



UDC 678.5:541.64

INFLUENCE OF OLIGOMER RUBBERS ON THE INITIAL STAGES FORMATION OF WEAR-RESISTANT EPOXY COMPOSITIONS

Alexey Yu. Poloz¹, Yuriy R. Ebich²¹LTD "New Technologies", square Academician Starodubov, 1, Dnipro, 49050, Ukraine²SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology", Gagarina Avenue, 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 2021; accepted 2021; available online 21 January 2022

Abstract

Aim. The determination of the influence oligomeric rubbers of various chemical structures in the wear-resistant epoxy compositions on the main parameters of their processing and the establishment of directions for possible regulation of these parameters. **Methods.** The study tested by computational method for determining the compatibility of the components of the compositions, experimental - optical microscopy to confirm the calculated data of the compatibility of the epoxy matrix with oligomeric rubbers, static Wilhelmy when determining the surface tension of the constituent components of epoxy compositions, sessile «droplet» when wetting the surface of model high-hard fillers with constituents of the compositions and their combinations, the amount gel epoxy matrix - filler (silicon carbide), the temperature of the exothermic reaction of the interaction of the epoxy groups of the matrix with the amine groups of the hardener (polyethylenepolyamine). **Results.** The initial compatibility of the epoxy matrix (dian resin ED-20, aliphatic resin DEG-1) with oligomeric rubbers of various chemical structures is determined and experimentally confirmed by a calculation method, and the possibility of its improvement by using butadiene-nitrile rubbers with terminal hydroxyl (SKN-GTR) and carboxyl (SKN-KTR) groups with a high content (14–40 % wt.) of acrylonitrile, oligoisoprene with terminal hydrazide (SKI-GDSH) groups. The influence of the components of wear-resistant epoxy compositions on the wetting of model high-hardness according to the Mohs scale of filler surfaces is established and it is found that oligomeric rubbers do not improve the wetting of the boron and silicon carbide surfaces and do not significantly affect this process when wetting electrocorundum; they also do not improve the spreading of epoxy composites filled with silicon carbide F1000, which is associated with an increase in the formation of the epoxy matrix-filler gel in their presence as compared to the unmodified ED-20 resin. The positive effect of oligomeric rubbers on a decrease in the temperature of the exothermic reaction of the curing of compositions, an increase in their "viability" as the main technological parameters in the processing of modified epoxy compositions is determined.

Keywords: epoxy resins ED-20, DEG-1; oligomeric rubbers; epoxy compositions; high-hardness fillers; compatibility; wetting; spreading; gelation; exothermic curing reaction; «viability»

ВПЛИВ ОЛІГОМЕРНИХ КАУЧУКІВ НА ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ ФОРМУВАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Олексій Ю. Полоз¹, Юрій Р. Ебіч²¹ТОВ «Нові технології», пл. Ак. Стародубова, 1, Дніпро, 49050, Україна²ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49005, Україна

Анотація

Мета. Визначення впливу олігомерних каучуків різної хімічної будови у складі зносостійких епоксидних композицій на основні параметри їх переробки і встановлення напрямів можливого регулювання цих параметрів. **Методи.** Розрахунковий – визначення сумісності компонентів композицій; експериментальні – оптичної мікроскопії для підтвердження розрахункових даних сумісності епоксидної матриці з олігомерними каучуками, статичний метод Вільгельмі для визначення поверхневого натягу складових компонентів епоксидних композицій, «сидячої» краплі при змочуванні поверхні модельних високотвердих наповнювачів складовими композицій та їх комбінаціями; кількість гелю епоксидна матриця – наповнювач (силіцій карбід), температура екзотермічної реакції взаємодії епоксидних груп матриці з амініними групами отверджувача (поліетиленполіаміну). **Результати.** Розрахунковим методом визначено і експериментально підтверджено початкову сумісність епоксидної матриці (діанова смола ЕД-20, аліфатична – ДЕГ-1) з олігомерними каучуками різної хімічної будови і показано можливість її покращення шляхом застосування бутадієн-нітрильних каучуків з кінцевими гідроксильними (СКН-ГТР) та карбоксильними (СКН-КТР) групами з підвищеним вмістом (14–40 % мас.) акрилонітрилу, олігоізопрену з кінцевими гідразидними (СКІ-ГДШ) групами.

*Corresponding author: e-mail: ua.apolo@gmail.com

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i4.241644

Встановлено вплив компонентів зносостійких епоксидних композицій на змочування ними модельних високотвердих за шкалою Мооса поверхонь наповнювачів і з'ясовано, що олігомерні каучуки не покращують змочування поверхні бор- та силіцій карбідів і несуттєво впливають на цей процес при змочуванні електрокорунду; вони також не сприяють покращенню розтікання наповнених силіцій карбідом F1000 епоксидних композицій, що пов'язано із збільшенням у їх присутності утворення гелю епоксидна матриця – наповнювач у порівнянні з немодифікованою смолою ЕД-20. З'ясовано позитивний вплив олігомерних каучуків на зниження температури екзотермічної реакції отвердження композицій, підвищення їх «життєздатності» як основних технологічних параметрів при переробці модифікованих епоксидних композицій.

Ключові слова: епоксидні смоли ЕД-20, ДЕГ-1; олігомерні каучуки; епоксидні композиції; високотверді наповнювачі; сумісність; змочування; розтікання; гелеутворення; екзотермічна реакція отвердження; «життєздатність».

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ КАУЧУКОВ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Алексей Ю. Полоз¹, Юрий Р. Эбич²

¹ ООО «Новые технологии», пл. Ак. Стародубова, 1, Днепр, 49050, Украина

² ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», просп. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

Аннотация

Цель. Определение влияния олигомерных каучуков различного химического строения в составе износостойких эпоксидных композиций на основные параметры их переработки и установление направлений возможного регулирования этих параметров. **Методы.** Расчетный – определение совместимости компонентов композиций, экспериментальные – оптической микроскопии для подтверждения расчетных данных совместимости эпоксидной матрицы с олигомерными каучуками, статический метод Вильгельми для определения поверхностного натяжения составляющих компонентов эпоксидных композиций, «сидячей» капли при смачивании поверхности модельных высокотвердых наполнителей составляющими композиций и их комбинациями; количество геля эпоксидная матрица – наполнитель (силиций карбид), температура экзотермической реакции взаимодействия эпоксидных групп матрицы с аминными группами отвердителя (полиэтиленполиамина). **Результаты.** Расчетным методом определена и экспериментально подтверждена начальная совместимость эпоксидной матрицы (диановая смола ЭД-20, алифатическая ДЭГ-1) с олигомерными каучуками различного химического строения и показана возможность ее улучшения путем применения бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми гидроксильными (СКН-ГТР) и карбоксильными (СКН-КТР) группами с повышенным содержанием (14–40 % мас.) акрилонитрила, олигоизопрена с концевыми гидразидными (СКИ-ГДШ) группами. Установлено влияние компонентов износостойких эпоксидных композиций на смачивание ими модельных высокотвердых по шкале Мооса поверхностей наполнителей и выяснено, что олигомерные каучуки не улучшают смачивание поверхности бор, силиций карбидов и не существенно влияют на этот процесс при смачивании электрокорунда; они также не способствуют улучшению растекания наполненных силиций карбидом F1000 эпоксидных композиций, что связано с увеличением в их присутствии образования геля эпоксидная матрица – наполнитель по сравнению с немодифицированной смолой ЭД-20. Определено положительное влияние олигомерных каучуков на снижение температуры экзотермической реакции отверждения композиций, повышение их «жизнеспособности» как основных технологических параметров при переработке модифицированных эпоксидных композиций.

Ключевые слова: эпоксидные смолы ЭД-20, ДЭГ-1; олигомерные каучуки; эпоксидные композиции; высокотвердые наполнители; совместимость; смачивание; растекание; гелеобразование; экзотермическая реакция отверждения; «жизнеспособность».

Вступ

Олігомерні каучуки з різноманітними реакційноздатними групами та їх кополімери [1–3] є перспективними компонентами для використання в литтєвій технології при виробництві високоенергетичних полімерних композицій [4–6], композитів в авіаційній та аерокосмічній техніці [7–8], в'язучих для різних відходів [9], клейових композицій [10–11] та ін. В епоксидних композиціях олігомерні каучуки застосовуються для зменшення їх крихкості, підвищення ударної в'язкості, динамічної витривалості, зносостійкості, деформаційних та інших характеристик [7; 8; 10; 12–14].

Експлуатаційні властивості епоксидних композицій, модифікованих олігомерними

каучуками, значною мірою визначаються хіміко-технологічними параметрами їх отримання: початковою сумісністю компонентів, адсорбцією, змочуванням та розтіканням по поверхні наповнювачів, екзотермічною реакцією взаємодії епоксидних груп смоли з аминними групами отверджувачів при проведенні процесу отвердження за звичайною (20 °С) температурою [15–17], і які частіше залишаються поза увагою дослідників. Регулювання поведінки таких композицій в процесі технологічної переробки важливо для створення їх оптимальних складів, режимів отвердження при практичній реалізації розробок, зокрема, зносостійких епоксидних матеріалів конструкційного призначення.

Створення епоксидних композиційних матеріалів із заданими експлуатаційними характеристиками досягається переважно за рахунок утворення хімічної сітки необхідної щільності з мінімальною кількістю дефектів [18]. Для цього бажана сумісність епоксидної матриці з добавками (отверджувачами, модифікаторами, розбавниками), інакше виникають їх локальні концентрації, що призводить до неоднорідності тривимірної сітки і, відповідно, властивостей матеріалів. Термодинамічну сумісність олігомерних каучуків з епоксидними смолами та кінетичні особливості формування сітчастої структури таких композицій детально розглянуто в оглядовій статті [19]. Значна увага приділена сумісності епоксидних смол з карбоксилвмісними олігомерними каучуками. Водночас синтезовано інші олігомерні каучуки, з'ясування сумісності яких, а також нових каучуків, з епоксидними смолами потребує відповідних експериментальних досліджень і головне – коштовного обладнання. Як альтернативу запропоновано розрахункові методи визначення сумісності полімерів (олігомерів) між собою та з добавками з урахуванням фізико-хімічних характеристик (параметр розчинності, поверхневий натяг, показник заломлення та ін.) [20–21], значення яких є в літературі, або вони можуть бути розраховані з використанням, наприклад, методу атомних інкрементів [14; 22–23]. Слід також зазначити, що майже відсутні такі важливі для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей характеристики наповнених епоксидних композицій, як змочування та розтікання їх окремих компонентів, самих композицій по поверхні специфічних наповнювачів зносостійких композитів.

У зв'язку з цим, метою даного дослідження є визначення впливу олігомерних каучуків різної хімічної будови у складі зносостійких епоксидних композицій на основні параметри їх переробки і встановлення напрямів можливого регулювання цих параметрів.

Об'єкти та методи дослідження. При дослідженні використовували смолу ЕД-20 з наступними характеристиками: ММ=390 г/моль, вміст епоксидних груп 21,2% мас. (ГОСТ 10587-84), активний розбавник – аліфатичну епоксидну смолу ДЕГ-1 із вмістом епоксидних груп 25,7 % мас, динамічною в'язкістю за 25 °С 0,07 Па·с (ТУ 2225-390-04872688-98), отверджувач – поліетиленполіамін (ПЕПА) з динамічною

в'язкістю за 25 °С 0,09 Па·с, амінімним числом 205 мгКОН/г, олігомерні каучуки з кінцевими карбоксильними групами – СКД-КТР, СКН-8 КТР, СКН-14 КТР, СКН-40 КТР, із кінцевими та статистичними карбоксильними групами – СКН-8-1 КТР, кінцевими (СКД-ГТР, СКН-8 ГТР, СКН-14 ГТР, СКН-40 ГТР) та кінцевими і статистичними (СКД-1 ГТР) гідроксильними групами, кінцевими гідрозидними (СКІ-ГДШ), ацилгідрозонними (СКІ-ГЗ) групами, метилвинілпіридинової (СКМВП-10), епоксидований олігобутадиєн (СКД-0-Е). Характеристики олігомерних каучуків представлено в [13].

Для з'ясування сумісності олігомерних каучуків з епоксидовмісними компонентами композицій використовували запропонований А. О. Аскадським розрахунковий критерій з розглядом трьох можливих варіантів при змішуванні сполук: абсолютно сумісні, якщо $\mu_1 < \beta_1$ і $\mu_2 < \beta_2$; обмежено сумісні, якщо $\mu_1 < \beta_1$, а $\mu_2 > \beta_2$ або $\mu_1 > \beta_1$, а $\mu_2 < \beta_2$ та несумісні, якщо $\mu_1 > \beta_1$ і $\mu_2 > \beta_2$ [20]. При цьому:

$$\beta_1 = 1,374 \cdot \Phi \cdot (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + \alpha_1}) \quad (1),$$

$$\beta_2 = 1,374 \cdot \Phi \cdot (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + \alpha_2}) \quad (2),$$

$$\mu_1 = \frac{\delta_1^2}{\delta_2^2} \quad (3), \quad \mu_2 = \frac{\delta_2^2}{\delta_1^2} \quad (4), \quad \alpha_1 = \gamma_2 \quad (5), \quad \alpha_2 = \gamma_1 \quad (6),$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \cdot \Phi (\gamma_1 \cdot \gamma_2)^{1/2} \quad (7),$$

$$\Phi = \frac{4(V_1 \cdot V_2)^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \quad (8),$$

де V_1, V_2 – мольні об'єми сполук 1 та 2 відповідно;

δ_1 та δ_2 – параметри розчинності сполук 1 і 2 відповідно;

γ_1, γ_2 – поверхневий натяг (поверхнева енергія) сполук 1 та 2 відповідно;

γ_{12} – міжфазний натяг на межі сполука 1-сполука-2.

Необхідні значення параметру розчинності δ_2 олігомерних каучуків та їх поверхневої енергії γ_2 розраховано методом атомних інкрементів і взято із [24]. Розраховані цим же методом для ЕД-20 та ДЕГ-1 такі характеристики мали наступні значення: $\delta_1 = 20.3$ та 19.3 (МДж/м³)^{1/2}, $\gamma_1 = 54.3$ і 38.3 мДж/м² відповідно; ці значення поверхневої енергії (поверхневого натягу) порівнювали з експериментальними, визначеними статичним методом Вільгельмі [25] шляхом занурення в ЕД-20, ДЕГ-1 та олігомерні каучуки платинової пластинки. Розбіжності

між розрахунковими та експериментальними значеннями поверхневої енергії (поверхневого натягу) компонентів не перевищували $\pm 10\%$.

Розрахункову сумісність ЕД-20 та ДЕГ-1 з олігомерними каучуками перевіряли експериментально за $22 \pm 2^\circ\text{C}$ із застосуванням оптичного мікроскопу NU-2E фірми Carl Zeiss (Німеччина) при збільшенні $\times 2000$ за загальноприйнятою методикою [26].

Виготовлення бінарних систем здійснювали шляхом механічного змішування епоксидної смоли ЕД-20 (або ДЕГ-1) з 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли олігомерних каучуків протягом 10–15 хв за $22 \pm 2^\circ\text{C}$, а при виготовленні композицій в бінарні системи додавали 10 мас. ч. ПЕПА та за необхідності наповнювач – силіцій карбід F1000 (ТУ У 24.1-0022226-059:2006) з розміром частинок 5–7 мкм. Як модельні зносостійкі поверхні наповнювачів використовували сплави їх частинок: силіцій та бор карбіди, електрокорунд, які мають високу твердість за шкалою Мооса і використовуються в зносостійких епоксидних композитах.

Крайовий кут змочування модельних поверхонь наповнювачів визначали методом «сидячої» краплі з використанням спеціальної установки [27], що складається з цифрової камери (Canon PC1562), штативу та дозуючого елемента, яка дозволяє отримати зображення профілю краплі індивідуальної речовини або композиції на поверхні субстрату. Штатив забезпечує співпадіння оптичної вісі камери з площиною поверхні зразка, дозуючий пристрій забезпечує однакові параметри краплі та умови їх нанесення. На знімку краплі проводили дотичну в точці перетину контуру краплі з поверхнею зразка і визначали крайовий кут змочування з застосуванням графічного редактора. Експериментальні значення крайового кута змочування θ , поверхневого натягу рідини на границі з повітрям σ_{pr} використовували для розрахунків робіт когезії W_{k} , адгезії W_{a} та коефіцієнту розтікання χ рідини (композиції) по модельним твердим поверхням за відповідними формулами [21]:

$$W_{\text{a}} = \sigma_{\text{pr}}(1 + \cos\theta) \quad (9),$$

$$W_{\text{k}} = 2\sigma_{\text{pr}} \quad (10),$$

$$\chi = W_{\text{a}} - W_{\text{k}}. \quad (11)$$

Вплив олігомерних каучуків на розтікання наповнених силіцій карбідом F1000 епоксидних композицій визначали відповідно до методики, представленої в [28]. Наважку композицій масою 1.5 г розміщали між скляними пластинками і зверху по центру на 1 хв встановлювали гирю масою 50 г. За результат приймали середньоарифметичне значення діаметру плями, що розтікалась, виміряною з точністю до 0.01 см в чотирьох напрямках. Взаємодію епоксидної матриці з наповнювачем характеризували вмістом гелю Γ (%), методику визначення якого представлено в [29].

Екзотермічну реакцію отвердження ПЕПА модифікованих олігомерними каучуками епоксидних композицій вивчали в масі з використанням постійної кількості смоли (50 г ЕД-20) та застосуванням термокомплексу, забезпеченого термокамерою, дисплеєм, на який виводилась температура в об'ємі композиції. Показання температури знімали через кожні 2 хв з фіксацією максимальної температури реакції та її спаду. При обробці даних зміни температури екзотермічної реакції отвердження знаходили час початку гелеутворення шляхом екстраполяції на вісь абсцис дотичної до експериментальної кривої підйому температури композиції в основному періоді [30].

Результати та їх обговорення

При температурах виготовлення і наступного отвердження епоксидних композицій при 20°C більшість досліджених олігомерних каучуків є термодинамічно несумісними з епоксидною смолою ЕД-20 (табл. 1). Згідно до даних оптичної мікроскопії ці композиції є стійкими емульсіями з розмірами частинок гетерофази $0.5 \div 5.0$ мкм. Із збільшенням вмісту акрилонітрилу в каучуках їх сумісність з ЕД-20 підвищується, і при вмісті акрилонітрилу 40% мас. компоненти є повністю сумісними. Аналогічна залежність спостерігається і при суміщенні аліфатичної епоксидної смоли – розбавника ДЕГ-1 з олігомерними каучуками (табл. 1), але є деякі відмінності: сумісність бутадієн-нітрильних олігомерів з кінцевими карбоксильними та гідроксильними групами покращується при меншій кількості акрилонітрилу в них (14% мас.) внаслідок зближення параметрів розчинності олігомерів з ДЕГ-1. Сумісним є також олігоізопрен з кінцевими гідразидними групами (СКІ-ГДШ).

Compatibility oligomeric rubbers (δ_2, γ_2) with epoxy resins ED-20 and DEG-1 (δ_1, γ_1) [$\delta_1 = 20.3$ and 19.3 (MJ/m^3)^{1/2}, $\gamma_1 = 54.3$ and 38.3 mJ/m^2 respectively] ¹⁾

Таблиця 1

Сумісність олігомерних каучуків (δ_2, γ_2) з епоксидними смолами ЕД-20 та ДЕГ-1 (δ_1, γ_1) [$\delta_1=20.3$ та 19.3 ($\text{МДж}/\text{м}^3$)^{1/2}, $\gamma_1 = 54.3$ та 38.3 $\text{мДж}/\text{м}^2$ відповідно] ¹⁾

Oligomeric rubbers	$\delta_2, (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$	$\gamma_2, \text{mJ}/\text{m}^2$	Compatibility								Compatibility criterion, $\mu < \beta$	
			ED-20				DEG-1				ED-20	DEG-1
			μ_1	μ_2	β_1	β_2	μ_1	μ_2	β_1	β_2		
SKD-KTR	16.1	36.4	1.59	0.63	0.61	0.97	1.44	0.70	1.21	1.29	LC	LC
SKD-GTR	16.3	37.1	1.55	0.65	0.62	0.99	1.40	0.71	1.21	1.20	LC	LC
SKD-1	15.9	35.1	1.63	0.61	0.23	0.67	1.47	0.68	1.27	1.18	LC	LC
SKI-GDSH	17.0	40.5	1.43	0.70	0.62	0.98	1.29	0.78	1.30	0.93	LC	C
SKN-8 KTR	16.7	38.2	1.48	0.68	0.64	0.99	1.34	0.75	1.24	1.24	LC	LC
SKN-14 KTR	17.5	39.5	1.35	0.74	0.67	1.04	1.21	0.82	1.22	1.26	LC	C
SKN-40 KTR	19.8	43.4	1.05	0.95	1.06	1.07	0.95	1.05	1.25	1.15	C	C
SKN-8 GTR	17.1	38.7	1.41	0.71	0.65	0.99	1.27	0.79	1.24	1.22	LC	LC
SKN-14 GTR	17.7	40.1	1.32	0.76	0.68	1.04	1.19	0.84	1.20	1.11	LC	C
SKN-40 GTR	20.3	44.5	1.00	1.00	1.01	1.08	0.90	1.11	1.19	1.17	C	C

¹⁾ In the calculations of the compatibility of the components are accepted the calculated values of δ_1, δ_2 and γ_1, γ_2 ; C - compatible, LC - limited compatible

У процесі отримання високонаповнених дисперсними наповнювачами епоксидних композиційних матеріалів важливу роль відіграє змочування твердих поверхонь наповнювачів олігомерними складовими, що впливає на розтікання, адсорбцію і формування зав'язків полімерної матриці з наповнювачами [15–16, 28–29]. Добре змочування є необхідною умовою досягнення високих показників фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів. Дані табл. 2 характеризують зміну кута змочування складовими епоксидних композицій модельних поверхонь високотвердих наповнювачів. Згідно з представленими даними, основна складова епоксидних композицій – смола ЕД-20, характеризується недостатньо доброю здатністю змочувати досліджені поверхні: краще вона змочує силіцій карбід, гірше – електрокорунд. Активний епоксидовмісний розбавник ДЕГ-1 краще змочує високотверді поверхні у порівнянні з епоксидною смолою ЕД-20, і його введення в смолу ЕД-20 повинно сприяти покращенню цього процесу, що спостерігається, однак, тільки для силіцій карбіду (табл. 2).

Отверджувач – ПЕПА – найкраще змочує поверхню електрокорунду і найгірше – силіцій карбіду. При додаванні в композицію ЕД-20 + ДЕГ-1 отверджувача ПЕПА кут змочування цією комбінацією сполук поверхні силіцій карбіду практично не змінюється (62°), а при наступному процесі розтікання із

часом спостерігається суттєве покращення змочування (крайовий кут змочування силіцій карбіду через 5 хв після початку змочування зменшується до 46° і не змінюється до настання гелеутворення композиції). Таким чином, при оцінюванні впливу епоксидних композицій на процес змочування ними високотвердих поверхонь, слід враховувати крайовий кут змочування як після нанесення їх на поверхні, так і після розтікання по ним.

Олігомерні каучуки з реакційноздатними групами мають різну здатність до змочування модельних високотвердих поверхонь: найменший кут змочування характерний для малополярного каучуку СКД-ГТР. Із збільшенням полярності олігомерних каучуків з кінцевими гідроксильними (СКН-14 ГТР) і карбоксильними (СКН-14 КТР) групами їх здатність до змочування досліджених поверхонь погіршується (кут змочування зростає до 80°). Нітрогеновмісні каучуки (СКІ-ГДШ, СКІ-ГЗ, СКМВП-10) характеризуються різною здатністю до змочування: найкращою – СКМВП-10, СКІ-ГЗ, найгіршою – СКІ-ГДШ (табл. 2). У комбінації з епоксидною смолою ЕД-20 переважний вплив на змочування високотвердих поверхонь мають олігомерні каучуки.

Розтікання олігомерних каучуків по дослідженим модельним поверхням (табл. 2) відбувається за класичною схемою – внаслідок збільшення енергії адгезії та зменшення енергії когезії.

Influence components of epoxy compositions on wetting of model high-hard surfaces and spreading on them at

Таблиця 2

Вплив компонентів епоксидних композицій на змочування модельних високотвердих поверхонь та розтікання по них за $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ¹⁾

Components	σ_{rg} , mJ/m ²	W_k , mJ/m ²	High-hard surfaces								
			boron carbide			silicon carbide			electrocorundum		
			θ , degree	W_a , mJ/m ²	χ , mJ/m ²	θ , degree	W_a , mJ/m ²	χ , mJ/m ²	θ , degree	W_a , mJ/m ²	χ , mJ/m ²
SKD-KTR	39.1	78.2	72	51.2	-27.0	68	53.8	-24.4	74	49.9	-28.3
SKN-14 KTR	41.0	82.0	75	51.6	-30.4	79	48.8	-33.2	80	48.1	-33.9
SKD-GTR	39.0	78.0	70	52.3	-25.7	66	54.9	-23.1	70	52.3	-25.7
SKN-14 GTR	41.2	82.4	75	51.9	-30.5	80	48.4	-34.0	76	51.2	-31.2
SKI-GDSH	41.3	82.6	80	48.5	-34.1	81	47.7	-34.9	81	47.7	-34.9
SKI-GZ	40.8	81.6	67	56.7	-24.9	79	48.6	-33.0	69	55.4	-26.2
SKMVP-10	40.1	80.2	70	53.8	-26.4	70	53.8	-26.4	67	55.8	-24.4
ED-20	49.3	98.6	67	68.6	-30.0	65	70.2	-28.4	75	62.1	-36.5
DEG-1	43.0	86.0	50	70.6	-15.4	47	72.3	-13.7	61	63.9	-22.1
PEPA	40.7	81.4	59	61.7	-19.7	67	56.6	-24.8	51	66.3	-15.1

¹⁾ In the calculations took the experimental values of the surface tension of the components of the epoxy compositions

Слід відзначити, що олігомерні каучуки не сприяють покращенню розтікання епоксидних композицій на основі смоли ЕД-20, наповнених силіцій карбідом F1000 (рис. 1), особливо високонаповнених. Така поведінка наповнених композицій пояснюється збільшенням кількості утвореного гелю епоксидна матриця – наповнювач у присутності олігомерних каучуків (табл. 3) у порівнянні з немодифікованою смолою ЕД-20. У той же час, утворення гелю внаслідок фізичної та хімічної взаємодії модифікованої епоксидної матриці з поверхнею частинок наповнювача є позитивним і визначає характер деформації, руйнування та інші властивості епоксидних зносостійких композицій [29].

Реакція отвердження епоксидних композицій ПЕПА є екзотермічною [17], з

підвищенням температури до 113–120 °С, що призводить до зменшення терміну їх «життєздатності», виникненню внутрішніх напружень, появи тріщин у виробках, особливо великогабаритних [30]. Введення модифікуючих добавок може сприяти зменшенню максимальної температури цієї реакції внаслідок перебігу конкурентних реакцій взаємодії епоксидних смол ЕД-20, ДЕГ-1 з їх реакційноздатними групами.

До того ж варто очікувати збільшення часу «життєздатності» композицій, а вбудовування олігомерних каучуків у тривимірну сітку поліепоксиду позитивно впливатиме на релаксаційні процеси, еластичність, ударну в'язкість та інші характеристики отверджених епоксидних композицій [13].

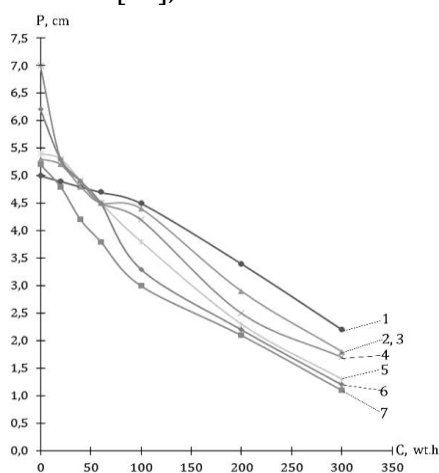


Fig.1. The influence of oligomeric rubbers on the spreading (P) of epoxy compositions with different content (C) of silicon carbide F1000 at $22 \pm 2^\circ\text{C}$: 1 - ED-20 (without rubber); 2 - SKN-14 GTR, 3 - SKN-14 KTR, 4 - SKMVP-10, 5 - SKD-GTR, 6 - SKD-KTR, 7 - SKI-GZ

Рис.1. Вплив олігомерних каучуків на розтікання (P) епоксидних композицій з різним вмістом (C) силіцій карбідом F1000 при $22 \pm 2^\circ\text{C}$: 1 – ЕД-20 (без каучуку); 2 – СКН-14 ГТР, 3 – СКН-14 КТР, 4 – СКМВП-10, 5 – СКД-ГТР, 6 – СКД-КТР, 7 – СКІ-ГЗ

The influence of oligomeric rubbers (10 parts by weight) on the formation gel of epoxy matrix with silicon carbide F1000 at 22±2 °C

Таблиця 3

Вплив олігомерних каучуків (10 мас. ч.) на утворення гелю епоксидної матриці з силіцій карбідом F1000 при 22±2 °C

Oligomeric rubber	Silicon carbide content, parts by weight per 100 parts by weight ED-20	The content of the gel of matrix-filler,% wt.
- (without rubber)	20	6.5
	300	23.7
SKD-GTR	20	9.5
	300	38.5
SKD-KTR	20	10.1
	300	40.5
SKN-14GTR	20	7.7
	300	27.6
SKN-14KTR	20	8.1
	300	27.3
SKI-GZ	20	21.9
	300	45.0
SKMVP-10	20	17.9
	300	34.8
SKI-GDSH	20	21.4
	300	43.8

Дійсно, як свідчать дані табл. 4, олігомерні каучуки з різними функціональними групами, здатними взаємодіяти з епоксидними групами смол, суттєво впливають на перебіг екзотермічної реакції отвердження епоксидної матриці (ЕД-20 + ДЕГ-1) поліамінним отверджувачем ПЕПА та «життєздатність» композицій. Найбільший позитивний вплив на зниження максимальної температури екзотермічної реакції отвердження і збільшення часу до початку гелеутворення (і відповідно «життєздатності» композицій) мають олігомерний

гідроксилвмісний каучук (СКД-ГТР) та нітрогенвмісні каучуки СКМВП-10, СКИ-ГДШ. Введення в структуру олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами додатково статистично розташованих гідроксильних груп (СКД-1-ГТР) майже не впливає на максимальну температуру екзотермічної реакції отвердження, однак суттєво знижує час «життєздатності» композицій. Позитивний вплив на зниження максимальної температури екзотермічної реакції отвердження епоксидних композицій також має введення силіцій карбиду.

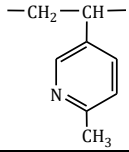
Table 4

Changing the parameters of exothermic reaction of the interaction epoxy resin ED-20 with polyethylenepolyamine at 20°C in the presence of oligomeric rubbers (10 parts by weight per 100 parts by weight of resin)

Таблиця 4

Зміна параметрів екзотермічної реакції взаємодії епоксидної смоли ЕД-20 з поліетиленполіаміном при 20°C у присутності олігомерних каучуків (10 мас.ч. на 100 мас. ч. смоли)

Oligomeric rubber	Functional groups in the structure of rubbers	Exothermic reaction parameters	
		maximum temperature, °C	time of gelation beginning, min
SKN-14 KTR	-CN; -COOH	88	36
SKD-KTR	-COOH	70	38
SKI-GDSH	$\begin{array}{c} \text{—C—NH—NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	63	54
SKI-GZ	$\begin{array}{c} \text{—C—NH—N=C—CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	108	47
SKN-14 GTR	-CN; -OH	82	51
SKD-GTR	-OH	50	94
SKD-1 GTR	-OH (closing and statistical)	53	62
SKD-0-E	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	89	47

SKMVP-10		51	76
SKN-8-1KTR	-CN; -COOH (closing and statistical)	52	62
- (without rubber)	-	118	32

Таким чином, складові зносостійких епоксидних композицій впливають на перебіг основних стадій їх утворення – сумісність компонентів, змочування та розтікання по поверхні наповнювачів, утворення гелю епоксидна матриця – наповнювачі, екзотермічну реакцію взаємодії епоксидних груп матриці з амінними групами отверджувача, що дозволяє керувати процесом отвердження композицій та їх властивостями.

Висновки

Розрахунковим методом визначено і експериментально підтверджено початкову сумісність епоксидної матриці (діанова смола ЕД-20, аліфатична смола ДЕГ-1) із олігомерними каучуками різної хімічної будови і показано можливість її покращення шляхом застосування бутадієн-нітрильних каучуків з кінцевими гідроксильними та карбоксильними групами з підвищеним вмістом (14-40% мас.) акрилонітрилу, олігоізопрену з кінцевими гідразидними групами.

Встановлено вплив складових компонентів зносостійких епоксидних композицій, олігомерних каучуків на процес змочування ними високотвердих за шкалою Мооса модельних поверхонь наповнювачів і з'ясовано, що олігомерні каучуки не покращують змочування поверхні бор і силіцій карбідів та не суттєво впливають на цей процес при застосуванні електрокорунду; вони також не сприяють покращенню розтікання високонаповнених (>100 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) силіцій карбідом F1000 епоксидних композицій.

При оцінці впливу епоксидних композицій на процес змочування ними високотвердих поверхонь слід враховувати крайовий кут змочування як після нанесення їх на поверхні, так і після розтікання по ним.

Доведено, що олігомерні каучуки сприяють зв'язуванню епоксидної матриці з наповнювачами, що є передумовою підвищення експлуатаційних характеристик

наповнених зносостійких епоксидних композитів.

Показано позитивний вплив олігомерних каучуків на зниження температури екзотермічної реакції отвердження композицій, підвищення їх «життєздатності» як основних технологічних характеристик при переробці епоксидних композицій.

Referens

- [1] Oligomer Technology and Applications / Constantin V. Uglea. - CRC Press, 1998. – 528 p.
- [2] Zheng, Na. Jie, Suyan, Li, Bogeng (2016). Synthesis, Chemical Modifications and Applications of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *Progr. in Chem.* 28 (5), 665-672.
- [3] Moad, G. (2017). Reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerization of conjugated diene monomers: butadiene, isoprene and chloroprene. *Polym. Int.*, 66, 26-41.
<https://doi.org/10.1002/pi.5173>
- [4] Degtyarev O. V. (Ed.). (2018). [Science for the space industry]. *Informatsionnyy byuleten' Koordinatsionnogo soveta po organizatsii sovместnykh rabot GP «KB «Yuzhnoye» i nauchnykh uchrezhdeniy NAN Ukrainy – Information bulletin of the Coordination Council on the organization of joint work of the «KB «Yuzhnoye» and scientific institutions of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (2), 75-78 (in Russian).
- [5] Cheng, Tianze. (2019). Review of novel energetic polymers and binders – high energy propellant ingredients for the new space race. *Designed Monomers and Polymers*, 22 (1), 54-65.
<https://doi.org/10.1080/15685551.2019.1575652>
- [6] Pant, Chandra Shekhar, Santosh, Mada S. S. N. M., Banerjee, Shaibal, Khanna, Pawan K. (2016). Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *J. Energetic Mater*, 34 (4), 440-449.
<https://doi.org/10.1080/07370652.2015.1119915>
- [7] Vodovozov, G. A., Marakhovskiy, K. M., Kostromina, N. V., Osipchik, V. S., Aristov, V.M., Kravchenko, T. P. (2017). [Development of epoxy-rubber binders for the creation of reinforced composite materials]. *Plasticheskie massy – Plastic mass*, (5-6), 9-13 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2017-5-6-9-13>
- [8] Meyirbekov, M. N., Ismailov, M. B. (2020). [Influence of rubber on mechanical properties of epoxy resin and carbon fiber (Review)]. *Complex Use of Mineral Resources*, (1), 11-21.
<https://doi.org/10.31643/2020/6445.02>

- [9] Boyko, V. P., Dmitrieva, T. V., Grishchenko, V. K., Mishak, V. D., Lebedev, A. V., Kozyakov, P. V., Valovy, V. P., Krimovskaya, S. K., Nevmerzhitska, G. M. (2015). Ukraine Patent, No.101715 A. Kyiv, Ukraine. Institute of Macromolecular Chemistry.
- [10] Zaitsev, Yu. S., Kochergin, Yu. S., Pacter, N. K., Coachman, R. W. (1990). [Epoxy oligomers and adhesive compositions]. Kiev, USSR: Naukova Dumka (in Russian).
- [11] Pyrikov, O., Loyko, D. (2008). [Influence of liquid rubber on consumer properties of epoxy adhesive compositions]. *Goods and markets*, (1), 113–122 (in Ukrainian).
- [12] Volkov, V. P., Roginskaya, G. F., Chalykh, A. E., Rosenberg, B. A. (1982). [Phase structure of epoxy-rubber systems] *Russ. Chem. Rev.* 51(10), 1733–1752 (in Russian).
- [13] Poloz, A. Yu., Ebich, Yu. R., Prokopchuk, N. R., Dolinskaya, R. M., Mozalev, V.V. (2016). [Oligomeric rubbers with reactive groups as modifiers of epoxy wear-resistant compositions]. *Voprosy khimiy i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 72–76 (in Russian). http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2016_1_14
- [14] Kochergin, Yu. S., Zolotareva, V. V., Grigorenko, T. I. (2017). [Wear resistance of composite materials based on epoxy-rubber polymers]. *Bull. of Belarus State Technological Univ.* (4), 10–19 (in Russian). https://doi.org/10.12737/article_58ddfc7bea0549.53_745809
- [15] Poloz, A. Yu., Nikolenko, N. V., Ebich, Yu. R. (2019). [Features of adsorption of oligomeric constituents of epoxy compositions on aluminum powder]. *Voprosy khimiy i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 49–60 (in Russian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-49-60>
- [16] Kerber, M. L., Vinogradov, W. M., Golovkin, G. S., Gorbatkina, Yu. A., Krizhanovskiy, V. K., Cooperman, A. M., Simonov-Emelyanov, I. D., Khaliulin, V. I., Bunakov, V. A. (2008). [Polymer composite materials: structure, properties, technology]. In A. A. Berlin (Ed). St-Petersburg, Russian Federation: Profession (in Russian).
- [17] Poloz, A. Yu., Prokopchuk, N. R., Dolinskaya, R. M., Ebich, Yu. R. (2019). The influence of polyamines on the properties of epoxy composites. *Pytannya khimii ta himichnoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (5), 118–125. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-118-125>
- [18] Khozin, V. G. (2004). [Strengthening epoxy polymers]. Kazan, Russian Federation: PIK "House of the press" (in Russian).
- [19] Muzhev, V. V., Boyko, V. P., Myshak, V. D., Grishchenko, V. K., Nesterov, A. E. (2016). [Compatibility of components and phase separation during the formation of epoxy-rubber compositions]. *Polymer journal.* 38(2), 125-134 (in Russian). http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2016_38_2_5
- [20] Askadsky, A. A. (1999). [One of the possible criteria for assessing the compatibility of polymers]. *Vysokomolek. soed.*, A41 (1), 86–92.
- [21] Vakula, V. L., Pritykin, L. M. (1984). [Physical chemistry of polymer adhesion]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
- [22] Askadsky, A. A. (1995). [Quantitative analysis of the effect of chemical structure on the physical properties of polymers]. *Vysokomolek. soed.*, B37 (2), 332-357.
- [23] Poloz, A. Yu., Ebich, Yu. R., Dolinskaya, R. M., Prokopchuk, N. R. (2021) [Evaluation of the effectiveness of epoxy-containing diluents-modifiers for epoxy compositions]. *Polymer materials and technologies*, 7 (1), 33–40 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40>
- [24] Poloz, A. Yu., Vaschenko, Yu. N., Danileiko, T. V. (2004). [Basic physical and chemical characteristics and adhesive properties of low molecular weight rubbers]. *Voprosy khimiy i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 127–132 (in Russian).
- [25] Ilyushin, V. A. (2013). [Physicochemistry of nanostructured materials: textbook. allowance], Novosibirsk: Publishing house of NSTU, 2013 (in Russian).
- [26] Clark Ashley R. (2007). [Microscopic methods of materials research. (S. L. Bazhenov, Trans.)], Moscow: Technosphere (in Russian).
- [27] Klymenko, A., Sytar, V., Kolesnyk, I. (2014). Adhesion of poly(m-p-phenyleneisophthalamide) coatings to metal substrates. *Progress in Organic Coatings*, 77 (11), 1597–1602. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.028>
- [28] Novoselova, S. N., Tatarintseva, O. S., Uglova, T.K. (2013). [Influence of the degree of filling of epoxy compositions with microcalcite of different dispersion on their rheological properties]. *Plasticheskie massy – Plastic mass*, (6), 3741 (in Russian).
- [29] Poloz, O. Yu., Ebich, Yu. R. (2017). [Interaction of components of highly filled cold-cured epoxy compositions with silicon carbide during formation of their dispersed structure]. *Voprosy khimiy i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (3), 53–57 (in Ukrainian).
- [30] Poloz, A. Yu., Ebich, Yu. R., Dolinskaya, R. M., Mozgalev, V. V., Prokopchuk, N. R. (2016). [Comparative evaluation of polyamine hardeners of epoxy compositions]. *Polymer materials and technologies*, 2 (1), 30-35 (in Russian).