



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.01.013>

УДК 678.686, 678.842, 678.049.16, 678.01:539.3

Тетяна САМОЙЛЕНКО

ORCID: 0000-0002-3232-1621

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

E-mail: s_t_f@ukr.net

Лариса ЯЩЕНКО

ORCID: 0000-0002-0736-8073)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Наталія ЯРОВА

ORCID: 0000-0002-3347-8073)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Олександр БРОВКО

ORCID: 000-0003-0238-1137)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

АДГЕЗИВІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЙВМІСНОЇ

ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

Для поліпшення властивостей адгезивів до епоксидної смоли (аналога ЕД-20) було прищеплено гідрокситермінальний полідиметилсилоксан (ПДМС) завдяки їх зшиванню 3-амінопропілтриетоксисилоном. На основі утворених кремнійвмісних епоксидних олігомерів отримали три серії полімерних зразків за різного вмісту силоксану (КЕП, КЕА та КЕІ), які відрізнялися типом отверджувача: олігоаміноамід ПО-300 (КЕП), модифікований циклоаліфатичний поліамін Агсатіне 2752 (КЕА) й ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид (і-МТГФА) (КЕІ). Метою роботи було дослідити залежність механічних та адгезійних характеристик модифікованих епоксидних полімерів як від використаного отверджувача, так і від концентрації силікону. Вибрали саме малі добавки ПДМС (від 0,1 до 5,0 мас.ч.), оскільки їх вплив на властивості епоксидів недостатньо вивчений. Відтак було виявлено, що додавання навіть 0,1 мас.ч. кремнійвмісної складової може істотно позначатися на механічній та адгезійній поведінці зразків. Залежно від її вмісту й типу отверджувача певні показники поліпшувалися чи погіршувалися порівняно з немодифікованими епоксидними полімерами. Найсприятливішим виявився вплив ПДМС на механічні властивості КЕП-2,5, зумовлюючи збільшення міцності при розтягуванні на 98 % і відносного подовження на 69 %, а найбільш деструктивним — для КЕА-0,1 з погіршенням міцності при розтягуванні на 30 % і КЕА-0,25 зі зниженням деформації на 50 %. Втім амінний отверджувач забезпечив загалом найвищі абсолютні показники механічних властивостей, особливо для вихідних зразків. Натомість адгезійна міцність переважно була найвищою для серії епоксидів, отверджених і-МТГФА. Введення ПДМС може додатково поліпшити її, зокрема міцність на зсув між сталевими пластинами зросла на 144 % для КЕІ-0,1. Найбільше підвищення характерне для міцності на відрив між алюмінієвими субстратами для КЕА-0,25 (на 184 %), а зниження — для міцності на відрив і на зсув між сталевими субстратами для КЕП-2,5 (на 47 і 59 % відповідно).

Ключові слова: епоксидна смола, гідрокситермінальний полідиметилсилоксан, кремнійвмісний олігомер, твердники, адгезив, механічні властивості.

Цитування: Самойленко Т., Ященко Л., Ярова Н., Бровко О. Механічні властивості адгезивів на основі кремнійвмісної епоксидної смоли. *Полімерний журнал*. 2025. № 1. С. 13—21. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.01.013>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence.

Вступ

Використання адгезивів забезпечує можливість як склеювання елементів різної товщини або різних матеріалів, наприклад полімерів, з металами [1—4], так і отримання конструкцій, легших, ніж виготовлених методом клепання. Наявність високоефективних адгезивів вкрай необхідна для вирішення багатьох практичних потреб. Вони можуть слугувати і як сировина у великомасштабному виробництві, наприклад для склеювання деталей авіаційної галузі, і як витратний матеріал для вирішення поточних технічних завдань, таких як ремонт безпілотних літальних апаратів. Ще донедавна для цього часто використовували клеї російського чи американського виробництва, але очевидно, що їх необхідно замінити на адгезиви українського. Однак зважаючи на труднощі, які виникають при склеюванні різних порідних або низькоенергетичних поверхонь, це завдання не тривіальне і потребує ґрунтовного наукового підходу. Отже створення функціональних полімерних матеріалів з високими механічними й адгезійними властивостями до різних поверхонь беззаперечно актуальне.

Використання реакційноздатних олігомерів із функціональними групами у структурі, взаємодія яких з твердою поверхнею забезпечує необхідний рівень адгезії, — один із підходів, які дають змогу створити високоефективні клеї. Одним з прикладів таких олігомерів є епоксидіанова смола ЕД-20. Завдяки своїм чудовим характеристикам, таким як високі хімічна і механічна міцність, епоксидні адгезиви є одними з найпоширеніших видів конструкційних клейів [5—8]. Введення у структуру ЕД-20 кремнійорганічних фрагментів дає змогу позбутися вад готових епоксидних матеріалів, таких як крихкість і недостатня термостійкість [9—11].

Полідиметилсилоксан (ПДМС) вважають особливо перспективним модифікатором для адгезивів і покриттів [12, 13], унікальним з погляду теплових властивостей, низької токсичності, високих газопроникності й стійкості до ультрафіолетового випромінювання. Головним у ланцюзі силоксану є високоенергетичний зв'язок Si—O, який забезпечує гнучкість ланцюга, а також термо- й вогнестійкість полімерних матеріалів [14, 15]. Метильна група, сполучена з Si—O зв'язком, неполярна, що надає силікону таких

характеристик як гідрофобність і низькі значення вільної поверхневої енергії [16, 17].

Задля уникнення проблеми несумісності між епоксидами й силоксанами проводять їх хімічне зшивання, переважно додаючи досить велику кількість силоксану, не менше 10 мас. % [9—11, 14, 15, 17—19]. У попередній роботі [20] за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень вдалося підтвердити успішне ковалентне прищеплення малих добавок гідрокситермінального ПДМС до епоксидного олігомеру через зв'язування з аміносилановим зшивачем, а також ефективність застосування отверджувачів різної хімічної природи, зокрема, олігоаміноаміду ПО-300, модифікованого циклоаліфатичного поліаміну Ancamine 2752 й ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (*i*-МТГФА). Вибрані сполуки різняться як за хімічною будовою та функціональністю, так і за необхідними температурою та тривалістю процесу отверднення [21], що не може не позначатися на властивостях готових продуктів. Тому метою цієї роботи було дослідити вплив типу отверджувача та вмісту ПДМС на механічні й адгезійні характеристики кремнійвмісних епоксидних полімерів.

Експериментальна частина

Для синтезу кремнійвмісних епоксидних олігомерів (КЕО) використовували епоксидіанову смолу CHS-EPOXY 520 — аналог ЕД-20 ($M_n = 390$, вміст епоксидних груп 19,8 %, вміст гідроксильних груп 1,9 %, Spolchemie, Чеська Республіка); ПДМС ($M_n = 570$, $n_d^{20} = 1,405$, в'язкість 25 сПз, густина 0,95 г/см³); 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9), Sigma-Aldrich, США) як зшивач; дибутиловодиолаурат (ДБДЛО) як каталізатор. Як отверджувачі використовували олігоаміноамід ПО-300 (ТУ У 20.1-22944575-003:2018), ТОВ «Дафна»; модифікований циклоаліфатичний поліамін Ancamine 2752, ТОВ «ТД Диол»; *i*-МТГФА, ТОВ «Дафна» у поєднанні з прискорювачем отверднення — триетаноламіном (ТЕА). Усі реагенти використовували без додаткового очищення.

Вибір отверджувачів можна обґрунтувати їхніми заявленими відмінними характеристиками. Так ПО-300 (низькомолекулярну поліамідну смолу) застосовують для холодного та гарячого отверднення епоксидних смол, а

також як пластифікувальний агент для епоксидних смол при виготовленні заливальних компаундів, клеїв і сполучних речовин для склопластиків. Він забезпечує хорошу хімічну стійкість отриманих полімерів до дії мінеральних кислот, лужних розчинів і вуглеводнів [22]. Ancamine 2752 використовують як отверджувач епоксидних систем холодного отверднення, які не містять розчинника, та композицій гарячого отверднення. Отримані матеріали демонструють хімічну стійкість і досить високу температуру теплової деформації. Ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид застосовують як отверджувач епоксидних систем гарячого тверднення, які не містять розчинника. Він забезпечує високу хімічну стійкість готових продуктів, зокрема до дії мінеральних кислот, лужних розчинів і вуглеводнів.

Перед приготуванням КЕО, хімізм якого детально описаний у роботі [20], епоксидну смолу (100 мас. ч.) нагрівали в термошафі протягом 10—15 хв за температури 70 °С для зниження в'язкості і видалення бульбашок повітря. Інтенсивно перемішуючи, до смоли краплями додавали АГМ-9, а потім певну кількість ПДМС (0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5 чи 5,0 мас. ч.) і каталізатор ДБДЛО. Суміш перемішували за швидкості 850 об/хв протягом 3 год за $T = 80$ °С. Слід зазначити, що молярне співвідношення ПДМС:АГМ-9 підтримували на рівні 3:1 незалежно від кількості введенного силосану. Суміш вакуумували за тиску 0,2 мм. рт. ст. для видалення повітря й прискорення конденсації між АГМ-9 і ПДМС, відводячи утворений під час реакції етанол. Отриману гомогенну суміш змішували зі стехіометричною кількістю отверджувача, нагрівали для видалення повітря й виливали в попередньо нагріту тефлонову форму. Режимми отверднення визначали окремо для кожного отверджувача: 72 год за $T = 20$ °С і 2 год за $T = 100$ °С для ПО-300; 6 год за $T = 80$ °С для Ancamine 2752; 1 год за $T = 90$ °С і 4 год за $T = 125$ °С для *i*-МТГФА.

На основі синтезованих КЕО отримували полімери загальною назвою КЕХ-У, де Х відповідає застосованому отверджувачу (П — ПО-300; А — Ancamine 2752; І — *i*-МТГФА), а У — кількості ПДМС, мас. ч. Зразки на основі епоксидної смоли та різних отверджувачів під загальною назвою ЕХ використовували для порівняння.

Міцність при розтягуванні й деформацію вимірювали для вільних полімерних плівок, а адгезійну міцність на зсув і на відрив — для клейових з'єднань відповідно до ASTM D 882-02. Субстратами були сталеві листи, а також сталеві й алюмінієві грибки.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження механічних властивостей трьох серій епоксидних матеріалів за низького вмісту хімічно прищепленого ПДМС, отверднених амідним, аміним та ангідридним отверджувачем, подано на рис. 1 і 2 для показників міцності при розтягуванні (σ_p) і деформації (ϵ) відповідно.

Оцінюючи вплив отверджувача незалежно від кількості силосанового модифікатора, можна помітити (рис. 1 і 2), що загалом використання Ancamine 2752 забезпечує вищі показники міцності при розтягуванні й деформації. Таку поведінку матеріалів цієї серії зумовлено як наявністю довгих ланцюгів з циклоаліфатичними фрагментами у структурі отверджувача, так і, зокрема, вищою реакційною здатністю первинних аміногруп порівняно з вторинними у ПО-300, де доступність реакційноздатного водню гірша. Також слід зауважити, що найнижчим відносним подовженням характеризуються зразки, отверднені *i*-МТГФА (рис. 2). Це є наслідком його хімічної будови: жорстких бензенових кілець у структурі та невеликої довжини молекули, яка спричиняє утворення щільної полімерної сітки.

З рис. 1 і 2 видно, що для жодної з серій зразків не існує монотонної залежності механічних показників від вмісту введенного силосану, що може свідчити про його неоднозначний вплив. З одного боку, завдяки наявності гнучких —Si—O—Si— зв'язків, силосановий фрагмент як еластифікатор сприяє зростанню відносного подовження матеріалів [23, 24]. З іншого — його прищеплення до епоксиду через аміносилановий місток із функціональними групами двох типів супроводжується формуванням додаткової кількості хімічних зв'язків і, як наслідок, підвищенням щільності зшивання епоксидної сітки, що поліпшує міцність при розтягуванні [25]. Проте поява довгих кремнійвмісних фрагментів може бути і просторовою

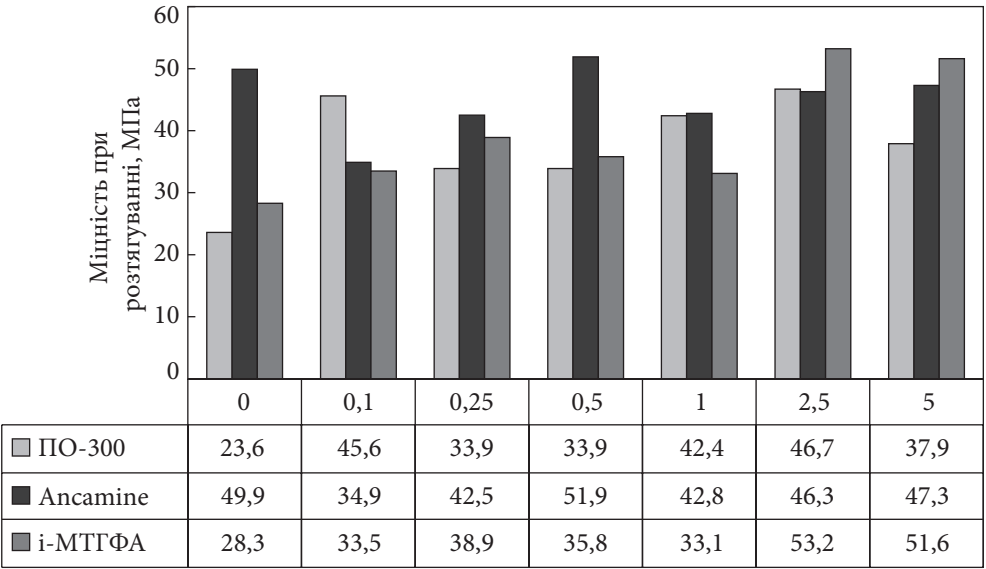


Рис. 1. Міцність при розтягуванні кремній-вмісних полімерів залежно від кількості ПДМС

перепоною, тобто заважати доступу функціональних груп отверджувачів до епоксидних.

Розглядаючи залежність механічних характеристик від вмісту ПДМС окремо для кожної серії, варто зазначити, що міцність при розтягуванні усіх полімерів КЕП, отверднених ПО-300, вища ніж вихідного ЕП (рис. 1). Так навіть введення 0,1 мас. ч. силосану зумовлює зростання σ_p з 23,6 МПа для ЕП-0 до 45,6 МПа. Найбільше зростання міцності характерне для зразка за вмісту 2,5 мас. ч. ПДМС — відповідне значення сягає 46,7 МПа, що на 98 % перевищує таке для немодифікованого епоксиду. З рис. 2 видно, що введення силікону може по-різному впливати на деформацію зразків цієї серії, як збільшуючи її до 69 % (з 3,9 до 6,6 % для КЕП-2,5), так і до 10 % зменшуючи у разі КЕП-0,5.

Як було вказано раніше, найвищих показників механічних властивостей можна досягти, застосовуючи Ancamine 2752. Водночас вплив ПДМС на міцність при розтягуванні не такий ефективний, як для систем з іншими отверджувачами (рис. 1). Так σ_p змінюється у вузьких межах — зростає до 4 % (з 49,9 до 51,9 МПа для КЕА-0,5) і зменшується до 30 % (до 34,9 МПа для КЕА-0,1) порівняно з вихідним ЕА. Значення відносного подовження усіх кремнійвмісних зразків, отверднених аміном, до 50 % нижчі, ніж немодифікованого — з найменшим показником 4,1 % для КЕА-0,25 порівняно з 8,2 % для ЕА (рис. 2). Навіть введення 0,1 мас. ч. ПДМС зумовлює значне — на 45 % — зниження ϵ (до 4,5 %).

Подібно до серії КЕП, для КЕІ властиве істотне підвищення міцності при розтягуванні з додаванням силікону (рис. 1). Особливо помітне воно за умови використання найвищих його концентрацій. Так, значення σ_p зростає з 28,3 МПа для вихідного ЕІ до 53,2 МПа для КЕІ-2,5 і до 51,6 МПа для КЕІ-5, тобто на 88 % і 82 % відповідно. Такий вміст ПДМС сприятливий і для поліпшення деформаційних властивостей полімерів (рис. 2). Зокрема КЕІ-2,5 і КЕІ-5 характеризуються показниками ϵ , які дорівнюють 5,0 і 4,1 % відповідно, що на 39 і 14 % вище відповідно, ніж у немодифікованого зразка (3,6 %). Додавання дуже малої кількості силосану (0,1 чи 0,25 мас. ч.) до систем ангідридного отверднення, навпаки, призводить до деякого зниження відносного подовження на 3—8 %.

Оскільки синтезовані матеріали цікаві з погляду використання як адгезиви, було досліджено їх адгезійну міцність; вона, як відомо, визначається багатьма чинниками. Серед них є значення температури отверднення, що істотно впливає на показник поверхневого натягу клею, знижуючи в'язкість і сприяючи кращому змочуванню адгезивом склеюваних поверхонь і формуванню міцнішого адгезійного контакту між ними. Крім того, підвищення температури спричиняє релаксацію полімеру, зменшення внутрішніх напружень і утворення меншої кількості дефектів. Проте за високої температури також зростає швидкість хімічної реакції, що може призвести до протилежних результатів —

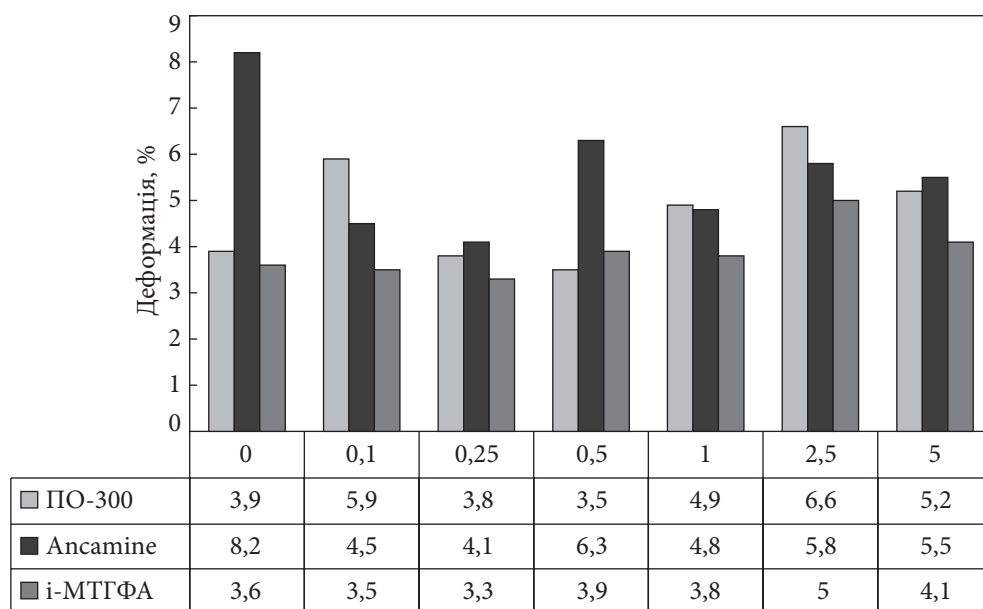


Рис. 2. Деформація кремнійвмісних полімерів залежно від кількості ПДМС

скорочення часу розтікання й релаксації. Тому залежно від тривалості та температури отверднення дослідникам вдається досягати різних значень міцності конкретних клейових з'єднань [15]. Результати вивчення впливу кількості введенного ПДМС і застосованого отверджувача, а, відповідно, й температурних режимів процесу отверднення кремнійвмісних епоксидних матеріалів, на адгезійну міцність, зокрема міцність на відрив (σ_r) між сталевими й алюмінієвими грибками та міцність на зсув (σ_{zc}) між сталевими пластинами, подано в таблиці. Варто зазначити, що в усіх випадках руйнування мало адгезійно-когезійний характер, що вказує на співмірні значення міжмолекулярних взаємодій в адгезиві та його взаємодій з субстратом.

Можна зробити загальний висновок (таблиця), що незалежно від вмісту ПДМС, значення

адгезійної міцності різних типів переважно найвищі для серії епоксидів ангідридного отверднення. Це може бути зумовлено найвищою температурою, яка необхідна для роботи цього отверджувача, а також — зважаючи на малий розмір молекули *i*-МТГФА — високою концентрацією у структурі адгезиву полярних естерних груп, здатних утворювати водневі зв'язки з функціональними групами на поверхні субстратів. Виняток — міцність на відрив між сталевими субстратами для немодифікованого зразка, значення якої не таке високе.

Вплив силікону на адгезійну міцність, так само як і на механічні властивості, неоднозначний. Порівняно з немодифікованими епоксидними полімерами введення ПДМС збільшує міцність на відрив між алюмінієвими субстратами для усіх зразків серії KEA та міцність на відрив і зсув між сталевими субстратами для

Результати випробування клейових з'єднань, сформованих за допомогою кремнійвмісних епоксидних адгезивів

КЕП	σ_r , МПа		σ_{zc} , МПа, сталь	КЕА	σ_r , МПа		σ_{zc} , МПа, сталь	КЕІ	σ_r , МПа		σ_{zc} , МПа, сталь
	сталь	Al			сталь	Al			сталь	Al	
0	32,4	14,3	6,1	0	27,3	6,7	5,0	0	25,5	23,3	8,1
0,1	17,8	17,3	9,7	0,1	14,7	12,0	6,8	0,1	53,4	38,7	19,8
0,25	19,5	19,0	12,4	0,25	17,5	19,0	4,7	0,25	37,2	23,3	10,2
0,5	29,8	24,5	4,4	0,5	15,6	8,9	8,2	0,5	44,9	25,7	12,1
1,0	20,0	11,0	3,6	1,0	19,4	8,4	6,9	1,0	58,4	23,8	13,9
2,5	17,2	9,2	2,6	2,5	29,9	8,9	10,2	2,5	53,1	25,4	11,8
5,0	27,5	11,2	2,5	5,0	27,6	10,1	11,3	5,0	46,1	21,8	12,0

зразків серії KEI, а також призводить до зниження міцності на відрив між сталевими субстратами для зразків серії КЕП. Для решти випадків наявність кремнійвмісної складової як поліпшує, так і погіршує адгезію в межах однієї серії.

Як видно з даних, наведених у таблиці, для серії з застосуванням отверджувача *i*-МТГФА введення дуже малої кількості силосану (0,1 мас. ч.) зумовлює колосальне підвищення адгезійної міцності різних типів: на 109 % (з 25,5 до 53,4 МПа) для $\sigma_{\text{с}}$ між сталевими грибками; на 40 % (з 23,3 до 38,7 МПа) для $\sigma_{\text{с}}$ між алюмінієвими грибками та на 144 % (з 8,1 до 19,8 МПа) для $\sigma_{\text{зс}}$ між сталевими пластинами. Більше значення міцності на відрив між сталевими субстратами має тільки зразок KEI-1,0 — 58,4 МПа. І лише в одному випадку додавання ПДМС викликає погіршення адгезії — значення $\sigma_{\text{с}}$ при з'єднанні між алюмінієвими грибками неістотно знижується (на 6 %) до 21,8 МПа за максимального його вмісту. Можна припустити, що для найбільш густозшитої сітки епоксиду, отвердженого досить короткими ангідридними молекулами, силосан як особливо ефективний еластифікатор: «розсуваючи» макроланцюги, збільшує макромолекулярну рухливість і площу контакту клею з металом, зменшує внутрішні напруження й когезійні взаємодії, а також сприяє доступу естерних груп до склеюваних поверхонь.

Для серії зразків, отверджених аміном, низький вміст силікону зумовлює істотне підвищення адгезійної міцності лише між алюмінієвими субстратами — на 79 % для KEA-0,1 і на 184 % для KEA-0,25 порівняно з вихідним епоксидом. Для зростання адгезії до сталевих субстратів більш сприятливий вищий вміст ПДМС (2,5—5,0 мас. ч.) Зокрема значення $\sigma_{\text{зс}}$ збільшується з 5,0 МПа для ЕА до 11,3 МПа для KEA-5,0, тобто на 126 %. Залежність міцності на відрив між сталевими грибками від вмісту кремнійвмісного модифікатора особливо цікава. З введенням 0,1 мас. ч. ПДМС значення адгезії різко знижується на 46 %, а потім нерівномірно зростає, перевищуючи початкове значення тільки у разі KEA-2,5 і KEA-5,0, до того ж ненабагато (таблиця).

Однак, як уже було зазначено, додавання силікону найгірше позначається на показниках міцності на відрив між сталевими субстратами

для серії зразків, отверджених аміноамідом. Варто зазначити, що відповідне значення адгезії (32,4 МПа) найвище серед таких для немодифікованих епоксидів, що, ймовірно, зумовлено наявністю сильно полярних амідних груп у структурі отверджувача, здатних утворювати зв'язки координаційного типу з атомами металів на склеюваній поверхні. Проте, на відміну від серії KEI, з введенням ПДМС воно знижується до 47 %. Можливо в разі більш розпушеної сітки, сформованої з використанням олігомерного отверджувача, переважають просторові перепони, створювані наявністю силосанових макроланцюгів і додаткових вузлів зшивання. Крім того, сам ПДМС із неполярною структурою характеризується низькою адгезією до металів. Навіть найменший його вміст критичний, проте найнижче значення $\sigma_{\text{с}}$ характерне для КЕП-2,5. Цей зразок має і найбільше зниження міцності на відрив між алюмінієвими субстратами та, як і КЕП-5,0, міцності на зсув до 36 і 59 % відповідно. Та на відміну від міцності на відрив між сталевими грибками, міцність на відрив і зсув між алюмінієвими грибками зростають за менших концентрацій ПДМС. Зокрема до 71 % у разі $\sigma_{\text{с}}$ для КЕП-0,5 і до 103 % у разі $\sigma_{\text{зс}}$ для КЕП-0,25.

Отже дослідження показали, що значення адгезійної міцності різних типів неоднаково залежать від виду використаного отверджувача й вмісту ПДМС, введення якого загалом може як поліпшувати, так і погіршувати адгезію. Проте залежно від конкретних вимог можна підібрати умови, необхідні для забезпечення міцного клейового з'єднання між сталевими та алюмінієвими субстратами.

Висновки

Досліджено вплив отверджувачів (олігоаміноамід ПО-300, модифікований циклоаліфатичний поліамін Ancamine 2752, *i*-МТГФА у поєднанні з прискорювачем отверднення — триетаноламіном) різної хімічної будови та функціональності на механічні й адгезійні властивості кремнійвмісних епоксидних полімерів залежно від вмісту гідрокситермінального ПДМС, прищепленого до епоксидної смоли за допомогою зшивача 3-амінопропілтриетоксисилану. Порівняння властивостей вихідних епоксидних полімерів різних серій показало,

що найліпшу механічну поведінку забезпечив амінний отверджувач, а адгезійну — ангідридний. Серед усіх клейових з'єднань найвищими абсолютними показниками адгезійної міцності характеризувалися зразки KEI-1,0 з міцністю на відрив між сталевими грибками 58,4 МПа та KEI-0,1 з міцністю на відрив між алюмінієвими грибками 38,7 МПа та міцністю на зсув між сталевими пластинами 19,8 МПа. Найбільше відносно подовження мала вихідна плівка EA (8,2 %), а найбільшу міцність при розтягуванні — KEI-2,5 (53,2 МПа). Тобто полімери серії KEI показали оптимальні експлуатаційні характеристики з погляду механічної та адгезійної міцності, що дає змогу застосовувати їх як адгезиви, натомість полімери серії KEP і KEA можна використовувати для виготовлення захисних покриттів.

Вплив ПДМС переважно не був однозначним, проте він у всіх випадках підвищив міцність при розтягуванні для систем із ПО-300 та *i*-МТГФА і знизив деформацію для систем із Ancamine 2752. Також наявність модифікатора поліпшила міцність на відрив між алюмінієвими грибками зразків серії KEA та міцність на відрив і на зсув між сталевими субстратами для зразків серії KEI, однак погіршила міцність на відрив між сталевими грибками для зразків серії KEP. Введення навіть 0,1 мас. ч. ПДМС зумовлювало різку зміну властивостей епоксидних матеріалів, як у разі підвищення міцності на зсув між сталевими пластинами на 144 % для зразка, отвердженого *i*-МТГФА. Це зумовлює необхідність вивчення та доцільність введення малих добавок силосанових модифікаторів.

REFERENCES

1. Adams R.D., Comyn J., Wake W.C. Structural adhesive joints in engineering book. UK: Springer Science & Business Media, 1997: 360. ISBN 0-412-70920-1
2. Adhesive bonding. Science, technology and applications / Ed. R.D. Adams. UK: Woodhead Publishing, 2021: 810. ISBN 978-0-323-85143-5.
3. Rudawska A. Selected aspects of FEM analysis for bonded joints of polymer composite materials. Journal of Physics: Conference Series, 2015, **628**: 012077. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/628/1/012077>
4. Ashcroft I.A., Abdel Wahab M.A., Crocombe A.D., Hughes D.J., Shaw S.J. The effect of environment on the fatigue of bonded composite joints. Part 1: testing and fractography. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, **32**: 245—58. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00131-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00131-7)
5. Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations. USA: McGraw-Hill Chemical Engineering, 2005: 535. ISBN 0-071-45544-2.
6. Prolongo S.G., del Rosario G., Ureña A. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, **26**: 125—32. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.02.004>
7. Lapique F., Redford K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, **22**: 337—46. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00013-1)
8. Yoon I.-N., Lee Y., Kang D., Min J., Won J., Kim M., Kang Y.S., Kim S.-H., Kim J.J. Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, **31**: 119—25. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.11.010>
9. Qiu C., Luo J., Ling Y., Lu Z., Ni L., Chen Y., Zou H., Heng Z., Liang M. Thermal degradation behavior and mechanism of organosilicon modified epoxy resin. Macromolecular Chemistry and Physics, 2022, **223**: 2200164. <https://doi.org/10.1002/macp.202200164>
10. Ling Y., Luo J., Heng Z., Chen Y., Zou H., Liang M. Synthesis of a comb-like/bottlebrush-like silicone-epoxy copolymer with high thermal stability and mechanical properties for ablative materials. Reactive Functional Polymers, 2020, **157**: 104742. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104742>
11. Thanikai Velan T.V., Mohammed Bilal I. Aliphatic amine cured PDMS—epoxy interpenetrating network system for high performance engineering applications - Development and characterization. Bulletin of Material Science, 2000, **23**, 5: 425—429. <https://doi.org/10.1007/BF02708394>
12. Huang J.-C. Fabrication of a gecko seta-like structure using polydimethylsiloxane. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, **36**: 25—31. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.03.001>
13. Zhou C., Li R., Luo W., Chen Y., Zou H., Liang M., Li Y. The preparation and properties study of polydimethylsiloxane-based coatings modified by epoxy resin. Journal of Polymer Research, 2016, **23**, 14: 25—35. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0903-3>
14. Verma S., Das S., Mohanty S., Nayak S.K. Development of multifunctional polydimethylsiloxane (PDMS)-epoxy-zinc oxide nanocomposite coatings for marine applications. Polymer Advanced Technology, 2019, **30**, 9: 2275—2300. <https://doi.org/10.1002/pat.4656>

15. Kumar S. A., Narayanan T.S. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2002, **45**: 323—330. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00062-0)
16. Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: a review of PDMS functional materials. *Progress in Organic Coatings*, 2017, **111**: 124—163. <https://doi.org/10.1016/j.porg-coat.2017.05.012>
17. Zhao R., Zhang Z., Qi Y. Influence of epoxy content on the properties and marine bacterial adhesion of epoxy modified silicone coatings. *Coatings*, 2020, **10**: 126—140. <https://doi.org/10.3390/coatings10020126>
18. Verma S., Das S., Mohanty S., Nayak S.K. A facile preparation of epoxy-polydimethylsiloxane (EP-PDMS) polymer coatings for marine applications. *Journal of Polymer Research*, 2019, **34**, 16: 2881—2894. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.235>
19. Othman M.B.H., Ahmad Z., Kua H.S., Looi Y.T., Abdulkudus M.H. Incorporation of hydroxyl terminated polydimethylsiloxane into DGEBA epoxy resins via condensation of hydroxyl groups: preliminary approach. *Walailak Journal of Science and Technology*, 2016, **13**, 11: 923—930. <https://wjst.wu.ac.th/index.php/wjst/article/view/1803>
20. Samoilenko T., Yashchenko L., Yarova N., Brovko O. Formation of silicon-containing epoxy adhesives by using hardeners of different chemical nature. In book: *Modern polymer materials and technologies: collective monograph*. K. Sukhyi, V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda (Ed.), Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2024: 60—65. ISBN 978-966-941-976-7.
21. Rudawska A., Czarnota M. Selected aspects of epoxy adhesive compositions curing process. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, **27**: 1933—50. <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.766558>.
22. Martynyuk M.I., Sirenko H.O., Boyko L.Ya. Epoxy Resins and Composite Materials based on them (Review). *Bulletin of the Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. Series: Chemistry*, 2014, **18**: 115—132. http://nbuv.gov.ua/UJRN/vpnu_chem_2014_18_16
23. Sobhani S., Jannesari A., Bastani S. Effect of molecular weight and content of PDMS on morphology and properties of silicone-modified epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **123**: 162—178. <https://doi.org/10.1002/app.34435>
24. Roy P.K., Iqbal N., Kumar D., Rajagopal C. Polysiloxanebased core—shell microspheres for toughening of epoxy resins. *Journal of Polymer Research*, 2014, **21**, 1—9. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0348-5>
25. Esfandeh M., Mirabedini S.M., Pazokifard S., Tari M. Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds: Effect of silane type and application method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **302**: 11—16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.031>

Received 04.02.2025

Tetiana Samoilenko

ORCID:0000-0002-3232-1621

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Hlgway, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: s_t_f@ukr.net

Larysa Yashchenko

ORCID:0000-0002-0736-8073

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Hlgway, Kyiv, 02155, Ukraine

Nataliia Yarova

ORCID:0000-0002-3347-8073

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Hlgway, Kyiv, 02155, Ukraine

Oleksandr Brovko

ORCID:000-0003-0238-1137

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Hlgway, Kyiv, 02155, Ukraine

MECHANICAL PROPERTIES OF ADHESIVES BASED ON SILICON-CONTAINING EPOXY RESIN

To enhance the properties of adhesives, hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) was grafted to epoxy resin (analogue of ED-20) by cross-linking via 3-aminopropyltriethoxysilane. Based on resulting silicon-containing epoxy oligomers three series of polymers (SEP, SEA, SEI) with different content of siloxane were obtained. They differed in the type of hardener: oligoaminoamide PO-300 (SEP), modified cycloaliphatic polyamine Ancamine 2752 (SEA) and isomethyltetrahydrophthalic anhydride (i-MTHPA) (SEI), respectively. The aim of the work was to investigate the depen-

dence of mechanical and adhesive characteristics of modified epoxy polymers on both the applied hardener and the concentration of silicone. The small amounts of PDMS (from 0.1 to 5.0 parts by weight) were chosen because their effect on the properties of epoxies has not been sufficiently studied. Therefore, the addition of even 0.1 pbw of silicon-containing component was found to have a significant effect on the mechanical and adhesive behaviour of the samples. Depending on the content and type of hardener, some properties were both improved and impaired relatively to unmodified epoxy polymers. The impact of PDMS turned out to be the most favorable for mechanical properties of SEP-2.5 causing the increase in tensile strength by 98 % and in elongation at break by 69 %, whereas it was most destructive for SEA-0.1 with decline of tensile strength by 30 % and for SEA-0.25 with decrease in deformation by 50 %. However, the amine hardener provided the highest absolute values of mechanical performance, especially for neat samples. In return, adhesive strength was mostly the highest for series of epoxies hardened by i-MTHPA. The introduction of PDMS can alter it more; thus, shear strength of steel plates was augmented by 144 % for SEI-0.1. The largest increase was characteristic to tear strength of alumina substrates for SEA-0.25 (by 184 %), while the largest decrease — to tear and shear strength of steel substrates for SEP-2.5 (by 47 % and 59 % respectively).

Keywords: epoxy resin, hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, silicon-containing oligomer, hardeners, adhesive, mechanical properties.