



<https://doi.org/10.15407/polymerj.48.02.060>

УДК 678.686, 678.01:546.3

Лариса ЯЩЕНКО

ORCID: [0000-0002-0736-8073](https://orcid.org/0000-0002-0736-8073)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

E-mail: lara.yashchenko@gmail.com

Наталія ЯРОВА

ORCID: [0000-0002-3347-8073](https://orcid.org/0000-0002-3347-8073)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Олександр БРОВКО

ORCID: [0000-0003-0238-1137](https://orcid.org/0000-0003-0238-1137)

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

На основі кремнійвмісних епоксидних олігомерів, утворених прищепленням гідрокситермінального полідиметилсилоксану (ПДМС) до епоксидної смоли завдяки зшиванню з 3-амінопропілтриетоксисиланом, було отримано три серії полімерних зразків за малого вмісту силоксану (від 0,1 до 5,0 мас. ч.), які відрізнялися типом твердника: олігоаміноамід ПО-300 (КЕП), модифікований циклоаліфатичний поліамін Аpcatіne 2752 (КЕА) та ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид і-МТГФА (КЕІ). Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено залежність термоокиснювальних характеристик модифікованих епоксидних полімерів від використаного твердника й концентрації ПДМС. Відтак було виявлено, що додавання навіть 0,1 мас. ч. кремнійвмісної складової істотно позначається на термоокиснювальній поведінці зразків. Так, зразки серії КЕП та КЕА, які містять 0,1 мас. ч. і 0,1—0,5 мас. ч. ПДМС відповідно, мають відносно хорошу термостійкість, що можна пояснити переважно введенням модифікатора ПДМС, який бере участь у формуванні зшитої структури і, таким чином, у зменшенні дифузії легких речовин у композитах. Зразки серії КЕІ розкладаються двостадійно, демонструють значно нижчу початкову термостійкість ($T_{5\%}$) порівняно з вихідним композитом ЕІ, значення T_{\max} зі збільшенням вмісту ПДМС знижуються на 5—14 °С, проте максимальні втрати маси зменшуються до 73,8 %. Результати розрахунку температурно-конверсійних характеристик процесу деструкції композитів показали, що за малого вмісту ПДМС (0,1—0,25 мас. ч.) ступінь конверсії має тенденцію до зниження, що свідчить про поліпшення їхньої стійкості за умов термоокиснювальної деструкції на противагу зменшенню температури максимальної швидкості втрати маси (T_{\max}), що, навпаки, свідчить про зниження термостійкості композитів. Дослідження поведінки ізотермічного старіння епоксидних композитів у вигляді полімерних плівок за умов тривалого (протягом 360 год) зберігання за $T = 150$ °С у середовищі кисню повітря показали, що максимальна швидкість втрати маси кремнійвмісних епоксидних композитів при введенні малих добавок ПДМС за ізотермічних умов значно менша, ніж у вихідного композиту, і залежить від типу твердника і, відповідно, від використаних температурних режимів тверднення.

Ключові слова: епоксидна смола, гідрокситермінальний полідиметилсилоксан, кремнійвмісний олігомер, твердники, термостійкість.

Цитування: Ященко Л., Ярова Н., Бровко О. Термоокиснювальні характеристики модифікованих епоксидних композитів. *Полімерний журнал*. 2026. № 2. С. 60—71. <https://doi.org/10.15407/polymerj.48.02.060>

© Publisher РН "Akademperiodyka" of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article distributed under the [CC BY-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/) licence

Вступ

Сучасні технології орієнтовані на розроблення надійних високоефективних матеріалів з високими теплофізичними та механічними показниками. Термореактивні, такі як епоксидні смоли, важливі полімерні матеріали, які використовують як клеї, композити, матриці й антикорозійні покриття [1—3]. Попри їхню універсальність, вони мають низьку ударостійкість, зумовлену високою щільністю зшивання, низьку стійкість до термічного розкладання та крихкість, що перешкоджає подальшому розширенню застосування. Введення силосанів у структуру епоксидної смоли виявилось доволі ефективним способом модифікації, оскільки вони мають унікальні властивості, такі як гнучка основа, що містить фрагменти Si—O—Si, відмінна термостійкість і стійкість до окиснення, хімічна стійкість, низький поверхневий натяг, а також хороша вологостійкість [4—7].

Однак модифікація силосанами має недоліки — існує проблема сумісності між епоксидною смолою та силіконом, оскільки їхні параметри розчинності досить різні, що призводить до появи очевидного двофазного розділення та зниження температур склування, що обмежує їх подальше застосування. Тому велика увага приділяється модифікації епоксидних смол кремнійорганічними сполуками з відповідними сумісними функціональними кінцевими групами, зокрема гідроксильними [8—12], епоксидними [13—15] та аміногрупами [11, 16, 17], які знижують швидкість розділення фаз, певною мірою включаються в зшити структуру, що поліпшує сумісність модифікованих епоксидних смол, надає їм чудових фізико-механічних і теплофізичних властивостей.

У попередній роботі [18] силанізацію епоксидної смоли проводили з використанням гідрокситермінального полідиметилсилосану (ПДМС) (0,1—5,0 мас. ч.) з γ -амінопропілтриетоксисиланом (АГМ-9) як зшивального агента та дибутилоловодиолауратом (ДБДЛО) як каталізатора, унаслідок чого отримали кремнійвмісні епоксидні олігомери за низького вмісту ПДМС, хімічно прищепленого до епоксидної смоли, та три серії епоксидних композитів з використанням амідного, амінного й ангідридного твердників. Дослідження експлуатаційних характеристик показало [19], що додавання навіть 0,1 мас. ч. ПДМС зумовлювало

різку зміну механічних та адгезійних властивостей епоксидних композитів. Залежно від вмісту модифікатора й типу твердника певні показники як поліпшувалися, так і погіршувалися порівняно з немодифікованими епоксидними полімерами.

Метою цієї роботи є дослідження впливу твердників, концентрації модифікатора на термостійкість кремнійвмісних епоксидних полімерів.

Експериментальна частина

Для синтезу кремнійвмісних епоксидних олігомерів (КЕО) використовували епоксиданову смолу CHS-EPOXY 520 ($M_n = 390$, 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; дибутилоловодиолаурат (ДБДЛО) як каталізатор. Як твердники використовували олігоаміноамід ПО-300 (ТУ У 20.1-22944575-003:2018, ТОВ «Дафна»), модифікований циклоаліфатичний поліамін Ancamine 2752 (ТОВ «ТД Диол») та і-МТГФА (ТОВ «Дафна») в поєднанні з прискорювачем тверднення — триетаноламіном (ТЕА). Усі реагенти використовували без додаткового очищення.

КЕО, хімізм приготування яких детально описаний нами у статті [18], змішували зі стехіометричною кількістю твердника й виливали в попередньо нагріту тефлонову форму. Режими тверднення визначали окремо для кожного твердника: 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 і-МТГФА.

На основі синтезованих КЕО отримували полімери під загальною назвою КЕХ-У, де Х відповідає застосованому тверднику (П — ПО-300; А — Ancamine 2752; І — і-МТГФА), а У — кількості ПДМС, мас. ч. Вихідні зразки на основі епоксидної смоли й різних твердників під загальною назвою ЕХ (де Х відповідає застосованому тверднику) використовували для порівняння.

Стійкість до термоокиснювальної деструкції отриманих кремнійвмісних епоксидних полімерів вивчали методом термогравіметричного

аналізу (ТГА) на повітрі. Втрату маси й температуру початку розкладання визначали за допомогою приладу Q50 (TA Instruments, США). Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 до 700 °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв в атмосфері повітря.

Отримані композити тестували, використовуючи тривале ізотермічне старіння за $T = 150$ °С у середовищі повітря. Швидкість виходу летких продуктів деструкції за ізотермічних умов визначали з графічної залежності зміни маси полімерного зразка від тривалості термічного старіння.

Результати дослідження та їх обговорення

Для розуміння впливу малих добавок ПДМС на термічну поведінку епоксидних систем досліджували їхню стійкість до термоокиснення методом ТГА в атмосфері повітря. Модифікація епоксидної смоли змінила її термічну стійкість відповідно до вмісту силосану. Це спостереження підтверджується даними, поданими на рис. 1—3 і в табл. 1—3. З відповідних ТГ і ДТГ термограм отвердненої епоксидної смоли та кремнійвмісних епоксидних композитів визначали величини початкової температури розкладання зразків, які відповідали температурі втрати 5 % маси ($T_{5\%}$), температури максимальної швидкості втрати маси (T_{max}) та коксового залишку (КЗ) за $T = 600$ °С.

Як видно з рис. 1, а, термічна деградація вихідного епоксиду, отвердненого олігоаміноамідом ПО-300 (ЕП), проходить у три стадії. Основний етап розкладання відбувається в температурному інтервалі 328—514 °С. Широкий пік є комбінацією двох піків з T_{max} 399 і 435 °С, які пов'язані з розкладанням і повним розкладанням епоксидної сітки, зокрема С-фенільних зв'язків епоксидної смоли [13, 14, 20—24]. Третю стадію розкладання спостерігали в температурному діапазоні 514—632 °С з T_{max} 564 °С, що відповідає деградації меншого фрагмента головного ланцюга.

Термічна деградація зразків серії КЕП так само відображає три максимальні піки швидкості втрати маси, що вказує на складний механізм деградації. Як видно з рис. 1, а, прояв першого та другого максимумів на кривій ДТГ спостерігали у близьких температурних інтервалах,

що вказує на подібність процесів розкладання досліджуваних зразків серії КЕП. Так перша стадія з T_{max} від 304 до 378 °С відповідає процесу деградації певних термічно нестабільних кінцевих фрагментів ланцюга ПДМС та епоксидної смоли [24], друга стадія з T_{max} від 416 до 435 °С — стадія деградації, яка складається переважно з випадкового розриву бічних груп кремнійорганічних сегментів ПДМС і деградації епоксидного вуглецевого ланцюга, а третя стадія деградації з T_{max} від 558 до 567 °С є основною деградацією реакції бічних метильних груп ПДМС і реакцією карбонізації епоксидних бензольних кілець [24].

Водночас зміна нахилу кривої ТГ (рис. 1, б) вказує на зменшення швидкості втрати маси: введення модифікатора знизило втрату маси на першій стадії деструкції композитів з 45,2 для ЕП до 42,2 % для КЕП-5,0 (рис. 1, б, табл. 1). Додавання силосанового модифікатора перешкоджає термічному розкладанню епоксидної сітки, уповільнює швидкість процесу та зрештою сприяє підвищенню стійкості до руйнування кремнійвмісних композитів.

З табл. 1 видно, що початкова температура розкладання ($T_{5\%}$) зразків серії КЕП досить близька до температури немодифікованого зразка ЕП, можливо за рахунок низького додаткового вмісту ПДМС; виняток — зразок КЕП-0,1 з $T_{5\%} = 344$ °С порівняно з $T_{5\%} = 330$ °С зразка ЕП. Крім того, кількість коксового залишку (табл. 1) після деградації продуктів демонструє певне збільшення (до 5,9 % для КЕП-5,0) порівняно з 2,9 % для ЕП за винятком зразків КЕП-0,1 (0,9 %), КЕП-0,25 (1,3 %) та КЕП-1,0 (1,9 %). Органічні силосанові сегменти, введені в епоксидну смолу, можуть зміцнювати її структуру й затримувати розрив хімічних зв'язків, що пояснюється вищою енергією зв'язків Si—O (460 кДж/моль) порівняно зі зв'язками C—O (345 кДж/моль) і Si—C (318 кДж/моль), а подвійний характер зв'язків Si—O—Si сприяє такій високій енергії дисоціації зв'язку.

Модифікація епоксидної смоли силосаном змінила термостійкість пропорційно вмісту силікону і в разі отверднення циклоаліфатичним поліаміном Ancamine 2752. Так для вихідного ЕА композиту на кривій ДТГ (рис. 2, а) можна виділити дві стадії деструкції з T_{max} 377 і 555 °С. З наведених термограм (рис. 2, а) можна зробити висновок, що термічне розкладання

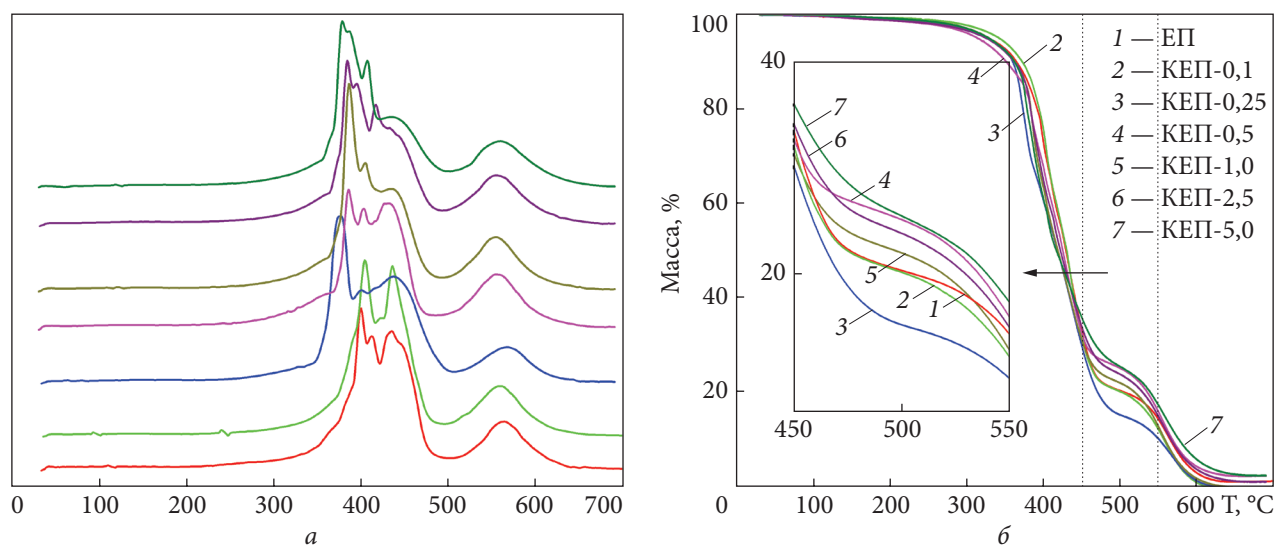


Рис. 1. Термограми ДТГ (а) та ТГА (б) кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEP

Таблиця 1. Дані термогравіметричного аналізу кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEP

Зразок	T_5 , °C	1 стадія		2 стадія		3 стадія		КЗ ₆₀₀ , %
		Діапазон т-р, °C Втрата маси, %	$T_{\max 1}$, °C	Діапазон т-р, °C Втрата маси, %	$T_{\max 2}$, °C	Діапазон т-р, °C Втрата маси, %	$T_{\max 3}$, °C	
EP	330	<u>328—424</u> 45,2	399	<u>424—514</u> 81,5	435	<u>514—632</u> 97,9	564	2,9
KEP-0,1	344	<u>341—417</u> 39,5	404	<u>417—492</u> 72,7	436	<u>492—624</u> 99,1	558	0,9
KEP-0,25	328	<u>347—390</u> 34,0	377	<u>391—505</u> 85,0	437	<u>505—629</u> 98,1	567	1,3
KEP-0,5	316	<u>324—412</u> 40,3	358	<u>412—488</u> 74,0	433	<u>488—631</u> 95,0	555	4,3
KEP-1,0	331	<u>337—419</u> 50,3	386	<u>419—492</u> 77,4	436	<u>492—648</u> 98,0	555	1,8
KEP-2,5	327	<u>335—409</u> 40,7	384	<u>409—495</u> 75,7	417	<u>495—636</u> 96,2	555	3,8
KEP-5,0	330	<u>335—420</u> 42,2	378	<u>420—498</u> 74,7	435	<u>498—643</u> 95,2	560	5,9

кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEA описується подібними за формою ТГ- і ДТГ-кривими і також містить дві стадії.

Отже, введення силоксанових фрагментів призвело до зміни механізму деградації. Зразки композитів серії KEA розкладаються у дві основні стадії в діапазоні температур 330—650 °C. Перша стадія, якій відповідає виражений ДТГ-максимум у діапазоні температур 337—490 °C, пов'язана з термодеструктивними процесами утворення летких продуктів термічного

руйнування композиту. При детальному аналізі кривих ДТГ виявлено наявність плеча в цьому діапазоні температур. Варто зазначити, що поява плеча високотемпературного ДТГ-максимуму та явно виражена ступінчастість ТГ-кривих є наслідком особливостей складної структурної організації KEA композитів, зокрема наявності силоксанових фрагментів у епоксидній матриці. Той факт, що ці процеси розділені за температурною шкалою, свідчить про істотну відмінність енергії розриву

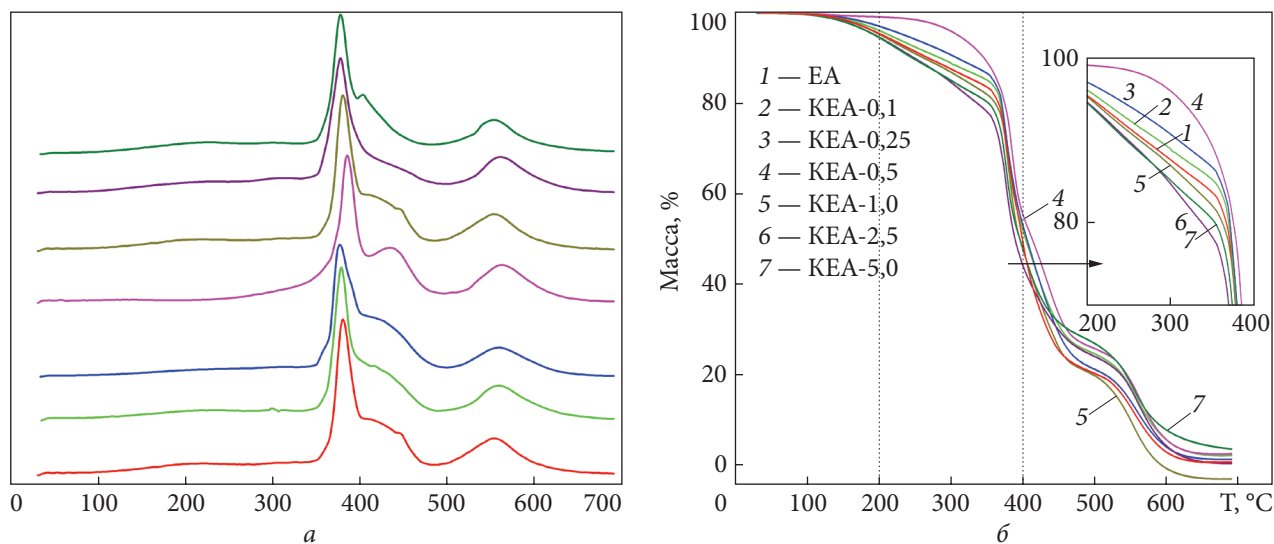


Рис. 2. Термограми ДТГ (а) та ТГА (б) кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEA

Таблиця 2. Дані термогравіметричного аналізу кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEA

Зразок	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	1 стадія		2 стадія		КЗ ₆₀₀ , %
		Діапазон т-р, $^\circ\text{C}$ Втрата маси, %	$T_{\text{max1}}, ^\circ\text{C}$	Діапазон т-р, $^\circ\text{C}$ Втрата маси, %	$T_{\text{max2}}, ^\circ\text{C}$	
EA	207	337—486 78,1	377	486—626 96,2	556	3,2
KEA-0,1	216	341—493 74,6	378	493—635 96,1	560	5,9
KEA-0,25	238	344—499 78,5	377	499—630 94,2	559	4,4
KEA-0,5	311	332—495 73,6	385	495—641 93,5	562	5,9
KEA-1,0	205	346—483 78,6	380	483—623 95,6	553	4,1
KEA-2,5	197	342—492 75,1	377	492—634 95,7	561	4,6
KEA-5,0	196	342—468 70,2	377	468—629 90,5	553	8,1

міжвузлових зв'язків складових композитів серії KEA. У зразках серії KEA плече на кривій ДТГ зменшується зі збільшенням вмісту силосану — втрата маси знижується до 70,2 % від початкової маси зразка (рис. 2, б, табл. 2).

Друга стадія розкладання, яка відбувається в діапазоні температур 500—641 $^\circ\text{C}$, пов'язана з деструкцією бічних метильних груп ПДМС і глибокими стадіями термодеструктивного процесу, зумовленого окисненням карбонізованого залишку, утвореного на попередніх етапах.

Введення ПДМС істотно не змінило T_{max} композитів серії KEA порівняно з EA, проте помітно збільшило $T_{5\%}$. Так температура, необхідна для втрати 5 % маси EA композиту, становить 207 $^\circ\text{C}$, тоді як температури, необхідні для досягнення таких самих втрат маси композитів KEA підвищуються до 216, 238 і 311 $^\circ\text{C}$ для KEA-0,1, KEA-0,25 і KEA-0,5 відповідно, що зумовлено наявністю неорганічної складової та вищою енергією, необхідною для руйнування зв'язку Si—O—Si. Щільний залишковий шар Si—O—Si

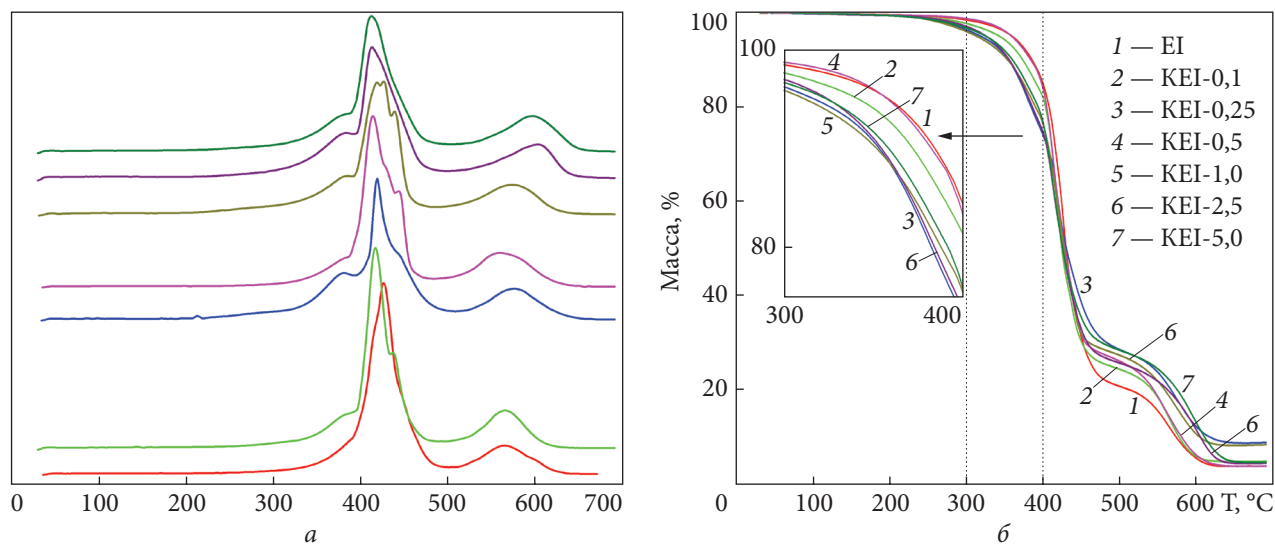


Рис. 3. Термограми ДТГ (а) та ТГА (б) кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEI

обмежує проникнення тепла в матрицю, що зумовлює незначне підвищення термостійкості [25, 26]. Збільшення ж вмісту ПДМС до 5,0 мас. ч. знижує $T_{5\%}$ на 11 °C щодо ЕА. Характерним для всіх зразків серії KEA є те, що величини T_{max} перебувають приблизно в одному температурному інтервалі, оскільки ці стадії характеризують деградацію полімерної сітки, і хоча $T_{5\%}$ знижується після введення 1,0—5,0 мас. ч. ПДМС, коксовий залишок збільшується з 3,23 % для ЕА до 8,1 % для KEA-5,0 (табл. 2).

Коксовий залишок за $T = 600$ °C зростає зі збільшенням вмісту ПДМС; це вказує на те, що модифікатор сприяє утворенню вуглецю в композитах, тобто кремнійвмісні епоксидні композити демонструють нижчу термостійкість за нижчої температури, але вищу термостійкість і ефективність в утворенні вуглецю за вищої температури. Це пояснюється виходом багатих на кремній залишків, які захищають матрицю від температури й полум'я і таким чином роблять матеріали стабільнішими за вищої температури. Як результат, ПДМС впливає на деградацію епоксидної смоли шляхом саморозкладання та самоконденсації за відносно низької температури і утворює захисні шари за вищої температури та підвищує термостійкість.

Підсумовуючи, можна сказати, що зразки серії KEP і KEA, які містять 0,1 і 0,1—0,5 мас. ч. ПДМС відповідно, мають відносно хорошу термостійкість, що пояснюється переважно введенням модифікатора ПДМС, який бере

участь у формуванні зшитої структури та зменшенні дифузії летких речовин у композитах. Можна припустити, що втрата маси від сегментарного розкладання через леткі речовини може бути зменшена неорганічним компонентом (ПДМС), який забезпечує додаткову теплоємність, тим самим стабілізує матеріали від термічного розкладання.

Нами було вивчено термодеструкцію композитів, отверднених ангідридом (і-МТГФА). На кривих ДТГ (рис. 3а) вихідного зразка EI наявні два максимуми максимальної швидкості втрати маси: T_{max1} — 426 °C (втрата маси при цьому становить 82,3 %) і T_{max2} — 566 °C з втратою маси 17,6 % (табл. 3). Всі зразки серії KEI розкладаються двостадійно. Крім того, вони демонструють істотно нижчу початкову термостійкість ($T_{5\%}$) порівняно з композитом EI. Для зразків KEI (табл. 3) значення T_{max} зі збільшенням вмісту ПДМС знижуються на 5—14 °C, проте максимальні значення втрати маси зменшуються до 73,8 %.

Як видно з кривих ДТГ (рис. 3, а), на початковому етапі деградації зразків KEI з'являються додаткові невеликі піки при ~ 350 °C та плечі при ~ 450 °C, що може бути наслідком випадкового руйнування ланцюгів ПДМС.

Слабкі ланки, що утворюються внаслідок деградації епоксидної смоли, сприяють термічному розкладанню ПДМС за вищої температури, що приводить до підвищення загальної термостійкості композиту. Порівнюючи вихід

Таблиця 3. Дані термогравіметричного аналізу кремнійвмісних епоксидних композитів серії KEI

Зразок	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	1 стадія		2 стадія		КЗ ₆₀₀ , %
		Діапазон т-р, $^\circ\text{C}$ Втрата маси, %	$T_{\text{max1}}, ^\circ\text{C}$	Діапазон т-р, $^\circ\text{C}$ Втрата маси, %	$T_{\text{max2}}, ^\circ\text{C}$	
EI	359	333—499 82,3	426	499—632 98,0	566	1,9
KEI-0,1	342	334—496 78,3	417	496—625 97,6	565	2,3
KEI-0,25	318	326—508 74,8	419	508—644 90,9	576	8,8
KEI-0,5	358	340—486 75,1	414	486—635 94,8	559	5,6
KEI-1,0	313	327—483 74,4	426	483—623 90,9	574	7,2
KEI-2,5	325	319—502 77,3	413	502—648 90,7	603	8,1
KEI-5,0	325	319—492 73,8	412	492—657 90,5	597	9,7

Таблиця 4. Температурно-конверсійні параметри термічної деструкції кремнійвмісних епоксидних композитів

Зразок	$\alpha_T, \%$				$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$
	$T=300^\circ\text{C}$	$T=400^\circ\text{C}$	$T=500^\circ\text{C}$	$T=600^\circ\text{C}$	
EP	0,0323	0,2393	0,8123	0,9896	384,7
KEP-0,1	0,0214	0,2367	0,7978	0,9905	388,9
KEP-0,25	0,0305	0,3899	0,8473	0,9869	376,3
KEP-0,5	0,0387	0,32,64	0,7695	0,9839	382,0
KEP-1,0	0,0278	0,3621	0,7795	0,9820	396,9
KEP-2,5	0,0326	0,3494	0,7688	0,9722	395,1
KEP-5,0	0,0289	0,3942	0,7627	0,9641	393,6
EA	0,1243	0,5076	0,8026	0,9775	386,2
KEA-0,1	0,1128	0,4892	0,7699	0,9640	390,6
KEA-0,25	0,0931	0,4709	0,7936	0,9667	390,4
KEA-0,5	0,1409	0,4552	0,7609	0,9677	394,8
KEA-1,0	0,1301	0,5200	0,7993	0,9999	376,8
KEA-2,5	0,1535	0,5587	0,7623	0,9606	390,3
KEA-5,0	0,1539	0,5367	0,7572	0,9556	390,9
EI	0,015	0,1554	0,8229	0,9814	397,3
KEI-0,1	0,0234	0,1876	0,7941	0,9981	409,5
KEI-0,25	0,0392	0,2843	0,7834	0,9684	377,4
KEI-0,5	0,0123	0,1659	0,7674	0,9742	406,0
KEI-1,0	0,0426	0,2571	0,7929	0,9753	407,3
KEI-2,5	0,0295	0,2614	0,7717	0,9189	379,1
KEI-5,0	0,0331	0,2426	0,7509	0,9120	408,7

коксового залишку EI та зразків серії KEI бачимо, що зі збільшенням вмісту ПДМС його кількість збільшується до 9,7 % порівняно з 1,9 % для зразка EI.

Отримані результати дають підстави зробити певні висновки щодо впливу вмісту модифікатора й типу твердника на термостійкість кремнійвмісних епоксидних композитів. Для оцінки термостійкості полімерів використовують конверсійні та температурні характеристики процесу деструкції, а саме відносну втрату маси α (ступінь конверсії) або значення температур, які відповідають певним характеристичним ділянкам термогравіметричної кривої. Значення відповідних температурно-конверсійних характеристик отриманих кремнійвмісних епоксидних композитів залежно від вмісту модифікатора й типу твердника наведено в табл. 4.

З даних табл. 4 можна зробити загальний висновок, що за малого вмісту ПДМС (0,1—0,25 мас. ч.) ступінь конверсії композитів має тенденцію до зниження. Це вказує на поліпшення стійкості за умов термоокиснювальної деструкції на протипагу зниженню температури максимальної швидкості втрати маси $T_{\text{макс}}$ (табл. 1—3), що, навпаки, свідчить про зниження термостійкості композитів. Слід зазначити,

що отримані дані підтверджують, що термостійкість отриманих кремнійвмісних композитів є складною функцією хімічної природи та структурної організації системи. Кожна з окремо взятих температурних характеристик має вплив окремих чинників на сумарний деструктивний процес і тому не може слугувати однозначною оцінкою поведінки композиту за умов термоокиснювальної деструкції.

У зв'язку з цим, враховуючи особливості процесу деструкції, для оцінки термічної стійкості просторово зшитих полімерів використали значення так званої приведенної температури деструкції ($T_{пр}$), яка оцінюється на основі прямих експериментальних даних згідно з рівнянням:

$$T_{пр} = (1 - \alpha_{кін})(T_{кін} - T_{поч}) + T_{поч}$$

де $T_{поч}$, $T_{кін}$ — температура початку і кінця інтервалу швидкої деструкції; $\alpha_{кін}$ — втрата маси полімеру за $T_{кін}$. Значення $T_{поч}$, $T_{кін}$ та $\alpha_{кін}$ визначаються за ДТГ- і ТГ-кривими (рис. 1—3). Одночасне використання ТГ- і ДТГ-кривих забезпечує надійну оцінку параметра $T_{пр}$. Значення $T_{пр}$ є інтегральним показником, який ураховує конверсійні та температурні характеристики деструкційного процесу. Перевагою використання цього параметра є те, що він належить до найважливішого, з погляду перебігу процесу, діапазону максимальної швидкості деструкції і його можна легко обчислити на основі експериментальних даних. Аналіз значень $T_{пр}$ (табл. 4) показує, що для жодної серії зразків не існує монотонної залежності $T_{пр}$ від вмісту введеного силосану. Так для зразків серії КЕП відбувається зростання $T_{пр}$ від 384,7 °С для вихідного композиту ЕП до 396,9 °С для серії зразків, отверднених аміном, збільшення вмісту ПДМС зумовлює неістотне (до 2 %) підвищення $T_{пр}$ порівняно з вихідним ЕА.

Додавання силосану найгірше позначається на показниках $T_{пр}$ для серії зразків, отверднених ангідридом. За вмісту ПДМС 0,1; 0,5 і 1,0 мас. ч. відбувається зростання $T_{пр}$ від 397,3 °С для вихідного композиту ЕІ до 409,0 °С для зразків КЕІ. При введенні 0,25 і 2,5 мас. ч. ПДМС значення $T_{пр}$ понижується на ~20 °С. Це свідчить про складний компенсаційний механізм впливу кремнійорганічного компонента на структуру полімерної матриці.

Завдяки прищепленню ПДМС до епоксиду через аminosилановий місток з двома типами

функціональних груп силосановий модифікатор сприяє формуванню додаткової кількості хімічних зв'язків і, як наслідок, підвищенню щільності зшивання епоксидної сітки, що поліпшує термостійкість композитів. Подальше збільшення концентрації ПДМС у системі може виявитися і просторовою перепоною, тобто заважати доступу функціональних груп твердників до епоксидних і зазвичай спричинити зниження щільності зшивання епоксидної смоли і формування дефектної полімерної матриці. За цих умов сформована полімерна сітка характеризується наявністю термодинамічно нерівноважних, енергетично та структурно нерівноцінних міжвузлових зв'язків. Напруженість міжвузлових зв'язків у разі сітчастих полімерів, до яких належать ці композити, є одним із важливих факторів, який визначає термічну стійкість полімерної матриці загалом [27]. Очевидно, що ступінь напруженості зв'язків залежить як від густини хімічної зшивки полімерної матриці, так і від концентрації Si—O—Si зв'язків у системі.

Наступним етапом аналізу властивостей матеріалів було дослідження методом ізотермічного старіння. Інтерес до вивчення теплової поведінки матеріалу за сталої температури зумовлений можливістю встановлення терміну його експлуатації, тобто періоду, протягом якого композити втрачають до 20 % своєї маси. Досліджувані композити у вигляді полімерних плівок розміром 20 × 10 × 0,2 мм витримували за умов тривалого (протягом 360 год) ізотермічного старіння за $T = 150$ °С у середовищі повітря. Втрату маси внаслідок термічного старіння вимірювали, зважуючи кожен зразок до й після старіння. Отримані відсотки масових втрат подано на рис. 4—6.

Проведені дослідження показали, що серед зразків серії КЕП (рис. 4) найшвидше втрачає масу (~13 %) композит КЕП-0,1 з найменшим вмістом ПДМС, що суперечить описаним вище даним ТГА аналізу, які показали, що введення 0,1 мас. ч. ПДМС на 14 °С підвищило $T_{5\%}$ і T_{max} порівняно з вихідним ЕП. Інші зразки цієї серії мають хорошу термостабільність, зокрема через 360 год нагрівання спостерігали втрату маси ~ 4 %.

Для серії зразків КЕА (рис. 5) вплив ізотермічного старіння на втрату маси стає більш вираженим зі збільшенням вмісту силосану. Так

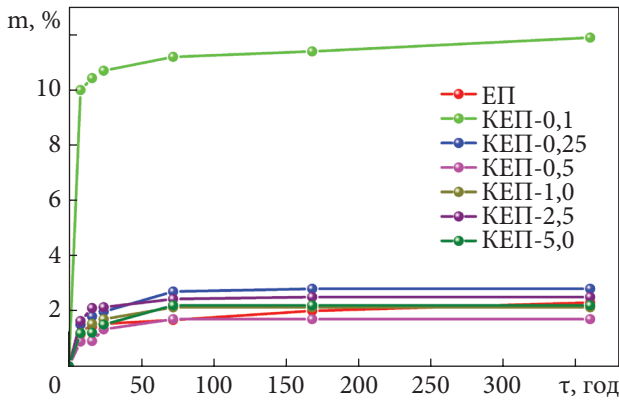


Рис. 4. Кінетичні криві ізотермічного старіння кремнійвмісних епоксидних композитів серії КЕП

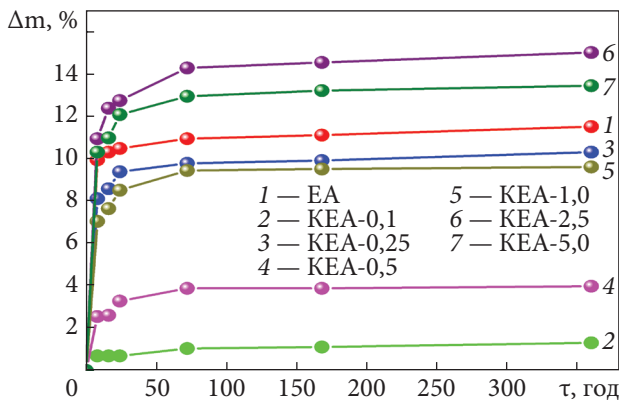


Рис. 5. Кінетичні криві ізотермічного старіння кремнійвмісних епоксидних композитів серії КЕА

введення 0,1 мас. ч. ПДМС спричиняє лише 1,3 % втрати маси, а введення 1,0 мас. ч. ПДМС зумовлює її втрату вже до 10,0 % порівняно з ~12 % для немодифікованого композиту, та до ~16 % для КЕА-2,5 і КЕА-5,0. Швидка втрата маси, яку спостерігали, є ознакою деградації матеріалу, що може призвести до зниження його міцності. Хоча точний механізм втрати маси не до кінця зрозумілий. Вважають, що вона зумовлена насамперед структурними змінами в епоксиді [28]. Оскільки описані експерименти проводили на повітрі, то відповідний механізм поєднує як термічну деградацію, тобто розщеплення полімерних ланцюгів, так і термічне окиснення епоксиду, яке вважають відповідальним за втрату маси.

Як видно з рис. 6, у досліджуваному інтервалі температур термостабільність кремнійвмісних епоксидних композитів серії КЕІ (за винятком КЕІ-1,0) вища порівняно з вихідним

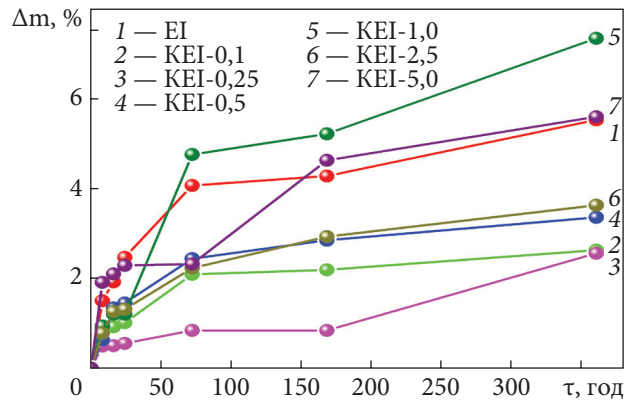


Рис. 6. Кінетичні криві ізотермічного старіння кремнійвмісних епоксидних композитів серії КЕІ

епоксидним композитом. На кривих, що характеризують поведінку композитів у процесі ізотермічного старіння, спостерігали стрімку втрату маси зразками на початковому етапі, яка супроводжується подальшим її уповільненням (рис. 6). Це може бути зумовлено випаровуванням низькомолекулярних речовин і продуктів їх перетворення, оскільки кінцеві функціональні групи є найактивнішими центрами окиснення. На більш глибоких стадіях втрата маси пов'язана з видаленням низькомолекулярних продуктів термоокиснювальної деструкції, утворених при розпаді макрорадикалів з розривом хімічних зв'язків полімерного ланцюга [28].

Слід зазначити, що композити КЕІ-0,1 і КЕІ-0,25 характеризуються хорошою термостабільністю: втрата маси становить 2,6 % протягом 360 год порівняно з 5,5 % для епоксидної системи ЕІ. При цьому КЕІ-0,25 більш стійкий на початковому етапі деструкції. Теплова стабільність композитів КЕІ-0,5 і КЕІ-2,5 однакова — втрата маси становить 3,6 % протягом 360 год. На більш глибоких стадіях термоокиснювальної деструкції втрата маси композитами ЕІ та КЕІ-5,0 становить 5,5 %, проте введення ПДМС підвищило термостабільність КЕІ-5,0 протягом перших 200 год.

Отже досліджено поведінку кремнійвмісних епоксидних композитів у вигляді полімерних плівок за умов тривалого (протягом 360 год) ізотермічного старіння за $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ у середовищі повітря. Показано, що максимальна швидкість втрати маси кремнійвмісних епоксидних композитів при введенні малих добовок ПДМС за ізотермічних умов значно менша,

ніж у вихідного композиту. Вона залежить від типу твердника і, відповідно, від використаних температурних режимів отверднення.

Висновки

Методом ТГА досліджено термостійкість епоксидних матеріалів за низького вмісту гідроксидного ПДМС, хімічно прищепленого до епоксидної смоли за допомогою зшивача 3-амінопропілтриетоксисилану, які було отверднено амідним, амінним та ангідридним твердниками.

Результати дослідження засвідчили вплив кількості силоксанового модифікатора й типу твердника на термостійкість кремнійвмісних епоксидних композитів. Зразки серії КЕП і КЕА, які містять 0,1 і 0,1—0,5 мас. ч. ПДМС відповідно, мають відносно хорошу термостійкість за рахунок введеного ПДМС, який бере участь у формуванні зшитої структури і, таким чином, у зменшенні дифузії легких речовин у композитах. Втрата маси від сегментарного розкладання через легкі речовини зменшена введенням силоксану, який забезпечує додаткову теплоємність, тим самим стабілізує матеріали від термічного розкладання. Всі зразки серії КЕІ демонструють значно нижчу початкову термостійкість ($T_5\%$) порівняно з вихідним композитом ЕІ. Для зразків КЕІ значення T_{\max} зі збільшенням вмісту ПДМС знижуються на 5—14 °С, проте максимальні втрати маси зменшуються до 73,8 % порівняно з 82,3 % для зразка ЕІ.

Такий характер впливу модифікатора на властивості кремнійвмісних композитів можна пояснити так званним ефектом малих добавок,

суть якого полягає в тому, що незначна кількість модифікатора розподіляється в полімерній матриці в мікрообластях з меншою щільністю — дефектних і слабкозшитих зонах, що приводить до пониження дефектності полімерної матриці, її ущільнення і, як наслідок, до поліпшення термічних властивостей композиту. Подальше збільшення концентрації ПДМС у системі спричиняє розпушення структури композитів і погіршення їхніх властивостей.

Встановлено, що максимальна швидкість втрати маси кремнійвмісних епоксидних композитів з малими добавками ПДМС за ізотермічних умов значно менша, ніж у вихідного композиту, та залежить від типу використаного твердника, що можна пояснити введенням силоксанових фрагментів, які захищають епоксидну матрицю від деструкції і таким чином роблять матеріали стабільнішими.

Внесок авторів

Ця стаття була написана за участю всіх авторів. Усі автори затвердили остаточну версію рукопису.

Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Доступність даних

Дані, що підтверджують висновки цього дослідження, можна отримати у відповідального автора за обґрунтованим запитом.

REFERENCES

1. Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Prog. Polym. Sci.*, 2016, **62**: 126—179. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci>.
2. Białkowska A., Bakar M., Kucharczyk W., Zarzyka I. Hybrid epoxy nanocomposites: improvement in mechanical properties and toughening mechanisms — A review. *Polymer*, 2023, **15** (6): 1398—1429. <https://doi.org/10.3390/polym15061398>.
3. Capricho J.C., Fox B., Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins. *Polymer Reviews*, 2020, **60** (160): 1—41. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1650063>
4. Chrusciel J.J., Lesniak E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Progress in Polymer Science*, 2015, **41**: 67—121. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.08.001>.
5. Eduok U. Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. *Prog. Org. Coat.*, 2017, **111**: 124—163, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.012>.
6. Liu J., Yao Y., Li X.H., Zhang Z.J. Fabrication of advanced polydimethylsiloxane based functional materials: Bulk modifications and surface functionalizations. *Chem. Eng. J.*, 2021, **408**: 127262—127281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127262>

7. Gutowski W., Wolf A., Deng Pengyang, Zhang Y., Yinggen Y. Application of polydimethylsiloxane (PDMS) polymers as structural adhesives, sealants, and high-performance functional coatings. *J. Mach. Const. and Maint.*, 2019, 3: 7—17.
8. Zhao F., Sun Q., Fang D.P., Yao K.D. Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane-Modified Epoxy Resins. *J. of Appl. Polym. Sci.*, 2000, **76**(11): 1683—1690. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(20000613\)76:113.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(20000613)76:113.0.co;2-i).
9. Xie Y., Du X., Tian Q. Investigation of Hydroxyl Terminated Polydimethylsiloxane-Modified Epoxy Resin. *Mat. Chem. Phys.*, 2024, **12**(10): 18—29. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128822>.
10. Verma S., Das S., Mohanty S., Kumar S., Nayak. A facile preparation of epoxy-polydimethylsiloxane (EP-PDMS) polymer coatings for marine applications. *J. Mater. Res.*, 2019, **34**(16): 2881—2894. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.235>
11. Chen K.L., Zhang T., Cui Y., Wang Z.Y., Li B. OH- and NH₂-Terminated hyperbranched polysiloxanes: controlled synthesis, characterization, toughening, and reinforcing epoxy resin. *Macromol. Chem. Phys.*, 2018, 219: 1800200. <https://doi.org/10.1002/MACP.201800200>.
12. Kumar S.A. Narayanan T.S.N.S. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Progr. Org. Coat.*, 2002, **45**: 323 — 330. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00062-0).
13. Bok G., Lim G., Park K., Kim Y. Mechanical properties and fracture toughness of fumed silica epoxy composites containing glycidyl terminated polysiloxanes. *Ceram. Int.*, 2021, **47**: 25738—25743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.300>.
14. Wang Y., Ling Y., Zhou S., Chen Y., Liang M., Zou H. Enhanced Mechanical and Adhesive Properties of PDMS Based on Novel PDMS-Epoxy IPN Structure. *Journal of Polymer Research.*, 2021, **28**(5): 171—181. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02518-w>.
15. Zhang Y., Shi Y., Jin C., Wu C., Dong H., Qu Z., Song Y. Preparation of modified epoxy resin with high hydrophobicity, low dielectric constant, toughness, and flame retardant by epoxy-functionalized siloxanes. *React. Funct. Polym.*, 2025, **207**: 106114. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106114.
16. Prolongo S.G., Cabanelas J.C., Baselga J. Reactive Compatibilization of Epoxy/Polyorganosiloxane Blends. *Macromol. Symposia.*, 2003. **198**: 283—294. <https://doi.org/10.1002/masy.200350824>.
17. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, Characterization and Development of High Performance Siloxane-Modified Epoxy Paints. *Progr. in Org. Coat.*, 2005, **54**: 248-255. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.013>.
18. 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. Sukhyy, V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda (Ed.), Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2024: 60—65. ISBN 978-966-941-976-7.
19. Samoilenko T.F., Yashchenko L.M., Yarova N.V., Brovko O.O. Mechanical properties of adhesives based on silicon-containing epoxy resin. *Polimernyi Zhurnal*, 2025, **47**(1): 13 — 21. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.01.013>.
20. Velan T.T., Bilal I.M. Aliphatic amine cured PDMS-epoxy interpenetrating network system for high performance engineering applications. Development and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, 2000, **23**: 425—434. <https://doi.org/10.1007/BF02708394>.
21. Alagar M., Kumar Ashok A., Mahes K.P.O., Dinakaran K. Studies on thermal and morphological characteristics of E-glass/Kevlar reinforced siliconized epoxy composites. *Europ. Polym. J.*, 2000, **36**: 2449—2454. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00038-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00038-0).
22. Leonova N.H., Mykhalchuk V.M., Lyha R.I., Zhyl'tsova S.V. Thermal and thermophysical properties of epoxy-silica nanocomposites of cationic polymerization Odesa National University Herald. *Chemistry*, 22, **3**(63): 82—90. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109392](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109392).
23. Zhyl'tsova S., Mykhalchuk V., Platonova O., Biloshenko V. Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane. *Chem. & Chem. Techn.*, 2011, **5**(1): 49—54. <https://doi.org/10.23939/chcht05.01.049>.
24. Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manfredi C., Costa G. Thermal and combustion behaviour of layered silicate—epoxy nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, **90**: 354 — 363. [10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.022](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.022).
25. Paterson-Jones J.C. The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins. *J. Applied Polymer Sci.*, 1975, **19**(6): 1539 — 1547. <https://doi.org/10.1002/APP.1975.070190605>.
26. Wang Y., Yan L., Ling Y. et al. Enhanced mechanical and adhesive properties of PDMS coatings via in-situ formation of uniformly dispersed epoxy reinforcing phase. *Progr. in Org. Coat.*, 2023, **174**: 107319—107329. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107319>
27. Lipatov Yu.S. *Interfacial phenomena in polymers*. Kyiv: Naukova dumka, 1980: 260.
28. Zhou C., Li R., Luo W. The preparation and properties study of polydimethylsiloxane based coatings modified by epoxy resin. *J. Polym. Res.*, 2016, **23**(14): 2 — 14. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0903-3>

Received 06.04.2026

Accepted 07.05.2026

Published 24.06.2026

Larysa Yashchenko

ORCID: 0000-0002-0736-8073

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

E-mail: lara.yashchenko@gmail.com

Nataliia Yarova

ORCID: 0000-0002-3347-8073

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

Oleksandr Brovko

ORCID: 000-0003-0238-1137

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

THERMO-OXIDATIVE CHARACTERISTICS OF MODIFIED EPOXY COMPOSITES

Novel silicon-containing epoxy oligomers were produced by grafting hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) onto epoxy resin using a 3-aminopropyltriethoxysilane spacer. Three series of polymer composites were obtained by curing with different hardeners, namely oligoaminoamide PO-300 (SEP), modified cycloaliphatic polyamine Ancamine 2752 (SEA), and iso-methyltetrahydrophthalic anhydride i-MTHPA (SEI), designated as SEP-, SEA, and SEI-series, respectively. The effects of hardener type and PDMS content on the thermo-oxidative behavior of the modified epoxy polymers were studied by thermogravimetric analysis (TGA). It was found that adding as little as 0.1 phr of PDMS drastically affects the thermo-oxidative characteristics of the cured samples. Thus, the composites of the KEP and KEA series, which contain 0.1 phr and (0.1—0.5) phr of PDMS, respectively, exhibit better thermal stability, which can be explained mainly by the presence of the PDMS modifier, which acts as a crosslinker and suppresses the diffusion of volatile substances within the composites. The KEI-series samples decompose in two stages and exhibit a significantly lower initial thermal stability parameter ($T_{5\%}$) than the neat EI composite. The T_{max} values decrease by 5—14 °C as the PDMS content increases, and the maximum weight loss decreases to 73.8 %. The calculation of the temperature-conversion characteristics of the composites' destruction process showed that at low PDMS content (0.1—0.25 phr), the degree of conversion tends to decrease, indicating improved stability under thermo-oxidative destruction. Conversely, a decrease in the maximum weight loss rate temperature, T_{max} , indicates reduced thermal stability of the composites. Studies of long-term (360 hours) isothermal aging behavior of epoxy composite films at 150 °C in an air atmosphere showed that the maximum weight loss rate of epoxy composites containing small PDMS additives is significantly lower than that of the neat epoxy composite and depends on the type of hardener and, correspondingly, the curing conditions used.

Keywords: epoxy resin, hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, silicon-containing oligomer, hardeners, thermal stability.