,
*e-mail: gorbachla@ukr.net

THERMOPHYSICAL AND ADHESIVE PROPERTIES OF FUNCTIONAL POLYMER MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN AND SILICON-CONTAINING COMPONENT

The work was aimed at developing an adhesive formulation with increased adhesive strength for metals. It contains an epoxy resin of the bisphenol type CHS-TROXY 520 (an analogue of ED-20), an amine hardener triethanolamine (TEA) and a silicon-containing component (3-isocyanatopropyl)triethoxysilane, designated as NCO-Si, with an optimal ratio of components. The content of NCO-Si in the formulations was 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 wt. %, respectively. The gradual transformation of the epoxy system into a three-dimensional network with the formation of ester and urethane groups was shown by IR spectroscopy method. Tensile and shear strength were determined using the tearing machine R-50 in accordance with current standards. It was found that the maximum values of physical and mechanical parameters were obtained when the amount of NCO-Si was 3 wt. %. The maximum values of adhesion strength to steel substrates $\delta_{st} = 58.5$ MPa significantly exceed those for neat epoxy formulations. The shear strength values for steel plates $\tau_{st} = 21$ MPa increase by 60 %, for aluminium plates they are $\delta_{Al} = 14.5$ MPa and increase by 48 %. The morphology of the samples has been studied by means of optical microscopy. It is shown that the modified NCO-Si samples are characterised by a phase-separated structure. At a minimum amount of NCO-Si (0.5 wt. %), structurally disordered spherical domains with a size of $\sim 1\div 3$ μm are observed, an increase in the content of the organosilicon component leads to the formation of interconnected regular structures, which are less pronounced at 1.0 wt. % of NCO-Si and clear at 3.0 and 5.0 wt. % of NCO-Si. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed as well. It is shown that the modification of epoxy resin by a silicon-containing component with NCO-Si groups leads to an improvement in thermophysical parameters, a decrease in internal stresses and the formation of a material with a structure close to equilibrium.

Keywords: epoxy resin, adhesion properties, strength, thermophysical properties.

Лариса Горбач*, Валерій Давиденко, Любов Воронцова, Олександр Бровко
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48 Харківське шосе, Київ, 02155, Україна
*e-mail: gorbachla@ukr.net

ТЕПЛОФІЗИЧНІ Й АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ТА КРЕМНІЙВМІСНОГО КОМПОНЕНТА

Створено клейову композицію з підвищеною міцністю, що містить епоксидну смолу бісфенольного типу CHS-TROXY 520 (ЕС) (аналог ЕД-20), амініний отверджувач триетаноламін (ТЕА) та кремнійвмісний компонент

Цитування: Gorbach Larysa, Davydenko Valeriy, Vorontsova Liubov, Brovko Oleksandr. Thermophysical and adhesive properties of functional polymer materials based on epoxy resin and silicon-containing component. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 1: 047—055. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.047>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

(3-ізоціанатопропіл)триетоксисилан, позначений як (NCO-Si), за оптимального співвідношення компонентів. Композиція призначена для склеювання металів. Вміст у композиціях NCO-Si становив 0,5; 1,0; 3,0 і 5,0 мас. % відповідно. Методом ІЧ-спектроскопії показано поетапне перетворення епоксидної системи в тривимірну сітку з утворенням естерних та уретанових груп. На розривній машині Р-50 досліджено міцність при відриві та при зсуві за чинними стандартами. Виявлено, що максимальних значень набувають показники адгезії за вмісту NCO-Si 3,0 мас. %. Максимальні показники при відриві на сталевих грибках $\delta_{\text{грибка}} = 58,5$ МПа, що на 37 % вище порівняно з вихідними епоксидними композиціями. Показники міцності при зсуві для сталевих пластин становлять $\tau_{\text{ст.}} = 21$ МПа (вищі на 60 %) , а для алюмінієвих пластин $\delta_{\text{Al}} = 14,5$ МПа (підвищуються на 48 %). Методом світлової мікроскопії досліджено морфологію зразків. Показано, що модифіковані NCO-Si зразки характеризуються фазово поділеною структурою. За мінімального вмісту NCO-Si (0,5 мас. %) спостерігаються структурно невпорядковані сферичні домени розміром $\sim 1\div 3$ мкм; збільшення вмісту кремнійорганічної складової спричиняє формування взаємопов'язаних регулярних структур, менш виражених за вмісту NCO-Si 1,0 мас. %, але чітких за вмісту NCO-Si 3,0 і 5,0 мас. %. Теплофізичні характеристики досліджено методом диференціальної сканувальної калориметрії та проведено термогравіметричний аналіз. Показано, що модифікація ЕС кремнійвмісним компонентом з NCO-Si-групами поліпшує теплофізичні показники, зменшує внутрішні напруження і дає змогу отримати матеріал зі структурою, близькою до рівноважної.

Ключові слова: епоксидна смола, адгезійні властивості, міцність, теплофізичні властивості.

Вступ

Епоксидна смола належить до класу найпоширеніших полімерних матеріалів, на її основі розробляють конструкційні клеї, покриття та матриці для армованих композитів [1, 2]. Після затверднення епоксидна смола утворює структуру з високим ступенем поперечних зв'язків, це своєю чергою призводить до виникнення внутрішніх напружень й потенційно збільшує імовірність появи та поширення тріщин, знижує надійність та обмежує використання її у високотехнологічних виробництвах різних промислових галузей [3–5].

Відомі численні дослідження, спрямовані на пошук шляхів поліпшення механічних властивостей епоксидів, серед яких одним з найактуальніших є введення нерозчинних наповнювачів. У цих роботах для надання міцності епоксидам використовують наноаповнювачі, наприклад глину [6], кремнезем [7], оксид графену [8], вуглецеві нанотрубки [9]. Проте існує проблема, яка полягає в тому, що наночастинки легко агломеруються, спричиняючи погану дисперсію у затверднених смолах. Агломеровані наповнювачі не тільки не поліпшують механічні властивості затвердненої матриці, а, навпаки, слугують місцями зародження та поширення тріщин, які погіршують механічні властивості [10].

Отже, щоб надати полімерній матриці ви-

соких механічних та адгезійних властивостей, треба вирішити одну з найважливіших проблем: отримати однорідну дисперсію введених наночастинок. Для цього використовують системи, в яких наповнювач синтезують золь-гель методом безпосередньо в процесі реакції [7]. Інший шлях поліпшення властивостей епоксидної системи – це введення до її складу сполуки кремнію зі заздалегідь сформованими функціональними групами [4, 5].

Тому метою роботи було створення на основі епоксидів функціональних полімерних матеріалів з високими адгезійними властивостями, а також дослідження їхніх морфології, теплофізичних та адгезійних характеристик.

Експериментальна частина

Матеріали.

Матеріалами для дослідження слугували епоксидна смола CHS-TROXY 520 (ЕС) (Мм=390, вміст епоксидних груп 19,8 %, вміст гідроксильних груп 1,9 %, Spolchemie, Чехія, аналог ЕД-20) отверджувач триетаноламін (ТЕА) фірми «Дафна» (Київ) і кремнійвмісний компонент (3-ізоціанатопропіл)триетоксисилан у рідкому стані, позначимо як (NCO-Si) фірми Sigma-Aldrich (Alsі, Київ).

Отримання зразків.

Для отримання індивідуальних вихідних епоксидних композицій до розрахованої кіль-

кості ЕС додавали отверджувач за співвідношення ЕС/ТЕА=90/10 мас. %, гомогенізували 30 хв за допомогою ультразвукової водяної бані Elmasonic S15H за $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, заливали у форми для затверднення за $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год, за $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 7 год.

Для отримання модифікованих композицій до розрахованої кількості ЕС додавали отверджувач за співвідношення ЕС/ТЕА=90/10 мас. %, гомогенізували 30 хв за допомогою ультразвукової водяної бані Elmasonic S15H за $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, потім додавали 0,5; 1,0; 3,0 чи 5,0 мас. % NCO-Si, гомогенізували за допомогою ультразвукової водяної бані 30 хв, затім заливали у форми для затверднення за $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год, за $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 7 год.

Методи дослідження.

ІЧ-спектри речовин до й після затверднення вивчали методом ІЧ-ФП-спектроскопії, використовуючи інфрачервоний спектрофотометр з Фур'є-перетворенням «Tensor 37» (Bruker). Спектри отримували на поверхні лужно-галоїдних монокристалів KBr у діапазоні $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Морфологію зразків досліджували методом світлової мікроскопії на оптичному мікроскопі PERAVAL Interphako (Zeiss) у прохідному світлі в світлому полі за збільшення $\times 400$. Мікрофотографії досліджуваних структур отримані за допомогою цифрової камери-окуляра MDC-300 і програмного забезпечення Score Photo.

Теплофізичні характеристики затверднених

зразків вивчали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на приладі DSC Q2000 виробництва компанії TA Instruments (США). Точність вимірювання температури становила $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, теплового потоку $\pm 0,01\text{ Дж/г}$. Для зняття термічної та технологічної передісторії матеріалу проводили два цикли нагрівання. Результати другого циклу нагрівання є найбільш достовірними характеристиками матеріалів.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на апараті TA Instruments Q50 (США). Криві ТГА і ДТГ записані за швидкості нагрівання $20\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ у температурному діапазоні $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря.

Міцність адгезійних з'єднань при нормальному відриві та при зсуві вимірювали на розривній машині Р-50 за швидкості активного затискача 10 мм/хв . Міцність при зсуві визначали згідно з ASTM D 1002-10 «Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Loading (Metal-to-Metal)». Міцність при відриві визначали згідно з чинною нормативною документацією ASTM D 897-01 «Standard Test Method for Tensile Properties of Adhesive Bonds».

Результати дослідження та їх обговорення

Метою дослідження було створення для склеювання металів клейової композиції з підвищеною міцністю, що містить епоксидну смолу,

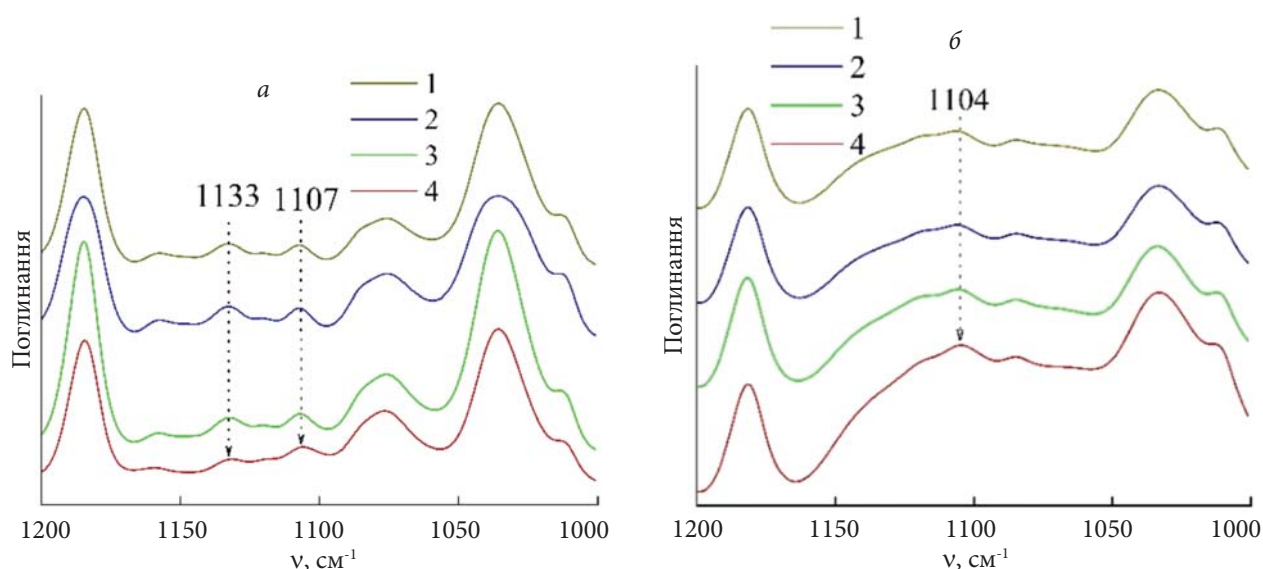


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків до затверднення (а) та після затверднення (б) за вмісту NCO-Si: 0,5 (1); 1,0 (2); 3,0 (3) та 5,0 мас. % (4)

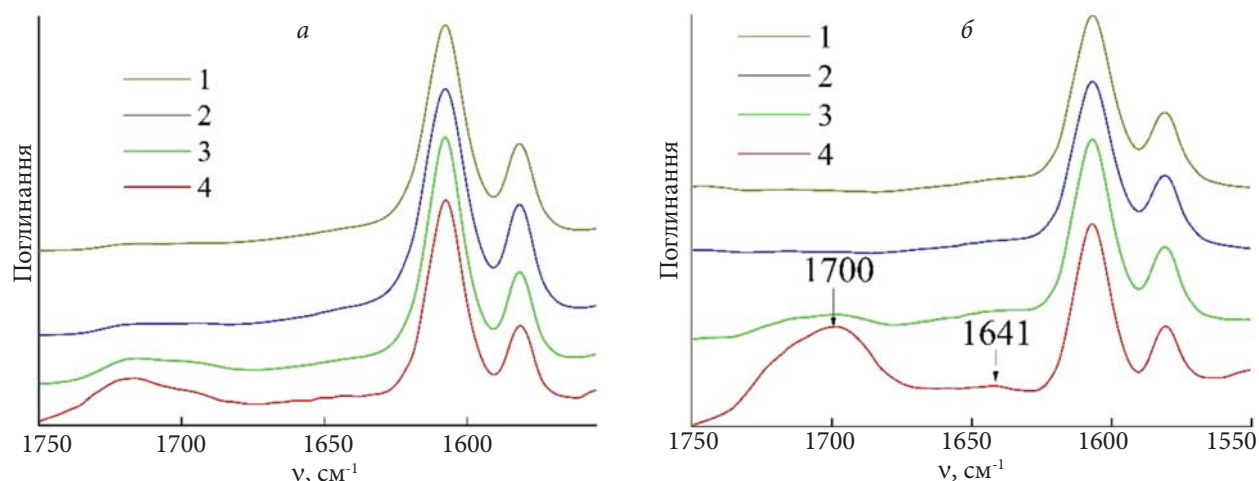


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків до затверднення (а) та після затверднення (б) за вмісту NCO-Si: 0,5 (1); 1,0 (2); 3,0 (3) та 5,0 мас.% (4)

амінний отверджувач триетаноламін і кремнійвмісну складову NCO-Si за оптимального співвідношення компонентів. Відомо, що одним із шляхів підвищення фізико-механічних та адгезійних показників є визначення оптимального співвідношення компонентів системи. Для цього проводили порівняльний аналіз властивостей індивідуальних вихідних композицій на основі ЕС і модифікованих різною кількістю NCO-Si.

Хімічна структура систем ЕС/TEA/NCO-Si була охарактеризована за допомогою ІЧ-ФП-спектроскопії. Як показали автори робіт [11–14], взаємодія епоксиду з амінними отверджувачами з утворенням тривимірної сітки відбувається за складним механізмом. Поетапне перетворення системи ЕС/TEA на тривимірну сітку підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Зникнення смуг 3057 і 915 cm^{-1} свідчить про розкриття епоксидних кілець та утворення етерних зв'язків, що підтверджується збільшенням інтенсивності й злиттям смуг 1107 і 1133 cm^{-1} в широку смугу з піком 1104 cm^{-1} , що підтверджує утворення нециклических етерних зв'язків $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ [14]. На рис. 1 а, б наведено діапазон спектра $1000\text{--}1200$ cm^{-1} , де відбуваються зміни.

Також при розкритті епоксидних циклів утворюються гідроксильні групи, на наявність яких вказує перерозподіл інтенсивності й зсув смуг у діапазоні $3300\text{--}3600$ cm^{-1} (не наведено). Після реакції з вторинною гідроксильною групою, яка утворилася при розкритті епоксидної групи, пік N=C=O -групи 2270 cm^{-1} зникає,

але взаємодія підтверджується наявністю піків відповідних зв'язків N-H , C-O та C-N , які розташовані в діапазоні $3300\text{--}3500$ cm^{-1} , 1700 і 1409 cm^{-1} відповідно, що підтверджує утворення уретанових груп [5, 16] (рис. 2а, б).

Отримані функціональні полімерні композиції випробовували як полімерні клеї для з'єднання деталей, виготовлених зі сталі й алюмінію. Досліджено міцність клейового з'єднання при відриві на сталевих грибках, міцність при зсуві сталевих та алюмінієвих пластин.

Міцність при зсуві (τ) досліджували на сталевих та алюмінієвих пластинах. Поверхні пластин перед склеюванням вручну шліфували наждачним папером Р320, знежирювали ацетоном, після чого наносили шар полімерної композиції і поміщали зразки у шафу. Затверднення тривало за $T=80$ $^\circ\text{C}$ протягом 2 год,

Таблиця 1. Міцність при зсуві на сталевих і алюмінієвих пластинах

Зразки	$\tau_{\text{ст}}$ МПа	$\tau_{\text{Ал}}$ МПа
ЕС/ТЕА=90/10	8,5	7,5
ЕС/ТЕА=90/10 0,5 мас.% NCO-Si	12,0	10,0
ЕС/ТЕА=90/10 1,0 мас.% NCO-Si	14,0	11,0
ЕС/ТЕА=90/10 3,0 мас.% NCO-Si	21,0	14,5
ЕС/ТЕА=90/10 5,0 мас.% NCO-Si	11,0	10,0

Таблиця 2. Межа міцності при відриві сталевих грибків

Зразки	δ , МПа
ЕС/ТЕА=90/10	37,00
ЕС/ТЕА=90/10 0,5 мас.% NCO-Si	44,80
ЕС/ТЕА=90/10 1,0 мас.% NCO-Si	52,08
ЕС/ТЕА=90/10 3,0 мас.% NCO-Si	58,50
ЕС/ТЕА=90/10 5,0 мас.% NCO-Si	57,38

за $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 7 год. Зразки витримували два тижні та визначали міцність при зсуві на розривній машині Р-50. Отримані результати наведено в табл. 1.

Міцність при відриві (δ) досліджували на сталевих грибках. Поверхні грибків перед склеюванням вручну шліфували наждачним папером Р320, знежирювали ацетоном, затим наносили шар полімерної композиції, поміщали зразки у шафу й проводили затверднення за тих самих умов. Після затверднення зразки

витримували два тижні, затим визначали міцність при відриві. Результати проведених випробувань наведено в табл. 2.

Показано, що міцність клейового з'єднання при відриві сталевих грибків (δ), міцність при зсуві сталевих пластин ($\tau_{\text{ст}}$) і алюмінієвих пластин (τ_{Al}) зростає зі збільшенням вмісту NCO-Si від 0,5 до 3,0 мас. % Максимальних значень набувають показники за вмісту NCO-Si 3,0 мас. %: для грибків $\delta = 58,5$ МПа, тобто на 37 % вище порівняно з вихідними епоксидними композиціями. Максимальні показники для сталевих пластин $\tau_{\text{ст}} = 21$ МПа (вище на 60 %) і для алюмінієвих пластин $\delta_{\text{Al}} = 14,5$ МПа (вище на 48 %).

Результати дослідження морфології затверднених вихідних епоксидних і модифікованих систем залежно від вмісту NCO-Si наведені на рис. 3. Із поданих мікрофотографій видно, що для вихідного зразка епоксидної смоли ЕС характерна гомогенна структура (рис. 3а), тоді як модифіковані NCO-Si зразки характеризуються фазово поділеною структурою (рис. 3б–д).

Для зразка, що містить 0,5 мас. % NCO-Si, спостерігаються структурно неупорядковані сферичні домени розміром $\sim 1\div 3$ мкм (рис. 3б)

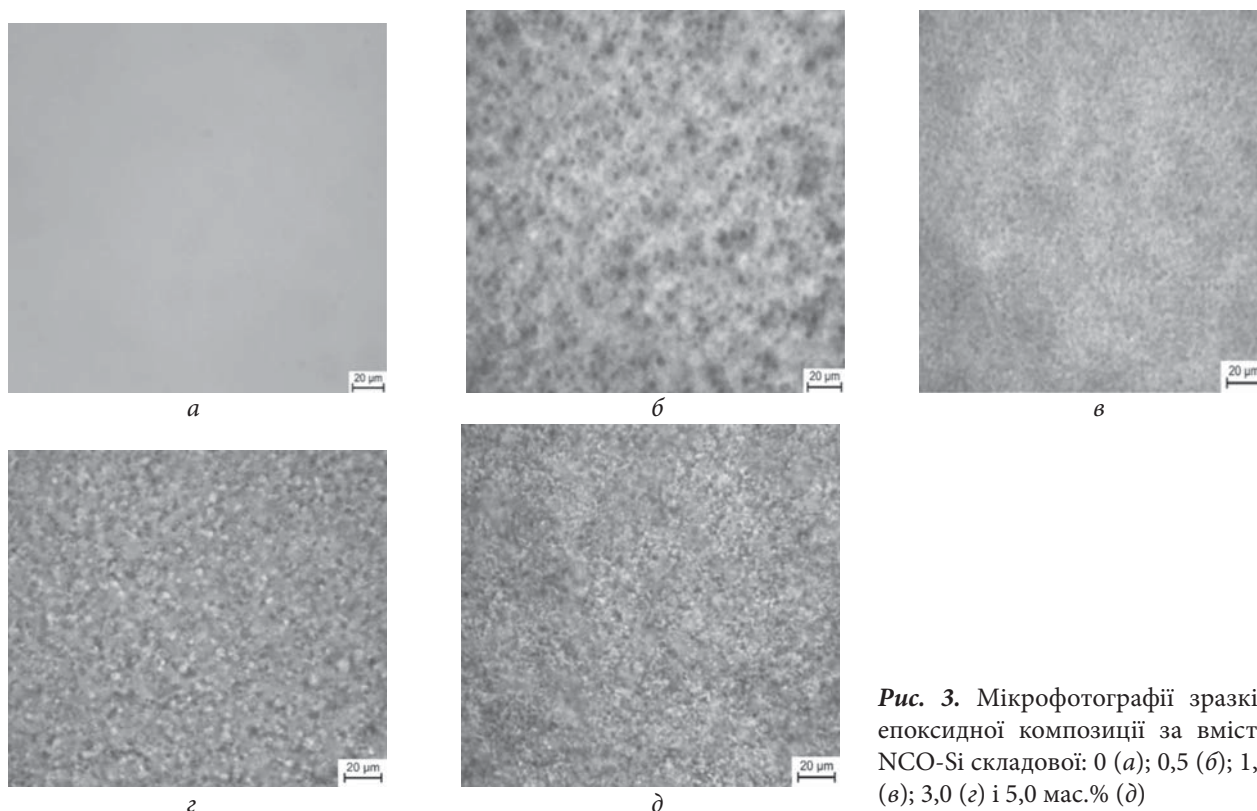


Рис. 3. Мікрофотографії зразків епоксидної композиції за вмісту NCO-Si складової: 0 (а); 0,5 (б); 1,0 (в); 3,0 (г) і 5,0 мас.% (д)

Таблиця 3. Теплофізичні характеристики структурних переходів у зразках вихідних і модифікованих епоксидних композицій

Зразок	Теплофізичні характеристики*					Цикли прогрівання
	T_g , °C	ΔC_p , Дж/(г·°C)	H_m , Дж/г	T_n , °C	P , %	
ЕС/TEA	73,51	0,4463	154,71	321,65	1,190	1
ЕС/TEA	70,18	0,3595	123,43	–	–	2
ЕС/TEA +0,5%NCO-Si	67,36	0,4445	151,36	336,74	0,429	1
ЕС/TEA +0,5%NCO-Si	63,63	0,4206	141,65	–	–	2
ЕС/TEA +1,0%NCO-Si	68,75	0,4180	142,91	342,26	2,850	1
ЕС/TEA +1,0%NCO-Si	67,42	0,4085	139,12	–	–	2
ЕС/TEA +3,0%NCO-Si	68,57	0,3456	118,1	349,45	0,770	1
ЕС/TEA +3,0%NCO-Si	68,16	0,3349	114,3	–	–	2
ЕС/TEA +5,0%NCO-Si	66,95	0,3922	133,39	335,67	1,322	1
ЕС/TEA +5,0%NCO-Si	56,43	0,4459	146,96	–	–	2

* T_g – температура склування; ΔC_p – стрибок теплоємності при склуванні; T_m – температура плавлення; $H_m = T_g \times \Delta C_p = 115$ Дж/г; T_n – температура початку розкладання; P – залишок, що не згорає.

– можливо виокремлюється еластомерна поліуретанова фаза. Як видно з рис. 3в–д, при збільшенні вмісту кремнійорганічної складової формуються взаємопов'язані регулярні структури, менше виражені за вмісту NCO-Si 1,0 мас.%. (рис. 3в), але чіткі за вмісту NCO-Si 3,0 і 5,0 мас. % (рис. 3г, д). Можна припустити, що саме утворена еластомерна фаза сприяє підвищенню міцності епоксидної композиції. Топологія фазово поділеної структури може залежати від зміни щільності зшивання епоксидної матриці за різного вмісту кремнійорганічної складової. Оскільки затверднення відбувається за підвищеної температури, збільшення молекулярної маси епоксидної матриці може спричинити відокремлення еластомерного компонента від зшитого шару смоли й утворення другої дисперсної фази. З додаванням зшивального агента до системи і при температурному затвердненні молекулярна маса системи зростає, структура мережі зшивання формується поступово. Процес зшивання змінює хімічну й фізичну природу системи. Реакція зшивання епоксидної матриці може змусити еластомерний компонент розділитися всередині зшитої смоли, а поділ фаз може відбуватися за механізмом спінодального розпадання внаслідок збільшення молекулярної маси епоксидної смоли, утворюючи регулярно

поділену двофазну структуру [17]. Тобто відбувається конкуренція між зшиванням і розділенням у процесі затверднення.

Суть методу диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) полягає в реєстрації теплового ефекту (поглинання або випромінювання теплової енергії) при структурних перетвореннях матеріалу за умов нагрівання/охолодження за сталої швидкості. Метод ДСК дає змогу визначати характеристики теплофізичних процесів (склування, плавлення та кристалізації) з високою точністю, а також кількість теплової енергії, поглиненої або випроміненої під час ендотермічних чи екзотермічних процесів відповідно. З отриманих термограм обчислювали теплофізичні характеристики матеріалів, наведені в табл. 3 та на термограмах (рис. 4).

Температура склування (T_g) знижується зі збільшенням вмісту кремнійвмісної складової NCO-Si як для першого, так і для другого циклів нагрівання (табл. 3). Також T_g визначена в першому циклі прогрівання, вища за таку в другому циклі. Стрибок теплоємності при склуванні (ΔC_p) у першому циклі більший, ніж у другому. Наведені дані свідчать про нерівноважний стан зразків після формування. У першому циклі прогрівання відбуваються зняття внутрішніх напружень у зразках і дозатвердження полімеру. Як видно з форми термограм

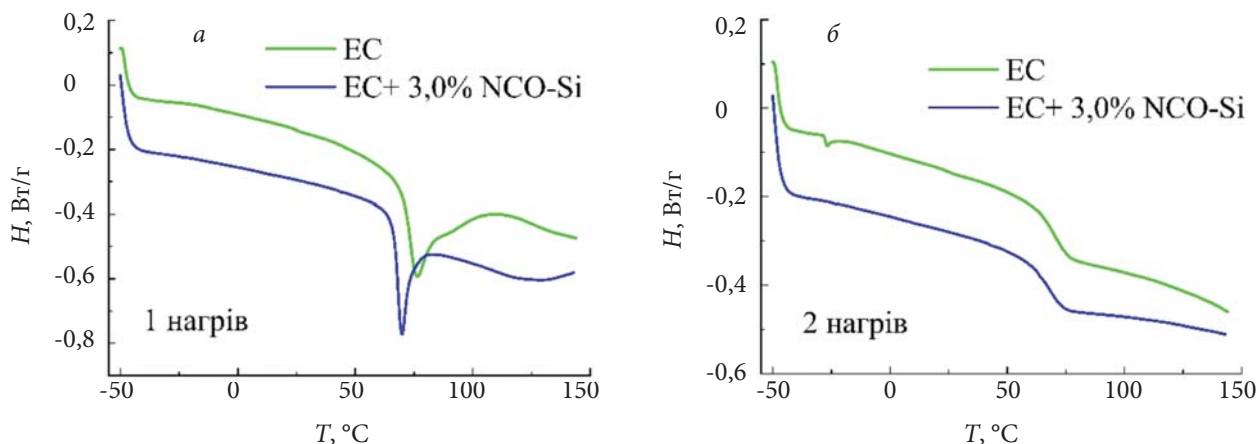


Рис. 4. Термограми ДСК зразків вихідної композиції ЕС/ТЕА та композиції, що містить 3,0 мас. % NCO-Si

рис. 4а, в першому циклі відбувається процес, характерний для склування з надлишковою ентальпією, що свідчить про нерівноважний стан структури полімеру. Під час відпалювання (перший цикл прогрівання) відбувається перехід до рівноважної структури й доотвердження матеріалу, що видно з форми термограм другого циклу прогрівання, яка характерна для звичайного склування. Також необхідно зазначити, що з додаванням кремнійвмісної складової NCO-Si змінюється тип процесу дозатвердження зразків. Якщо для чистої ЕС дозатвердження відбувається з виділенням тепла, то для модифікованих матеріалів – з поглинанням тепла.

За емпіричною формулою, яка виконується для більшості полімерів, можна оцінити питому теплоту склування:

$$H_m = T_g \times \Delta C_p = 115 \text{ Дж/г.}$$

З наведених в табл. 3 даних видно, що як вихідний полімер, так і модифіковані матеріали

(крім зразка 3,0 мас. %), мають значення питомої теплоти склування набагато вищі за 115 Дж/г, що свідчить про нерівноважну структуру таких матеріалів і/або наявність внутрішніх напружень. Оптимальним вмістом модифікатора з погляду теплофізичних властивостей модифікованого матеріалу є 3,0 мас. %, для якого значення H_m становить 114,3 Дж/г.

Отримані результати свідчать про те, що модифікація ЕС кремнійвмісним компонентом з NCO-Si-групами дає змогу поліпшити теплофізичні властивості матеріалу, зменшити внутрішні напруження й отримати матеріал зі структурою, близькою до рівноважної. Оптимальна концентрація NCO-Si-груп – 3,0 мас. %.

Дані, отримані методом термогравіметричного аналізу (рис. 5), засвідчили, що модифіковані матеріали більш термостабільні порівняно з вихідними. Найкращий результат був

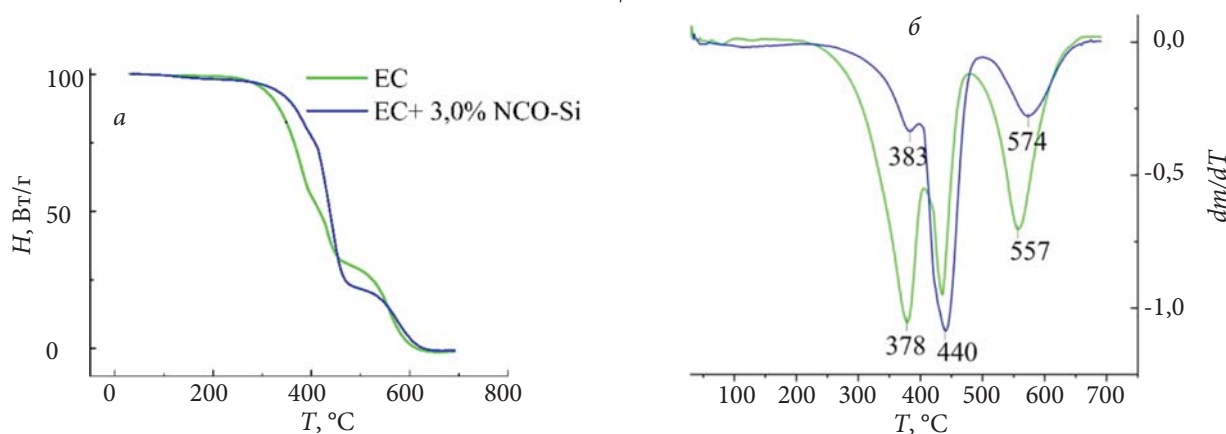


Рис. 5. Криві ТГА (а) та ДТГ(б) вихідної композиції ЕС/ТЕА та композиції, що містить 3,0 мас. % NCO-Si

отриманий для матеріалу, якій містить 3,0 мас. % модифікатора NCO-Si.

Висновки

Отже при створенні клейової композиції на основі епоксидної смоли, амінного отверджувача та кремнійвмісного компонента NCO-Si отримано полімерний матеріал, у якому за участю кремнійорганічної складової утворюється еластомерна фаза, що містить уретанові групи.

Встановлено, що міцність клейового з'єднання при відриві на сталевих грибках (δ), міцність при зсуві сталевих ($\tau_{\text{ст}}$) і алюмінієвих пластин (τ_{Al}) помітно зростають зі збільшенням вмісту NCO-Si від 0,5 до 3,0 мас. %. Для зразків за вмісту 3,0 мас. % NCO-Si максимальні значення міцності при відриві $\delta = 58,5$ МПа (на 37 % вищі порівняно з вихідними епоксидними композиціями); максимальні показники

міцності при зсуві для сталевих пластин $\tau_{\text{ст}} = 21$ МПа (вищі на 60 %), а для алюмінієвих пластин $\tau_{\text{Al}} = 14,5$ МПа (вищі на 48 %). Отже оптимальним вмістом кремнійвмісного модифікатора з погляду теплофізичних властивостей є 3,0 мас. %.

Підсумовуючи, зазначимо, що імовірний механізм покращення адгезійних характеристик пов'язаний з тим, що внаслідок термодинамічної несумісності фрагментів модифікованої кремнійвмісним компонентом з NCO-Si-групами епоксидної сітки, в ній відбувається фазовий поділ й утворюється двофазова морфологія, що поліпшує теплофізичні показники кінцевого матеріалу, сприяє зменшенню внутрішніх напружень й отриманню матеріалу зі структурою, близькою до рівноважної, позитивно позначаючись на показниках адгезійної міцності незалежно від природи склеюваних поверхонь.

REFERENCES

1. Balguri P. K., Samuel D. H., Thumu U. A review on mechanical properties of epoxy nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 44: 346–355. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.742>.
2. Horbach L.A., Babkina N.V., Purikova O.H., Barantsova A.V., Hryshchenko V.K., Brovko O.O. Physics-mechanical and viscoelastic properties of polymer compositions based on synthetic oligomer ED-20 and epoxidized soybean oil. *Polimernyi Zhurnal*, 2021, 43, no 2: 95–102. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.095>.
3. Ye X.J., Zhu Y., Yuan Y.C. et al. Improvement of fatigue resistance of epoxy composite with microencapsulated epoxy-SbF5 self-healing system. *Express Polym. Lett*, 2017, 11: 853–62. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.82>.
4. Gu H., Tadakamalla S., Huang Y. et al. Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle reinforced epoxy nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2012, 4: 5613–24. <https://doi.org/10.1021/am301529t>.
5. Yuhuan Y., Cong P., Duo Ch. et al. Synthesis of a coupling agent containing polyurethane chain and its influence on improving the dispersion of SiO₂ nanoparticles in epoxy/amine thermoset. *Composites: Part A*, 2021, 149: 106573. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106573>.
6. Muralishwara K., Kini U.A., Sharma S. Surface properties of epoxy clay nanocomposite coating. *Mater Today: Proc.*, 2021, 38: 2725–31. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.534>.
7. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Kumar R. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 2014, 214: 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>.
8. Malik P., Bhasha B., Jain P. Influence of Surface modified Graphene Oxide on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin. *Ori. J. Chem.*, 2018, 34: 1597–603. <https://doi.org/10.13005/ojc/340353>.
9. Zakaria M.R., Akil H. Md, Omar M.F. et al. Enhancement of mechanical and thermal properties of carbon fiber epoxy composite laminates reinforced with carbon nanotubes interlayer using electrospray deposition. *Compos. Part C-OA.*, 2020, 3: 100075. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100075>.
10. Zare Y. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Compos. Part A:Appl. Sci. Manufact.*, 2016, 84: 158–64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>.
11. González M.G., Cabanelas J.C., Baselga J. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *INTECH*, 2012: 261–285.
12. Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M. et al. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors*, 2010, no. 10: 684–696. <https://doi.org/10.3390/s100100684>.

13. *Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Springer: Berlin, Heidelberg, 2020: 478, ISBN 978-3-662-62439-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-62439-5>.
14. *Ehlers J.-E., Rondan N.G., Huynh L.K. et al.* Theoretical study on mechanisms of the epoxy amine curing reaction. *Macromol.*, 2007, **40**, no. 12: 4370–4377. <https://doi.org/10.1021/ma070423m>.
15. *Recondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L.* Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of curing process through hydrogen bonding interactions. *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**: 2069–2080. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.03.024>.
16. *Chattophay D.K., Webster Dean C.* Hybrid coatings from novel silane-modified glycidyl carbamate resins and amine crosslinkers. *Progr. Org. Coat.*, 2009, **66**: 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.06.004>.
17. *Kim B. S., Chiba T., Inoue T.* A new time-temperature-transformation cure diagram for thermoset/thermoplastic blend: tetrafunctional epoxy/poly(ether sulfone). *Polymer*, 1993, **34**, no. 13: 2809–2815. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90125-T](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90125-T).

Received 19.02.2024