

АНОТАЦІЯ

Носова А.М. Композити адгезивного призначення на основі продуктів тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідних каучуків. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія. – Український державний університет науки і технологій, Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2024.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології природних і синтетичних полімерів, жирів та харчової продукції Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Рідкі полісульфідні каучуки широко використовуються для модифікації епоксидних клеїв, оскільки дозволяють підвищити адгезію й еластичність, особливо за негативних температур. Недоліком епоксидно-полісульфідних композицій є те, що для реалізації високого ефекту модифікації їх отверднення необхідно здійснювати за підвищених (до 120°C) температур. Під час отверднення без підведення тепла ззовні («на холоді») модифікувальна дія полісульфідного каучуку виявляється значно меншою мірою. Варто зазначити, що на практиці часте застосування підвищених температур отверднення є небажаним (оскільки пов'язане з додатковою витратою енергії) або неможливим (у разі склеювання великогабаритних виробів зі складною конфігурацією, а також матеріалів з невисокою теплостійкістю).

У зв'язку з цим достатньо актуальним є підвищення адгезивних та інших фізико-механічних властивостей епоксидно-полісульфідних композицій, отверднених без теплової обробки. За аналогією з рідкими карбоксилатними каучуками на основі олігобутадієну припускаємо, що суттєво покращити комплекс властивостей можливо шляхом попереднього (перед додаванням

отверджувального агента) проведення реакції взаємодії меркаптанових груп і оксиранових циклів за підвищеної температури, після чого використовувати продукт попередньої реакції тіоетерифікації частини епоксидних клеїв для отверднення за кімнатної температури.

Об'єкт дослідження – адгезивні композити на основі епоксидних смол і полісульфідного каучуку, модифіковані продуктом попередньої реакції тіоетерифікації.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між складом, режимами попередньої реакції тіоетерифікації та фізико-механічними, адгезивними властивостями епоксидно-полісульфідних композитів, а також шляхи керування їх фізико-механічними характеристиками.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об'єкт і предмет досліджень, описано методи досліджень, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, наведено зв'язок роботи з науковими темами, особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячений аналітичному огляду літератури, що висвітлює сучасний стан розробок в області модифікації епоксидних смол полісульфідними каучуками. Проаналізовано фізико-хімічні механізми взаємодії оксиранових циклів з меркаптановими групами, що є основою реакції тіоетерифікації. Встановлено наявні методи покращення адгезивних і деформаційно-міцнісних характеристик епоксидних композицій. Визначено ключові недоліки існуючих підходів, зокрема, недостатню однорідність хімічної сітки та обмеження щодо регулювання властивостей через нерівномірний розподіл модифікатора. Підсумовано доцільність розробки нових методів модифікації, зокрема попередньої реакції тіоетерифікації, для отримання епоксидно-полісульфідних композитів із покращеними експлуатаційними характеристиками.

У **другому розділі** наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів, зокрема епоксидної смоли, полісульфідного каучуку, отверджувачів,

розріджувачів і пластифікаторів. Обґрунтовано вибір методик досліджень, що забезпечують оцінку фізико-механічних і адгезивних властивостей епоксидно-полісульфідних композицій. Подано опис підготовки зразків для експериментів, зокрема послідовності змішування компонентів.

Третій розділ присвячено комплексним дослідженням впливу продукту попередньої реакції тіоетерифікації (ПРТЕ) на адгезивні, фізико-механічні та динамічні властивості епоксидно-полісульфідних композицій. Показано, що впровадження ПРТЕ дозволяє досягти значного підвищення адгезивної міцності без суттєвого зниження когезійної міцності, водостійкості та щільності вузлів хімічної сітки. Проведено аналіз впливу концентрації полісульфідного каучуку та умов тіоетерифікації на релаксаційні, термомеханічні характеристики, а також встановлено оптимальні параметри отримання матеріалів із покращеними експлуатаційними властивостями.

Четвертий розділ присвячено розробці та випробуванню клейової композиції, створеної на основі продукту попередньої реакції тіоетерифікації епоксидної смоли і полісульфідного каучуку. Запропонована заміна механічної суміші компонентів на ПРТЕ забезпечує значне підвищення адгезивної міцності, когезійної міцності та роботи руйнування, одночасно покращуючи водо-, оливо- і бензостійкість клею. Розроблений клей показав високу стабільність властивостей при різних режимах отверднення, що дозволяє використовувати його в умовах підвищеної вологості, впливу агресивних середовищ та теплового старіння.

Висновки підсумовують основні результати досліджень, підтверджують досягнення мети роботи та визначають напрями подальших досліджень.

Ключові слова: епоксидна смола, полісульфідний каучук, реакція тіоетерифікації, динамічний механічний аналіз, фізико-механічні властивості, композити адгезивного призначення.

ABSTRACT

Nosova A.M. Composites for adhesive purposes based on thioetherification products of epoxy resins and polysulfide rubbers.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in speciality 161 - Chemical Technology and Engineering - Ukrainian State University of Science and Technology, Educational and Research Institute “Ukrainian State University of Chemical Technology” of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2024.

The dissertation was carried out at the performed at the Department of Technology of Natural and Synthetic Polymers, Fats and Food Products of the State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology” of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

Liquid polysulfide rubbers are widely used to modify epoxy adhesives, as they can increase adhesion and elasticity, especially at low temperatures. The disadvantage of epoxy-polysulfide compositions is that to achieve a high modification effect, they must be cured at elevated temperatures (up to 120°C). When curing without heat input from the outside (‘in the cold’), the modifying effect of polysulfide rubber is much less pronounced. It is worth noting that in practice, frequent use of elevated curing temperatures is undesirable (as it involves additional energy consumption) or impossible (in the case of bonding large-sized products with complex configurations, as well as materials with low heat resistance).

In this regard, it is quite important to improve the adhesive and other physical and mechanical properties of epoxy-polysulfide compositions cured without heat treatment. By analogy with liquid carboxylate rubbers based on oligobutadiene, we assume that it is possible to significantly improve the set of properties by preliminary (before adding a curing agent) carrying out the reaction of interaction between mercaptan groups and oxirane cycles at elevated temperature, and then using the product of the preliminary thioesterification reaction of a part of epoxy adhesives for curing at room temperature.

The object of research is adhesive composites based on epoxy resins and polysulfide rubber modified with a product of a preliminary thioesterification reaction.

The subject of the study is the relationship between the composition, modes of the preliminary thioesterification reaction and the physical, mechanical, and adhesive properties of epoxy-polysulfide composites, as well as ways to control their physical and mechanical characteristics.

The **introduction** substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the purpose, objectives, object and subject of research, describes research methods, highlights the scientific novelty and practical significance of the results, and provides the connection of the work with scientific topics and the personal contribution of the applicant.

The **first chapter** is devoted to an analytical review of the literature on the current state of development in the field of epoxy composites with modifiers, requirements for their physical, mechanical and adhesive properties. The main methods of modification of epoxy resins with polysulfide rubbers, mechanisms of interaction of oxirane and mercaptan groups are analyzed. The expediency of using the product of the preliminary thioesterification reaction to create compositions with improved characteristics is substantiated.

The **second section** describes the characteristics of materials, including epoxy resin, polysulfide rubber, hardeners, and their properties. Methods for obtaining compositions, including thioesterification and curing processes, are described. The conditions for conducting experimental studies and methods for evaluating physical, mechanical, and adhesive characteristics are defined.

The **third chapter** is devoted to a comprehensive study of the effect of the product of the preliminary thioesterification reaction (PTR) on the adhesive, physical, mechanical, and dynamic properties of epoxy-polysulfide compositions. It is shown that the introduction of the PRTE allows achieving a significant increase in adhesive strength without a significant decrease in cohesive strength, water resistance, and density of chemical network units. The influence of the concentration of polysulfide rubber and thioesterification conditions on the relaxation and thermomechanical characteristics was

analyzed, and the optimal parameters for obtaining materials with improved performance properties were determined.

Chapter 4 is devoted to the development and testing of an adhesive composition based on the product of the preliminary thioesterification reaction of epoxy resin and polysulfide rubber. The proposed replacement of the mechanical mixture of components with PRTE provides a significant increase in adhesive strength, cohesive strength, and fracture work, while improving the adhesive's water, oil, and gasoline resistance. The developed adhesive has shown high stability of properties under different curing conditions, which allows it to be used in conditions of high humidity, exposure to aggressive environments and thermal aging.

The **conclusions** summarize the main results of the research, confirm the achievement of the work goal and identify areas for further research.

Keywords: EPOXY RESIN, POLYSULFIDE RUBBER, THIOETHERIFICATION REACTION, DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES, ADHESIVE COMPOSITES

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Sukhyu, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Sukhyu, M.K.; Kryshen, V.P., Huang, Y.; Kocherhin, Yu.; Hryhorenko, T. *Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification*. Питання хімії та хімічної технології : наук.-техн. журн.; Дніпро, № 3 (136). 2021; pp 128–136; doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, проведення експериментальних досліджень, оформлення та подання статті.*

2. Sukhyu, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Huang Yudong; Kocherhin, Yu.S.; Hryhorenko, T.I. *Influence of concentration of thiokol, amount of the hardener and filler on properties of epoxide-polysulphide composites*. Journal of Chemistry and Technologies. Vol. 29 (4). 2021; pp 531–539; doi: 10.15421/jchemtech.v29i4.236607. *Особистий внесок здобувача – аналіз*

літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.

3. Sukhyu, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.; Sukhyu, M.K.; Huang, Y.; Kochergin, Yu.; Hryhorenko, T. *Properties of composite materials based on epoxy resin modified with dibutyltin dibromide*. Питання хімії та хімічної технології : наук.-техн. журн.; Дніпро. № 4 (137). 2021; pp 118–125; doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-118-125. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, подання статті.*

4. Сухий К.М.; Носова А.М.; Беляновська О.А.; Суха І.В.; Yiqi Wu, Kocherhin Yu.; Hryhorenko T. *Вплив розріджувачів і пластифікаторів на властивості епоксидно-полісульфідних композитів*. Полімерний журнал : наук. журн. з хімії та фізики полімерів, полімер. матеріалів і композитів. Академперіодика; Київ, Т. 43, № 3, 2021; сс 172–179; doi: 10.15407/polymerj.43.03.172. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів і подання статті.*

5. Sukhyu, K.; Belyanovskaya, E.; Nosova, A.; Sukha, I.; Sukhyu, M.; Huang, Y.; Kochergin, Y.; Hryhorenko, T. *Dynamic mechanical properties of epoxy composites modified with polysulphide rubber*. Chemistry & Chemical Technology. 2022, Vol. 16 (3); pp 432–439; doi: 10.23939/chcht16.03.432. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, подання статті.*

6. Sukhyu, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Frolova, L.A.; Sukhyu, M.K.; Huang Yudong; Kocherhin, Yu.S.; Hryhorenko, T.I. *Influence of polyoxypropylenetriamin and content of oxirane rings on properties of epoxy-polysulfide composites*. Journal of Chemistry and Technologies, 2022, Vol. 30 (4); pp 577–585; doi: 10.15421/jchemtech.v30i4.260487. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів та подання статті.*

Наукові праці, що додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Nosova, A.N.; Shevchenko, O.B.; Sukhyu, K.M.; Hryhorenko, T.I. *Regulation of the properties of epoxy-thiokol compositions based on the products of preliminary reaction of thioetherification*. Полімери спеціального призначення: зб. тез доповідей X Українсько-польської наук. конф. 21-24 вересня 2020 р.; Львів, 2020; с 160. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, подання тез.*

2. Носова, А.М.; Сухий, К.М.; Беяновська, О.А.; Григоренко, Т.І. *Вплив кількості твердника на властивості епоксидно-полісульфідних композитів*. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2021: матер. V Всеукр. наук. конф., 10 квітня 2021 р.; вид-во «Середняк Т.К.»; Дніпро, 2021; сс 67–70. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, подання тез.*

3. Nosova, A.M.; Sukhyu, K.M. *Properties of polymers based on the product of chemical modification of epoxy resin with dibromide dibutyl tin using polysulphide rubber*: Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2022): зб. тез доповідей V Міжнар. (XV Української) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, 22–24 березня 2022 р., м. Вінниця; Донецький нац. ун-т ім. Василя Стуса; Вінниця, 2022; с 157. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, подання тез.*

4. Nosova, A.; Sukhyu, K.; Xiang Meng; Hryhorenko, T. *Dynamic mechanical properties of epoxy-polysulfide mixtures*: XV Українська конференція з високомолекулярних сполук з міжнародною участю «ВМС-2022» (25-27 жовтня 2022 р.): матер. конф.; вид-во Ліра-К; Київ, 2022; сс 140–142. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, подання тез.*

5. Nosova, A.N.; Belyanovskaya, E.A.; Yeromin, O.O.; Prokopenko, O.M.; Sukhyu, K.M.; Hryhorenko, T. *The effect of heating in air and hot water on the dynamic mechanical properties of epoxy-thiokol polymers*: Теоретичні та

експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2022 : матер. І Міжнар. наук. конф., що присвячена 100-річчю Дніпровського держ. аграрно-економічного ун-ту. 20 травня 2022 р.; вид-во «Середняк Т.К.»; Дніпро, 2022, сс 57–60. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

– відкриття і патенти України й інших країн:

1. Спосіб одержання епоксидного клею холодного тверднення : пат. 150980 Україна : МПК (2022.01) C08L 63/00 C08K 5/053 / А.М. Носова, Т.І. Григоренко, Ю.С. Кочергін, М.К. Сухий, О.Б. Шевченко, К.М. Сухий. № u2021 07201; заявл. 13.12.2021; опубл. 18.05.22, Бюл. № 20/2022 (кн. 1). *Особистий внесок здобувача: планування та проведення експериментальних досліджень, обробка результатів досліджень, патентний пошук, підготовка і подання патенту.*