

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
« УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ »
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НОСОВА АЛЛА МИКОЛАЇВНА

УДК 678.686

ДИСЕРТАЦІЯ
КОМПОЗИТИ АДГЕЗИВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ
ТІОЕТЕРИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ І ПОЛІСУЛЬФІДНИХ
КАУЧУКІВ

16 – Хімічна та біоінженерія
161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.М. Носова

Науковий керівник:

Суша Ірина Валеріївна,
кандидат технічних наук, доцент

Дніпро – 2024

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.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1 СКЛАД, СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ І ПОЛІСУЛЬФІДНИХ КАУЧУКІВ.....	19
1.1 Існуючі уявлення про епоксидні смоли та матеріали на їх основі	19
1.2 Способи зміцнення епоксидних полімерів.....	22
1.3 Синтез, структура і властивості полісульфідних каучуків.....	27
1.4 Суміші епоксидних смол із полісульфідними каучуками: хімізм процесів суміщення, властивості та застосування.....	30
1.5 Наукова гіпотеза досліджень	37
Висновки до розділу 1	39
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	42
Приготування суміші смол	44
Методи досліджень	46
РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ З ПОЛІСУЛЬФІДНИМ КАУЧУКОМ.....	49
3.1 Фізико-механічні властивості епоксидно-полісульфідних сумішей на основі продуктів ПРТЕ	49
3.2 Динамічні механічні властивості композитів на основі продуктів ПРТЕ61	
3.3 Регулювання властивостей композитів на основі продуктів ПРТЕ змінюючи концентрації полісульфідного каучуку і кількості отверджувача ЕС.....	76
3.4 Регулювання властивостей композитів на основі ПРТЕ з додаванням невеликої кількості поліоксипропілентриаміну і змінюючи вміст оксиранових циклів.....	83
3.5 Вплив розчинників і пластифікаторів на властивості композитів на основі продуктів реакції тіоетерифікації епоксидних смол із полісульфідним каучуком.....	94

3.6 Регулювання властивостей композитів на основі продуктів ПРТЕ епоксидних смол з полісульфідним каучуком. Змішування епоксидних смол різної молекулярної маси	105
3.7 Регулювання властивостей композитів на основі продукту хімічної модифікації ЕС дибромідом дибутилолова за допомогою полісульфідного каучуку	112
Висновки до розділу 3	129
РОЗДІЛ 4 ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНОЇ КЛЕЄВОЇ КОМПОЗИЦІЇ .	131
Висновки до розділу 4	140
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	144
ДОДАТКИ.....	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВПС – взаємопроникні полімерні сітки

ГС – герметизувальні суміші

ДЕТА – діетилентриамін

ДСК – диференціальна сканувальна калориметрія

ЕГ – епоксидні групи

ЕО – епоксидний олігомер

ЕП – епоксидні полімери

ЕПК – епоксидно-полісульфідні клеї

ЕС – епоксидна смола

ММ – молекулярна маса

МС – механічні суміші

ООГ – оловоорганічні галогеніди

ПЕПА – поліетиленполіамін

Пк – покриття

ПОПТА – поліоксипропілентриамін

ПРЕ – попередня реакція етерифікації

ПРТЕ – попередня реакція тіоетерифікації

ТЕТА – триетилентетрамін

ВСТУП

Актуальність дослідження. Дослідження адгезивних композитів на основі продуктів тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідного каучуку є актуальним з низки причин, що охоплюють як досягнення матеріалознавства, так і практичне промислове застосування.

Епоксидні смоли широко використовуються в різних галузях завдяки своїм механічним властивостям і міцній адгезії. Однак вони часто обмежені притаманною їм крихкістю і низькою ударостійкістю. Інтеграція полісульфідного каучуку, особливо за допомогою тіоетерифікації, значно підвищує міцність, гнучкість і ударостійкість епоксидних композитів. Ця модифікація дає змогу створювати матеріали, що зберігають високу міцність і водночас більш стійкі до механічних впливів.

Адгезивні композити, отримані в результаті тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідного каучуку, мають чудову стійкість до факторів навколишнього середовища, таких як хімічні речовини, волога і зміни температури. Це робить їх особливо придатними для суворих умов морської, аерокосмічної та автомобільної промисловості). Ці властивості забезпечують більш тривалий термін служби матеріалів, здатних протистояти агресивним середовищам, тим самим знижуючи витрати на технічне обслуговування і підвищуючи безпеку.

Однією з істотних переваг цих композитів є їхня універсальність. Регулюючи концентрацію полісульфідного каучуку і додаючи різні наповнювачі та пластифікатори, фізичні властивості композитів можна точно налаштувати відповідно до конкретних вимог. Можливість індивідуального налаштування робить ці матеріали затребуваними для широкого спектра застосувань: від промислових клеїв до високоефективних покриттів.

Розробка і використання сучасних адгезивних композитів сприяють зусиллям зі сталого розвитку в матеріалознавстві. Підвищена довговічність і продуктивність призводять до збільшення терміну служби конструкцій і

компонентів, зменшення частоти заміни та ремонту. Це не тільки економить ресурси, а й зводить до мінімуму вплив на довкілля, пов'язаний із процесами виробництва та утилізації.

Тривалі дослідження продуктів тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідного каучуку являють собою значну інновацію в галузі матеріалознавства. Синтез і визначення характеристик цих передових композитів відкривають нові можливості для розробки матеріалів наступного покоління з чудовими експлуатаційними характеристиками. Ці інновації можуть сприяти розвитку різних високотехнологічних галузей, пропонуючи нові рішення давніх проблем.

Дослідження адгезивних композитів на основі продуктів тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідного каучуку є не тільки актуальним, а й необхідним для створення міцних, високоефективних матеріалів. Їхні поліпшені механічні властивості, стійкість до впливу довкілля та універсальність роблять їх незамінними в багатьох галузях промисловості. Та їхній внесок у сталий розвиток і потенціал інновацій підкреслює важливість продовження досліджень і розробок у цій галузі.

Метою дисертаційної роботи є розробка нових епоксидно-полісульфідних композицій з підвищеною адгезивною міцністю та високими фізико-механічними властивостями при відсутності додаткового нагрівання при отвердженні.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **задачі**:

- визначити оптимальні режими проведення попередньої реакції тіоетерифікації (ПРТЕ).
- провести порівняльне дослідження епоксидно-полісульфідних композитів на основі ПРТЕ і механічних сумішей.
- дослідити можливості регулювання властивостей композицій на основі ПРТЕ за допомогою пластифікаторів, активних розбавників, наповнювачів та інших модифікаторів.

- розробити рецептури клею на основі ПРТЕ з покращеними властивостями.

Об'єкт дослідження: полімерні композити на основі епоксидно-полісульфідних систем.

Предмет дослідження: процеси формування структури та комплексу адгезивних і фізико-механічних властивостей епоксидно-полісульфідних композитів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- уперше запропоновано і теоретично обґрунтовано для покращення адгезивних і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів проводити попередню реакцію тіоетерифікації епоксидних груп діанових смол меркаптановими групами полісульфідного каучуку до введення отверджувача, що дозволяє досягти підвищення їх експлуатаційних характеристик при наступному отвердженні за кімнатної температури;
- уперше встановлено оптимальні температурно-часові умови проведення попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком для досягнення максимальних адгезивних та фізико-механічних властивостей композитів;
- уперше встановлено ефект покращення властивостей клейових з'єднань при застосуванні продукту попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком у порівнянні з механічними сумішами цих продуктів;
- доведено ефективність регулювання властивостей епоксидних композитів за допомогою зміни хімічного складу продуктів тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком.

Практичне значення одержаних результатів полягає у створенні адгезивів і композиційних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками:

- визначено оптимальні умови проведення попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком ($160^{\circ}\text{C} \times 2$ години), що

забезпечують високі експлуатаційні властивості епоксидних композитів: ударну в'язкість 14,5–17,2 кДж/м², статичну адгезивну міцність 34,5–37,6 МПа, динамічну адгезивну міцність 42,8–48,1 МПа;

- епоксидні клеї на основі продуктів попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком забезпечують ефективну герметизацію та захист конструкцій у середовищах із високою вологістю і хімічним навантаженням;

- розроблено епоксидні композиційні матеріали для виробництва багатошарових покриттів, у яких внутрішній шар забезпечує високу адгезію до субстрату з міцністю при зсуві 40,2 МПа, зовнішній шар – стійкість до механічних і хімічних впливів з міцністю при розтягування 68,4 МПа;

- найбільш ефективні композиційні матеріали на основі епоксидних смол модифікованих продуктом попередньої реакції тіоетерифікації пройшли перевірку у виробничих умовах ПАТ «Дніпропетровський тепловозремонтний завод».

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, що викладені в дисертації та винесені на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової і патентної літератури; участь у плануванні та проведенні теоретичних і експериментальних досліджень; аналіз та інтерпретація отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені на X Українсько-польській науковій конференції "Полімери спеціального призначення" (м. Львів, 21–24 вересня 2020 р.); V Всеукраїнській науковій конференції "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів" (ТАСХ-2021) (м. Дніпро, 10 квітня 2021 р.); ХПС-2022: Хімічні проблеми сьогодення, V Міжнародній (XV Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 22–24 березня 2022 р.); XV Українській конференції з високомолекулярних сполук з

міжнародною участю (ВМС-2022) (м. Київ, 25–27 жовтня 2022 р.); І Міжнародній науковій конференції "Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів", присвяченій 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету (м. Дніпро, 20 травня 2022 р.)

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у 12 наукових працях, зокрема: 6 статей у наукових виданнях, що індексуються в наукометричній базі даних Scopus; 5 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських конференціях; 1 патент України.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами (українською та англійською), вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку літератури, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінок, з них – 49 рисунки по тексту, 13 таблиці по тексту, списку використаних літературних джерел з 176 найменування на 20 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СКЛАД, СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ І ПОЛІСУЛЬФІДНИХ КАУЧУКІВ

1.1 Існуючі уявлення про епоксидні смоли та матеріали на їх основі

Уперше діанові епоксидні смоли (на основі дифенілолпропану (ДФП, тривіальна назва бісфенол А) та епіхлоргідрину) були синтезовані наприкінці 1930-х рр. П'єром Кастаном (Швейцарія) і Сільван Грінлі (США) [1-3]. Проте перший вдалий промисловий випуск зазначених смол датовано 1947 р. Надалі впродовж 10 років обсяг їх виробництва становив понад 13,6 тис. т, а в подальші шість років збільшився утричі [3].

Наприкінці 1950-х рр. було синтезовано нові епоксидні смоли, що отримали назву епоксидно-діанові (або діанові). Наприкінці 1960-х рр. промисловістю було опановано виробництво щонайменше 25 типів смол. На той час термін «епоксидні смоли» був узагальненим, тому зараз охоплює цілий клас матеріалів: насамперед – гліцидилових ефірів різноманітних сполук, що містять у молекулі активний атом водню (феноли, спирти, аміни, фенольні й інші смоли), а також продукти безпосереднього епоксидування ненасичених сполук (рослинні олії, циклоаліфатичні сполуки, що містять подвійні зв'язки) надкислотами [2].

Світовий ринок епоксидних смол у 1960-1990-х рр. розвивався досить бурхливими темпами (збільшення продажів на 5-7% щорічно) [4, 5]. До середини 1990-х рр. споживання епоксидних смол у Західній Європі становило 200 тис. т/рік, у США – близько 180 тис. т, у Японії – близько 150 тис. т, причому провідні позиції на ринку (2/3 світового виробництва) мали дві найбільші фірми: Shell (Великобританія) і Dow Chemical (США). Основними галузями застосування епоксидних смол є [6-17]:

- захисні покриття (антикорозійні та хімістійкі покриття в хімічній і нафтовій промисловості, харчовій промисловості для захисту консервної тари, у автомобіле- і суднобудуванні тощо) – 45%;

- покриття для підлог цивільних і промислових будівель, полімербетони, герметики і ремонтні розчини (цивільне та промислове будівництво) – 20%;

- шаруваті пластики для виготовлення діелектриків і друкованих плат – 12%;

- заливальні та просочувальні компаунди електротехнічного призначення – 12%;

- клеї та композиційні матеріали – 5-7%.

Останнім часом виробництво епоксидних смол зростає. Провідні виробничі потужності розташовані в Азіатсько-тихоокеанському регіоні. На частку Китаю припадає 37% світового виробництва епоксидних смол. У майбутньому очікується подальше збільшення випуску матеріалу в цьому регіоні.

Впродовж найближчих 6-8 років термореактивні смоли залишаться головною сполучною речовиною у виробництві композитних матеріалів. Ємність світового ринку зростатиме щонайменше на 6% щорічно. Темпи збільшення споживання в розрізі за країнами розвиватимуться нерівномірно. Максимальний попит на рівні 7-8% на рік спостерігатиметься в Азіатському регіоні, у США споживання становитиме близько 3%, у Європі – близько 2% [18].

Незважаючи на малий обсяг виробництва (близько 1% від обсягу всіх полімерів – дещо більше 3 млн т за 2019 рік), вони набули значення особливого класу матеріалів із надзвичайно широкими можливостями застосування, що зумовлено їх специфічними і водночас майже універсальними властивостями [19-21]:

- низькою в'язкістю, особливо в поєднанні з активними розріджувачами, пластифікаторами і отверджувачами;

- здатністю до отверднення за кімнатної температури, а за наявності каталізаторів – і за знижених температур;

- мінімальною усадкою в процесі отверднення, що забезпечує низький рівень внутрішніх напружень у покриттях (далі – Пк) на їх основі;
- високою адгезією епоксидних Пк до різних матеріалів (металів, бетону, скла, каменю тощо) у поєднанні з комплексом фізико-механічних властивостей;
- відповідними антикорозійними характеристиками, що зумовлено наявністю в структурі їх молекул епоксидних, гідроксильних і простих ефірних груп, а також ароматичних кілець [19];
- високими електроізоляційними властивостями тощо.

Можна виокремити дві основні сфери збільшення ринку епоксидних смол. Перший ринок – це клей, що збільшується близько 3-5% на рік. Особливо затребуваний у галузі автомобілебудування, де епоксидні клеї використовують для з'єднання різнорідних матеріалів. З метою економії пального полегшують конструкцію машини завдяки використанню легшого алюмінію і пластмас замість традиційної сталі. Наприклад, у повнопривідному пікапі Ford F-150 використовується втричі більше клею, ніж у попередніх моделях [22].

При появі вуглецевого полотна і з розвитком композитних матеріалів епоксидні смоли знайшли широке застосування при виготовленні вуглепластиків. Тому другим основним ринком є композити, у яких епоксидні смоли поєднуються з вуглецевими або скляними волокнами. У світовій економіці найбільше споживання знайде в літакобудуванні, вітроенергетиці та в автомобільній промисловості. Прикладом зростання цього ринку може слугувати Boeing 787 Dreamliner, який складається близько 50% з композитів; що значно перевищує попередню модель 777, яка містила лише від 10 до 15% композитів. Суттєва відмінність Boeing 787 полягає в тому, що фюзеляж, що раніше був з алюмінієвого сплаву, зараз виготовляють з карбону, який розробила японська компанія Toray. В автомобільній промисловості електричний автомобіль BMW i3 зроблений повністю з композитів.

На території України було власне виробництво епоксидних смол і отверджувачів, де виробляли як епоксидно-діанові, так і спеціальні смоли: бромовані, циклоаліфатичні, олововмісні тощо, а також активні розріджувачі й

отверджувачі [21]. А основні сучасні тенденції виробництва епоксидних смол розглянемо на прикладі корейської фірми «KUKDO». Провідна тенденція – приведення у відповідність показників якості окремих марок до вимог індивідуальних споживачів і галузей. В асортименті «KUKDO» налічується понад 310 марок продукції. Зокрема рідких низькомолекулярних епоксидно-діанових смол (з молекулярною масою 340-670), що розрізняються значеннями епоксієквівалентної маси, в'язкості, вмістом омилюваного хлору і колірними характеристиками, випускається 27 марок. Другою тенденцією є використання для синтезу епоксидних смол не тільки бісфенолу А, а також його похідних, зокрема бісфенолу F, бісфенолу H, бромованого бісфенолу А, фенолформальдегідних смол, що уможливорює надання отримуваним полімерам певних специфічних властивостей. Третьою тенденцією можна визначити випуск модифікованих епоксидних смол: з активними розчинниками, три- і тетрафункціональних, еластифікованих димерною кислотою або каучуком, спеціальних – для отверднення за низьких температур, УФ-випромінюванням, ізоціанатами, водорозчинних тощо [23].

1.2 Способи зміцнення епоксидних полімерів

Епоксидні матеріали в техніці застосовують, як правило, у вигляді багатокомпонентних композицій, що тверднуть, які містять, окрім смоли та отверджувача, розчинники і пластифікатори, активні розріджувачі та флексибілізатори, тонкодисперсні та зернисті наповнювачі, барвники і пігменти, інші функціональні домішки, які додають специфічних властивостей [24-29], наприклад, електропровідність. При переробці, в основному, використовуються рідкі за кімнатної температури композиції з різною в'язкістю на основі низько- і середньомолекулярних смол без розчинників або високомолекулярних з розчинниками. Крім того, на основі твердих високомолекулярних смол виготовляють пресматеріали і порошки гарячого формування [30-33].

Понад 90% усіх епоксидних матеріалів виробляють на основі рідких смол, найпоширеніша форма їх застосування – це рідкі компаунди, до яких також можна віднести рідкі клеї та ЛФМ, що не містять розчинників.

У практиці епоксидні полімери (далі – ЕП), як правило, модифікують для поліпшення технологічних властивостей, зниження вартості, проте основна мета модифікації ЕП полягає в їх посиленні [14, 34, 35]. Посилення передбачає насамперед підвищення механічної міцності, твердості, модуля пружності, зносостійкості матеріалу, тобто ступеня його опору зовнішнім силовим впливам. Окрім того, поняття «посилення полімерів» передбачає підвищення стійкості до зовнішніх деструктивних чинників, зокрема, хімічно і фізично активних середовищ.

У реальній технології синтез сітчастого полімеру, при отвердженні епоксидних смол, як зазначалося вище, практично завжди відбувається за наявності розчинників, пластифікаторів, рідких каучуків та інших реакційноздатних домішок, дисперсних наповнювачів і пігментів, функціонально-технологічних домішок або в контакті з твердими підкладками різної природи (зокрема покриттів і клеїв). Ці компоненти беруть активну участь у процесі структуроутворення полімеру, частково змінюючи хімічну будову сітки, і ще більшою мірою топологію (тобто характер зв'язаності ланцюгових ділянок без урахування їх конкретної хімічної природи. «Лінійний», «розгалужений» і «сітчастий» полімер – основні поняття, що визначають різні види топологічної структури), щільність молекулярної структури, енергію міжмолекулярної взаємодії.

Способи модифікації сітчастих полімерів, отриманих на основі реакційноздатних мономерів і олігомерів, можна розділити на три групи: хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Можливості хімічної модифікації надзвичайно великі, оскільки десятки видів епоксидних смол та індивідуальних отверджувальних агентів (а також їх сумішей) дають змогу отримувати сітчасті полімери з величезною різноманітністю хімічної будови. Тому хімічна модифікація, що ґрунтується на

варіюванні будови молекул епоксидних смол, а ще частіше – виборі того чи іншого отверджувача, є основним способом зміни технологічних та експлуатаційно-технічних властивостей зв'язувальних, матриць, плівкоутворювальних [14-15, 36-40].

Проте в технологічній практиці доводиться створювати матеріали із завданими технологічними й експлуатаційними властивостями, використовуючи обмежений набір (найчастіше з економічних міркувань) промислових епоксидних смол (98% – діанових) і декількох отверджувачів. Тому частіше вдаються до методів фізико-хімічної і, рідше, фізичної модифікації [15, 41, 42]. У першому випадку, це пластифікація, тонкодисперсне наповнення, поєднання з рідкими каучуками й іншими полімерами. Крім пластифікації, здійснюваної розчиненням в епоксидній смолі (далі – ЕС) перед її отвердненням низькомолекулярних полярних з'єднань (розчинників, пластифікаторів), інші види сумісних компонентів утворюють у матриці епоксидного полімеру дискретну фазу з межею розподілу.

Сутність фізичної модифікації полягає у впливі механічних, електричних і електромагнітних полів на вихідні реакційноздатні системи з метою зміни надмолекулярної структури рідких олігомерів, а в подальшому – структури сітчастих полімерів.

З метою усунення невисокої ударо- і тріщиностійкості до складу епоксидних композицій додають домішки, які надають їм певної гнучкості. При цьому існують два способи надання епоксидному полімеру гнучкості: або шляхом додавання до структури молекул з довгими ланцюгами, які залишаються після отверднення непрореагованими, або шляхом додавання до ЕС елементів з довгими ланцюгами, які вступають в реакції під час отверднення. Перші належать до пластифікаторів, а другі – до флексибілізаторів [2, 43, 44].

Застосування пластифікаторів у технології епоксидних клеїв є досить обмеженим, оскільки вони мають тенденцію виділятися з системи в процесі отверднення і подальшого старіння. Фізична сутність пластифікації полягає в підвищенні рухливості макромолекул полімерів внаслідок ослаблення

міжмолекулярних фізичних зв'язків, що обмежують кінетичну гнучкість ланцюгів блокуванням полярних груп молекулами пластифікатора або внаслідок поділу ними ланцюгів чи агрегатів макромолекул [45]. Тому пластифікатори, як правило, знижують модуль пружності, механічну міцність і дещо збільшують розривне подовження полімерів у склоподібному стані. Як флексибілізатори, варто зазначити спеціальні епоксидні смоли, що мають в отвердненому стані високу ударну міцність, деформативність, міцність при згинанні [38, 46].

Більш ефективний підхід до вирішення задачі підвищення ударної міцності крихких склоподібних полімерів – модифікація їх каучуками [19, 47, 48]. Зміцнення термореактивних полімерів каучуками вперше було здійснено на початку 70-х років минулого століття. Більшість цих полімерів досить крихкі і вважалося, що суттєво збільшити їх ударостійкість неможливо. Застосування рідких каучуків уможливило вирішення цього завдання. Було встановлено, що найкращі модифікувальні властивості мають кополімери бутадієну з акрилонітрилом, які містять реакційноздатні групи (карбоксильні $-\text{COOH}$, гідроксильні $-\text{OH}$, амінні $-\text{NH}$, меркаптанові $-\text{SH}$), здатні утворювати міцні хімічні зв'язки з епоксидними групами смоли [49,50].

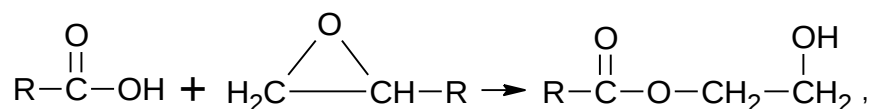
У роботах [14, 51, 52] зазначено, що каучук наявний в епоксидній матриці у вигляді дискретної, добре диспергованої фази. Ефективний поділ фаз абсолютно необхідний для успішного зміцнення епоксидного полімеру каучуком [53]. Для пояснення ефекту підвищення ударостійкості епоксидних полімерів рідкими каучуками запропоновано низку теорій, які можна поділити таким чином [54]:

- поглинання енергії частинками каучуку;
- поглинання енергії внаслідок плинності безперервної фази;
- утворення крейзів, що супроводжується порушенням суцільності зразка, і деформація полімеру в їх межах;
- перерозподіл напружень і релаксації;
- зсувна плинність як джерело поглинання енергії та припинення процесу збільшення тріщини;

- припинення збільшення крейзів на частинках каучуку, що слугують перешкодою для поширення тріщини.

Нині найбільшого поширення набула теорія мультиплетного крейзоутворення, що приділяє основну увагу частинкам каучуку як ініціаторам великої кількості крейзів, а також враховує можливість регулювання зростання крейзів частинками каучуку і смугами зсуву. Водночас постійно робляться спроби її модифікувати.

Наявність другої (каучукової) фази ряд дослідників [51, 55] вважає необхідною і достатньою умовою для забезпечення високої ефективності модифікації. Інші ж автори [56, 57] додають додаткову вимогу, яка передбачає хімічне зв'язування частинок каучуку з ЕС. У цитованих роботах додавання каучуку до смоли проводили за кімнатної температури, а отверднення композицій проводили за нагрівання до температури 120-150°C. Як зазначено в [56], у цьому діапазоні відбувається реакція етерифікації між епоксидними і карбоксильними групами за схемою:



тобто відбувається утворення хімічного зв'язку між молекулами каучуку і смоли. Тому встановити вплив кожного чинника (наявність каучукової фази і хімічного зв'язку між каучуком і ЕС) на властивості епоксидного полімеру досить складно.

Стосовно систем отверднених без нагрівання (за кімнатної температури) реакція етерифікації перебігати не може. Тому якщо провести реакцію етерифікації за підвищених температур, а потім продукт цієї реакції отвердити за кімнатної температури, то можна виявити вплив одного з чинників, а саме хімічного зв'язування на властивості модифікованих епоксидних полімерів. Зважаючи на зазначене вище, у роботі [58] було встановлено вплив способів додавання каучуку на фізико-механічні властивості епоксидних полімерів (далі – ЕП). Авторами наведено, що в разі модифікації каучуком ЕП, які тверднуть без

підведення тепла ззовні, проведення попередньої реакції естерифікації (далі – ПРЕ) є вирішальним чинником підвищення роботоздатності матеріалів.

1.3 Синтез, структура і властивості полісульфідних каучуків

Для модифікації епоксидних полімерів широко використовуються рідкі полісульфідні каучуки (тіоколи) [2, 59-73] загальної формули $\text{HS}[-\text{RS}_n-]_x\text{SH}$, які отримують деструкцією високомолекулярних полісульфідних каучуків. Процес здійснюють у водній дисперсії за допомогою сульфгідрату натрію з сульфідом натрію. Такий метод синтезу забезпечує отримання рідкого каучуку з кінцевими SH-групами. Рідкі полісульфідні каучуки характеризуються різним ступенем розгалуження. Останній визначається кількістю трифункціонального мономера, наприклад, трихлорпропану, який додають на стадії поліконденсації при отриманні високомолекулярного полісульфідного каучуку [74-77].

Структурування рідких полісульфідних каучуків ґрунтується на окисненні кінцевих сульфгідрильних груп за допомогою неорганічних оксидів і перекисів (наприклад, PbO_2 , MnO_2), органічних пероксидів (наприклад, гідропероксиду ізопропілбензолу), *p*-хінондіоксиму та інших окиснювачів. Рідкий полісульфідний каучук можна структурувати за кімнатної температури без помітних усадок.

Промислове виробництво рідких полісульфідних каучуків марок LP-2 і LP-3 вперше було організовано компанією Thiokol Chemical Corporation (США) у 1943 р. Композиції на основі полісульфідних каучуків широко використовують для отримання герметизувальних складів (герметиків), призначених для забезпечення непроникності під час дії агресивних середовищ. Герметики виготовляють на основі полісульфідних каучуків з молекулярною масою 1500-4000. Вони містять наповнювачі (крейду, діоксид титану, технічний вуглець тощо), адгезиви (фенолформальдегідні або епоксидні смоли), вулканізувальні агенти (пероксиди металів, *p*-хінондіоксим, пероксид бензоїлу та інші окиснювачі), пластифікатори та інші інгредієнти. До складу типового полісульфідного герметика входять (у мас. ч.): рідкий полісульфідний каучук LP-

2-100; технічний вуглець типу SRF-30; стеаринова кислота – 1; фенолоформальдегідна смола – 5; перекис свинцю – 7,5; дибутилфталат – 7,5 [78].

Рідкі полісульфіди вулканізують за кімнатних температур протягом 12-72 год. Механізм вулканізації полягає в окисненні кінцевих і бічних сульфгідрильних груп макромолекул; при цьому одночасно відбувається зростання і зшивання ланцюгів, що супроводжується переходом герметизувальних сумішей (далі – ГС), що мають консистенцію паст або в'язких рідин, до гумоподібного матеріалу [79-84].

Вулканізовані полісульфідні герметизувальні склади мають задовільні фізико-механічні властивості, високу адгезію до металів і неметалевих матеріалів (табл. 1.2), високу атмосферо- і вологостійкість. Вони стійкі до дії гасу, бензину, мінеральних олив, спиртів, розбавлених кислот, основ, інших агресивних середовищ і не викликають корозії металів (за винятком міді та срібла). Деякі види цих ГС, мають високі діелектричні властивості. Температурний інтервал експлуатації полісульфідних ГС від -60 до +135°C.

Герметики на основі рідкого полісульфідного каучуку застосовуються:

- в авіації – для герметизації паливних баків – кесонів, крилових і фюзеляжних відсіків, кабіни пілота, ілюмінаторів, металевих з'єднувачів типу важеля (болтових, заклепувальних, зварних, фланцевих, різьбових тощо) [83, 85-91];

Таблиця 1.2

Властивості вулканізованих герметизувальних складів на основі різних полімерів

Показники	Герметики на основі рідких полісульфідних каучуків	Герметики на основі рідких поліорганосилоксанів	Герметики на основі фтор-вуглеводневих каучуків
Щільність, кг/м ³	1200-1800	1020-2300	1600-2300
Міцність при розтягуванні, МПа	1,5-4,0	1,5-4,0	7,0-14,0

Відносне подовження, %	150-500	150-600	300-700
Залишкове подовження, %	5-15	0-10	20-50
Питоме зусилля відшаровування, кН/м	1,5-4,5	1,3-2,5	3,0-6,0
Температура крихкості, °С	-42	-78	від -20 до -30

- у суднобудуванні – для ущільнення і конопачення пазів дерев’яних палуб, тріщин або пазів у віконних рамах, дамбах, резервуарах, для захисту сталевих корпусів суден від кавітації й ерозії в підводних умовах та ін. гідротехнічних з’єднаннях [74, 88, 92-94];

- у будівельній техніці – для герметизації та ізоляції зовнішніх стиків у великозбірному панельному і блоковому житловому будівництві, для ущільнення скління вікон, вітражів і дверей, склопакетів і склоблоків, як гідроізоляційний матеріал покрівель будівель, меліоративних споруд та цілої низки інших конструктивних елементів інженерних споруд [95-101];

- у дорожньому будівництві – для герметизації температурних, деформаційних і усадочних швів цементно-бетонних, бетонних і асфальтових покриттів автомобільних доріг, злітно-посадкових майданчиків, руліжних доріжок і місць стоянок машин на аеродромах, зрошувальних каналів, водосховищ та інших споруд, де необхідно поглинути значні температурні деформації і створити бездоганну водонепроникність [102,103];

- в антикорозійній техніці – для захисту хімічної апаратури від корозії під впливом кислот і лугів [74, 104-106];

- у ракетно-космічній техніці – для захисту різноманітного обладнання і приладів [83, 107];

- в електро-, радіотехнічній промисловості й електроніці – для герметизації та кріплення оптичних деталей [108];

- у машинобудуванні – для ущільнення різноманітних з'єднань, а також як антифрикційний матеріал для заміни бронзових і бабітових деталей машин, що працюють на стирання [109].

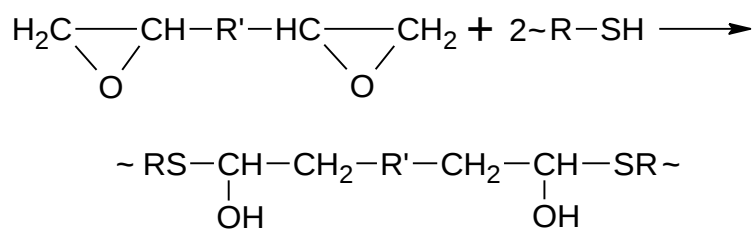
Такі недоліки вулканізованих полісульфідних каучуків, як низька адгезивна і когезійна міцність, висока залишкова деформація під час стискання та її швидке накопичення під дією постійного навантаження, а також низька стійкість до дії концентрованих кислот і лугів, визначили необхідність їх модифікування. При цьому вибір модифікаторів зумовлений досить жорсткими умовами щодо максимального збереження основних переваг вулканізаторів полісульфідних олігомерів.

Як модифікатори полісульфідних каучуків використовуються такі сполуки: епоксидні олігомери [110-112], низькомолекулярні речовини, що містять ізоціанатні групи [113, 114], фенольні смоли [115, 116], фурфурол [117], ненасичені сполуки (акрилати, полієфіри бутилкаучук, полібутадиєн) [118-121].

1.4 Суміші епоксидних смол із полісульфідними каучуками: хімізм процесів суміщення, властивості та застосування

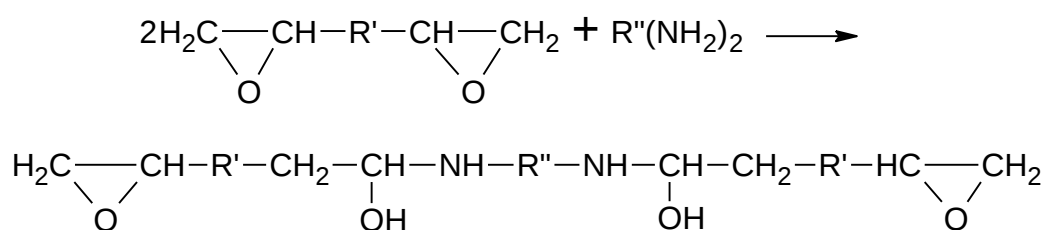
Полісульфідні полімери не виявляють помітної адгезії при отвердженні на твердих субстратах, якщо їх не модифікувати відповідними домішками. Як останні найчастіше використовують епоксидні або фенольні смоли. Найбільш поширена і вивчена модифікація полісульфідних каучуків епоксидними смолами. Якщо кількість доданої ЕС пропорційна кількості полісульфідного каучуку (≥ 30 мас. ч.), то можливе протікання двох паралельних процесів [85, 88, 110]:

1) утворення блок-співполімеру під час взаємодії кінцевих груп полісульфідного й епоксидного олігомерів. У цьому випадку блок-співполімери формуються шляхом послідовного з'єднання сегментів полісульфідного олігомеру й епоксидної смоли, створюючи впорядковану макромолекулярну структуру з розділенням на полярні та неполярні блоки:

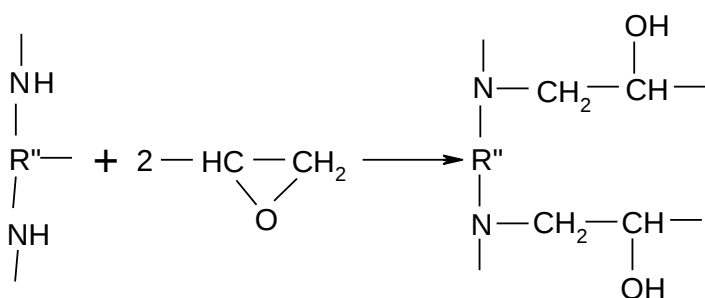


2) утворення взаємопроникних полімерних сіток при самотійному отвердненні ЕС і полісульфідного олігомеру [88]. У цьому процесі обидва компоненти формують незалежні тривимірні сітки, які взаємопроникають між собою, але не утворюють хімічних зв'язків між полімерними ланцюгами. Така структура забезпечує комбіновані властивості кожного з компонентів системи.

Якщо до композиції додаються первинні або вторинні аміни як активатори, то спочатку утворюються лінійні аддукти:



Надалі вторинні аміни аддуктів або активаторів взаємодіють з епоксидними групами (далі – ЕГ) смоли, що призводить до утворення сітчастих полімерів:



Механізм взаємодії в системі полісульфідний каучук – ЕС – амінний отверджувач до сьогодні не був об'єктом наукових досліджень. У літературі є суперечливі відомості про умови і механізм реакцій. Згідно з [2], меркаптани слабо реагують з епоксидними групами. Реакція перебігає з практичною швидкістю при додаванні основи, яка приймає протон для утворення іона меркаптиду. Цей іон (RS^-) досить реакційно-здатний щодо епоксидної групи, чим пояснюються практично всі реакції меркаптанів з епоксидними смолами.

Полісульфіди найчастіше використовуються разом з первинними або третинними амінами. З цими отверджувачами механізм отверднення досить специфічний навіть під час використання великої кількості полісульфіду. Наприклад, під час використання 10 мас. ч. триетилентетраміну (далі – ТЕТА) як отверджувача за кімнатної температури для суміші полісульфід – ЕС (2:1) було виявлено на основі даних, отриманих під час екстракції толуолом, що менше ніж 8% меркаптанових груп залишаються непрореагованими. При використанні поліаміну ТЕТА реакція була більш вибірковою. Після отверднення за кімнатної температури залишилося менше 1% непрореагованих меркаптанів.

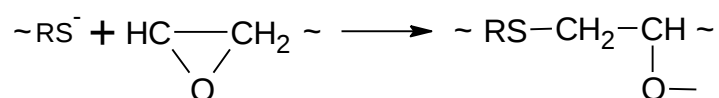
У роботі [122] отримано відмінні від [2] результати. Об'єктами дослідження були суміші, отримані на основі епоксидного олігомеру марки ЕД-20 без і з домішками рідкого полісульфідного каучуку. Як отверджувач було використано поліетиленполіамін (далі – ПЕПА) за співвідношення реакційноздатних груп, близького до еквімолярного (100 мас. ч. смоли ЕД-20 і 10 мас. ч. ПЕПА). Отверднення композицій проводили за температури 120°C впродовж 3 год. Автором [122] наведено, що зі збільшенням концентрації полісульфідного каучуку і високих навантажень знижується термічна стійкість структурованих епоксидно-полісульфідних систем. Припущено, що цей ефект зумовлений наявністю в просторовій сітці слабких дисульфідних зв'язків. Встановлено також, що значний надлишок вільного полісульфідного каучуку в системі спричиняє пластифікувальну дію, знижуючи температуру розм'якшення структурованих епоксидно-полісульфідних систем. При цьому за результатами екстракції встановлено, що в композиції, що містить 90 мас. ч. полісульфідного каучуку, 60 мас. ч. вимиваються толуолом, тобто лише 1/3 частина SH-груп хімічно взаємодіяла з ЕС.

Аналогічні [122] результати було отримано в роботі [123]. Автори до полісульфідного каучуку додавали ЕС у кількості 0-20 мас. ч. і вулканізувальну пасту на основі диокису марганцю з дибутилфталатом (ДБФ), дифенілгуанідин (ДФГ) і технічний вуглець. Композицію вулканізували 24 год. за кімнатної температури і 24 год за температури 70°C. На підставі зазначеного складу золь-

фракції і кількості речовин, що залишилися в гель-фракції, було розраховано ступінь зв'язування в гель ЕС і полісульфідного каучуку. Авторами дослідження [123] було з'ясовано, що в процесі вулканізації композиції ЕС лише частково вступає в хімічну взаємодію. При цьому ступінь зв'язування ЕС у гель закономірно знижується зі збільшенням її вмісту в композиції. Кількість зв'язаної смоли становить у середньому 2,5-3,0 г на 100 г полісульфідного олігомеру, решта ЕС залишається незв'язаною і в разі контакту вулканізату з розчинниками поступово екстрагується з нього. Додавання ЕС і збільшення її дозування негативно впливає на ступінь вулканізації полісульфідного каучуку. За наявності 20 мас. ч. ЕС вулканізується лише 53% полісульфідного каучуку (порівняно з 92-94%, коли ЕС відсутня у складі композиції), а решта полісульфідного каучуку лише пластифікує вулканізацію і в разі його контакту з розчинниками екстрагується.

Зниження ступеня структурування розглянутих систем зі збільшенням кількості ЕС, природно, впливає на комплекс властивостей вулканізацій: зменшується їх міцність, твердість і температура плинності, збільшуються відносне і залишкове подовження. Дослідники схилиються до думки, що причиною зниження ступеня структурування полісульфідного каучуку за наявності ЕС є обрив ланцюга в результаті часткової взаємодії кінцевих полісульфідних груп з ЕГ смоли [123]. Внаслідок цього під час використання полісульфідного каучуку в суміші з ЕС необхідний підбір нових прискорювачів і умов вулканізації для отримання матеріалів з більш високими фізико-механічними показниками.

У зв'язку з виявленою в роботах проблемою [122, 123] стосовно невисокого ступеня участі в реакції меркаптанових і ЕГ актуальним є пошук домішок, що сприяють підвищенню конверсії зазначених груп. Зокрема в роботі [124] для отверднення композицій полісульфідний каучук – ЕС за кімнатної температури вперше було випробувано комбінацію біхромату натрію і моноетаноламіну. Автори [124] припускають, що роль біхромату натрію полягає в окисненні олігомерів-полісульфідних каучуків, а аніон $\sim\text{RS}^-$, який при цьому виникає, може атакувати ЕП та ініціювати хімічну взаємодію полісульфідного каучуку з ЕС:



Додавання моноетаноламіну помітно прискорює вулканізацію, що може бути пов'язано як з отвердненням ЕС, так і з активацією протона олігосульфідної аміногрупою.

Розглянемо властивості матеріалів на основі епоксидно-полісульфідних сумішей. Зокрема застосування полісульфідного каучуку у лакофарбових матеріалах, що дає змогу значно зменшити вміст летких розчинників [125]. Варто використовувати полісульфідні каучуки невеликої в'язкості (12-15 Па·с). Полісульфідний каучук додають до ЕС в різних співвідношеннях. Зі збільшенням вмісту в суміші полісульфідного каучуку знижується в'язкість, прискорюється отверднення, зменшується усадка покриття, збільшується його гнучкість, тепло-, оливо- і бензостійкість. Високу якість покриття отримують поєднанням ЕС ЕД-16 з полісульфідним каучуком у співвідношенні 100:200 мас. ч. Додавання полісульфідного каучуку сприяє прискоренню взаємодії ЕС з отверджувачами.

Серед клейових композицій певну нішу займають епоксидно-полісульфідні клеї (далі – ЕПК), які за хімічною природою є продуктами взаємодії ЕС і рідкого полісульфідного полімеру (як правило, каталізатором отверднення є третинний амін) [126]. Клей рекомендовано для застосування за низьких температур (від -100°C і нижче); максимальна температура експлуатації не перевищує +50°C. Характеризується високою стійкістю до води, соляного туману, вуглеводневого палива, спиртів і метанів.

ЕПК рекомендовано для склеювання будівельних конструкцій, у яких необхідний певний ступінь еластичності клейового шва: для приклеювання бетону (старого до старого або нового) під час виготовлення підлог, злітних смуг аеродромів, мостів та інших бетонних конструкцій, де адгезія клею часто вища за адгезію бетону; для склеювання металів, скла і кераміки, деревини, гуми та деяких типів пластиків.

Модифікація епоксидних смол полісульфідним каучуком (до 50 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕС) підвищує міцність клейових з'єднань під час зсуву, відриву і згину, а також еластичність і подовження під впливом різних умов навколишнього середовища [126].

Серед клеїв у різних галузях промисловості, як правило, застосовують клей марки К-153 [127, 176]. Клей складається з двох компонентів. Смоляна частина є сумішшю такого складу (мас. ч.):

ЕС ЕД-20	70
полісульфідний каучук	20
поліефір МГФ-9	10

Другий компонент – отверджувач ПЕПА або діетилентриамін (далі – ДЕТА). Клей призначений для склеювання виробів з металів і неметалевих матеріалів, а також для ізоляції, обволікання і просочення. Роботоздатний у діапазоні температур від -60 до + 60°C. Належить до клеїв гарячого тверднення. Твердіє відповідно до технічних умов ТУ 6-05-1584 за режимом: 20°C/5 год. + 50°C/3 год. + 75°C/2 год. + 100°C/5 год. + 20°C/12 год.

Епоксидно-полісульфідні склади [106] застосовують для отримання антикорозійних покриттів корпусів суден, днищ металевих барж, сталевих паль та інших споруд, що контактують з морською водою.

Описано також [105] епоксидно-полісульфідні клеї марки Т-120-2 і Т-120-6. Оптимальний режим отверднення для клею марки Т-120-2 – 120°C/1 год.; для клею марки Т-120-6 – 120°C/2 год. Клеї роботоздатні в температурному інтервалі від -55 до +82°C, відносно стійкі до дії метилетилкетону і 10%-го розчину сірчанокислого алюмінію, стійкі до дії 10%-го розчину соди.

Широко використовуються епоксидно-полісульфідні композиції як герметики [108]. При цьому вміст смоли в них становить лише 5 – 10 мас. ч. на 100 мас. ч. полісульфідного каучуку. Зокрема герметики марок У-30МЕС-5 і У-30МЕС-10, що містять відповідно 5 і 10 мас. ч. ЕС Е-40, відрізняються кращою адгезією до поверхонь, що захищають (міцність під час відшарування від 1,5 до 4

кН/м), порівняно з прототипом У-30М, який не містить смолу (міцність під час відшарування $\leq 0,5$ кН/м).

Отже, аналіз літературних джерел свідчить, що особливості будови і висока реакційна здатність олігомерів-полісульфідних каучуків визначають розмаїття варіантів їх отверднення і модифікації, що відкриває перспективи отримання на їх основі матеріалів із широким комплексом регульованих адгезивних і деформаційно-міцнісних властивостей. У цьому плані, з огляду на високі адгезивні та когезійні характеристики ЕП, необхідно детальніше дослідити суміші полісульфідних каучуків з ЕС. Відносно епоксидно-полісульфідних сумішей основна увага у численних дослідженнях, які активно проводилися протягом тривалого періоду часу (з 1960-х років і до сьогодні) вченими США, Німеччини, Японії, Китаю і публікаціях, що відображають їх результати, приділялася створенню герметизувальних матеріалів, до яких не висувається жорстких вимог щодо адгезивної та когезійної міцності, агресостійкості й інших параметрів фізико-механічних властивостей [96, 97, 99-104]. У таких системах основна роль, яка визначає структуру й основні експлуатаційні властивості матеріалу, виконує хімічна сітка, сформована полісульфідним каучуком і отверджувальним агентом. Додавання до цієї матриці невеликої домішки (до 30 мас. ч.) ЕС сприяє підвищенню адгезії полісульфідних герметиків до різних субстратів.

Відносно клейових матеріалів, особливо конструкційного призначення, характеристики адгезивної і механічної міцності, стійкості до дії ударних і вібраційних навантажень, температурних перепадів, водо- і хімістійкості є пріоритетними. З огляду на високі механічні властивості, хімістійкість і високу адгезію до багатьох матеріалів, видається доцільним використовувати як матрицю ЕП, а полісульфідний каучук застосовувати як модифікувальну домішку, що підвищує адгезивну міцність і ударостійкість матриці.

Роботи в цьому напрямі досить активно проводилися в 60-70-ті рр. минулого століття, а потім інтерес до нього суттєво знизився. Це зумовлено тим, що на початку 1970-х років було виявлено ефект більш значного (порівняно з полісульфідним каучуком) збільшення ударо-, тріщиностійкості та адгезивної

міцності ЕП за їх модифікації невеликими домішками карбоксилатних олігобутадієнових каучуків [14, 47-58].

Останнім часом з'явилася низка публікацій [62-73, 128-131], присвячених дослідженням модифікувальної дії полісульфідних каучуків на властивості ЕП порівняно з більш детально раніше [14, 47-58] вивченими карбоксилатними олігобутадієновими каучуками залежно від концентрації еластомеру (до 40 мас. ч.), хімічної природи отверджувача, режимів тверднення: за кімнатної (без підігріву) температури протягом 7 діб і подальшої термообробки за температури 120°C впродовж 3 год. Було встановлено, що ефект підвищення адгезивної міцності і роботи руйнування для полісульфідних каучуків значно менший, ніж для карбоксилатних каучуків. Проте варто зауважити, що в цитованих роботах [14, 47-58] суміші з карбоксилатними каучуками використовувалися як продукти ПРЕ, проведеної за підвищеної (~160°C) температури. Після чого вони охолоджувалися до кімнатної температури, потім змішувалися з амінім отверджувачем і тверділи за завданими режимами.

У роботах [62-73, 128-132] відповідно до практики, що склалася, і наявних дослідженнях, змішування полісульфідного каучуку з ЕС проводили за невисокої температури нагрівання (до ~60°C) і короткочасного (впродовж 5-10 хв) перемішування. Оскільки кінцеві SH-групи полісульфідного каучуку здатні взаємодіяти з кінцевими оксирановими циклами ЕС, представляло безсумнівний інтерес, як і у випадку карбоксильних каучуків, провести попередню реакцію взаємодії кінцевих груп полісульфідного каучуку та ЕС і дослідити властивості композицій на основі продуктів цієї попередньої реакції тіоетерифікації (далі – ПРТЕ).

1.5 Наукова гіпотеза досліджень

Нині загальновизнаним є розуміння полімерних композитів, як багатокомпонентних і багатофазних гетерогенних систем [3, 15, 41]. При цьому

можуть одночасно формуватися взаємовиключні неадитивні властивості (наприклад, одночасно високі деформаційно-міцнісні, адгезивні й інші експлуатаційні показники), що не притаманні складовим компонентам (матричним в'язким, наповнювачам, пластифікувальним і модифікувальним домішкам) полімерних композитів окремо. Цей чинник ефективно застосовується при створенні конструкційних композитів, зокрема клейових матеріалів, з високими експлуатаційними властивостями.

Різноманіття полімерних матеріалів, що використовуються в різних галузях народного господарства, досить значне і постійно зростає. При цьому велика кількість матеріалів часто викликає складнощі у матеріалознавців. Зазвичай навіть досвідчені фахівці не можуть визначитися з вибором найкращих матеріалів, обираючи за критерій їх властивості та вартість. Найчастіше в промисловості застосовують гомополімери. Проте межі використання полімерів постійно збільшуються, що вимагає поєднання взаємовиключних властивостей, яких неможливо досягти для гомополімерів. Внаслідок цього підвищується роль полімерних «гібридів» і методів їх отримання. Існує два основні способи створення полімерних гібридів. Перший і найпростіший спосіб полягає в механічному змішуванні двох полімерів. Другий спосіб полягає у «хімічному» змішуванні, тобто утворенні кополімерів. Останні можна розділити на статистичні (такі, що чергуються) і щеплені кополімери, а також блок-співполімери. Інший, але менш загальний тип полімерних гібридів – це взаємопроникні полімерні сітки (далі – ВПС), які складаються з однієї або декількох самотвердних смол. Багато з таких полімерних гібридів, окрім поєднання властивостей складових компонентів, виявляють унікальні, раніше невідомі властивості [34, 48].

Наразі епоксидно-полісульфідні композиції застосовують у вигляді механічних сумішей, які для досягнення прийнятного рівня експлуатаційних властивостей тверднуть за ступінчастим режимом із поступовим підвищенням температури до 100°C. У процесі отверднення за підвищеної температури частина сульфгідрильних груп полісульфідного каучуку взаємодіє з епоксидними групами

смоли, які не були залучені до реакції тверднення амінними групами. У результаті цих хімічних процесів утворюється невелика кількість гібридів, які є прищепленими кополімерами, що сприяє певному поліпшенню комплексу властивостей. Під час отверднення зазначених систем без підігріву гібриди не утворюються, тому реалізуються досить низькі експлуатаційні характеристики. Як наукову гіпотезу запропоновано для суттєвого підвищення адгезивних і фізико-механічних властивостей будівельних епоксидно-полісульфідних клейових композицій, які тверднуть за температури довкілля (від -5 до $+40^{\circ}\text{C}$), використовувати як смоляну частину гібридні системи, які є продуктами ПРТЕ, що були отримані внаслідок хімічної реакції сульфгідрильних груп з оксирановими циклами при підвищеній температурі. Ці гібриди є блок-співполімерами будови А-Б-А, де А – ЕС, а Б – полісульфідний каучук. Як зазначалося вище, утворення таких полімерних гібридів має забезпечувати підвищений комплекс властивостей. Окрім утворення блок-співполімерів, у досліджуваних системах після проведення ПРТЕ, буде наявна і вихідна ЕС внаслідок її надлишку в композиції. Очевидно, що в такій суміші блок-співполімеру на основі ПРТЕ і базової ЕС в процесі реакції отверднення амінними сполуками можливе також формування структур типу ВПС, що повинно додатково сприяти покращенню експлуатаційних характеристик епоксидно-полісульфідних клейових матеріалів на основі ПРТЕ.

Висновки до розділу 1

1. Сформульовано наукову гіпотезу дослідження, для реалізації якої запропоновано для істотного підвищення адгезивних і фізико-механічних властивостей епоксидно-полісульфідних клейових композицій, які тверднуть за температури навколишнього середовища, використовувати як смоляну частину гібридні системи, які є продуктами ПРТЕ, що були отримані в результаті хімічної реакції сульфгідрильних груп із оксирановими циклами за підвищеної

температури. Ці гібриди є блок-співполімерами будови А-Б-А, де А – ЕС, а Б – полісульфідний каучук. Утворення таких полімерних гібридів має забезпечувати підвищений комплекс властивостей. У суміші блок-співполімеру на основі ПРТЕ і базової ЕС в процесі реакції отверднення амініми сполуками можливе також формування структур типу ВПС, що додатково підвищить експлуатаційні характеристики епоксидно-полісульфідних клейових матеріалів на основі ПРТЕ.

2. Епоксидні смоли є важливим видом полімерних матеріалів із надзвичайно широкими можливостями їх застосування як клеїв, захисних покриттів, заливальних і просочувальних компаундів, шаруватих пластиків тощо. Різноманітність доступних на ринку епоксидних смол і отверджувальних агентів дає змогу отримувати після отверднення матеріали з широким поєднанням властивостей, що відповідають різним вимогам технології.

3. Епоксидні матеріали в техніці застосовують, як правило, у вигляді багатокомпонентних композицій, що тверднуть, які містять, окрім смоли та отверджувача, розчинники і пластифікатори, активні розріджувачі та флексибілізатори, тонкодисперсні та зернисті наповнювачі, барвники і пігменти, а також інші функціональні домішки. На практиці епоксидні полімери модифікують для поліпшення комплексу властивостей, зокрема технологічних характеристик, підвищення механічної міцності, твердості, модуля пружності, зносостійкості матеріалу, тобто ступеня його опору зовнішнім силовим впливам, а також збільшення стійкості до зовнішніх деструктивних чинників, зокрема, хімічно і фізично активних середовищ.

4. Одним із найефективніших модифікаторів є рідкі каучуки, що дають змогу істотно збільшити ударо- і тріщиностійкість епоксидних полімерів. Численними дослідженнями, проведеними останніми роками, встановлено, що найкращими модифікувальними властивостями володіють кополімери бутадієну з акрилонітрилом, що містять реакційноздатні групи (карбоксільні, гідроксільні, аміні, меркаптанові), здатні утворювати міцні хімічні зв'язки з епоксидними групами смоли.

5. Для модифікації епоксидних полімерів широко застосовують також рідкі полісульфідні каучуки (тіоколи). До теперішнього часу поєднання полісульфідних каучуків і епоксидних смол здійснюють за кімнатної або помірних (до $\sim 80^{\circ}\text{C}$) температур, а для посилення ефекту модифікації процес отверднення здійснюють за підвищених температур (до $100-120^{\circ}\text{C}$).

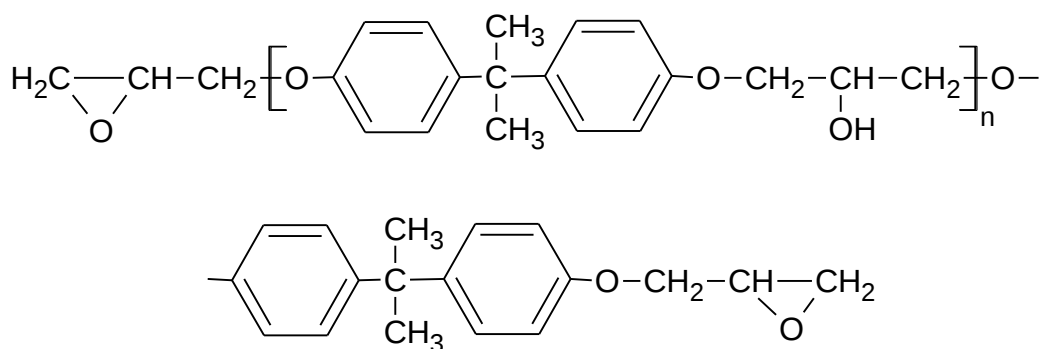
6. Кінцеві меркаптанові групи полісульфідного каучуку здатні взаємодіяти з кінцевими оксирановими циклами ЕС. Припущено, що для забезпечення більш високого ефекту модифікації, за аналогією з бутадієн-нітрильними каучуками, що містять реакційноздатні групи, потрібно провести попередню реакцію взаємодії кінцевих груп полісульфідного каучуку й ЕС.

7. Для підтвердження сформульованих теоретичних передумов і виконання експериментальних досліджень, вивчення процесів і закономірностей, що відбуваються під час формування структури та комплексу адгезивних, релаксаційних і фізико-механічних властивостей епоксидно-полісульфідних сумішей, які піддавалися ПРТЕ в результаті взаємодії меркаптанових груп і оксиранових циклів, розроблено програму експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Для виконання наміченої програми експериментальних досліджень як об'єкти дослідження було обрано промислові епоксидно-діанові смоли марки Epikote (виробництва компанії Hexion) загальної формули:



Основні властивості смол наведено в табл. 2.1.

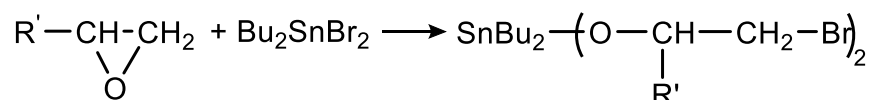
Таблиця 2.1

Властивості епоксидних смол

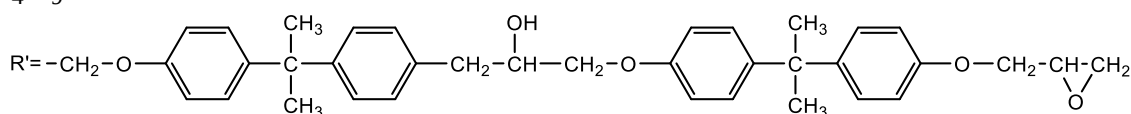
Найменування показників	Марка смоли				
	Epikote-828	Epikote-834	Сплав Epikote-834 і Epikote-1001 у співвідношенні 2:1	Epikote-1001	Epikote-1004
Епоксидний еквівалент, г/екв	189	248	298	494	907
Масова частка епоксидних груп, %	22,8	17,3	14,4	8,7	4,7
Молекулярна маса	380	495	550	640	1830
Динамічна в'язкість, Па·с при 25°C	12,7	-	-	-	-

Динамічна в'язкість у 40 мас. % розчині метилетилкетону, мПа·с, при 25°C	-	2,2	3,6	5,9	14,7
--	---	-----	-----	-----	------

Як епоксидний олігомер використовували також продукт взаємодії смоли EpiKote-834 з дибромідом дибутилолова. Взаємодію здійснювали за схемою:

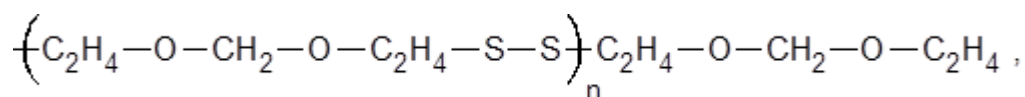


де Bu – C₄H₉



Під час реакції дибромід дибутилолова додавали в такій кількості, щоб зберігалися вільні оксиранові цикли. У результаті було отримано продукт із молекулярною масою 810 і вмістом епоксидних груп 10,7%.

Як полісульфідний каучук використовували рідкий тіокол марки І формули:



(де $n = 6-23$), з в'язкістю за 25°C 28 Па·с і вмістом сульфгідрильних груп 3,1 мас. %.

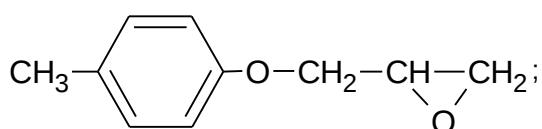
Як отверджувачі використовували: діетилентриамін ДЕТА; поліоксипропілентриамін марки Т-403, діетилентриамінометилфенол марки УП-583Д, моноціанетильований діетилентриамін марки УП-0633М, амінополіамід марки ПО-300.

Наповнювачем слугував кварц пилоподібний марки КП-3.

Як розріджувачі використовували:

- моноепоксидні смоли:

крезилгліцидовий ефір УП-616:



До суміші епоксидних смол додавали рідкий полісульфідний каучук. Суміш безперервно перемішували, щоб забезпечити рівномірний розподіл каучуку.

Обраний отверджувач поступово додавали до епоксидно-полісульфідної суміші. Суміш інтенсивно перемішували протягом 5 хвилин, щоб сприяти ефективному зшиванню під час процесу отвердіння.

Після введення наповнювачів і розріджувачів всю суміш перемішували протягом додаткових 10 хвилин для досягнення однорідної консистенції.

Підготовлену суміш піддали вакууму, щоб видалити захоплені бульбашки повітря. Цей етап дегазації має вирішальне значення для запобігання дефектів у кінцевому отверділому матеріалі.

2. Приготування продукту попередньої реакції тіоетерифікації

Для отримання продукту попередньої реакції тіоетерифікації використовували рідкий полісульфідний каучук і епоксидну смолу. Реакцію проводили у лабораторних умовах, дотримуючись таких етапів:

- полісульфідний каучук і епоксидну смолу дозували у співвідношенні, яке забезпечує рівномірне протікання хімічної взаємодії. Компоненти змішували до утворення однорідної композиції;

- змішану композицію нагрівали до встановленої температури (зазвичай це інтервал 80–180°C) і підтримували її протягом певного часу. Реакція проходила між кінцевими SH-групами каучуку та оксирановими циклами смоли, внаслідок чого утворювався модифікований продукт із заданими властивостями;

- реакцію проводили у реакторі з перемішуванням, що забезпечувало рівномірний розподіл тепла та реагентів. Температуру контролювали за допомогою термопар;

- після завершення реакції продукт охолоджували до кімнатної температури, і використовували для подальших досліджень.

Методи досліджень

У роботі використовували такі методи досліджень:

Механічні властивості плівкових зразків товщиною ~ 150 мкм при одновісному розтягуванні (руйнівну напругу σ_p і деформацію при розриві ϵ_p) визначали на приладі типу Полянї з жорстким динамометром та автоматичною реєстрацією вимірюваних величин. Швидкість деформування становила $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Вимірювання навантажень здійснювали за допомогою електротензометричної системи. Максимальна чутливість динамометра дорівнювала $5 \cdot 10^{-4}$ Н.

Модуль пружності (E) розраховували за нахилом початкової ділянки кривої $\sigma - \epsilon$. Мірою роботи руйнування (A_p) слугувала площа під кривою розтягування $\sigma - \epsilon$.

Крім плівкових зразків, випробування проводили також на блокових зразках стандартної форми "лопатки" (тип II) відповідно до стандарту ASTM D638. Тестування здійснювали на універсальній випробувальній машині VTS-10 (Victory Test Systems, Китай), оснащений датчиком навантаження до 10 кН, за швидкістю розтягування 10 мм/хв. Всі експерименти виконували за контрольованих умов навколишнього середовища (температура 23 ± 2 °C, відносна вологість $50 \pm 5\%$), що забезпечувало відтворюваність і точність отриманих результатів.

Термомеханічні дослідження для визначення температури склування (T_g) проводили на плівкових зразках методом термомеханічного аналізу із застосуванням апарату TMA 402 F1 Hyperion (NETZSCH, Німеччина). Аналіз проводили відповідно до вимог стандарту ISO 11359-2. Зразки піддавали постійному розтягувальному навантаженню 0,1 МПа зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв у температурному діапазоні від 25 до 200 °C.

Плівки товщиною 100-150 мкм отримували під час отвердіння полімерних композицій між двома полірованими поверхнями металевих плит, покритих тонким шаром антиадгезиву.

Динамічні механічні характеристики (динамічний модуль пружності E' , модуль втрат E'' , тангенс кута механічних втрат $\tan \delta$) вимірювали на установці ДМА 983 термоаналітичного комплексу DuPont 9900 (DuPont Instruments, США). На блоці DualSample 912 цього ж комплексу методом диференціальної скануючої калориметрії визначали теплофізичні властивості (температуру початку реакції T_n , максимальної швидкості реакції T_m і тепловий ефект Q). Зразок масою 10 мг поміщали в алюмінієвий піддон у відкритому вигляді і піддавали нагріванню до 273°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Адгезивну міцність при зсуві (τ_v) визначали за методом випробування на одноосовий зсув (single lap shear test) відповідно до стандартів ASTM D1002.

Водопоглинання (W) визначали за зміною маси зразків після кип'ятіння протягом 3 годин за формулою:

$$W(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m_0 – початкова маса зразка; $m(t)$ – маса зразка після перебування у воді протягом часу t .

Показник стирання (I) визначали на машині типу APGI (Abrasion Test Machine), виробництва компанії OTS Technik (OTS Testing Equipment, Китай). Сутність методу полягає у визначенні зменшення об'єму зразка в кубічних міліметрах унаслідок стирання (зносу) на 1 м шляху стирання шліфувальною шкуркою. Навантаження на зразок становило 1 кг, довжина шляху стирання зразка – 10 м (25 обертів циліндра машини).

Щільність зразків (ρ) вимірювали методом градієнтної колонки за ASTM D792.

Молекулярну масу ділянки ланцюга між вузлами хімічної сітки (M_c) розраховували за величиною рівноважного динамічного модуля пружності E' , виміряного за температури $T = T_c + 50^\circ$, за формулою:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'},$$

де R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; ρ – густина полімеру.

Щільність вузлів хімічної сітки (n_c) розраховували за формулою:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c}.$$

Ударну міцність клеєвих з'єднань визначали за допомогою маятникового копра Zwick/Roell HIT50P (ZwickRoell, Німеччина), оснащеного спеціальним тримачем для фіксації зразків, відповідно до стандарту ISO 9653. Зразки мали прямокутну форму з площею склеювання 200 мм², виконані з алюмінієвого сплаву.

Статистичну обробку результатів випробувань і вимірювань проводили за стандартною методикою із застосуванням системи STATISTIKA [135].

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ З ПОЛІСУЛЬФІДНИМ КАУЧУКОМ

3.1 Фізико-механічні властивості епоксидно-полісульфідних сумішей на основі продуктів ПРТЕ

Незважаючи на численні переваги ЕП, які було висвітлено в літературному огляді, суттєвими їх недоліками є невисокі ударо-, вібро- і тріщиностійкість, зокрема у клейових з'єднаннях, що різко обмежує їх застосування під час дії динамічних навантажень і термоциклів.

Найперспективнішим способом підвищення роботоздатності епоксидних матеріалів за дії цих експлуатаційних чинників нині є модифікація ЕП рідкими каучуками, що є кополімерами олігобутадієну й акрилонітрилу з кінцевими карбоксильними групами [1-4, 14, 53, 6, 136, 137]. Використання цих каучуків у епоксидних клеях уможливило збільшення статичної адгезивної міцності з ~ 10 до 24 – 30 МПа і динамічної міцності адгезивного з'єднання у 3 – 5 разів [5-9, 134, 138-140]. З урахуванням високої вартості карбоксилатних каучуків актуальним залишається завдання їх заміни на більш дешеві та доступніші полісульфідні каучуки. Крім того, що вони дешевші за карбоксилатні майже у 2,5 раза, вони також є більш технологічними, оскільки відрізняються меншою в'язкістю і кращою термодинамічною сумісністю з ЕС.

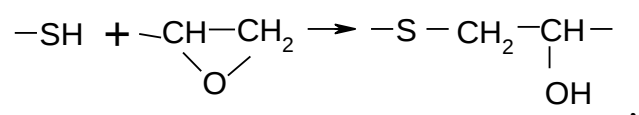
Також варто враховувати, що наразі існує надлишок сірки, який утворюється під час переробки постійно зростаючих обсягів сірковмісних вуглеводнів (нафта, газ) і більш глибокого очищення від сірки продуктів нафтоперероблення, відхідних і димових газів коксохімічних, металургійних та енергетичних виробництв через жорсткіші вимоги щодо захисту довкілля. У цій ситуації гостро постає проблема розроблення нових сірковмісних матеріалів, ціна

яких помітно перевищуватиме ціну сірки як сировини, і розширення використання сірки в нетрадиційних матеріаломістких сферах.

До сьогодні було напрацьовано певний досвід використання полісульфідного каучуку для модифікації ЕП. Основна увага в численних дослідженнях, що активно проводили впродовж тривалого часу (з 1960-х років і дотепер), була зосереджена на створенні герметизувальних матеріалів, до яких не висувають жорстких вимог щодо адгезивної і когезійної міцності, стійкості до агресивних середовищ та інших параметрів фізико-механічних властивостей. У таких системах основну роль, яка визначає структуру й основні експлуатаційні властивості матеріалу, виконує хімічна сітка, сформована полісульфідним каучуком і отверджувальним агентом. Додавання до цієї матриці невеликої домішки (до 30 мас. ч.) ЕС сприяє підвищенню адгезії полісульфідних герметиків до різних субстратів.

Стосовно епоксидних матеріалів, особливо конструкційного призначення, характеристики адгезивної і механічної міцності, стійкості до дії ударних і вібраційних навантажень, температурних перепадів, водо- і хімістійкості є пріоритетними. З огляду на високі механічні властивості, хімістійкість і високу адгезію до багатьох матеріалів, вважаємо доцільним використовувати ЕП як матрицю, а полісульфідний каучук використовувати як модифікувальну домішку, яка підвищує адгезивну міцність і ударостійкість матриці.

Оскільки кінцеві SH-групи полісульфідного каучуку здатні взаємодіяти з кінцевими оксирановими циклами ЕС, вважаємо за потрібне, як і у випадку карбоксилатних каучуків, провести попередню реакцію взаємодії кінцевих груп полісульфідного каучуку та ЕС за схемою:



і надалі досліджувати властивості композицій на основі продуктів цієї реакції тіоетерифікації. Після чого провести комплексні дослідження впливу полісульфідного каучуку в широкому інтервалі концентрацій на деформаційно-

міцнісні, релаксаційні й адгезивні параметри ЕП, що визначають їх основні експлуатаційні властивості [141].

За результатами даних, отриманих при взаємодії ЕС з орієнтовно оптимальною кількістю полісульфідного каучуку 100:40, за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії (далі – ДСК) (рис. 3.1, табл. 3.1), взаємодія кінцевих SH-груп полісульфідного каучуку з оксирановими циклами ЕС відбувається в широкому температурному інтервалі 80-180°C [142].

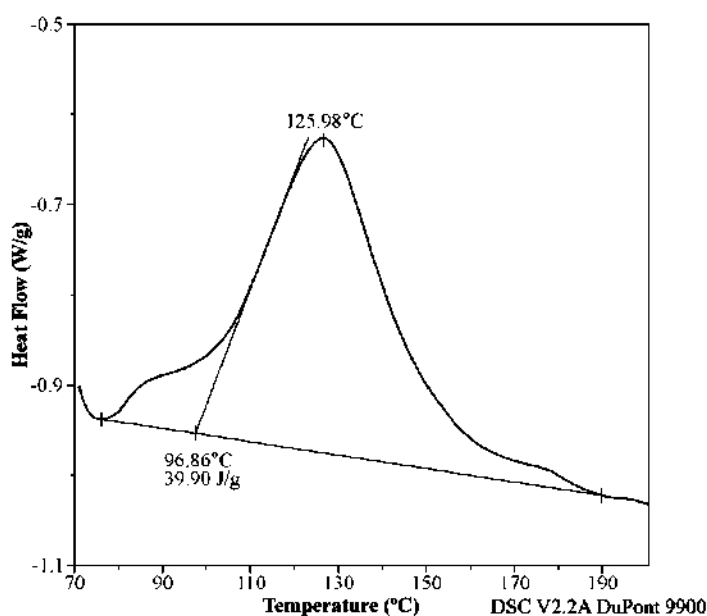


Рис. 3.1 Крива ДСК для суміші Epikote-828 – полісульфідний каучук, узятий у співвідношенні 100:40

Таблиця 3.1

Теплофізичні властивості епоксидно-полісульфідних сумішей

Склад суміші, мас. ч.	Тепловий ефект реакції, Q, Дж/г	Температура початку активної реакції, T _н , °C	Температура максимальної швидкості реакції, T _м , °C
Epikote-828 – 100 полісульфідний каучук – 40	38,9	96,86	125,98

Epikote -828 – 100 полісульфідний каучук – 100	36,61	102,49	131,82
Epikote-828 – 100 полісульфідний каучук – 200	38,63	85,73	127,19

З метою визначення оптимальних умов поєднання (температури і часу) ЕС Epikote-828 з полісульфідним каучуком було досліджено залежність адгезивної міцності при зсуві (τ_v) від часу змішування компонентів за різних температур. Як видно з рис. 3.2, ефект підвищення τ_v простежується в широкому температурному інтервалі (90-180°C) змішування і відповідає температурному діапазону перебігу хімічної реакції SH- з ЕГ (рис. 3.1). При цьому за низьких температур змішування спостерігається монотонне збільшення τ_v з досягненням точки насичення тим раніше, чим вища температура. За температур $\geq 160^\circ\text{C}$ вже за 2-3 год. досягається максимальне значення τ_v , після чого простежується невелике зниження адгезивної міцності, що, ймовірно, зумовлено термодеструктивними процесами за підвищених температур змішування. Відповідно до отриманих результатів, для подальших досліджень використовували продукти ПРТЕ, отримані за температури 160°C впродовж 2 год. з ретельним перемішуванням ЕС з полісульфідним каучуком.

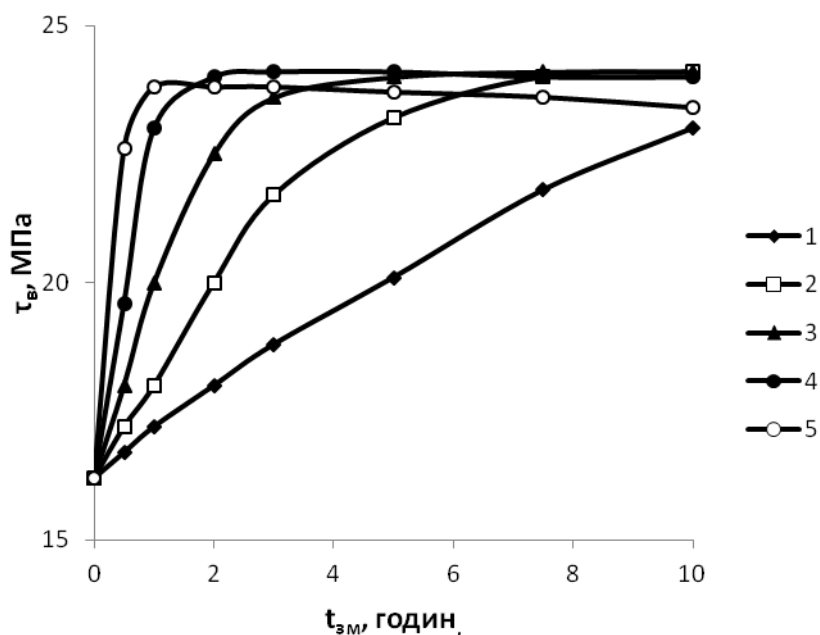


Рис. 3.2 Залежність міцності при зсуві (τ_v) від тривалості змішування ($t_{зм}$) для суміші епоксидного олігомеру і полісульфідного каучуку (100:60 мас. ч.) за різних температур проведення ПРТЕ: 90°C (1), 120°C (2), 150°C (3), 160°C (4), 180°C (5)

Порівняльні дослідження механічних сумішей (далі – МС) і продуктів ПРТЕ доводять (рис. 3.3), що в обох системах спостерігаються екстремальні залежності τ_v від концентрації полісульфідного каучуку (С), причому максимальні значення адгезивної міцності фіксуються з однаковим вмістом каучуку (~ 60 мас. ч.). У дослідженому інтервалі концентрацій величина τ_v для продукту ПРТЕ вища за значення адгезивної міцності для МС. При цьому, як видно з рис. 3.4, абсолютний приріст адгезивної міцності $\Delta\tau_v = \tau_{прте} - \tau_{мс}$ має вигляд залежності, що складається з двох основних ділянок. На першій (початковій) ділянці $\Delta\tau_v$ досить швидко підвищується зі збільшенням вмісту полісульфідного каучуку (до ~ 40 мас. ч.) із середньою швидкістю близько 170 кПа/мас. ч. На перехідній ділянці в діапазоні 40-60 мас. ч. підвищення $\Delta\tau_v$ сповільнюється (~ 45 кПа/мас. ч.). На другій ділянці, за $C \geq 60$ мас. ч., $\Delta\tau_v$ змінюється мінімально (приріст τ_v становить лише 3 кПа/мас. ч.).

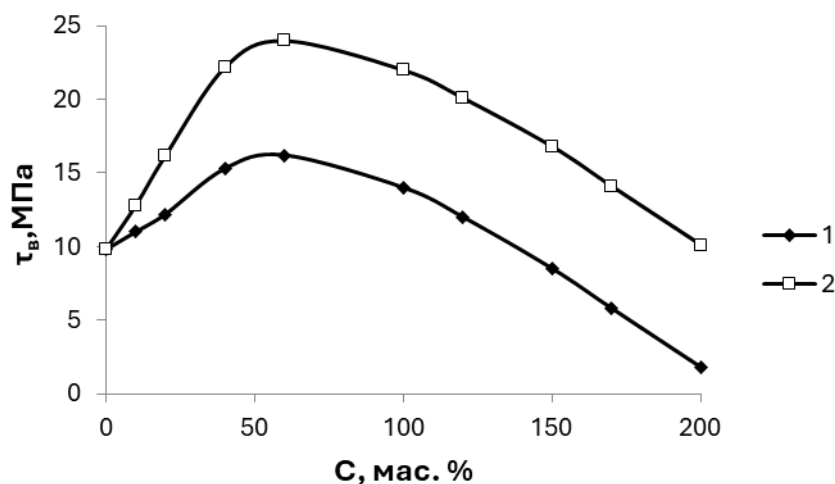


Рис. 3.3 Залежність міцності при зсуві епоксидного композиту (τ_b) від концентрації полісульфідного каучуку (C) у разі механічного змішування (1) і використання продукту ПРТЕ (2)

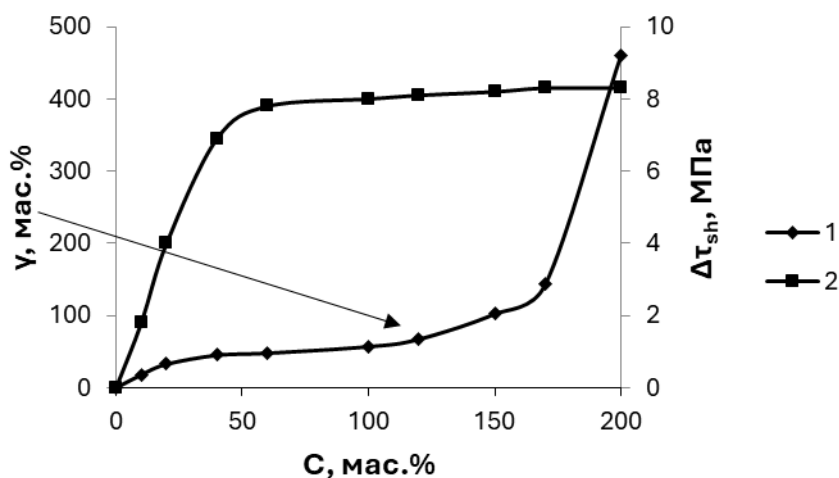


Рис. 3.4 Залежність відносного γ (1) і абсолютного $\Delta\tau_b$ (2) приросту адгезивної міцності епоксидного композиту від концентрації полісульфідного каучуку (C)

На залежності відносного приросту адгезивної міцності $\gamma = \tau_{\text{прте}}/\tau_{\text{мс}}$ можна виокремити три характерні ділянки. На першій, що відповідає вмісту каучуку від 0 до 40 мас. ч., γ стрімко підвищується зі швидкістю 1,12%/мас. ч., на другій ділянці ($40 < C < 120$ мас. ч.) γ підвищується незначною мірою (0,25%/мас. ч.), тобто в 4,5 рази повільніше, ніж на початковій ділянці. На третій ділянці

($C \geq 120$ мас. ч.) γ знову підвищується з досить високою швидкістю (4,95 %/мас. ч.), тобто в 4,4 раза швидше, ніж на початковій ділянці.

Коhezійна міцність σ_p у результаті проведення ПРТЕ змінюється значно меншою мірою відносно МС, ніж адгезивна (рис. 3.5а). При цьому, як у випадку залежності $\tau_b - C$, величина σ_p для продуктів ПРТЕ вища, ніж для МС у всьому дослідженому діапазоні концентрацій полісульфідного каучуку. Після ПРТЕ спостерігається суттєве зростання деформації при розриві (рис. 3.5б). Тому, навіть за незначного підвищення міцності, суттєво зростає параметр A_p , який характеризує роботу руйнування матеріалу (рис. 3.6а). У результаті ПРТЕ дещо збільшується модуль пружності E (рис. 3.6б) композиту, а водопоглинання (рис. 3.7а) і стирання (рис. 3.7б), навпаки, зменшуються. При цьому модуль E композиту після досягнення незначного максимуму з $C = 10$ мас. ч. монотонно зменшується зі збільшенням вмісту полісульфідного каучуку. Параметри W та I практично лінійно зростають у міру збільшення C . Після термообробки зменшення I для МС дещо більше, ніж для продукту ПРТЕ. Це може бути пов'язано з тим, що крім збільшення щільності хімічної сітки за рахунок доотверднення епоксидної матриці за підвищеної температури, у композиті на основі МС відбувається і реакція тіоетерифікації.

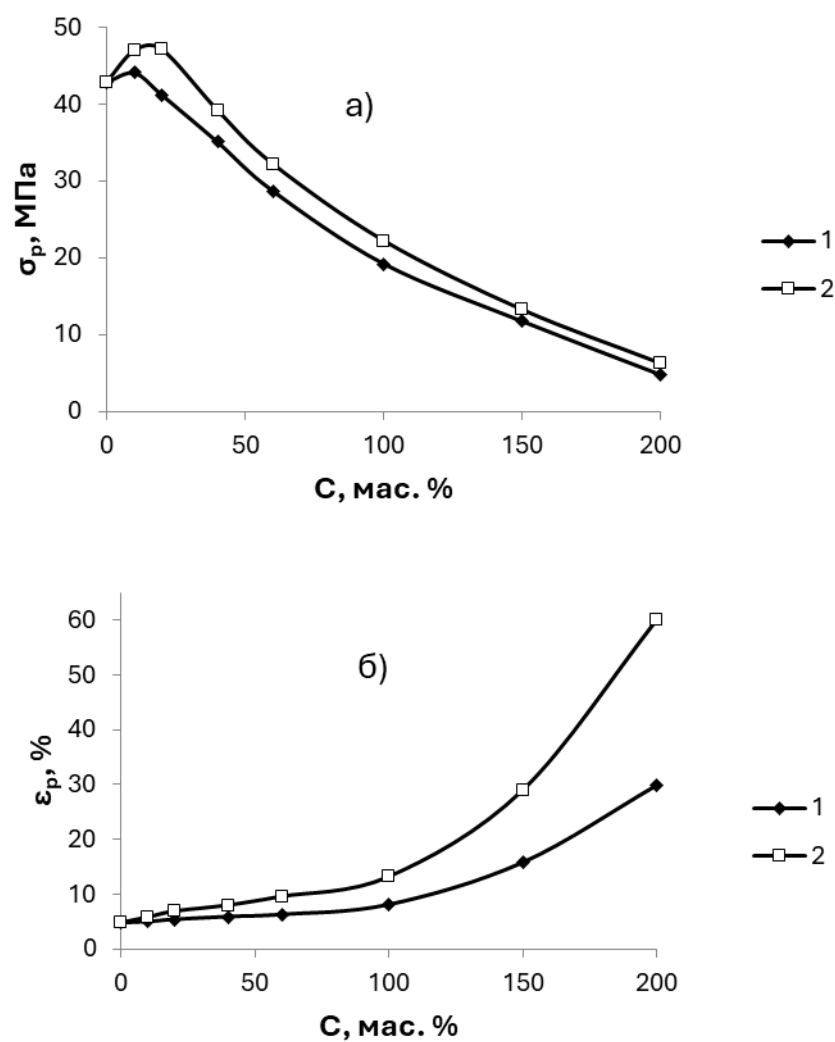


Рис. 3.5 Залежність міцності під час розтягування (а) і деформації під час розриву (б) від концентрації полісульфідного каучуку (C) для плівкових зразків на основі механічних сумішей (1) і продуктів ПРТЕ (2).

Зразки отверднені за режимом I

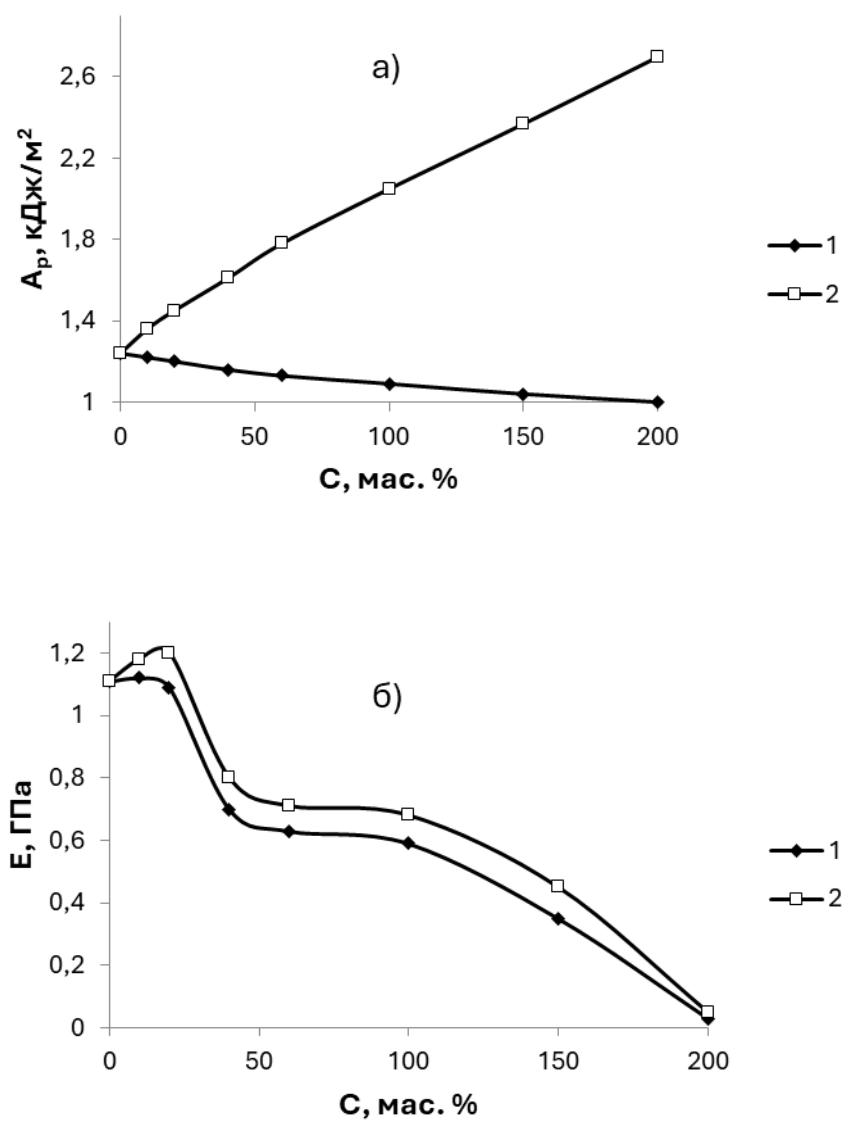


Рис. 3.6 Залежність роботи руйнування (а), модуля пружності (б) від концентрації полісульфідного каучуку (C) для плівкових зразків на основі МС (1) і продуктів ПРТЕ (2). Зразки отверднені за режимом І

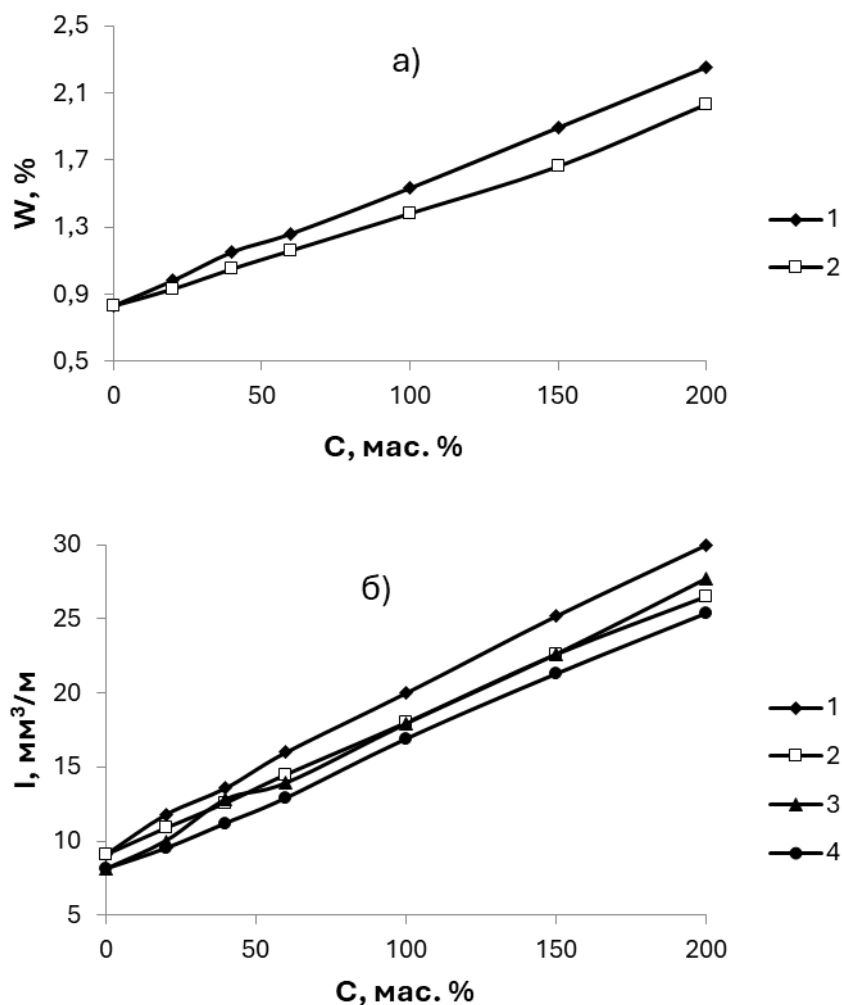


Рис. 3.7 Залежність водопоглинання (а), стирання (б) від концентрації полісульфідного каучуку (С) для плівкових зразків на основі МС (1, 3) і продуктів ПРТЕ (2, 4). Зразки отверднені за режимами І (1, 2) і ІІ (3, 4)

З концентраційною залежністю ϵ_p добре корелює залежність молекулярної маси M_c від вмісту полісульфідного каучуку (рис. 3.8а). Зі збільшенням концентрації каучуку M_c композиції збільшується (і відповідно, зменшується (рис. 3.8б) щільність вузлів хімічної сітки n_c), тобто підвищується гнучкість макромолекулярного ланцюга між вузлами зшивки, внаслідок чого модифіковані зразки мають більшу здатність до розвитку деформації.

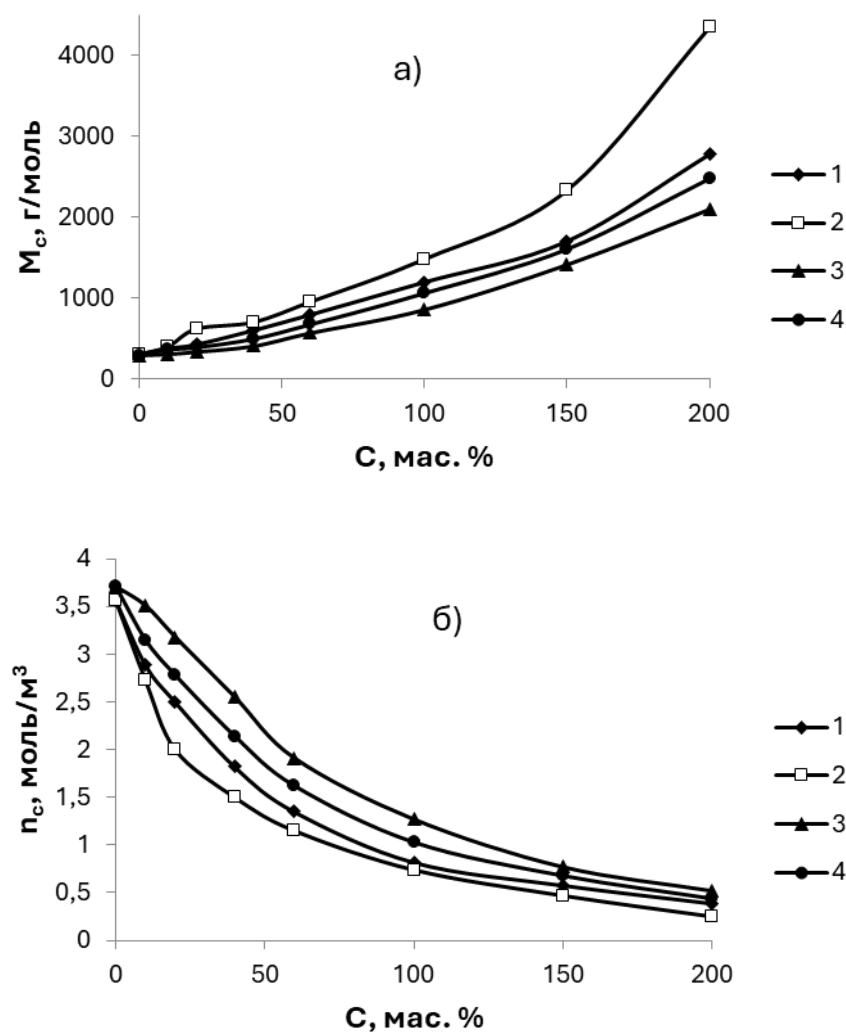


Рис. 3.8 Залежність молекулярної маси ділянки ланцюга між вузлами хімічної сітки M_c (а) і щільності вузлів хімічної сітки n_c (б) від концентрації полісульфідного каучуку (С) для МС (1, 3) і продуктів ПРТЕ (2, 4). Зразки отверднені за режимами I (1, 2) і II (3, 4)

Зразки на основі ПРТЕ мають меншу густину ρ порівняно з МС (рис. 3.9), тобто більшій густині ρ відповідає менша величина молекулярної маси M_c (і відповідно більша щільність вузлів хімічної сітки n_c). При цьому густина полімерів на основі МС вища, ніж розрахункова крива, отримана з урахуванням адитивного внеску індивідуальних компонентів суміші. Для продуктів на основі ПРТЕ значення ρ лежать нижче розрахункової кривої.

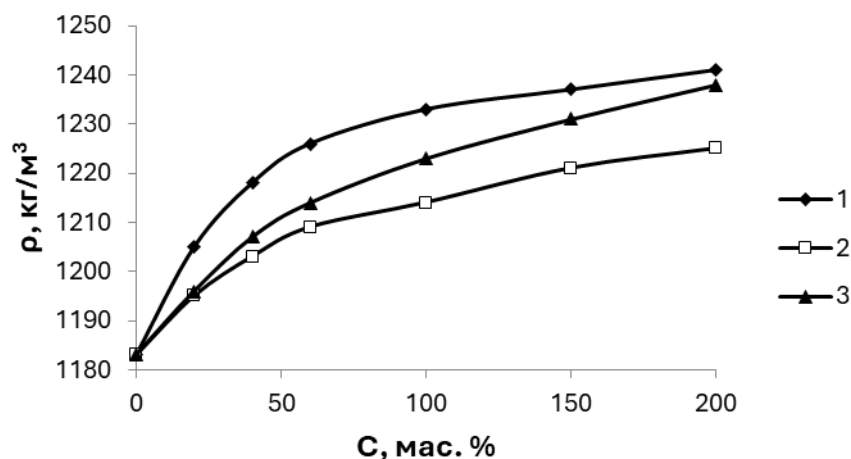


Рис. 3.9 Залежність густини (ρ) від концентрації полісульфідного каучуку (C) для МС (1) і продуктів ПРТЕ (2); 3 – розрахункова крива

Результати дослідження доводять (рис. 3.10), що після проведення ПРТЕ приблизно на 15% підвищується міцність зразків під час стискання, суттєво (на 75%) підвищується питома ударна в'язкість і практично не змінюється міцність при згинанні. Повертаючись до рис. 3.2, зазначимо, що завдяки проведенню ПРТЕ було значно підвищено адгезивну міцність епоксидно-полісульфідних сумішей. У результаті композиція на основі ПРТЕ, що містить 20 мас. ч. полісульфідного каучуку, забезпечує такий же рівень міцності клейових з'єднань, як і механічна суміш, проте вона містить 60 мас. ч. каучуку.

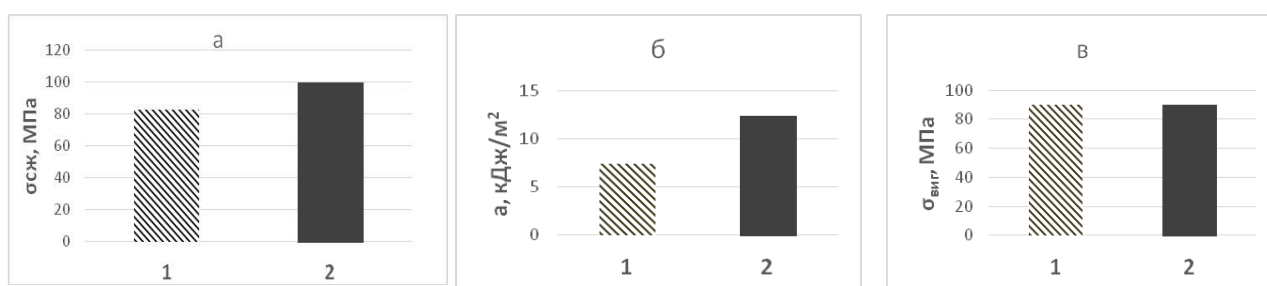


Рис. 3.10 Залежність міцності при стисненні (а), питомої ударної в'язкості (б) і міцності при вигині (в) від способу додавання модифікатора до механічної суміші (1) і продукту ПРТЕ (2), що містять 20 мас. ч. полісульфідного каучуку на 100 мас. ч. ЕС. Зразки отверднені за режимом I

Це свідчить про економічну доцільність використання продуктів ПРТЕ. Порівняльні характеристики епоксидних композитів на основі базової (немодифікованої) смоли, а також МС і продукту ПРТЕ, що містять 20 мас. ч. полісульфідного каучуку, подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вплив способів додавання полісульфідного каучуку на властивості ЕП

Показники властивостей	Вміст каучуку		
	0	20	
	(базовий зразок)	МС	ПРТЕ
Міцність при зсуві, τ_v , МПа	9,8	12,3	16,2
Міцність при розтягуванні, σ_p , МПа	42,8	40,4	47,5
Модуль пружності, Е, ГПа	1,11	0,99	1,20
Робота руйнування, A_p , кДж/м ²	1,24	1,20	1,48
Питома ударна в'язкість, а, кДж/м ²	3,8	7,8	13,0

Видно, що за всіма параметрами матеріали на основі ПРТЕ суттєво перевершують МС. За величиною τ_v ефект становить 31,7%, питомої ударної в'язкості – 66,7%. Стосовно базового зразка збільшення параметрів ще більше: для τ_v – 65,3%, питомої ударної в'язкості – 242%.

Отже, результати здійсненого дослідження однозначно доводять, що проведення ПРТЕ забезпечує підвищення деформаційних, міцних та адгезивних властивостей сумішей епоксидних смол з полісульфідними каучуками. Особливо відчутний ефект підвищення міцності при зсуві клейових з'єднань і ударостійкості простежується при отвердненні композицій без підведення тепла ззовні.

3.2 Динамічні механічні властивості композитів на основі продуктів ПРТЕ

Як відомо [4-7; 143], вивчення динамічних механічних властивостей полімерів має велике теоретичне і прикладне значення. Зокрема динамічний модуль пружності є досить важливим показником деформаційно-міцнісних властивостей полімерів. Поряд з показником механічних втрат динамічний модуль пружності слугує найбільш чутливим індикатором усіх форм молекулярної рухливості в полімерах, насамперед, у склоподібному стані. Окрім суто теоретичного інтересу, для розуміння механізмів молекулярного руху в полімерах, механічні втрати мають велике практичне значення, багато в чому визначаючи інші механічні властивості полімерів. Тому абсолютні величини показників механічних втрат, показники температур і частот, за яких спостерігаються максимуми втрат, становлять особливий інтерес. Високі механічні втрати в полімерних матеріалах можуть бути як перевагою, так і недоліком. З одного боку, втрати зменшують вібрації і перешкоджають виникненню резонансних коливань із різким збільшенням амплітуди. З іншого боку, високі втрати в загальному випадку слугують показником зниженої стабільності розмірів, що є недоліком у конструкціях, що працюють тривалий час під навантаженням. Багато інших механічних властивостей: довговічність, питома поверхнева енергія руйнування й ударна міцність, коефіцієнт тертя, стирання і зношування – тісно пов'язані з механічними втратами. Визначення механічних втрат може слугувати ефективним методом визначення молекулярної маси полімерів, складу кополімерів, ступеня неоднорідності зшивання, впливу термообробки на морфологію кристалів у кристалічних полімерах, складу сумішей полімерів і блок-співполімерів, ступеня отверднення термореактивних смол. Динамічні механічні властивості полімерів можуть бути суттєво змінені термообробкою зразків. Загартування аморфних полімерів, на відміну від відпалу, як правило, призводить до підвищення механічних втрат. Динамічні механічні властивості, особливо механічні втрати, досить чутливі до всіх типів температурних переходів, релаксаційних процесів, структурних неоднорідностей і особливостей морфологічних структур багатофазних систем типу частково кристалічних полімерів, сумішей полімерів і наповнених полімерних композицій.

На рис. 3.11 наведено температурні залежності тангенса кута механічних втрат ($\tan \delta$) і динамічного модуля пружності (E') від температури випробування для зразків, отверднених без підведення тепла [144]. Видно, що в міру збільшення концентрації полісульфідного каучуку положення максимуму $\tan \delta_m$ зміщується в бік менших температур, а його величина зменшується (більш чітко про це свідчать дані, представлені на рис. 3.12а). Цей ефект можна пояснити тим, що інтенсивність цього переходу, пов'язаного із розклуванням епоксидної матриці, пропорційна вмісту епоксидної компоненти в суміші, яка тим менша, чим вища концентрація полісульфідного каучуку в композиції. Зменшення температури, за якої спостерігається максимум $\tan \delta$, можна пояснити пластифікуючою дією полісульфідного каучуку, який має температуру склування нижче 0°C .

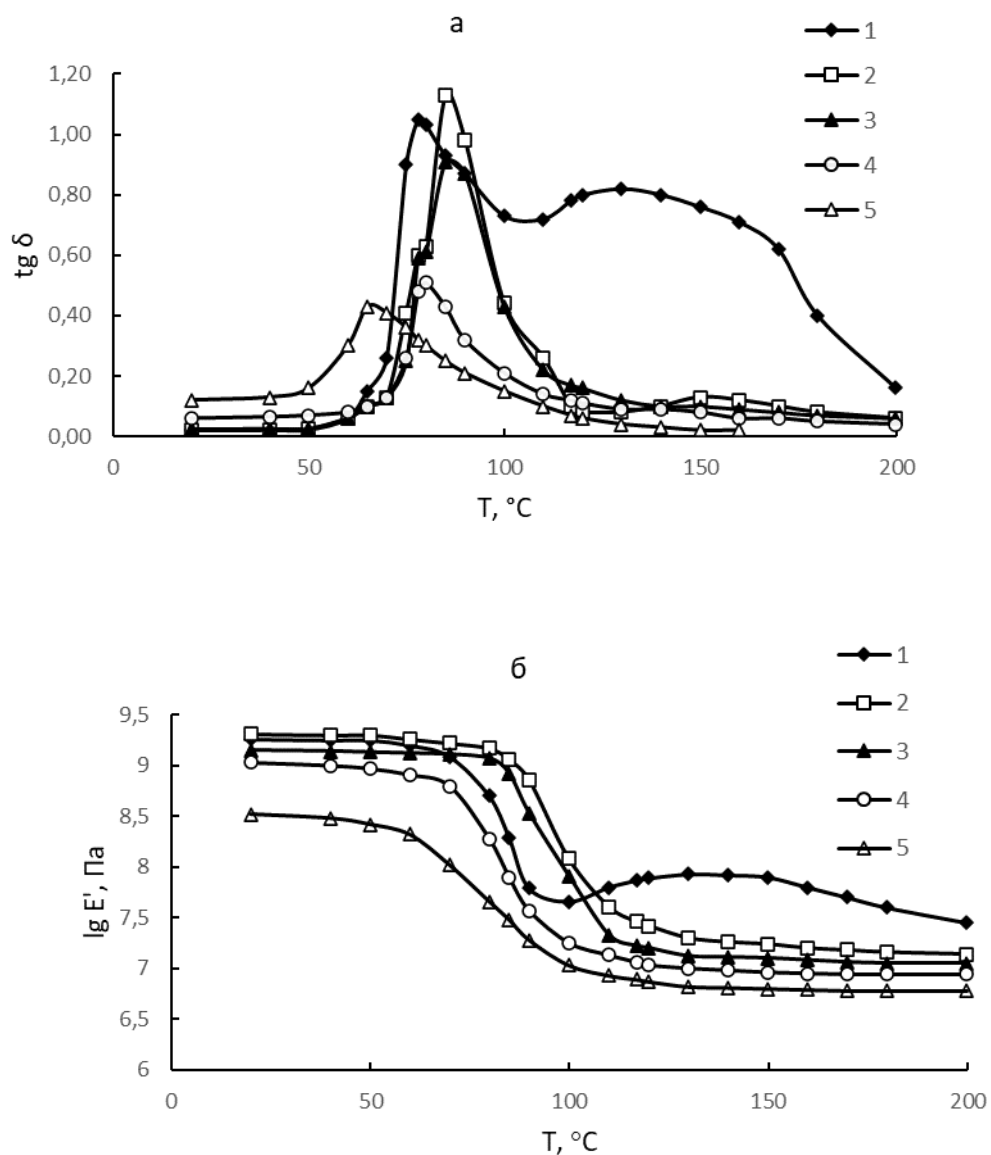


Рис. 3.11. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а), логарифму модуля пружності $\lg E'$ (б) від температури (T) для зразків на основі ПРТЕ, отверднених за режимом І. Вміст полісульфідного каучуку дорівнює: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 60 (4) і 100 (5) мас. ч. на 100 мас. ч. ЕО Epikote-828

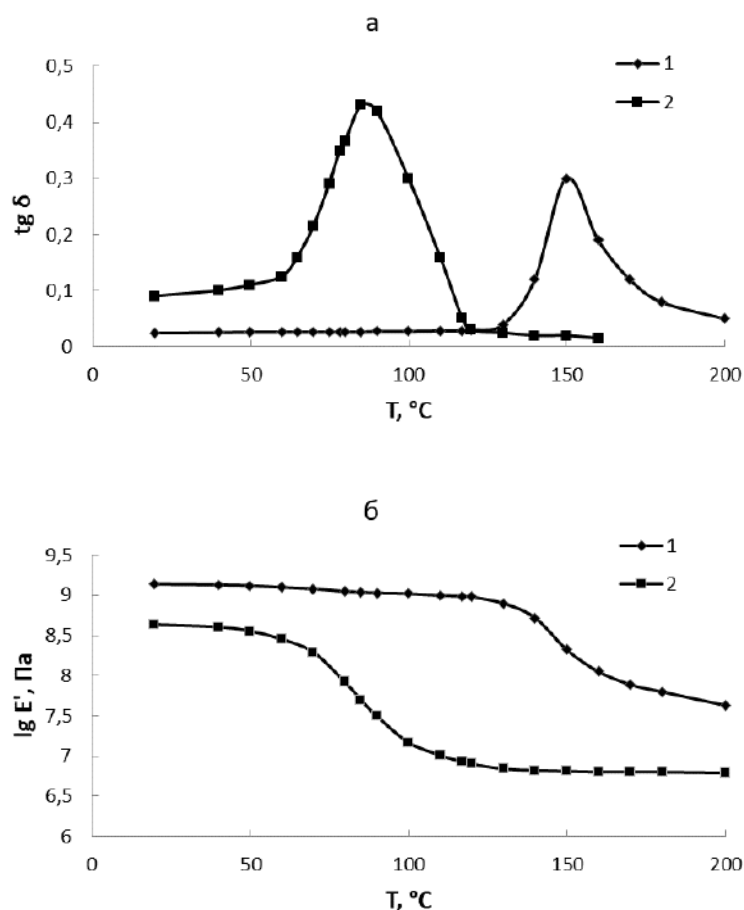
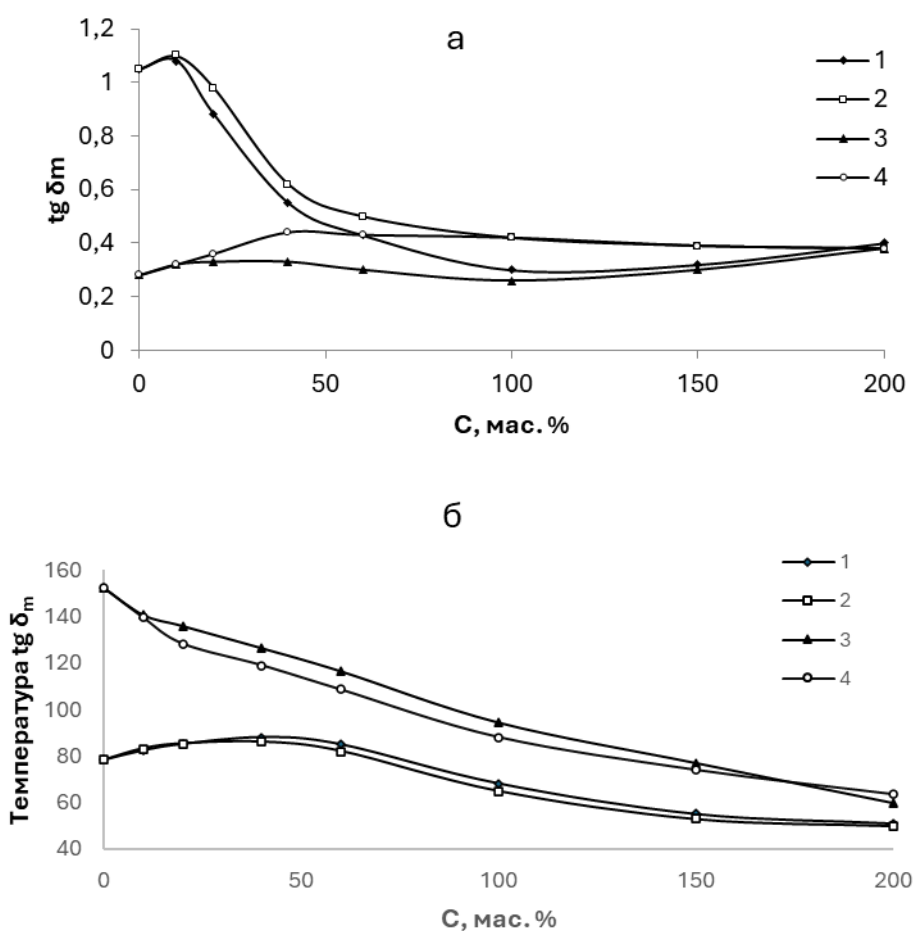


Рис. 3.12. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (а), логарифму модуля пружності $\lg E'$ (б) від температури (T) для зразків на основі ПРТЕ, отверднених за режимом II. Вміст полісульфідного каучуку дорівнює: 0 (1) і 100 (2) мас. ч. на 100 мас. ч. ЕС

Під час аналізу залежностей $\text{tg } \delta - T$ привертає увагу такий експериментальний факт. Для базового епоксидного полімеру (рис. 3.11а, крива 1), отвердненого за режимом I, після проходження основного максимуму $\text{tg } \delta$ спочатку досить швидко знижується, потім за температури вище 100°C зниження $\text{tg } \delta$ припиняється, і в температурному діапазоні 100-160°C спостерігається другий широкий розмитий максимум, після якого $\text{tg } \delta$ знову досить швидко зменшується. Такий характер поведінки може бути пояснено тим, що після розкльовання епоксидного полімеру прискорюється молекулярна рухливість, що сприяє процесу доотверднення. На взаємодію епоксидних і

амінних груп, що не прореагували при отвердненні без підігріву, витрачається частина підведеної теплової енергії, що знаходить своє відображення в утворенні максимуму з вершиною за температури $\sim 135^{\circ}\text{C}$. Іншим підтвердженням реакції доотверднення є збільшення динамічного модуля пружності в температурному інтервалі $100\text{-}135^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.116).

Якщо попередньо зразок було піддано термообробці за температури 120°C , тобто процес доотверднення вже було завершено до початку сканування зразка, то для нього на залежності $\text{tg } \delta - T$ цей вторинний максимум не простежується (рис. 3.136). Інтенсивність первинного максимуму при цьому сильно знижується (з 1,05 до 0,30), а його положення суттєво зміщується в бік вищих температур (з 78 до 150°C).



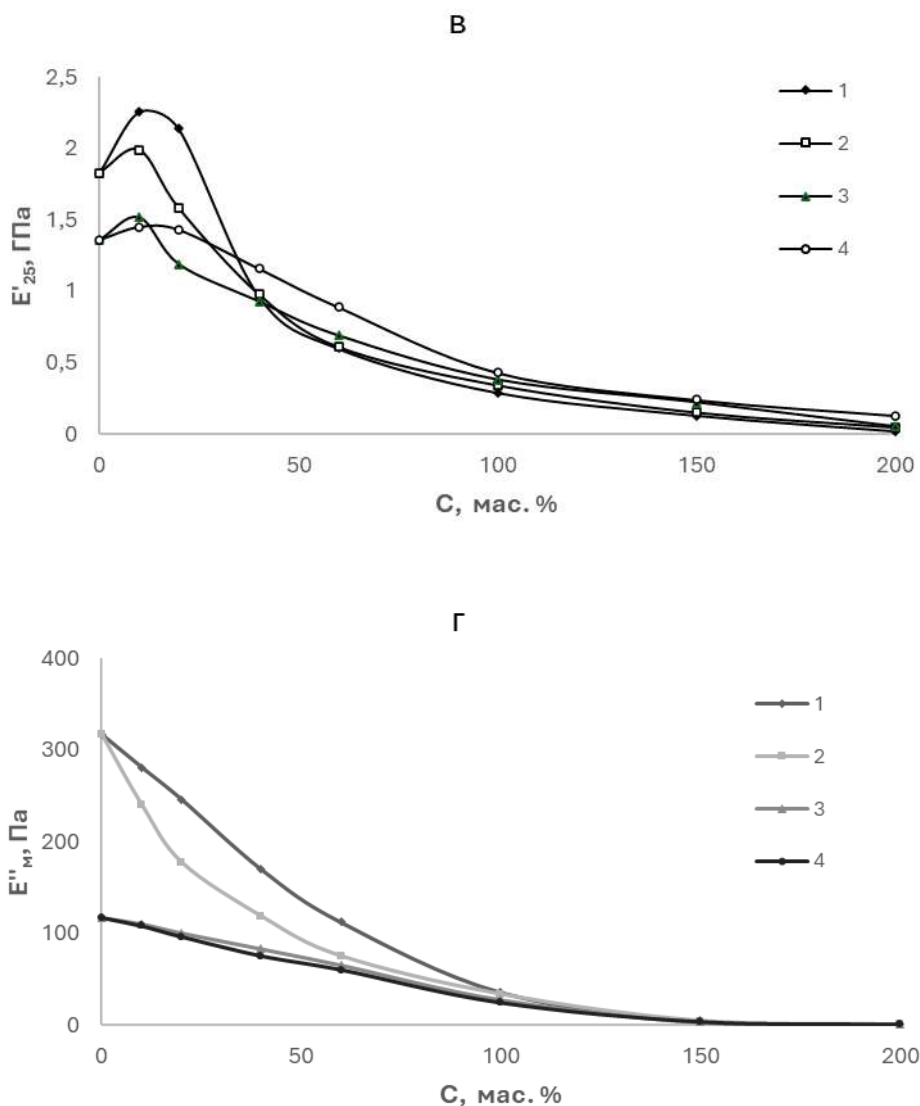


Рис. 3.13. Залежність тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$ (а), температури максимального значення тангенса кута механічних втрат $\tan \delta_m$ (б), динамічного модуля пружності за 25°C E'_{25} (в) і максимуму модуля втрат E''_m (г) від концентрації полісульфідного каучуку (C) для МС (1, 3) і продуктів ПРТЕ (2, 4). Зразки, отверднені за режимами І (1, 2) і ІІ (3, 4)

Відносно зразків з вмістом каучуку, максимум, пов'язаний із процесом доотверднення, швидко вироджується в міру збільшення вмісту модифікатора. Це може свідчити про те, що наявність у композиції полісульфідного каучуку сприяє більшій конверсії реакційноздатних груп. Унаслідок цього, як видно з рис. 3.13б, з

домішками полісульфідного каучуку до 60 мас. ч. температура $\text{tg } \delta_m$ підвищується на 5 – 7°C відносно базового полімеру.

На рис. 3.13а спостерігаються значні відмінності у величинах $\text{tg } \delta_{\max}$ для непрогрітих і термооброблених зразків в межах порівняно невеликих концентрацій полісульфідного каучуку. Високі значення $\text{tg } \delta_{\max}$ для зразків, отверднених за режимом I, можна пояснити накладенням ефектів, зумовлених склуванням, і конформаційних перегрупувань молекул, пов'язаних із перебігом реакції доотверднення епоксидної матриці в ділянці підвищених температур, де простежується цей максимум. Після термообробки за температури 120°C процес доотверднення вже реалізовано, що призводить до суттєвого зменшення інтенсивності цього релаксаційного переходу. Спостережувані ефекти можуть бути пояснені тим, що в результаті проведення ПРТЕ формуються більш довгі ділянки ланцюга між вузлами сітки, які під час переходу до високоеластичного стану зумовлюють більші втрати механічної енергії, що позначається на збільшенні значень $\text{tg } \delta_m$. Величина $\text{tg } \delta_{\max}$, пов'язаного з розклуванням епоксидного полімеру, для зразків, отверднених без підведення тепла, монотонно зменшується (рис. 3.13а) зі збільшенням концентрації каучуку, особливо швидко в ділянці малих домішок. Це явище можна пояснити зменшенням частки епоксидної компоненти у суміші в міру збільшення вмісту полісульфідного каучуку. Для термооброблених зразків величина $\text{tg } \delta_{\max}$ не знижується, а навпаки, дещо підвищується зі збільшенням концентрації полісульфідного каучуку. Цей ефект, ймовірно, зумовлений ускладненнями переміщення ділянок ланцюга епоксидного полімеру, які відповідають за виявлення максимуму $\text{tg } \delta_{\max}$, унаслідок додавання до них певної частки молекул каучуку за рахунок хімічної взаємодії оксиранових і меркаптанових груп у процесі термообробки за температури 120°C.

З рис. 3.13а видно, що характер зміни параметра $\text{tg } \delta_m$ зі збільшенням концентрації полісульфідного каучуку для продуктів ПРТЕ і МС різний. З малим вмістом модифікатора для зразків, отверднених за режимом I, спостерігається зростання $\text{tg } \delta_m$ для продукту ПРТЕ і МС з утворенням максимуму за концентрації

полісульфідного каучуку 10 мас. ч. Надалі для продукту ПРТЕ простежується монотонне зниження $\text{tg } \delta_m$ з виходом на плато при $C > 100$ мас. ч. Для МС зменшення $\text{tg } \delta_m$ також відбувається до $C = 100$ мас. ч., але в подальшому спостерігається зростання $\text{tg } \delta_m$ до значень, характерних для продукту ПРТЕ. Для зразків, отверднених за режимом II, за малих C також відбувається підвищення $\text{tg } \delta_m$ спостерігається тільки для МС збільшення $\text{tg } \delta_m$ є набагато меншим за величиною і після утворення незначного максимуму за $C = 35$ мас. ч., відбувається його зниження з утворенням мінімумів за $C = 100$ мас. ч., після чого $\text{tg } \delta_m$ знову підвищується. Для продукту ПРТЕ $\text{tg } \delta_m$ підвищується до $C = 40$ мас. ч., після чого виходить практично на зону плато. На рис. 3.14а продемонстровано, як аналітична залежність $\text{tg } \delta_{\max} - C$ описує хід експериментальної кривої, отриманої для зразків на основі продуктів ПРТЕ, отверднених за режимом I. Для зразків, отверднених за режимом II, характер залежностей $\text{tg } \delta_{\max} - C$ протилежний. На експериментальній залежності спостерігається монотонне зростання $\text{tg } \delta_{\max}$, тоді як на аналітичній залежності простежується монотонне зниження параметра.

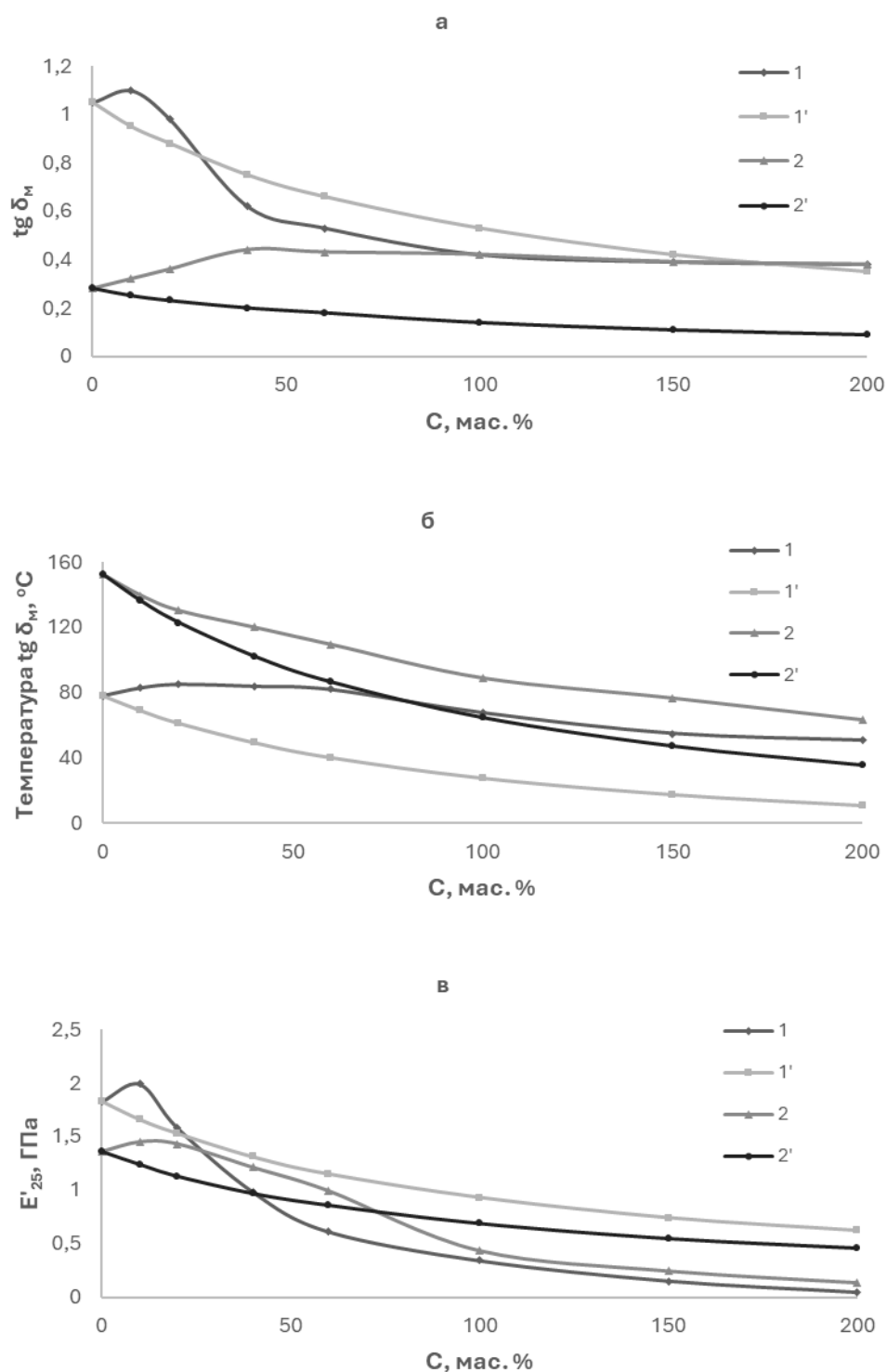


Рис. 3.14 Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta_m$ (а), температури максимального значення тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta_m$ (б) і динамічного модуля пружності за температури 25°C E'_{25} (в) від концентрації полісульфідного каучуку (C) для продуктів ПРТЕ, отверднених за режимами I (1, 1') і II (2, 2').

1, 2 – експеримент; 1', 2' – розрахункові значення.

Як відомо [145-146], температуру склування полімерної суміші можна визначити відповідно до аналітичної залежності $T_{12} = w_1 T_1 + w_2 T_2$, де T_{12} – температура $\text{tg } \delta_{\max}$ для суміші, T_1 і T_2 – температури $\text{tg } \delta_{\max}$ для компонентів суміші, w_1 і w_2 – масові частки компонентів суміші. У нашому випадку T_1 дорівнює 78 і 153°C для вихідного епоксиду, отвердненого за режимами I і II відповідно. Згідно з [147], температура T_2 для полісульфідного каучуку становить -23°C. Зокрема для продукту ПРТЕ, у якому каучукова складова полісульфідного каучуку взята у співвідношенні 1:1, розрахункові значення T_{12} дорівнюватимуть 27,5 (режим отверднення I) і 65°C (режим отверднення II). Експериментально визначені значення температури склування для композиту такого складу дорівнюють 65 (рис. 1а, крива 5) і 85°C (рис. 2а, крива 2). Отже, різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями становить 37,5 (65-27,5)°C і 20 (85-65)°C відповідно для зразків, отверднених за режимами I і II. Менша різниця для композиту, отвердненого за режимом II, свідчить про більшу сумісність компонентів у ньому після термообробки.

Як видно з рис. 3.13б, істотних відмінностей у характері концентраційних залежностей температури $\text{tg } \delta_{\max}$ для МС і продуктів ПРТЕ не простежується. З даних рис. 3.14б (крива 1' і 2') видно, що незалежно від режиму отверднення для продуктів ПРТЕ зниження температури $\text{tg } \delta_{\max}$ зі збільшенням вмісту каучуку відбувається повільніше, ніж це передбачено аналітичними залежностями для повністю сумісних компонентів.

Стосовно значень динамічного модуля пружності, виміряного за температури 25°C, E'_{25} (рис. 3.13в), то їх змінення, залежно від концентрації каучуку, подібне до статичного модуля пружності E (рис. 3.6). Утворення незначних за інтенсивністю максимумів на залежностях $E'_{25} - C$ за вмісту полісульфідного каучуку ~ 10 мас. ч. можна пов'язати як з ефектом антипластифікації (підвищення міцності та модуля за одночасного зниження температури склування T_c), так і з тим, що невеликі домішки прискорюють процес релаксації, що призводить до зниження небажаних залишкових напружень в епоксидній матриці. Згідно з [15, 41], основною і необхідною ознакою

антипластифікації є одночасне підвищення модуля пружності та міцності склоподібного полімеру за монотонного зниження температури склування. При цьому «антипластифікатори» повинні добре сполучатися з полімером, мати полярні атоми (хлор, кисень, азот, сірку) і склуватися вище -50°C . Усім цим ознакам відповідають полісульфідні каучуки: вони добре поєднуються з ЕС, містять полярні атоми кисню і сірки, мають $T_c > -40^{\circ}\text{C}$. Зазначимо також, що після проходження максимуму хід кривих $E'_{25} - C$ повністю відповідає поведінці, характерній для ефекту пластифікації. При цьому експериментально визначені величини E'_{25} (рис. 3.14в) за великих концентрацій полісульфідного каучуку ($C > 50$ мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного полімеру) істотно менші, ніж теоретичні значення, розраховані за правилом адитивності. Ймовірно, це пов'язано з тим, що за великого вмісту полісульфідного каучуку епоксидна складова суміші вже не може утворити суцільну просторову сітку, а формує тільки локальні зони, розподілені в об'ємі матриці з каучукового вулканізату.

Варто зазначити, що після термообробки зразків (рис. 3.13в) модуль пружності, виміряний за температури 25°C , E'_{25} зменшується, причому найбільшою мірою це виявляється для полімеру без полісульфідного каучуку та такого, що містить до 20 мас. ч. каучуку. Подібне зниження E'_{25} ймовірно пов'язане з тим, що додаткові хімічні зшивки, що утворюються в епоксидному полімері під час термообробки, перешкоджають більш щільному пакуванню фрагментів молекулярного ланцюга, знижуючи тим самим ефективність міжмолекулярної взаємодії. Подібний ефект аномальної залежності динамічного модуля пружності в склоподібному стані полімеру від n_c неодноразово виявляли й раніше [14, 148]. З рис. 3.13г видно, що характер залежностей $E''_m - C$ для продуктів ПРТЕ і МС ідентичний.

Доцільним було порівняти вплив термообробки на повітрі та експозиції в гарячій воді на динамічні механічні властивості досліджуваних композицій. З табл. 3.3 видно, що після термообробки зразків, отверднених за режимом І, спостерігається суттєве зростання модуля пружності у вискоеластичному стані, щільності вузлів хімічної сітки, температури переходу зі склоподібного до

високоеластичного стану, а також температур, за яких досягають максимальних значень модуль втрат E'' і тангенс кута механічних втрат $\tan \delta$.

Таблиця 3.3

Вплив термообробки і води на властивості епоксидно-полісульфідних композицій ¹⁾

Показники властивостей	Базовий зразок ²⁾	Після термообробки за 120°C впродовж 3 год.	Після витримки у воді за 100°C впродовж 3 год.
Динамічний модуль пружності, E' за температури 25°C, ГПа	2,11	1,60	1,73
Модуль високоеластичності, $E_{в.е.}$ за $T=T_c + 50^\circ\text{C}$, МПа	21,80	33,67	38,14
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивки, M_c , г/моль	517,71	362,61	302,38
Щільність вузлів хімічної сітки, n_c , моль/м ³	2,12	3,03	3,64
Температура початкової ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^H , °C	72,4	102,4	68,7
Температура кінцевої ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^K , °C	85,5	133,7	113,3
Максимальне значення тангенса кута механічних втрат, $\tan \delta_{\max}$	0,8634	0,3178	0,2699

Температура максимального значення $\text{tg } \delta_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	87,1	129,8	110,9
Максимум модуля втрат, $E''_{\text{м}}, \text{МПа}$	257,70	78,42	94,03
Температура $E''_{\text{м}}, ^\circ\text{C}$	79,95	123,5	99,85

Примітки:

- 1) 100 мас. ч. Ерікоте-828 + 20 мас. ч. полісульфідного каучуку;
- 2) отверднення за режимом І.

Як видно з даних табл. 3.3, вплив води у стані кипіння призводить до меншого, порівняно з термообробкою, зниження модуля E' у склоподібному стані. Це явище може бути зумовлене утворенням додаткових водневих зв'язків між полярними групами полімеру і молекулами сорбованої води. Водночас сорбована вода спричиняє пластифікуювальний вплив на епоксидний полімер, що знаходить своє відображення в певному зниженні температури переходу від склоподібного стану до вискоеластичного і температур максимумів $\text{tg } \delta$ і E'' . При цьому максимальне значення тангенса кута механічних втрат і модуля втрат для зразка, після експозиції у воді, дещо нижче, ніж у термообробленого композиту. Причина такої зміни цих параметрів унаслідок термообробки й експозиції у воді у стані кипіння пояснюється врахуванням того, що величина $\text{tg } \delta$ визначається за формулою $\text{tg } \delta = E''/E'$, яка доводить, що величина $\text{tg } \delta$ буде знижуватися, за умови зменшення модуля втрат E'' або підвищуватиметься динамічний модуль пружності, і при тому більшою мірою.

Як свідчать результати дослідження, термообробка зразків і їх експозиція у воді в стані кипіння призводить до збільшення за кімнатної температури модуля втрат (41, 61 і 76 МПа відповідно для зразків, отверднених за режимами І і ІІ, і після кип'ятіння у воді) і значення $\text{tg } \delta$ (0,02; 0,025 і 0,035 відповідно для зразків, отверднених за режимами І і ІІ, і після кип'ятіння у воді). Ймовірно, це пов'язано зі збільшенням рівня внутрішніх напружень у зразках після нагрівання до

підвищених температур і подальшим досить швидким охолодженням до температури навколишнього середовища. Подібне загартування зразка, як зазначалося вище, сприяє підвищенню рівня механічних втрат. У міру нагрівання зразка під час експерименту відбувається прискорення релаксації внутрішніх напружень. Внаслідок цього спостерігається досить відчутне зменшення E'' і $\tan \delta$ при підвищенні температури до 100°C для зразків, отверднених за режимом II (до 30 МПа і 0,027 відповідно), а також зразків після кип'ятіння у воді (до 43 МПа і 0,029). Зазначимо, що зразки при цьому перебувають у склоподібному стані, оскільки їх температура T_c^k вище 113°C (табл. 3.3).

Вищий рівень механічних втрат у зразку після кип'ятіння у воді може бути пояснений специфікою дії сорбованої вологи на властивості полімерної матриці. Прямий експеримент із визначення впливу води на величину $\sigma_{\text{вн}}$ свідчать про досить відчутне збільшення цього параметра (табл. 3.4). Одночасно зростають когезійна міцність і деформація при розриві. Усе це дає змогу припустити, що наявність у системі, що твердне, води призводить до формування більш щільної хімічної сітки. Результати вимірювання ступеня отверднення епоксидного полімеру доводять це припущення (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Вплив води на механічні властивості і ступінь отверднення ЕП

Вміст води в полімері, мас. ч.	$\sigma_{\text{вн}}$ (МПа) за температури, $^\circ\text{C}$		σ_p , МПа	ε_p , %	Ступінь перетворення ЕГ, %
	20	-60			
0	2,7	5,9	45,1	5,9	72,8
0,5	3,6	8,3	46,9	6,0	78,2
1,0	4,3	10,5	48,3	6,1	81,4

Складний характер впливу води на ступінь перетворення ЕГ, рівень внутрішніх напружень і деформаційно-міцнісні властивості можна пояснити зазначеним вище [14, 149] механізмом впливу рідких середовищ на властивості ЕП, сутність якого полягає в накладенні ефектів пластифікації і різкого

прискорення процесу доотверднення полімеру на глибоких стадіях перетворення. Сорбована полімером рідина послаблює фізичні зв'язки, що призводить до збільшення інтенсивності молекулярного руху. Внаслідок цього підвищується ймовірність контакту непрореагованих реакційноздатних (епоксидних і амінних) груп і утворення додаткових хімічних зшивок.

Отже, результати проведеного дослідження свідчать про досить складний характер впливу концентрації полісульфідного каучуку, термообробки і води на динамічні механічні властивості ЕП.

3.3 Регулювання властивостей композитів на основі продуктів ПРТЕ зміною концентрації полісульфідного каучуку і кількості отверджувача ЕС

З метою подальшого поліпшення комплексу властивостей епоксидно-полісульфідних композиційних матеріалів на основі ПРТЕ нами було вивчено можливості регулювання їх деформаційно-міцнісних, адгезивних і динамічних механічних характеристик зміною концентрації полісульфідного каучуку у вихідному продукті ПРТЕ, а також кількістю отверджувача і за допомогою наповнювача [150].

Розглянемо спочатку вплив концентрації полісульфідного каучуку в продуктах ПРТЕ на показники властивостей зразків, що містять однакову кількість полісульфідного каучуку. З цією метою продукти ПРТЕ, що містять 60 і 200 мас. ч. полісульфідного каучуку, розбавляли ЕС до отримання суміші, що містить 20 мас. ч. модифікатора, і порівнювали з базовою композицією на основі суміші 100 мас. ч. тієї ж ЕС Epikote-828 і 20 мас. ч. полісульфідного каучуку, що була піддана ПРТЕ. Як видно з рис. 3.15, зі збільшенням вмісту в ПРТЕ полісульфідного каучуку показники властивостей досить суттєво підвищуються порівняно з базовим зразком.

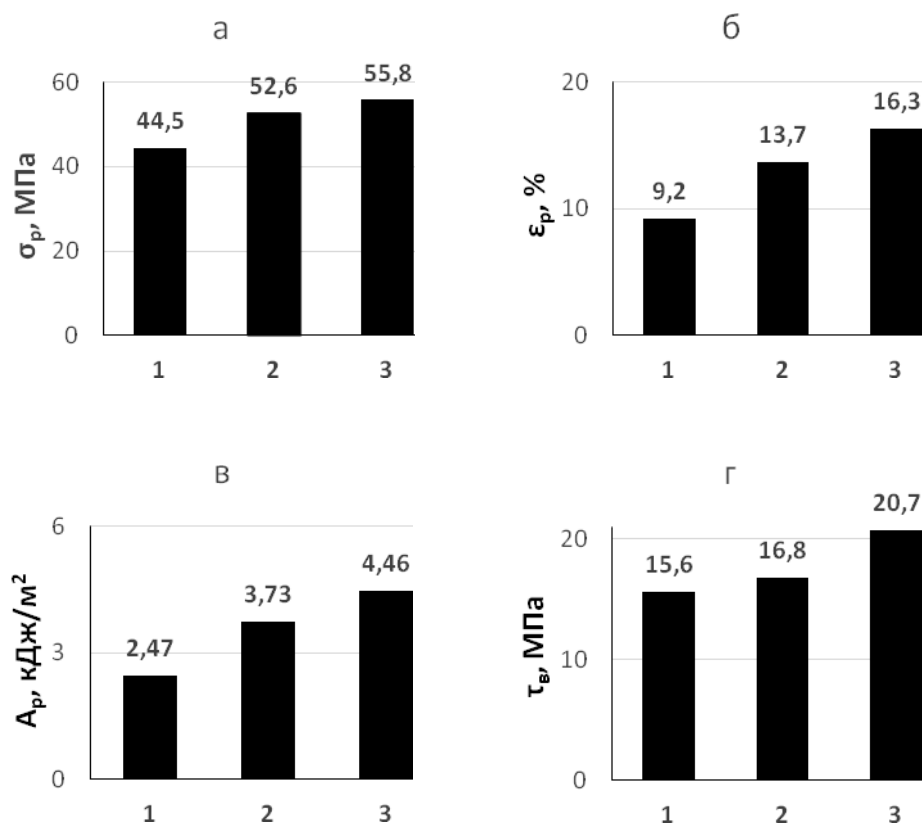
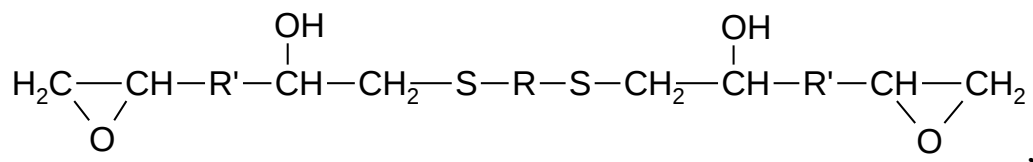


Рис. 3.15. Залежності міцності при розтягуванні σ_p (а), деформації при розриві ϵ_p (б), роботи руйнування A_p (в) і міцності при зсуві τ_c (г) від кількості полісульфідного каучуку у вихідному продукті ПРТЕ. Вміст каучуку в продуктах ПРТЕ становить: 20 (1), 60 (2) і 200 (3) мас. ч. на 100 мас. ч. ЕО Ерікоте-828.

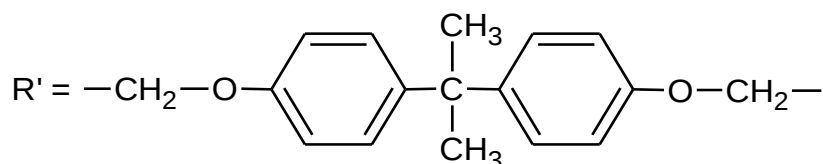
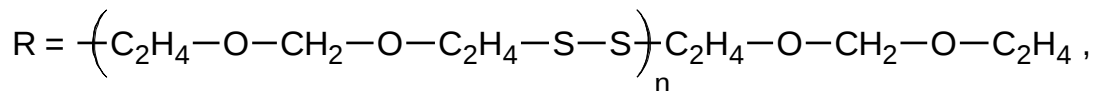
Зразки, отверднені за режимом І

Параметри σ_p збільшуються на 18,2 і 25,4; ϵ_p – на 48,1 і 76,2, a_p – на 48,7 і 80,6, τ_c на 7,6 і 32,7 % відповідно для зразків на основі ПРТЕ, що містять 60 і 200 мас. ч. полісульфідного каучуку. Спостережуваний ефект може бути пояснений таким чином. У базовій суміші, що містить 20 мас. ч. полісульфідного каучуку, існує великий надлишок ЕС. Виходячи з того, що на одну молекулу полісульфідного каучуку витрачається 2 молекули ЕС і з урахуванням того, що молекулярна маса полісульфідного каучуку 2000, а смоли 380, неважко підрахувати, що для повного вичерпання SH-груп достатньо лише 7,6 мас. ч. смоли (для суміші 100 мас. ч. ЕС і 20 мас. ч. полісульфідного каучуку).

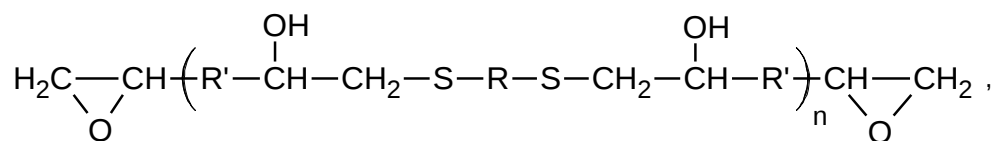
У результаті ПРТЕ утворюється продукт, що є блоком-олігомером будови



де



У міру збільшення вмісту полісульфідного каучуку в результаті ПРТЕ підвищується ймовірність утворення більш високомолекулярних продуктів загальної формули



що спричиняють більшу модифікувальну дію на комплекс властивостей.

Підтвердженням утворення структур такого типу можуть слугувати дані динамічної механічної спектроскопії. З табл. 3.5 видно, що при додаванні в ЕС продуктів ПРТЕ з великим вмістом полісульфідного каучуку (для зразків, отверднених за режимом II), параметри $E_{\text{в.с.}}$, n_c , T_c^H , T_c^K і температури $\text{tg } \delta_m$ і E''_m збільшуються, що може бути зумовлено меншою кількістю ЕГ, що вступають у реакцію тіоетерифікації з полісульфідним каучуком. А, отже, більша кількість незв'язаних ЕГ братиме участь в утворенні більш щільної хімічної сітки під час взаємодії з амінними групами отверджувача.

Таблиця 3.5

Вплив кількості полісульфідного каучуку в продуктах ПРТЕ на динамічні та механічні властивості епоксидно-полісульфідних композицій ¹⁾

Параметри	Вміст полісульфідного каучуку в продукті ПРТЕ, мас. ч. ²⁾		
	20	60	200
Динамічний модуль пружності, E' за температури 25°C, ГПа	1,58/1,43 ³⁾	1,45/1,21	1,39/1,20
Модуль вискоеластичності, $E_{e.e.}$ за $T = T_c + 50^\circ\text{C}$, МПа	18,6/28,5	15,5/34,9	13,7/38,5
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивки, M_c , г/моль	621,9/396,0	717,3/348,2	810,5/317,1
Щільність вузлів хімічної сітки, n_c , моль/м ³	1,77/2,78	1,54/3,16	1,36/3,47
Температура початкової ділянки переходу від склоподібного стану до вискоеластичного, T_c^H , °C	71,1/92,8	75,1/103,3	69,1/104,9
Температура кінцевої ділянки переходу від склоподібного стану до вискоеластичного, T_c^K , °C	89,2/129,8	90,5/135,5	86,8/138,4
Максимальне значення кута механічних втрат, $\text{tg } \delta_m$	0,9802/0,3614	0,8971/0,3423	0,9152/0,3403
Температура $\text{tg } \delta_m$, °C	88,3/128,3	91,5/131,2	84,3/135,2
Максимальне значення модуля втрат, E''_m , МПа	177,4/96,2	209,7/80,1	181,1/85,1
Температура $T_{E''_m}$, °C	82,8/115,0	85,7/125,8	77,4/128,5

Примітка:

¹⁾ загальна концентрація полісульфідного каучуку в композиції становить 20 мас. ч. на 100 мас. ч. Epikote-828;

2) на 100 мас. ч. Epikote-828;

3) до риски – зразки, отверднені за режимом І; після риски – за режимом ІІ.

Досить ефективно регулювати властивості епоксидно-полісульфідних сумішей можна зміною кількості доданого отверджувача (рис. 3.16), тобто зміною співвідношення амінних (А) і епоксидних (Е) груп [151]. При збільшенні вмісту ДЕТА досить суттєво зростають міцність при розтягуванні, деформація під час розриву і робота руйнування матеріалу. Величина ефекту, що досягається в цьому випадку, дещо вища, ніж у разі використання ПРТЕ з підвищеним вмістом полісульфідного каучуку (рис. 3.15).

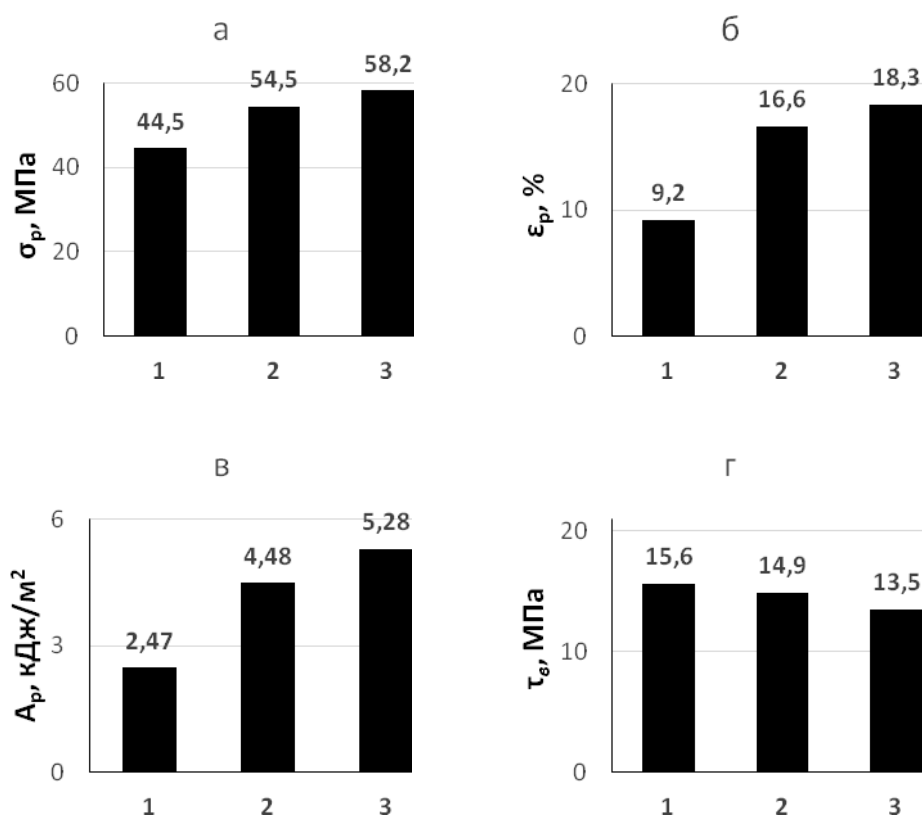


Рис. 3.16. Залежності міцності під час розтягування σ_p (а), деформації під час розриву ε_p (б), роботи руйнування A_p (в) і міцності під час зсуву τ_c (г) від співвідношення амінних (А) і епоксидних (Е) груп у композиціях на основі ПРТЕ 100 мас. ч. Epikote-828 і 20 мас. ч. полісульфідного каучуку. А/Е дорівнює: 1 (1), 1,25 (2) і 1,5 (3). Зразки, отверднені за режимом І

Водночас, на відміну від першого прийому, за умови надлишку отверджувача адгезивна міцність не підвищується, а дещо знижується. Отже, надлишок отверджувача позитивно впливає на деформаційно-міцнісні властивості епоксидно-полісульфідної композиції, але спричиняє зменшення адгезивної міцності. Це може свідчити про те, що надлишок отверджувача в об'ємі полімерного зразка посилює вплив на властивості матеріалу (а можливе виділення отверджувача на поверхню зразка не спричиняє відчутного негативного впливу). У клейовому ж з'єднанні таке виділення частини вільного отверджувача на межі розподілу клей-субстрат призводить до зменшення адгезивної міцності.

Пластифікувальну дію надлишку отверджувача зафіксовано у даних табл. 3.6. Зі збільшенням співвідношення А/Е знижується динамічний модуль пружності, виміряний за температури 25°C (тобто в ділянці склоподібного стану полімеру), і модуль високоеластичності $E_{в.е.}$, а також параметри n_c , T_c^H , T_c^K і температури $\text{tg } \delta_m$ і E''_m .

Таблиця 3.6

Вплив кількості отверджувача на динамічні механічні властивості епоксидно-полісульфідних композицій ¹⁾

Параметри	Співвідношення аміних і епоксидних груп		
	1:1	1,25:1	1,5:1
Динамічний модуль пружності, E' за температури 25°C, ГПа	1,58/1,43 ²⁾	1,45/1,26	1,30/1,16
Модуль високоеластичності, $E_{в.е.}$ за $T = T_c + 50^\circ\text{C}$, МПа	18,6/28,5	16,3/21,6	12,4/13,6
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивки, M_c , г/моль	621,9/396,0	679,6/548,7	891,8/857,4
Щільність вузлів хімічної сітки, n_c , моль/м ³	1,77/2,78	1,62/2,00	1,23/1,28
Температура початкової	71,1/92,8	70,9/92,0	65,5/80,3

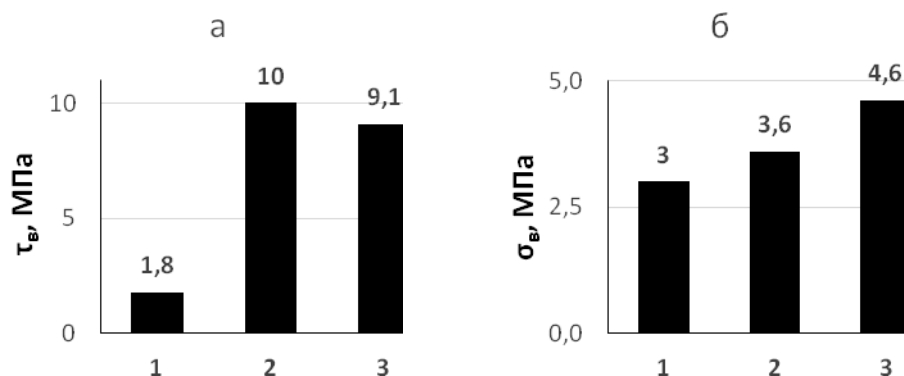
ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^H , °C			
Температура кінцевої ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^K , °C	89,2/119,8	86,9/114,1	82,2/102,8
Максимальне значення кута механічних втрат, $\text{tg } \delta_m$	0,9802/0,3614	0,8218/0,4831	0,9303/0,5841
Температура $\text{tg } \delta_m$, °C	88,3/128,3	87,6/111,4	84,3/101,6
Максимальне значення модуля втрат, E''_m , МПа	177,4/96,2	154,9/149,7	232,7/179,0
Температура $T_{E''_m}$, °C	82,8/115,0	81,6/106,2	77,5/94,9

Примітки:

¹⁾ концентрація полісульфідного каучуку в композиціях становить 20 мас. ч. на 100 мас. ч. Ерікоте-828;

²⁾ до риски – зразки, отверднені за режимом І; після риски – за режимом ІІ.

Під час додавання наповнювача (кварцу меленого пилоподібного) до ЕС, що містить велику кількість полісульфідного каучуку (200 мас. ч. на 100 мас. ч. Ерікоте-828), спостерігається (рис. 3.17) певне збільшення когезійної міцності за порівняно невеликого зниження адгезивної міцності та деформації під час розриву.



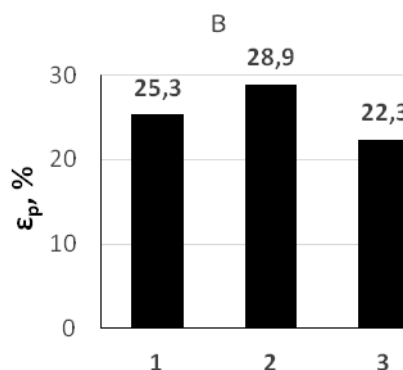


Рис. 3.17. Залежності міцності під час зсуву τ_s (а), міцності під час розтягування σ_p (б) і деформації під час розриву ϵ_p (в) від способу поєднання ЕС з полісульфідним каучуком і концентрації наповнювача. Співвідношення: ЕО Ерікоте-828 : полісульфідний каучук = 100:200 мас. ч. 1 – МС; 2 – продукт ПРТЕ; 3 – продукт ПРТЕ, наповнений кварцовим піском. Концентрація наповнювача 100 мас. ч. на 100 мас. ч. полімеру. Зразки, отверднені за режимом II.

З отриманих результатів можна зробити висновок, шляхом додавання дешевого наповнювача можна суттєво знизити вартість епоксидно-полісульфідної композиції, без значного погіршення комплексу властивостей.

3.4 Регулювання властивостей композитів на основі ПРТЕ з додаванням невеликої кількості поліоксипропілентриаміну і зміною вмісту оксиранових циклів

Основний спосіб варіювання хімічної будови епоксидного полімеру полягає у її зміні у вихідного олігомеру і його отверджувача. На цьому заснована хімічна модифікація, практичні можливості якої досить великі, оскільки десятки видів епоксидних смол і (ще більше) отверджувачів, що випускаються в промисловому масштабі, уможливають створення величезної кількості їх поєднань. На молекулярний рівень накладається наступний – топологічний. Тут вирішальне значення має організація макромолекул, характер зв'язаності ланцюгових ділянок без урахування їх конкретної хімічної природи.

Характерною ознакою топології сітчастих полімерів, незалежно від їх хімічної будови, слугує їх нерозчинність і нездатність до незворотних деформацій течії. Основними параметрами сітчастої структури є функціональність вузлів, їх концентрація (n_c) і довжина міжвузлового відрізка (M_c) [152].

При цьому сітчастий полімер не є однією гігантською макромолекулою, що дорівнює об'єму отвердненого виробу (блоку), це система щільно зшитих і щільно упакованих агрегатів (за молекулярною масою розміром $\sim 10^{12}$), пов'язаних, як правило, більш рідкими за концентрацією «прохідними» ланцюгами [42, 152]. Окрім останніх, у полімері наявні незв'язані з сіткою малі лінійні та розгалужені молекули, здатні екстрагуватися (золь-фракція). Якщо молекулярна структура сітчастого полімеру визначається хімічною будовою епоксидного олігомеру і отверджувача, то топологічний рівень залежить від стехіометричних умов реакції «тримеризації» (співвідношення реакційних груп), а також температурно-часових та інших параметрів отверднення [153].

На рис. 3.18 представлено результати досліджень, що отримано з використанням у складі епоксидно-полісульфідних композицій поліоксипропілентриаміну Т-403. Видно, що ефект підвищення деформаційних та міцнісних властивостей, а також адгезивної міцності спостерігається, як у випадку, коли отверджувач Т-403 наявний в епоксидно-полісульфідній композиції під час проведення ПРТЕ, так і під час використання його як співотверджувача з ДЕТА для отверднення продукту ПРТЕ [154]. При цьому деформаційні та міцнісні характеристики дещо вищі, якщо отверджувач Т-403 використовується як співотверджувач, проте адгезивна міцність, навпаки, більша, якщо отверджувач Т-403 використовується під час отримання продукту ПРТЕ.

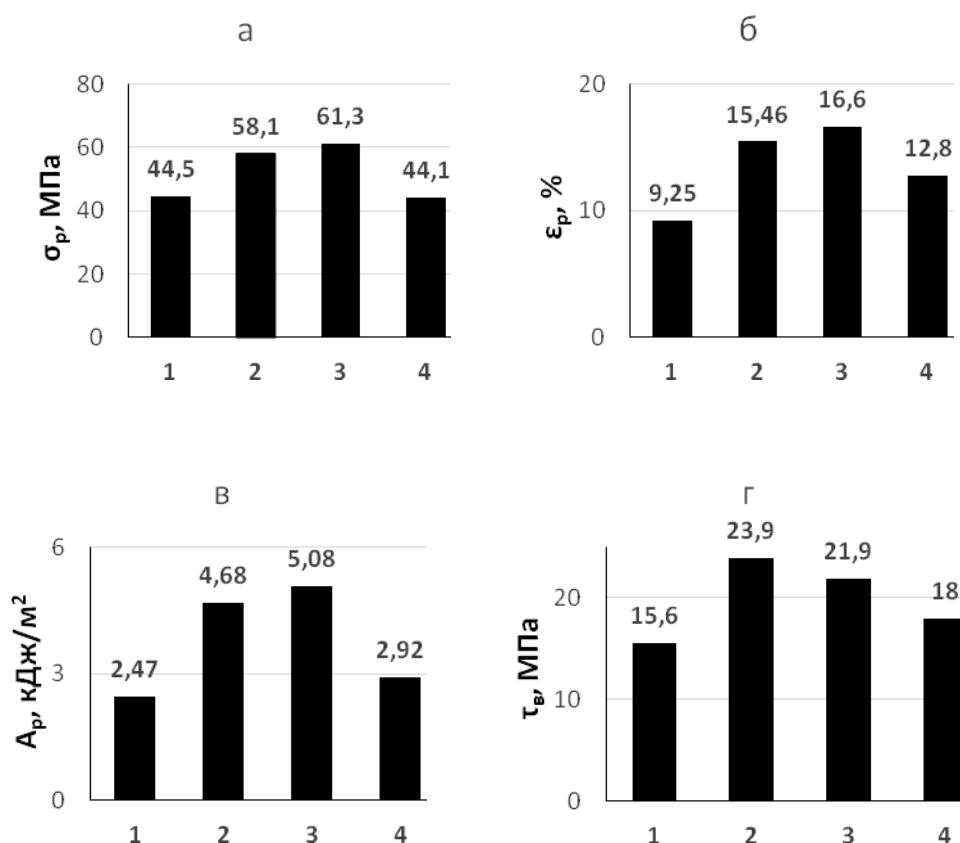
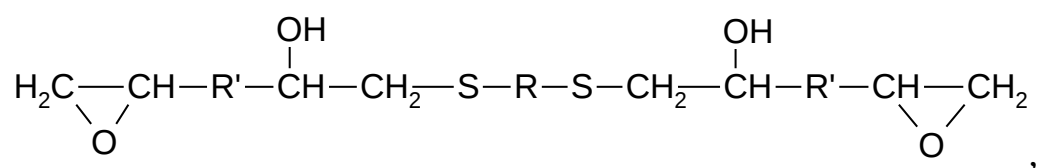
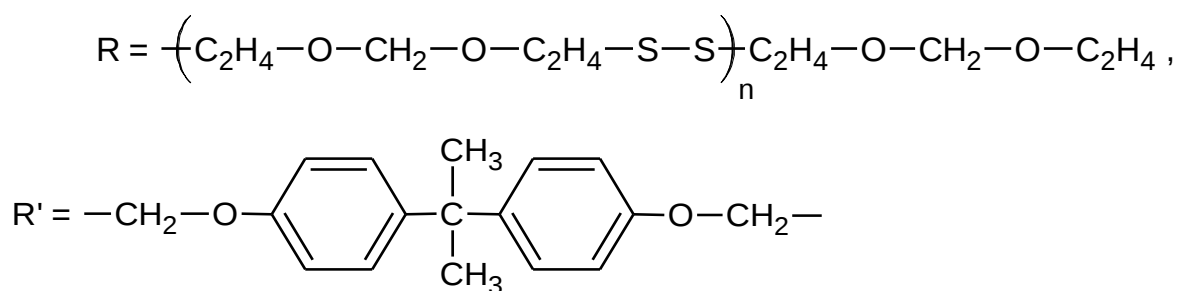


Рис. 3.18. Залежності міцності під час розтягування σ_p (а), деформації під час розриву ε_p (б), роботи руйнування A_p (в) і адгезивної міцності під час зсуву τ_c (г) від кількості отверджувача Т-403: 1 – базова композиція на основі продукту ПРТЕ (100 мас. ч. смоли Ерікоте-828 і 20 мас. ч. полісульфідного каучуку), отвердненого 12 мас. ч. ДЕТА; 2 – продукт ПРТЕ, що містить 4 мас. ч. Т-403 і отвердненого 12 мас. ч. ДЕТА; 3 – продукт ПРТЕ, отвердненого 12 мас. ч. ДЕТА і 4 мас. ч. Т-403; 4 – продукт ПРТЕ, отвердненого 9,6 мас. ч. ДЕТА і 16,8 мас. ч. Т-403

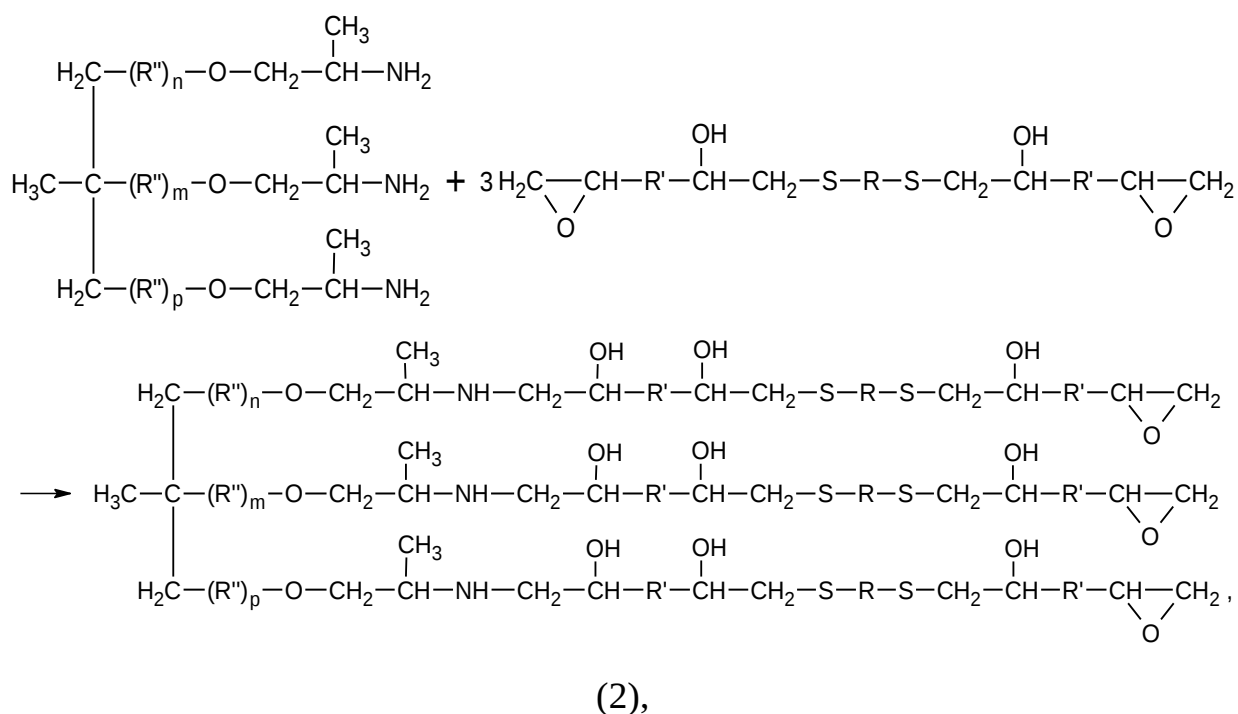
Схему реакцій у першому випадку можна подати у такому порядку: спочатку в результаті ПРТЕ утворюється продукт (1):



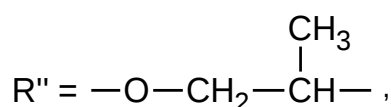
де



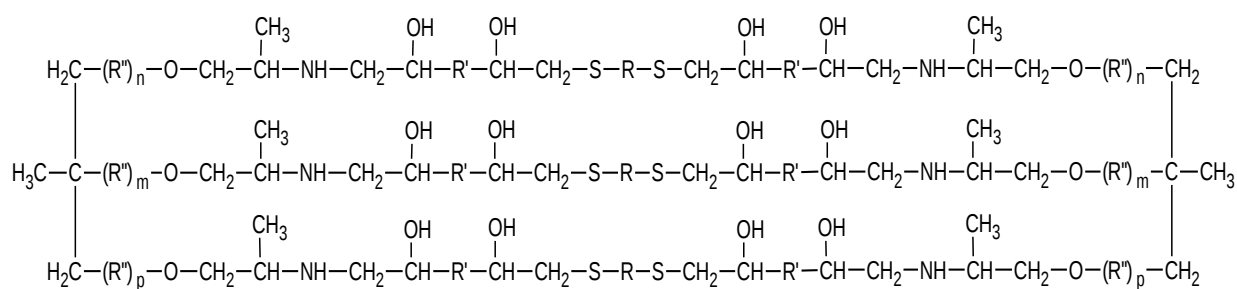
Потім частина епоксидних груп цього продукту реагує з первинними групами отверджувача Т-403. При цьому можливе утворення, серед інших, таких структур:



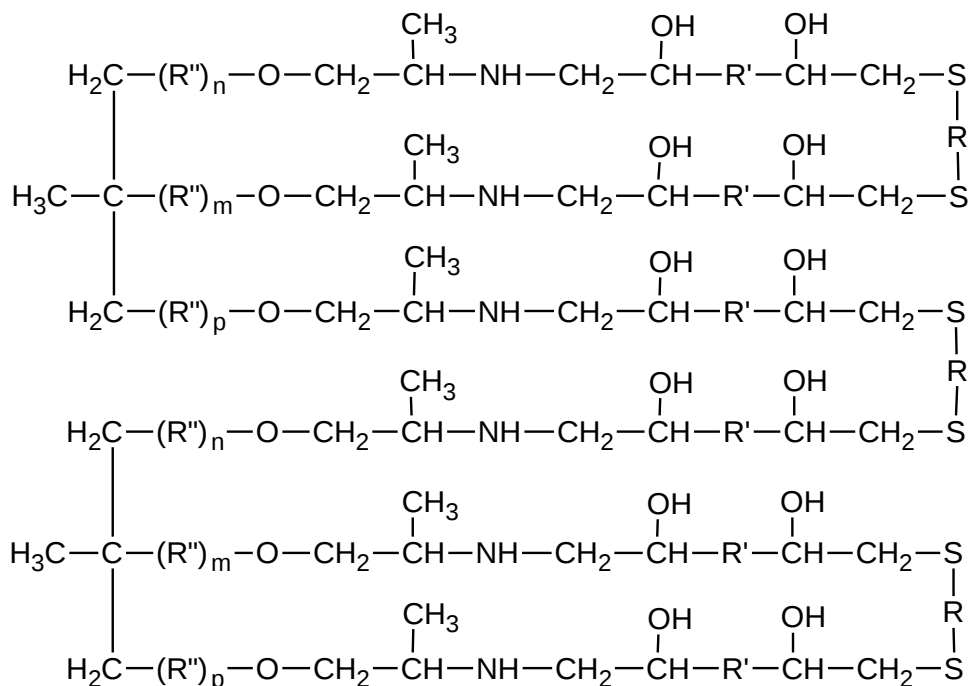
де



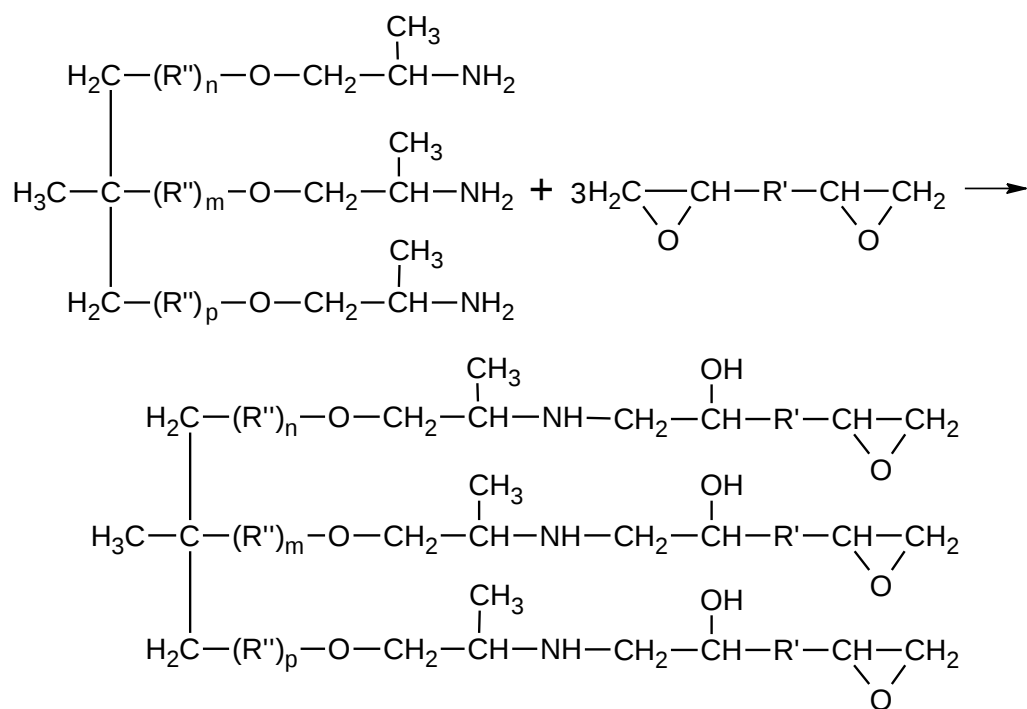
а також (3):



i (4):



У тому випадку, коли отверджувач Т-403 бере участь безпосередньо в ПРТЕ, послідовність реакцій, очевидно, інша, проте у результаті утворюються сполуки, близькі за будовою (2) – (4). На першому етапі відбувається реакція взаємодії первинних амінів поліоксипропілентриаміну (далі – ПОПТА) з ЕГ смоли (сполука 5):



(5)

Надалі ЕГ сполуки (5) вступають у реакцію тіоетерифікації з меркаптановими групами полісульфідного каучуку.

Як видно з даних рис. 3.18, є оптимальний вміст поліоксипропілентриаміну в композиції, що дорівнює 3~4 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕС, незалежно від способу його додавання: безпосередньо в суміш смоли і полісульфідного каучуку під час проведення ПРТЕ (за 160°C) або як співотверджувач у процесі отверднення продукту ПРТЕ за температури навколишнього середовища. При перевищенні цієї оптимальної кількості ПОПТА параметри адгезивної і когезійної міцності помітно знижуються. Зазначимо, що деформаційно-міцнісні характеристики дещо вищі, якщо отверджувач Т-403 використовується як співотверджувач під час отверднення ПРТЕ, однак адгезивна міцність, навпаки, більша, у разі використання ПОПТА безпосередньо під час отримання продукту ПРТЕ.

За більших концентрацій полісульфідного каучуку в продукті ПРТЕ ефект зміцнення під час додавання отверджувача Т-403 також чітко простежується (рис. 3.19), проте відносна величина ефекту дещо нижча порівняно з композицією, що містить меншу кількість полісульфідного каучуку. За однакової домішки поліоксипропілентриаміну (4 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕС) адгезивна міцність для композицій, що містять 100 мас. ч. полісульфідного каучуку, збільшується на 22,5% (з 19,1 до 23,4 МПа), тоді як для композиції, що містить 20 мас. ч. полісульфідного каучуку (рис. 3.18) – на 53,2% (з 15,6 до 23,9 МПа).

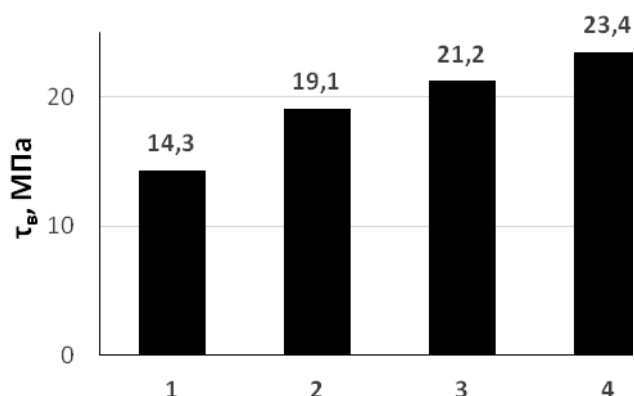


Рис. 3.19. Залежність адгезивної міцності при зсуві τ_e від умов поєднання полісульфідного каучуку з ЕС і кількості ПОПТА в продукті ПРТЕ.

Співвідношення смоли і полісульфідного каучуку дорівнює

100 : 100 мас. ч. 1 – МС; 2-4 – продукти ПРТЕ, що містять ПОПТА у кількості: 0 (2); 2 (3) і 4 (4) мас. ч. на 100 мас. ч. ЕО

Наявність у продукті ПРТЕ поліоксипропілентриаміну Т-403 значно впливає і на динамічно-механічні характеристики отвердненої композиції. Видно (табл. 3.7), що при додаванні ПОПТА помітно збільшується динамічний модуль пружності, виміряний за 25°C (у ділянці склоподібного стану), і молекулярна маса M_c , а також максимальні значення тангенса кута механічних втрат $\tan \delta_m$ і модуля втрат E''_m . Водночас із підвищенням вмісту ПОПТА в системі знижуються щільність поперечного зшивання (частота просторової сітки) і температури початкової T_c^H і кінцевої ділянок T_c^K переходу від склоподібного до високоеластичного стану, а також температури максимального значення $\tan \delta$ і максимального значення модуля втрат E''_m . Спостережувані ефекти можуть бути пояснені тим, що за наявності ПОПТА формуються довші ділянки ланцюга між вузлами сітки. Завдяки підвищеній гнучкості, вони можуть більш щільно упаковуватися, що сприяє підвищенню динамічного модуля пружності у склоподібному стані. І навпаки, під час переходу до високоеластичного стану, ці довгі ділянки спричиняють більші втрати механічної енергії, що позначається на

збільшенні значень $\text{tg } \delta_m$ і E''_m . Недоліком композицій, що містять ПОПТА, є зниження їх водостійкості в міру збільшення концентрації домішки (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Залежність властивостей епоксидно-полісульфідних композицій ¹⁾ від умов суміщення і кількості Т-403 (ПОПТА)

Показники властивостей	МС	Продукти ПРТЕ, що містять Т-403 у кількості, мас. ч.		
		0	2	4
Динамічний модуль пружності, E' за температури 25°C, ГПа	299,3/374,2 ²⁾	344,1/425,6	474/613	603/645
Молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивки, M_c , г/моль	1202/864	1485/1065	1628/1563	2718/2593
Щільність вузлів хімічної сітки, n_c , моль/м ³	0,91/1,27	0,75/1,03	0,68/0,70	0,41/0,42
Температура початкової ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^H , °C	52,4/57,4	42,7/51,5	34,6/47,1	33,8/37,7
Температура кінцевої ділянки переходу від склоподібного стану до високоеластичного, T_c^K , °C	82,1/98,9	80,9/88,6	69,8/81,7	63,4/66,8
Максимальне значення кута механічних втрат, $\text{tg } \delta_m$	0,293/0,261	0,420/0,417	0,460/0,456	0,774/0,702
Температура максимального значення $\text{tg } \delta_m$, °C	81,8/99,1	80,3/89,3	69,2/82,8	66,9/69,1

Максимальне значення модуля втрат, E''_m , МПа	20,76/21,92	33,47/35,49	45,10/45,45	93,70/83,11
Температура $T_{E''_m}$, °C	80,76/89,52	72,90/75,19	61,03/68,13	42,51/49,92
Водопоглинання, W, %	1,46	1,30	1,69	2,39

Примітки:

¹⁾ співвідношення компонентів: 100 мас. ч. Epikote-828 + 100 мас. ч. полісульфідного каучуку;

²⁾ до риски – зразки, отверднені за режимом I; після риски – за режимом II.

На рис. 3.20 представлено залежність адгезивної міцності від вмісту ЕГ у вихідних і модифікованих полісульфідним каучуком смолах. Видно, що для вихідних (таких, що не містять каучук) смол τ_b монотонно зростає зі збільшенням концентрації ЕГ (і відповідно зменшенням молекулярної маси смоли) для обох режимів отверднення, тоді як для модифікованих смол, отверднених за режимом I, залежність τ_b від вмісту ЕГ має вигляд кривої з максимумом (крива 3), який практично вироджується після термообробки композиції (крива 4).

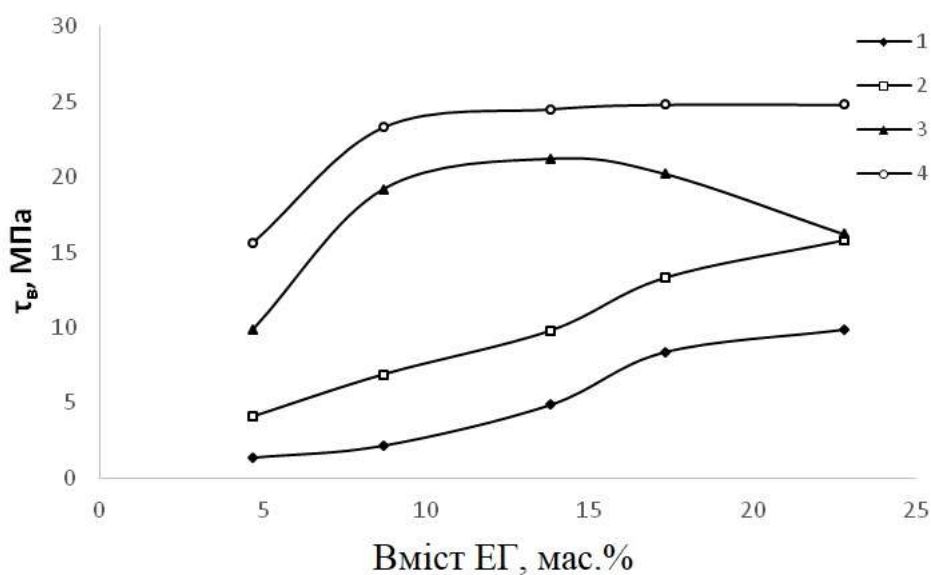


Рис. 3.20 Залежність міцності при зсуві $\tau_{\text{в}}$ від вмісту ЕГ для вихідних смол (1, 2) і продуктів ПРТЕ 100 мас. ч. смоли і 60 мас. ч. полісульфідного каучуку (3, 4).

Режими отверднення композицій: I (1, 3) і II (2, 4)

Як видно з даних рис. 3.20, ефект зміцнення клейових з'єднань при зсуві за рахунок модифікації смол полісульфідним каучуком найбільшою мірою виявляється з вмістом ЕГ від ~8 до ~16,5 мас. ч. Максимальний приріст $\Delta\tau = \tau_{\text{прте}} - \tau_{\text{вих}}$ становить близько 17 МПа (або 8,7 разів за величиною $\gamma = \tau_{\text{прте}} / \tau_{\text{вих}}$ для зразків, отверднених за режимом I, і близько 3,5 разів для зразків, отверднених за режимом II (рис. 3.21).

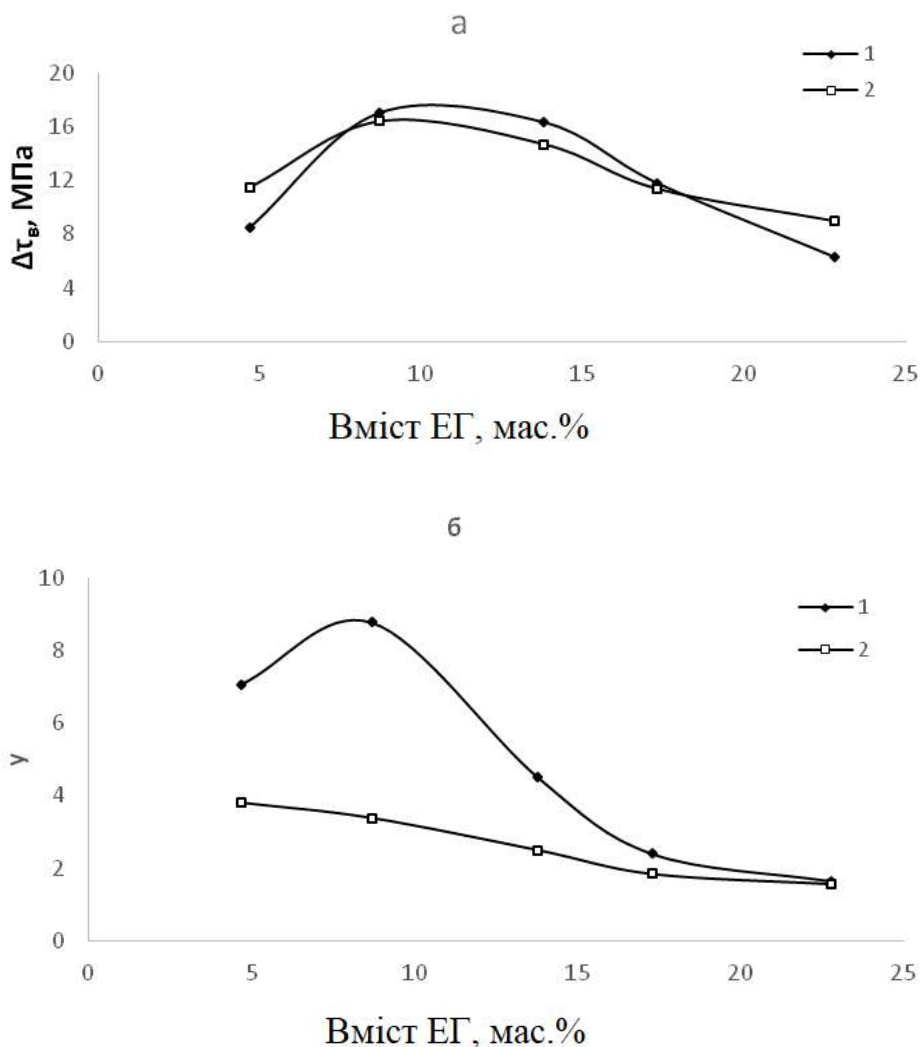


Рис. 3.21. Залежність абсолютного $\Delta\tau_v$ (а) і відносного γ (б) збільшення адгезивної міцності при зсуві від вмісту ЕГ для композицій, отверднених за режимами I (1) і II (2)

Отже, у результаті проведеного дослідження визначено можливості регулювання деформаційно-міцнісних, адгезивних і динамічних механічних властивостей епоксидно-полісульфідних композитів на основі продуктів ПРТЕ за допомогою незначних домішок поліоксипропілентриаміну і зміною концентрації оксиранових циклів в ЕС.

3.5 Вплив розчинників і пластифікаторів на властивості композитів на основі продуктів реакції тіоестерифікації епоксидних смол із полісульфідним каучуком

З метою подальшого дослідження було проаналізовано можливості регулювання деформаційно-міцнісних, адгезивних і динамічних механічних властивостей епоксидно-полісульфідних композитів на основі продуктів ПРТЕ за допомогою розріджувачів і пластифікаторів.

У технології епоксидних композицій розріджувачі застосовуються переважно для зниження в'язкості систем. При цьому окремі типи розчинників під час отверднення композиції виконують функцію модифікатора, у певних межах регулюючи фізико-механічні та експлуатаційні властивості [2,14].

За хімічною будовою й активністю щодо епоксидних смол і отверджувачів розріджувачі можна розділити на три типи [2]: 1) нереакційноздатні; 2) реакційноздатні, що містять ЕГ; 3) реакційноздатні, що містять неепоксидні функціональні групи.

Як правило, нереакційноздатні (наприклад, дибутилфталат) розріджувачі за низьких концентрацій мають незначний вплив на фізико-механічні властивості. У міру підвищення концентрації розчинника зазвичай погіршуються властивості отвердненої системи. При цьому частина розчинника може виділятися в процесі отверднення, що призводить до збільшення усадки і погіршення адгезії.

Реакційноздатні неепоксидні розріджувачі є низьков'язкими отверджувачами, а також сполуками, що можуть реагувати із отверджувачами, а не з епоксидними смолами.

З метою регулювання в'язкості та фізичних властивостей полімерів можуть бути використані ди- або поліепоксидні реакційноздатні розріджувачі. При цьому такі розріджувачі зазвичай знижують температуру теплової деформації отверджених систем.

Найбільшу розріджувальну здатність мають моноепоксидні розріджувачі. Крім того, вони, як правило, підвищують витривалість композицій, покращують

їх змочувальну здатність і дають можливість збільшити кількість наповнювача, що додається.

З метою усунення невисокої ударо- і тріщиностійкості до складу епоксидних композицій додають домішки, що надають їм певної гнучкості. При цьому є два способи надання епоксидному полімеру гнучкості: або шляхом додавання до структури молекул з довгими ланцюгами, що залишаються після отверднення непрореагованими, або шляхом додавання до ЕС елементів з довгими ланцюгами, що вступають в реакції під час отверднення. Перші належать до пластифікаторів, а другі – до флексибілізаторів [14, 155, 156].

На рис. 3.22 подано залежності міцності при розтягуванні та деформації при розриві для продуктів ПРТЕ, що містять 20 мас. ч. полісульфідного каучуку на 100 мас. ч. смоли Epikote-828, від хімічної природи розріджувачів і пластифікаторів [157]. Додавання цих модифікаторів призводить до збільшення параметрів σ_p і ϵ_p . Найбільший ефект зміцнення досягається за використання продуктів МГФ-9 і ДЕГ-1 (збільшення σ_p порівняно з базовим зразком становить 30 і 22% відповідно), найменший – ЕДОС (збільшення становить 16%) [157]. У разі деформації під час розриву найбільше зростання параметра ϵ_p спостерігається за умови використання тих самих пластифікаторів (збільшення на 115 і 98% відповідно для МГФ-9 і ДЕГ-1). Завдяки одночасному підвищенню σ_p і ϵ_p , суттєво збільшується робота руйнування композиційних матеріалів (рис. 3.23а) на основі продуктів ПРТЕ, що містять пластифікатори (130, 96 і 67% відповідно для МГФ-9, ДЕГ-1 і ЕДОС). З урахуванням раніше виявленої кореляції між величинами A_p і питомою ударною в'язкістю [14], а також між A_p і показником ударного зсуву [14, 134], що характеризує роботоздатність композиції безпосередньо в клейовому з'єднанні під час дії динамічних навантажень, можна припустити, що додавання пластифікаторів до епоксидно-полісульфідних сумішей на основі ПРТЕ сприятиме збільшенню їх ударо-, вібро- і тріщиностійкості під час експлуатації як у блочних зразках, так і в адгезивному з'єднанні.

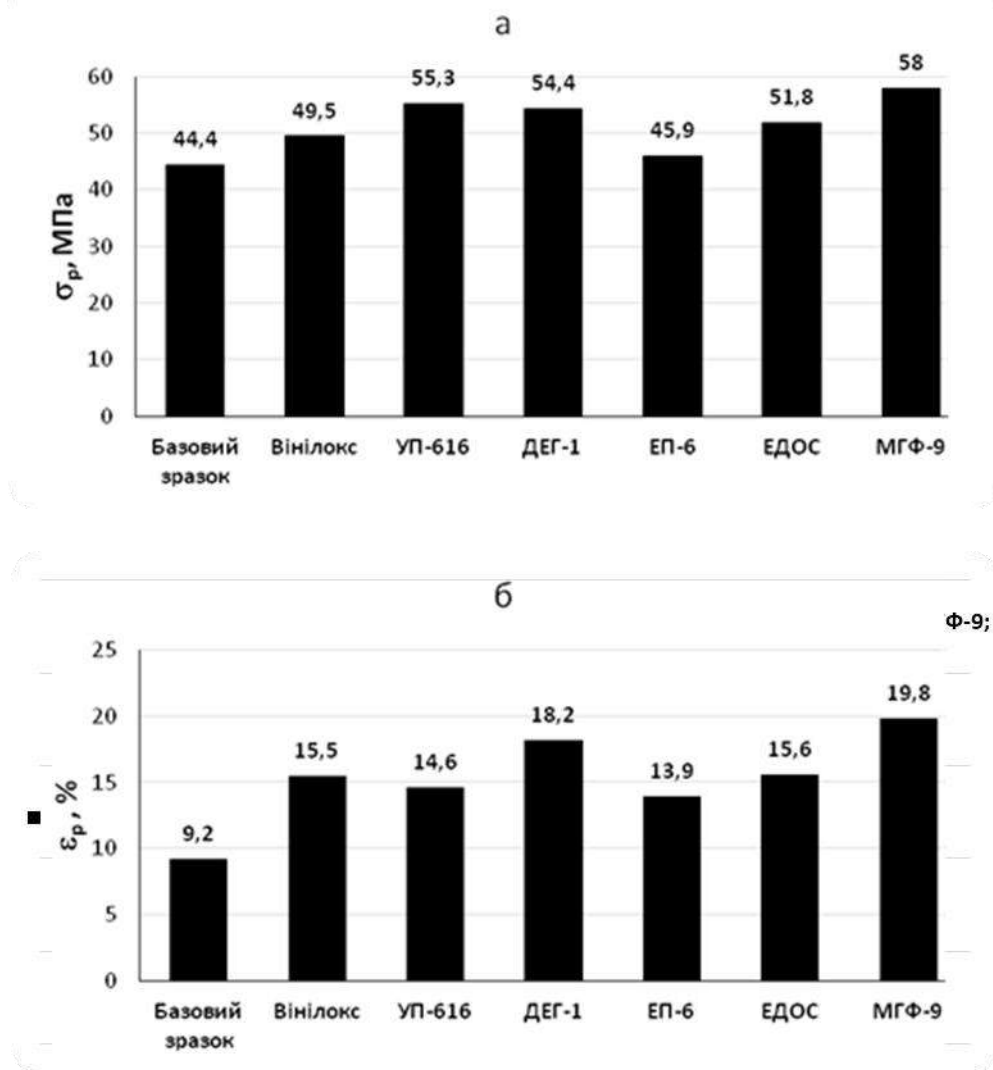


Рис. 3.22. Залежності міцності під час розтягування σ_p (а) і деформації під час розриву ε_p (б) від хімічної природи пластифікаторів. Зразки, отверднені за режимом І

При переході до адгезивної міцності (рис. 3.23б) картина змінюється практично на протилежну: найбільший (причому досить суттєвий) приріст τ_b спостерігається під час додавання до базової композиції ЕП-6, а найменший – за умови використання як розріджувачів вінілоксу, УП-616 і МГФ-9. Спостережувані ефекти можна пояснити таким чином. Ймовірно, як у випадку використання надлишкової кількості отверджувача [150], розчинник частково виходить на поверхню епоксидно-полісульфідного полімеру, і це не позначається негативно на властивостях матеріалу в його об'ємі. Проте для адгезивних

характеристик цей вплив є досить суттєвим. Наявність на межі розділу субстрат-полімер моноепоксидів (вінілоксу і УП-616) призводить до зменшення τ_b порівняно з базовим зразком. Найкращі адгезивні властивості забезпечують діепоксиди (ЕП-6 і ДЕГ-1), що виявляють високу адгезію до металевої підкладки. З урахуванням того, що вони ще зміцнені ЕС Epiсote-828, це посилення може бути суттєвим.

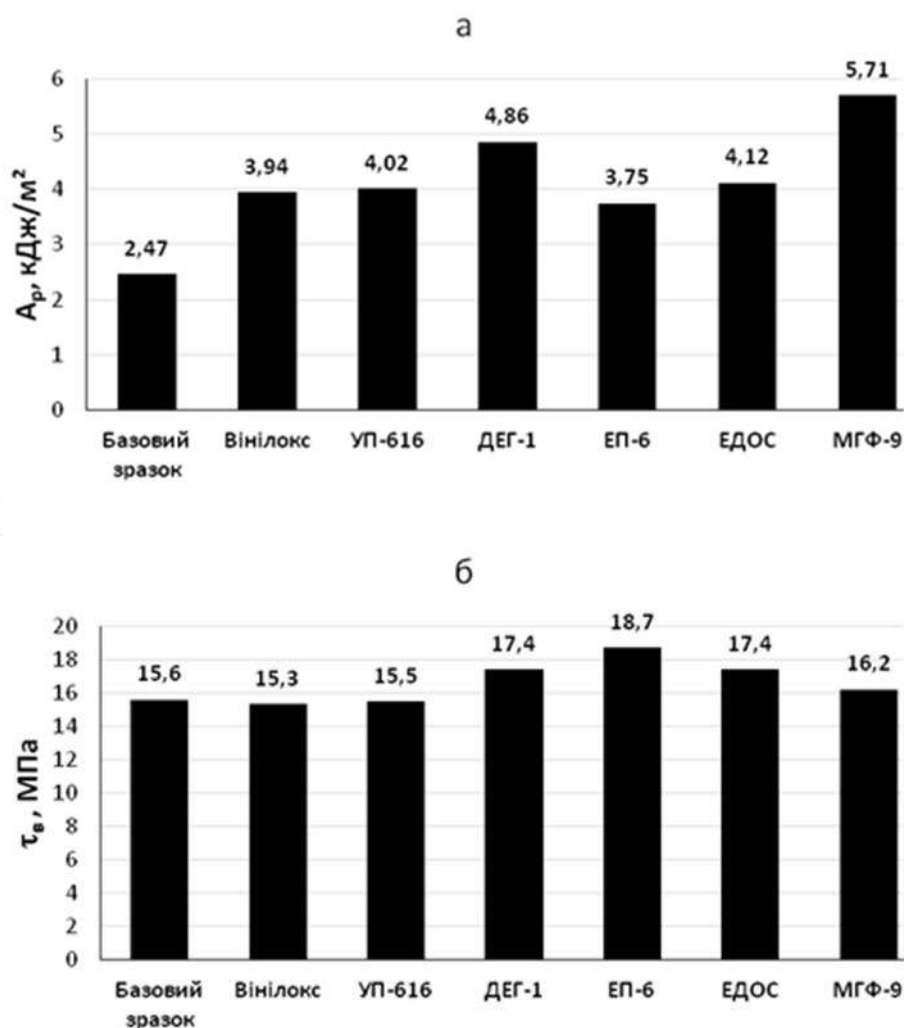


Рис. 3.23. Залежності роботи руйнування A_p (а) і адгезивної міцності при зсуві τ_b (б) від хімічної природи пластифікаторів. Зразки, отверднені за режимом І

Необхідно зазначити, що під час використання МГФ-9 як розріджувача потрібно зважати на взаємодію між полісульфідним каучуком і метакриловою кислотою, яка входить до складу полієфіру МГФ-9 [158, 159]. Додатковим

підтвердженням такої взаємодії можуть слугувати результати вимірювання динамічного модуля пружності у високоеластичному стані зразків (рис. 3.24б), а також пов'язані з цим параметром значення молекулярної маси ділянки ланцюга між вузлами зшивки M_c (рис. 3.25а) і щільності вузлів хімічної сітки n_c (рис. 3.25б). Видно, що додавання олігоефіракрилату призводить до формування більш щільно зшитої сітчастої структури (про що свідчать приблизно у 2 рази більші величини $E_{в.е.}$ і n_c порівняно з іншими пластифікаторами). Це, напевно, сприяє зростанню залишкових напружень, і, як наслідок, зумовлює сповільнене підвищення адгезивної міцності.

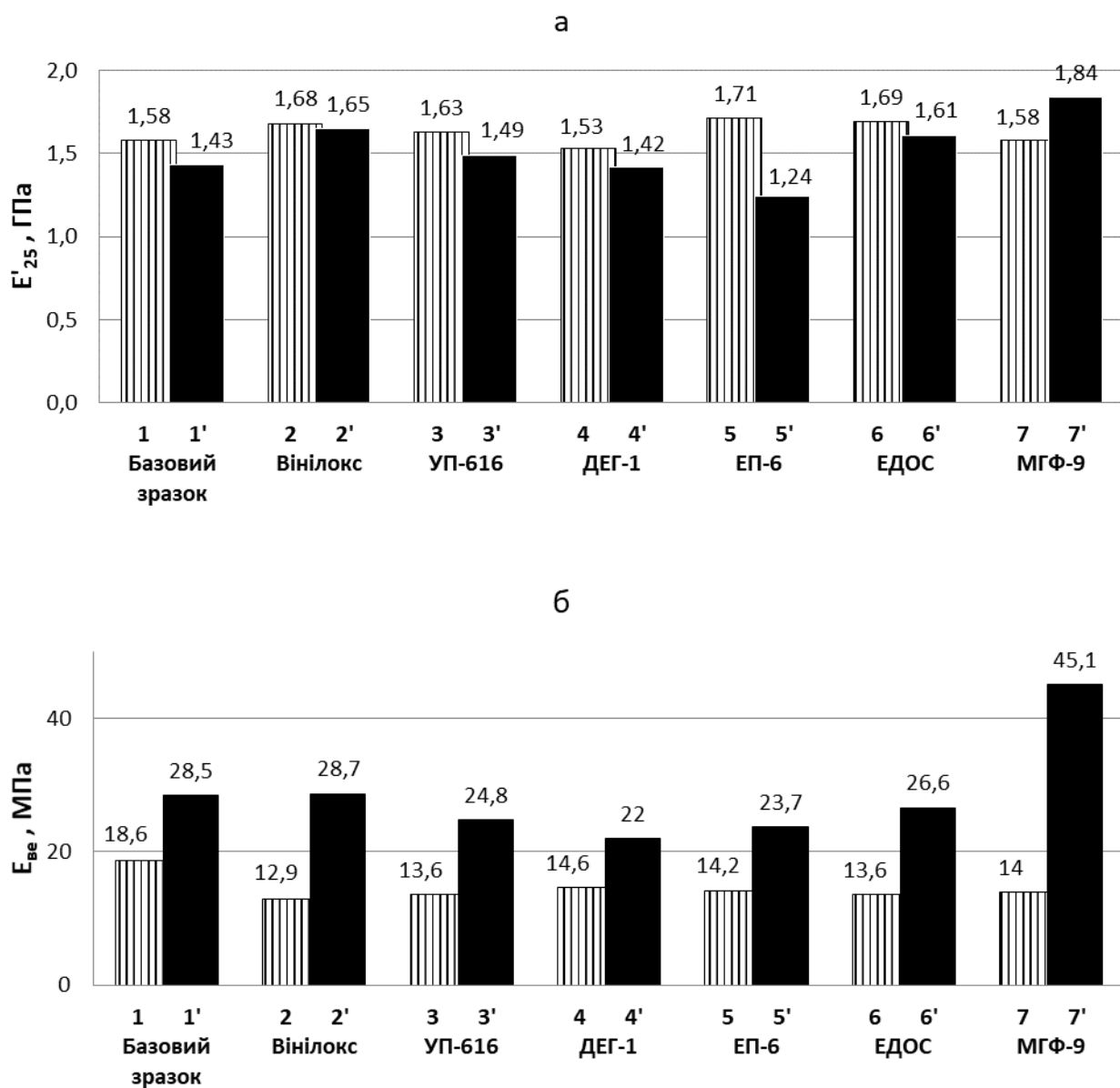


Рис. 3.24. Значення динамічного модуля пружності E' за температури 25°C , (а) і модуля високоеластичності $E_{в.е.}$ за температури $T = T_c + 50^{\circ}\text{C}$ (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, що містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7').

Зразки, отверднені за режимами I (1-7) і II (1'-7')

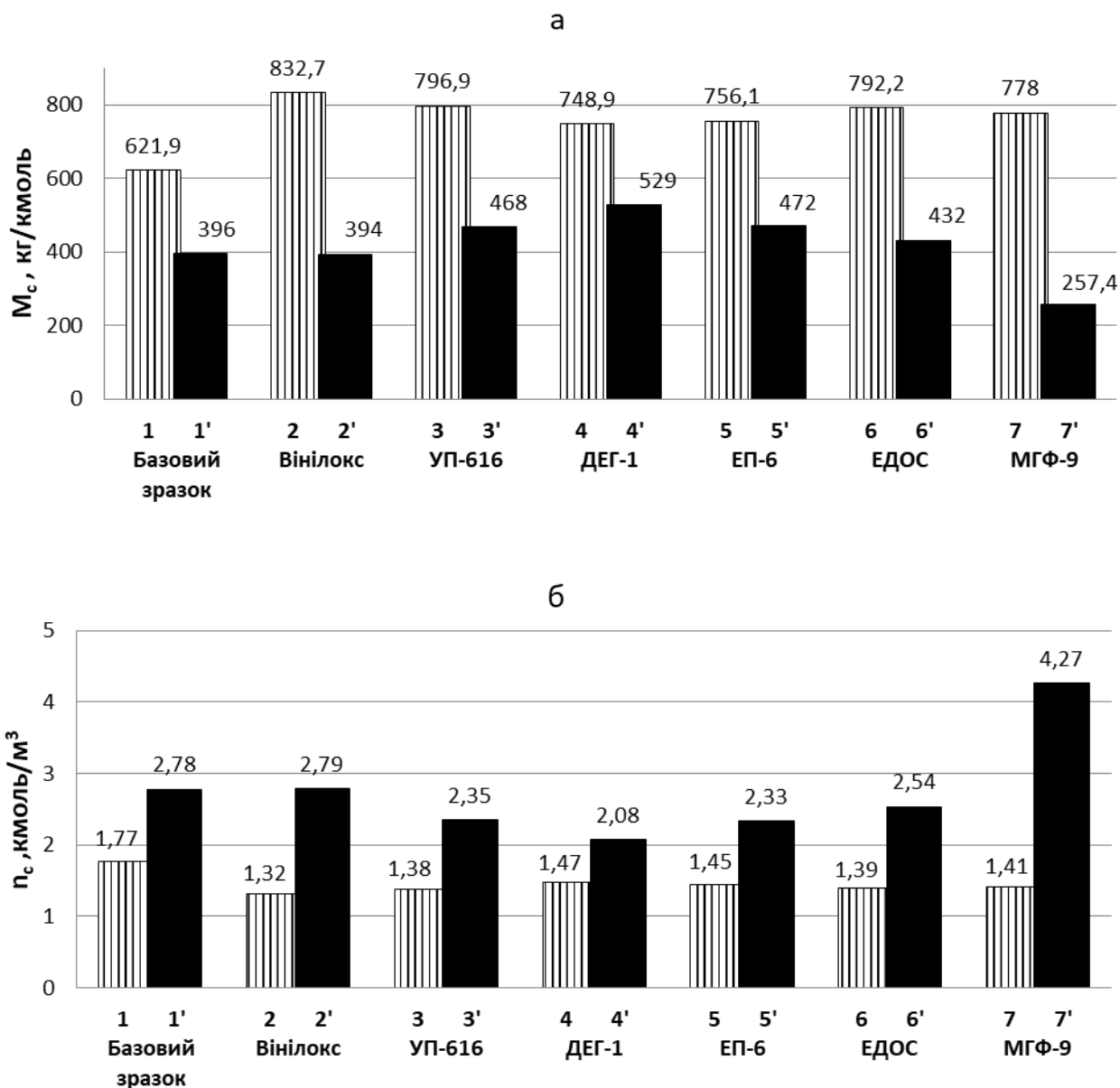
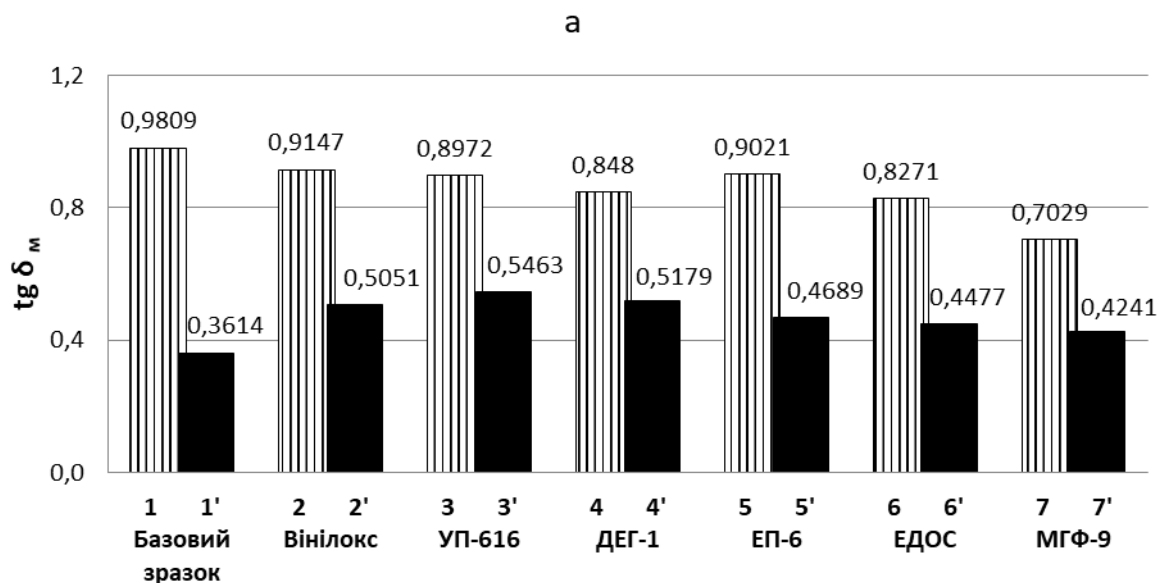


Рис. 3.25. Залежність молекулярної маси ділянки ланцюга між вузлами зшивки M_c (а) і щільність вузлів хімічної сітки n_c (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, що містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки, отверднені за режимами I (1-7) і II (1'-7')

Наявність в епоксидно-полісульфідній композиції пластифікаторів відчутно впливає на інші її характеристики, визначені методом динамічної механічної спектроскопії. Динамічний модуль пружності E' , виміряний за температури 25°C (тобто у склоподібному стані композиції), зростає (рис. 3.24а) при додаванні МГФ-9 (на ~11% відносно базового зразка). Під час пластифікації композиції

ДЕГ-1 і ЕДОС величина E' зменшується порівняно з базовим зразком, як у склоподібному (рис. 3.24а), так і високоеластичному стані (рис. 3.24б). Параметр p_c при додаванні пластифікаторів ДЕГ-1 і ЕДОС також знижується (рис. 3.25б), а M_c , навпаки, зростає (рис. 3.25а). Максимальне значення тангенса кута механічних втрат $\operatorname{tg} \delta_m$ для всіх пластифікованих композицій вище, ніж у базового зразка (рис. 3.26а), що свідчить про більшу інтенсивність конформаційних перегрупувань сегментів макромолекул за наявності пластифікатора. Максимальне значення модуля втрат E''_m при додаванні пластифікаторів також зростає (рис. 3.27а). Температури максимуму тангенса кута механічних втрат (рис. 3.26б) і максимуму модуля втрат (рис. 3.27б) за пластифікації композицій закономірно зменшуються, що зумовлено збагаченням композиції менш теплостійким компонентом.



6

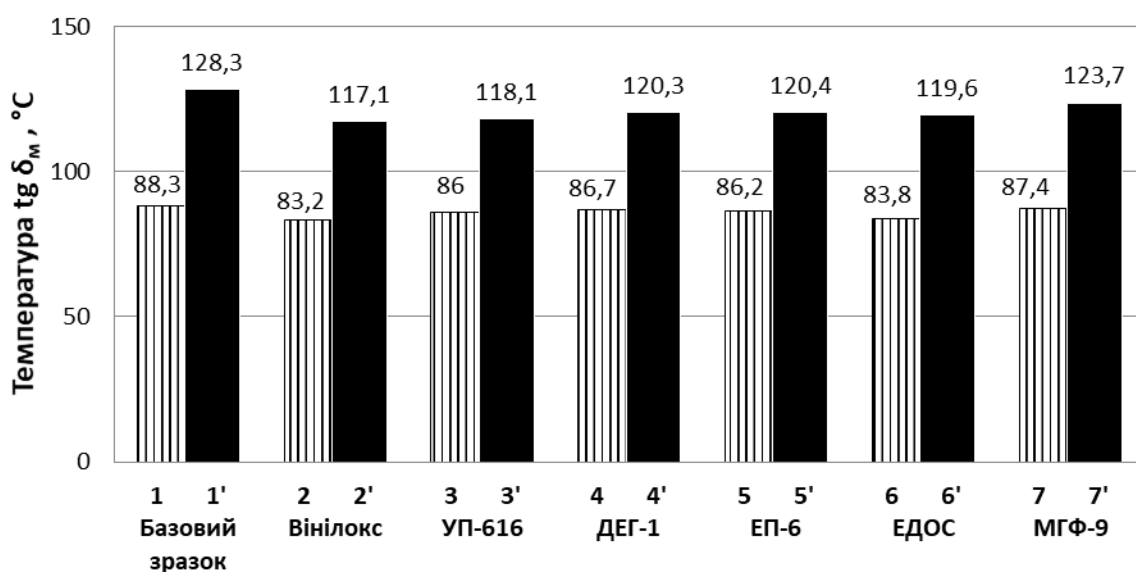
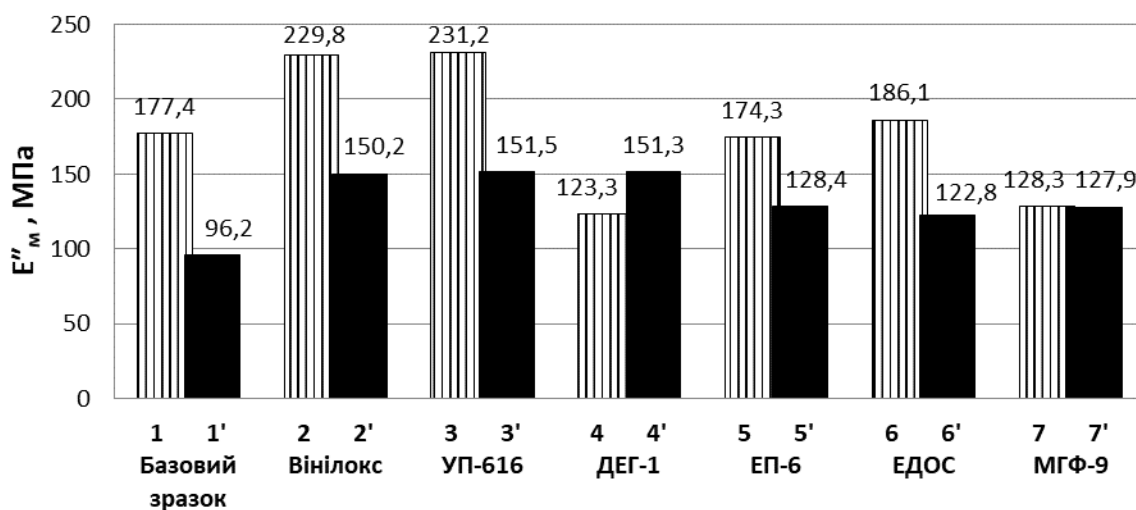


Рис. 3.26. Залежність максимального значення тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta_m$ (а) і температури $\text{tg } \delta_m$ (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, що містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7').
Зразки, отверднені за режимами I (1-7) і II (1'-7')

а



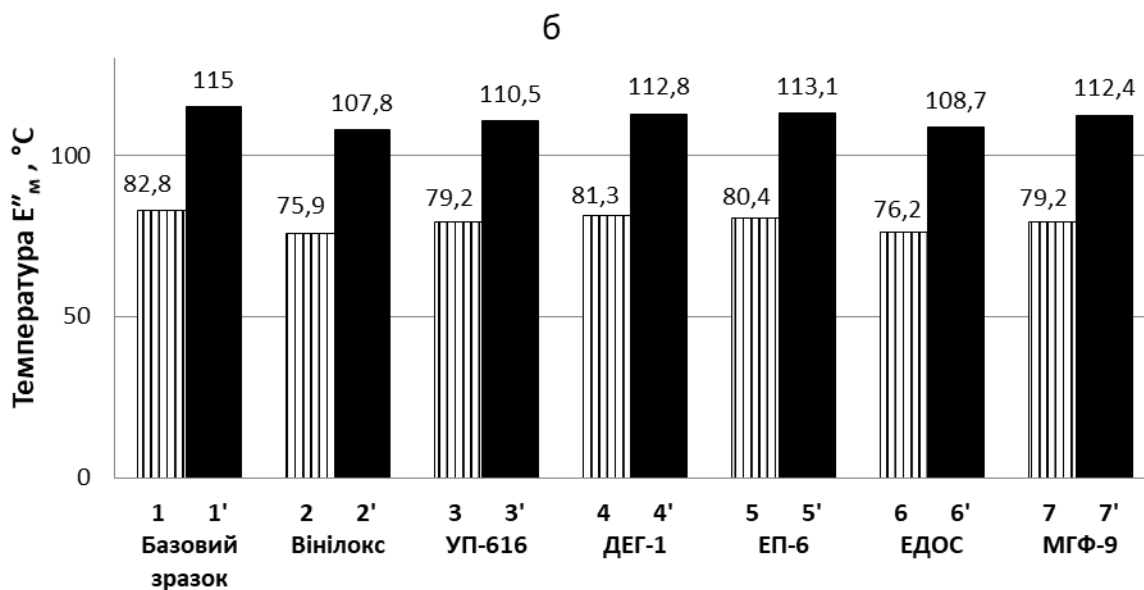


Рис. 3.27. Залежність максимального значення модуля втрат E''_m (а) і температури E''_m (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, що містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') та МГФ-9 (7, 7').

Зразки, отверднені за режимами I (1-7) і II (1'-7')

Як видно з рис. 3.28, додавання до епоксидно-полісульфідної композиції розріджувачів призводить до зниження температур початкової T_c^H і кінцевої T_c^K ділянок переходу від склоподібного стану до високоеластичного. Ефект має місце як для зразків, отверднених «на холоді», так і після термообробки.

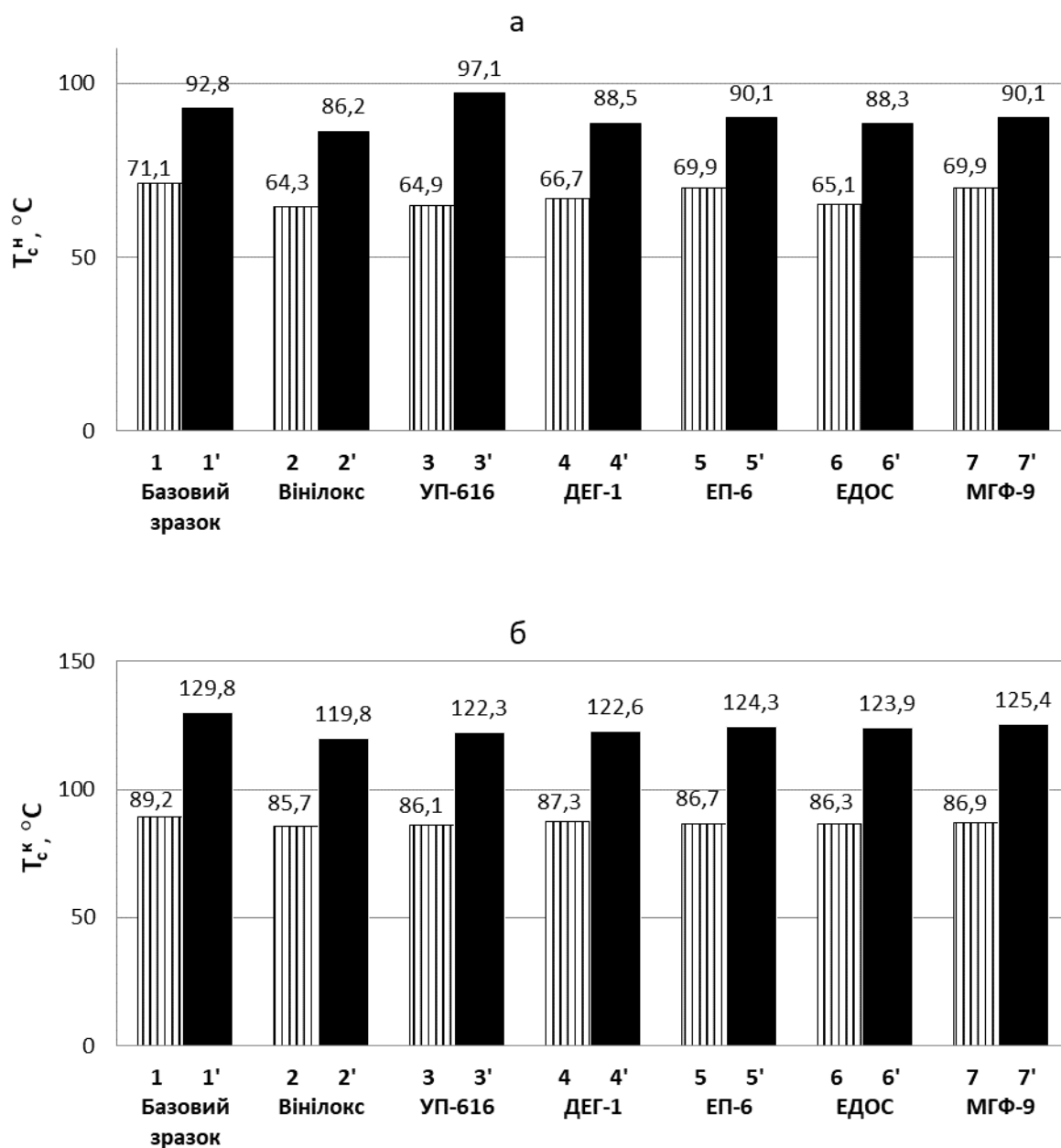


Рис. 3.28. Залежність температури початкової ділянки переходу від склоподібного стану до вискоеластичного T_c^H (а) і температури кінцевої ділянки переходу зі склоподібного стану до вискоеластичного T_c^K (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, що містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки, отверднені за режимами I (1-7) і II (1'-7')

Отже, результати проведеного дослідження свідчать про високий ефект регулювання комплексу деформаційно-міцнісних, динамічних механічних і

адгезивних властивостей епоксидно-полісульфідних композицій за допомогою розріджувачів і пластифікаторів.

3.6 Регулювання властивостей композитів на основі продуктів ПРТЕ епоксидних смол з полісульфідним каучуком. Змішування епоксидних смол різної молекулярної маси

Необхідно з'ясувати, яким чином впливає на комплекс властивостей модифікованих полімерів змішування смол різної молекулярної маси і ПРТЕ на основі цих смол. З цією метою отримували ПРТЕ епоксидних смол Epikote-1001 і Epikote-828 з полісульфідним каучуком у співвідношенні 100:60 мас. ч. Потім продукти ПРТЕ змішували з вихідними смолами так, щоб концентрація полісульфідного каучуку в композиції становила 30 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидних смол (табл. 3.8). Після чого отриману суміш розбавляли 20 мас. ч. пластифікатора ЕДОС (на 100 мас. ч. смоляної частини), далі отверджували стехіометричною кількістю ДЕТА.

Таблиця 3.8

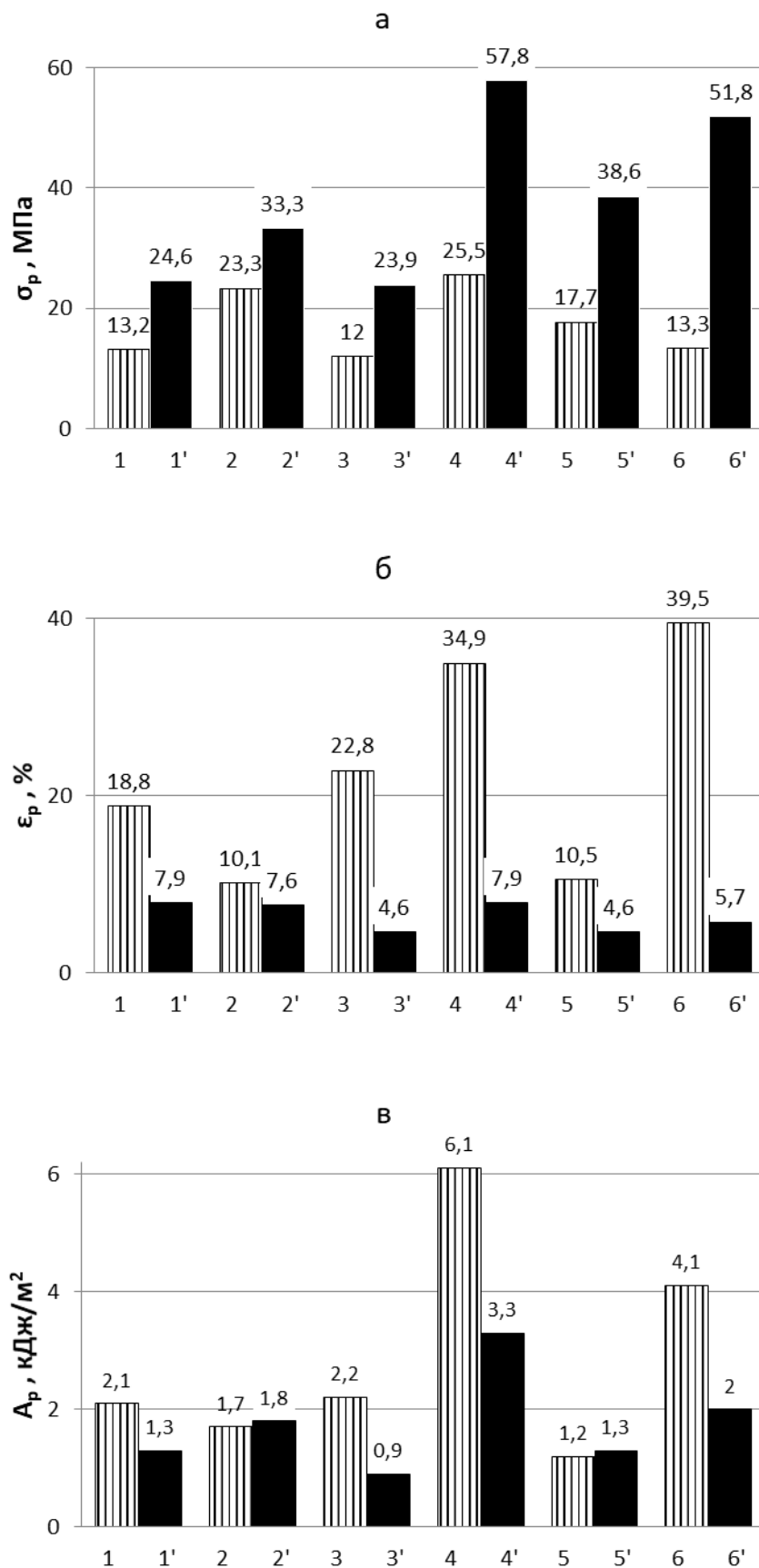
Рецептура смоляної частини епоксидно-полісульфідних сумішей

Компоненти	Рецептура, мас. ч.					
	1	2	3	4	5	6
Продукт ПРТЕ смоли Epikote-1001 (100 мас. ч.) з полісульфідним каучуком (60 мас. ч.)	61,5	-	61,5	-	50,0	-
Продукт ПРТЕ смоли Epikote-828 (100 мас. ч.) з полісульфідним каучуком (60 мас. ч.)	-	61,5	-	61,5	50,0	-
Смола Epikote-1001	38,5	-	-	38,5	-	-
Смола Epikote-828	-	38,5	38,5	-	-	-

Продукт ПРТЕ сплаву смол Epikote-1001 (50 мас. ч.) і Epikote-828 (50 мас. ч.) з полісульфідним каучуком (30 мас. ч.)	-	-	-	-	-	100
--	---	---	---	---	---	-----

Отримані дані на рис. 3.29а фіксують різке зростання σ_p при змішуванні ПРТЕ смоли Epikote-828 з полісульфідним каучуком зі смолою з більшою молекулярною масою (далі – ММ) Epikote-1001. Ефект спостерігається як у зразків, отверднених за режимом I, так і у зразків, підданих термообробці за режимом II (причому для останніх він вищий). Цей факт досить примітний, оскільки рецептури зразків 3, 4 і 5 однакові за кількісним і якісним складом: 50 мас. ч. смоли Epikote-828 + 50 мас. ч. смоли Epikote-1001 + 30 мас. ч. полісульфідного каучуку. Решта компонентів (ЕДОС і ДЕТА) також наявні в композиціях в однакових кількостях. При цьому при змішуванні зі смолою Epikote-828 продукту ПРТЕ на основі більш високомолекулярної смоли Epikote-1001 з полісульфідним каучуком (рецептура 3) спостерігається навіть невелике зниження σ_p порівняно зі зразками рецептур 1 і 2, у яких наявні лише смоли однієї ММ. Зазначимо, що за використання сплаву смол Epikote-1001 і Epikote-828 (рецептура 6) у такому ж співвідношенні (1:1), як і в рецептурах 3-5, для термооброблених зразків досягається значення σ_p (рис. 3.29а), більше порівняно з іншими рецептурами, за винятком рецептури 4, для якої величина міцності вища приблизно на 10%, для зразків, отверднених без підігріву, параметр σ_p для рецептури 6 суттєво нижчий (майже у 2 рази) порівняно з рецептурами 2 і 4. Порівняно з рецептурою 3, композиція 6 міцніша під час обох режимів отверднення. Порівняно з рецептурою 5 величина σ_p рецептури 6 менша в 1,33 раза, якщо отверднення відбувається за режимом I, і в 1,34 раза більша для зразків, отверднених за режимом II. Як видно з рис. 3.29б і 3.29в, рецептура 4 має відчутні переваги перед іншими за величинами ε_p і особливо A_p . За величиною адгезивної міцності τ_b (рис. 3.29г) усі досліджені композиції мають близькі

значення. Виняток становить рецептура 2 на основі смоли Ерікоте-828 і продукту її естерифікації з полісульфідним каучуком, для якої τ_B має мінімальне значення.



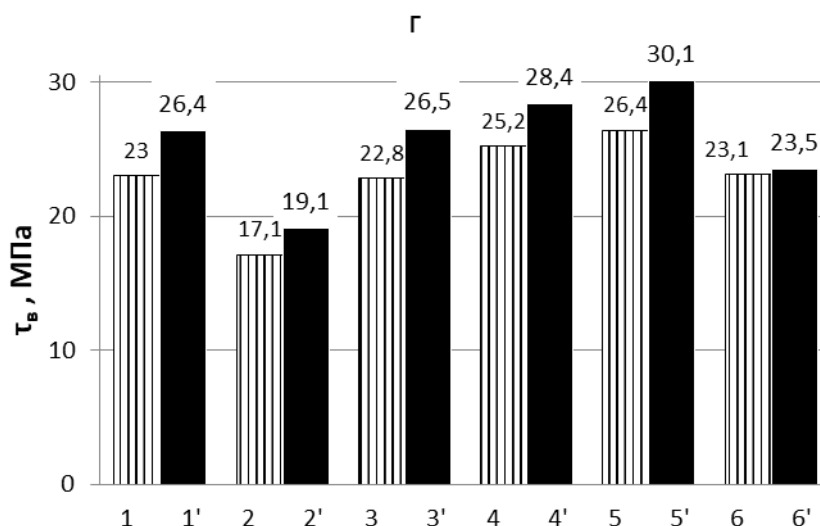


Рис. 3.29 Залежність міцності при розтягуванні σ_p (а), деформації при розриві ε_p (б), роботи руйнування A_p (в) і адгезивної міцності при зсуві τ_v (г) від складу композицій на основі сумішей ПРТЕ і ЕС з різною ММ.

Склади сумішей відповідають рецептурам із табл. 3.8. Зразки, отверднені за режимами I (1-6) і II (1'-6')

Отримані результати узгоджуються з даними, представленими на рис. 3.20, з яких видно, що найкращу адгезивну міцність мають композиції на основі ЕС із вмістом ЕГ від 8 до 16,5%.

Усі композиції на рис. 3.29г, окрім рецептури 2, перебувають у цьому діапазоні. При цьому адгезивна міцність для рецептури 6, що є продуктом ПРТЕ на основі суміші смол Epikote-1001 і Epikote-828, має приблизно середнє значення між величинами τ_v для композицій на основі нативних смол Epikote-1001 і Epikote-828. Найбільша величина адгезивної міцності спостерігається в композиції, що є сумішшю ПРТЕ на основі смол Epikote-828 і Epikote-1001 (рецептура 5). Спостережувана картина зміни комплексу властивостей при змішуванні смол різної молекулярної маси і продуктів ПРТЕ на їх основі багато в чому може бути пов'язана з особливостями структуроутворення в процесі отверднення смол з різною реакційною здатністю внаслідок відмінності їх ММ.

Кип'ятіння у воді досліджуваних зразків призводить до зменшення їх маси (рис. 3.30). Найменшою мірою ефект виявляється для композицій, що є сумішами вихідних смол і ПРТЕ на основі цієї ж смоли, тобто для рецептур 1 і 2, а також для рецептури 5, що є сумішшю ПРТЕ на основі різних смол. Втрата маси зразків, ймовірно, пов'язана з вимиванням з них пластифікатора ЕДОС.

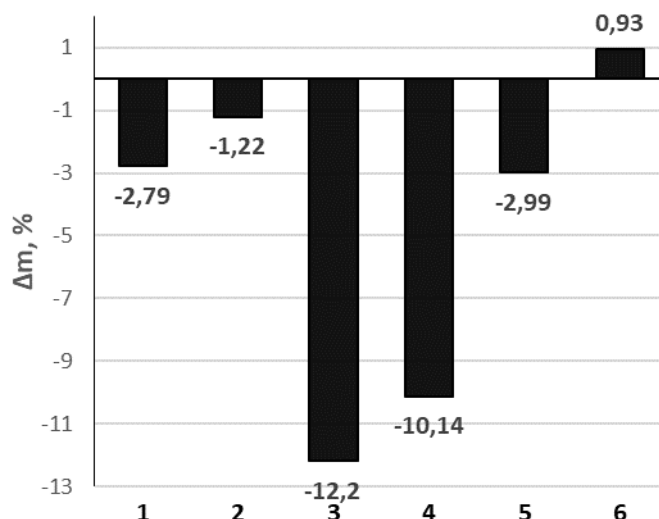


Рис. 3.30. Зміна маси зразків після кип'ятіння у воді впродовж 3 год. 1-5 – суміші відповідають рецептурам із табл. 3.8; 6 – ПРТЕ смоли Epikote-828 і полісульфідного каучуку у співвідношенні 100:20 мас. ч.

Підтвердженням цього припущення є збільшення маси зразка 6, який не містить ЕДОС. Після сушіння (за температури 120°C впродовж 3 год.) зразків, підданих кип'ятінню, спостерігається додаткова втрата ваги, зумовлена випаровуванням сорбованої композитом води (рис. 3.31). При цьому сумарне зменшення маси зразків рецептур 3 і 5 становить більше 20%, тобто більше, ніж кількість доданого пластифікатора. Це свідчить про те, що під час кип'ятіння, окрім пластифікатора, вимиваються частини смоли і отверджувача, що не прореагували в процесі отверднення. У результаті в зразку утворюються своєрідні порожнечі, що легко заповнюються водою при повторному кип'ятінні. Це призводить до суттєво високих значень показника водопоглинання (рис. 3.32), особливо для рецептур 3 і 4.

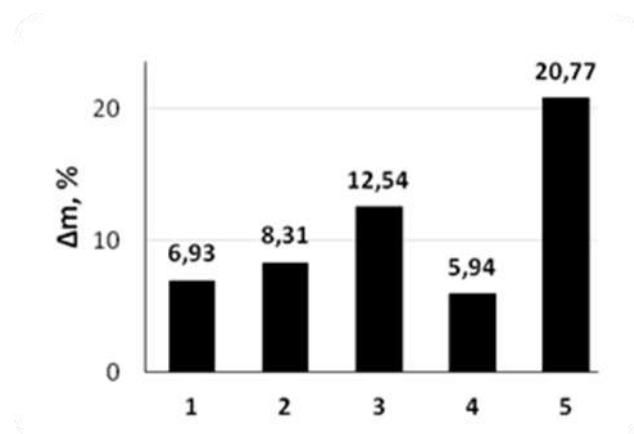


Рис. 3.31 Втрата маси зразків, підданих кип'ятінню, після сушіння за температури 120°C впродовж 3 год.

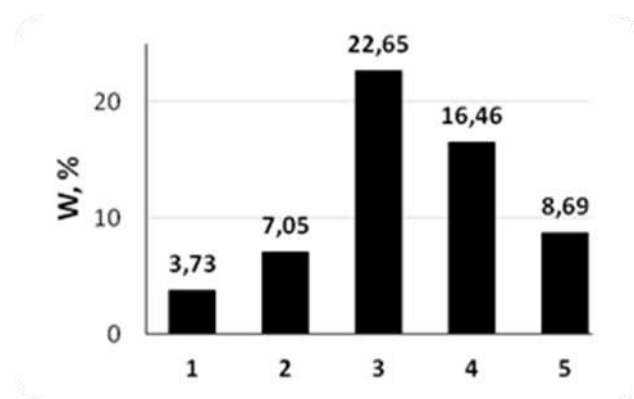


Рис. 3.32. Водопоглинання плівкових зразків після другого кип'ятіння у воді впродовж 3 год.

Розглянемо вплив концентрації розчинників на властивості композиції на основі сумішей ПРТЕ і немодифікованої смоли з різною ММ на прикладі рецептури 4. Як видно з рис. 3.33, у разі збільшення вмісту ЕДОС показник τ_v монотонно знижується під час отверднення за режимом І, а для термооброблених зразків проходить через максимум за концентрації ЕДОС 30 мас. ч. Додавання до композиції з максимальним вмістом ЕДОС досить великої кількості кварцового піску практично не позначається на величині адгезивної міцності. Це важливо з економічного погляду, оскільки дає змогу більш ніж у 2 рази знизити вартість матеріалу без зменшення τ_v . Важливі результати отримано за умови заміни

невеликої частини пластифікатора ЕДОС моноепоксидним розріджувачем вінілокс (рис. 3.33, стовпчики 5 і 5¹). Завдяки такій заміні вдається підвищити τ_v на 19 і 28% відповідно для зразків, отверднених за режимами I і II. Аналогічна картина має місце і для показника $\sigma_{сж}$ (рис. 3.34). При цьому спостережуваний ефект набагато більший (74%). Значно (на 48%) збільшується $\sigma_{сж}$ і під час додавання наповнювача.

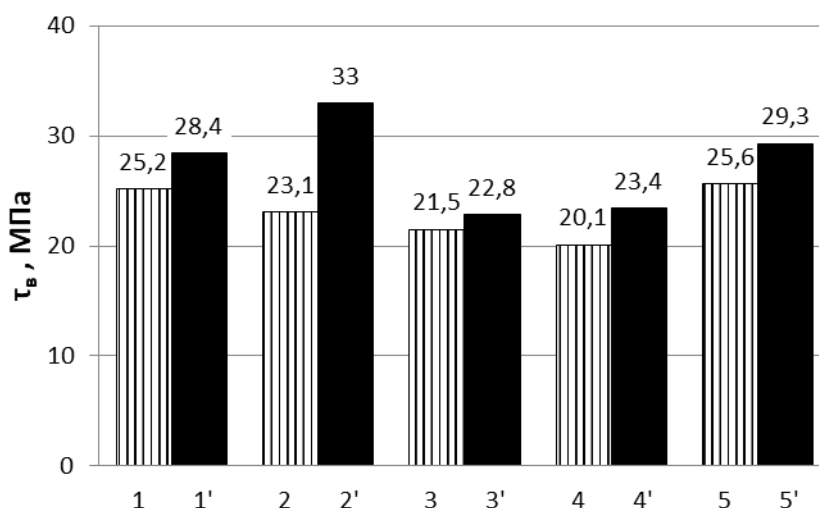


Рис. 3.33. Вплив концентрації розчинників на адгезивну міцність при зсуві τ_v для епоксидно-полісульфідної суміші рецептури 4. Вміст ЕДОС дорівнює: 20 (1, 1'), 30 (2, 2'), 40 (3, 3', 4, 4') мас. ч. на 100 мас. ч. смоляної частини. 5, 5' – розріджувач є сумішшю 35 мас. ч. ЕДОС і 5 мас. ч. вінілоксу. 4, 4' – композиція наповнена 165 мас. ч. кварцового піску. 1-5 – зразки, отверднені за режимом I; 1'-5' – за режимом II.

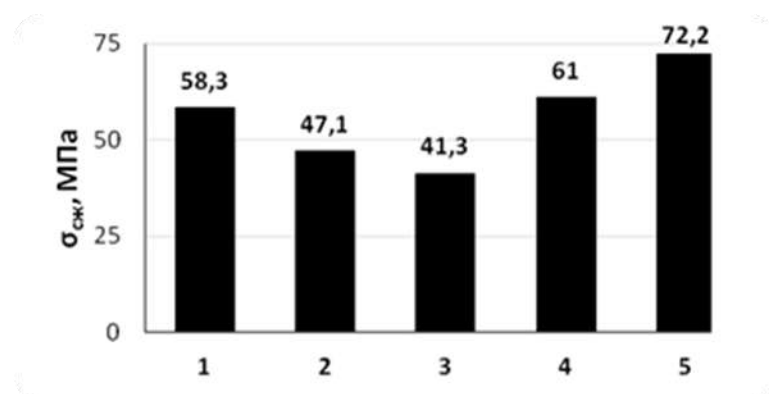


Рис. 3.34. Вплив концентрації розріджувачів на міцність під час стискання зразків.

Склади композитів такі ж, як і на рис. 3.33. Отверднення за режимом П.

Отже, результати проведеного дослідження свідчать про можливість ефективного регулювання комплексу адгезивних і когезійних властивостей епоксидно-полісульфідних композицій за допомогою різних технологічних прийомів.

3.7 Регулювання властивостей композитів на основі продукту хімічної модифікації ЕС дибромідом дибутилолова за допомогою полісульфідного каучуку

Обростання водоростями і молюсками є однією з основних проблем промислових теплообмінників, морських і річкових суден. Оселяючись на поверхні гідротехнічних об'єктів, обростачі завдають значних економічних збитків. Негативними наслідками формування обростання є скорочення передавання тепла, втрата ефективності охолодження, передчасне зношення об'єктів і збільшення витрат на експлуатацію і технічне обслуговування [1-4, 160-162].

Більшість виробничих процесів у багатьох галузях промисловості потребують особливих температурних умов, тому охолодження деталей, які нагріваються, конструкцій підприємств стає частиною технології виробництва. Значна частина електроенергії у світі нині виробляється тепловими й атомними

станціями. Усі ці станції використовують для охолодження прісної або морської води, розсіюючи в прилеглі акваторії величезну кількість тепла з підігрітими водами [160]. Водяне охолодження в установках оборотного водопостачання застосовують також у шахтах, на морських суднах, під час перегонки нафти, скраплення газу, у промисловому обладнанні під час виробництва крижаної води, необхідної для виготовлення пластмас, а також у вакуумних установках технологічного обладнання (лазери, томографи, екструдери) тощо.

У роботах [5, 6, 163, 164], присвячених дослідженню обростання промислових підприємств і енергетичних станцій, встановлено, що основними обростачами морських водоводів промислових підприємств є гідроїдні поліпи, вусоногі раки, молюски і моховинки. Їх розвиток і біомаса визначаються особливостями ділянки водоводу і швидкістю течії води в ньому [165]. Найбільше обростають водозабори і колектори. На внутрішніх стінках труб металургійного комбінату «Азовсталь» біомаса гідроїдів може сягати $6-10 \text{ кг/м}^2$, вусоногих раків – 6 кг/м^2 , двостулкових молюсків – 9 кг/м^2 , моховаток – 2 кг/м^2 , а сумарні показники на решітках – до 16 кг/м^2 . На різних ділянках «Азовсталі» спостерігався різний ступінь обростання, в якому помітну роль відіграє гідроїдний поліп. На стінках колодязів біомаса цього виду гідроїда сягає високих значень – до 30 кг/м^2 . На внутрішніх стінках труб його біомаса коливається в межах $2-12 \text{ кг/м}^2$. При значному обростанні труб виникає загроза аварійних ситуацій у доменному цеху. Через позапланову зупинку печей збитки становлять до 75000 грн/год.

Нині для профілактики обростання використовують спеціальні покриття, що містять у своєму складі мідь або інші токсичні речовини (біоциди), що мають більшу токсичність і більший термін використання [8-14, 166-169]. Класичним прикладом є застосування в захисних покриттях, що перешкоджають обростанню днищ кораблів від морських наростів, як біоцид порошкоподібної міді та її оксиду. Для надання фунгітоксичності застосовують також інші метали і їх солі, насамперед, олово [8, 170]. Оловоорганічні полімери мають високу антимікробну й антигрибкову активність [9, 10, 166-167]. До складу сполучних,

використовуваних у суднобудуванні, часто додають галогеновмісні полімери, які призначені для підвищення вогнестійкості компонентів [10, 167].

Ефективними біоцидами є оловоорганічні галогеніди (далі – *ООГ*), що завдяки наявності атомів олова мають антимікробні й антигрибкові властивості, а наявність атомів галогену дає змогу підвищити вогнестійкість лакофарбових матеріалів. На відміну від оксидів металів, додавання *ООГ* до полімерних матеріалів не спричиняє вторинних корозійних ефектів. При цьому в морській воді *ООГ* легко розкладаються на безпечні для фауни моря продукти.

Питання застосування *ООГ* для створення олово- і галогеновмісних епоксидних матеріалів у доступній літературі майже не досліджене. Відомо [13, 171, 172] про застосування *ООГ* як реагента для синтезу олововмісних отверджувачів для епоксидних смол. Вміст олова в таких отверджувачах досягає 10%. Проте вони не є галогеновмісними, оскільки під час реакції виділяється галогенводнева кислота. Застосування модифікованої смоли як агента зшивки для епоксидних смол вимагає високих температур (150-180°C) отверднення, а отримані при цьому матеріали досить крихкі і мають низьку міцність. При цьому вміст олова в них становить лише 4-7%, а галогену 3-5%, що є недостатнім для створення матеріалів зі зниженою горючістю і високою антигрибковою й антимікробною активністю. Отримати композиції з великим вмістом олова і галогену вдалося на основі продуктів взаємодії модифікованої смоли з епоксидними смолами.

Нині властивості композитів на основі оловогалогеновмісних смол вивчені недостатньо. У зв'язку з цим було проведено дослідження деформаційно-міцнісних і релаксаційних властивостей композиційних матеріалів на основі продукту взаємодії ЕС з оловоорганічним галогенідом. Як видно з діаграм, представлених на рис. 3.35, зразки на основі ЕС, що містить модифіковану смолу, суттєво поступаються зразкам на основі вихідної смоли за величинами міцності під час розтягування, деформації під час розриву, модуля пружності та роботи руйнування [173]. Ймовірно, це пов'язано з меншою швидкістю переміщення більш громіздких молекул *ООГ*, а також наявністю в ній важких атомів олова і

броду, що зумовлюють зниження молекулярної рухливості та ускладнюють протікання реакції отверднення при додаванні отверджувального агента. У результаті утворюється менш щільна і більш дефектна хімічна сітка. Після термообробки для всіх зразків дещо збільшуються значення σ_t і E , а величини параметрів ϵ_s і A_f , навпаки, зменшуються, що пояснюється формуванням більш щільної хімічної сітки внаслідок доотверднення зразків за підвищеної температури.

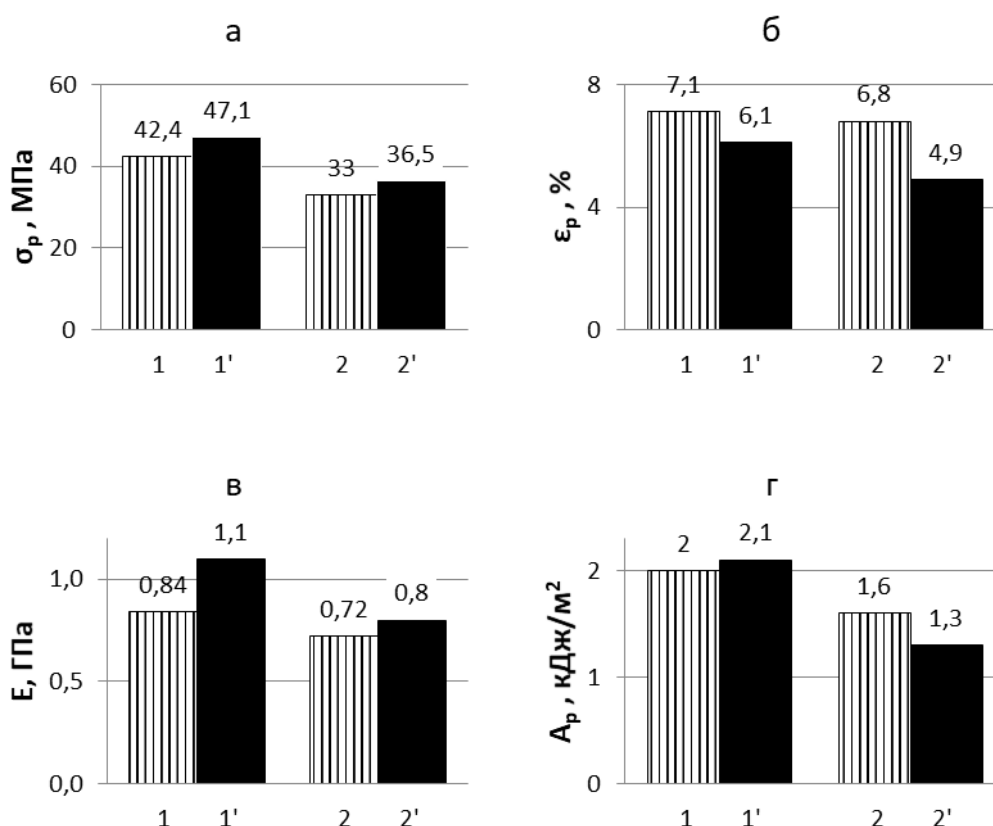


Рис. 3.35 Залежність міцності під час розтягування σ_p (а), деформації під час розриву ϵ_p (б), модуля пружності E (в) і роботи руйнування A_p (г) для зразків на основі вихідної (1, 1') і модифікованої смоли (2, 2'). Зразки, отверднені за режимами I (1, 2) і II (1', 2')

В утвореній унаслідок цього більш щільній хімічній сітці, завдяки зближенню молекул, зростає ймовірність формування фізичної сітки водневими зв'язками ОН-груп і атомів броду, що додатково зміцнює матеріал. За підвищення температури фізична сітка руйнується насамперед, а менш щільна

хімічна сітка в композитах на основі модифікованої смоли меншою мірою чинить опір механічному навантаженню. Це позначається на більш швидкому зменшенні міцності під час розтягування (рис. 3.36а, крива 2) і значному збільшенні деформації під час розриву (рис. 3.36б, крива 2) для зразків на основі модифікованої смоли вже за незначного підвищення температури. Очевидно, що подібна поведінка може бути пов'язана з більш раннім розкльованням епоксидної матриці (рис. 3.37а) і переходом полімеру до вимушено-еластичного стану.

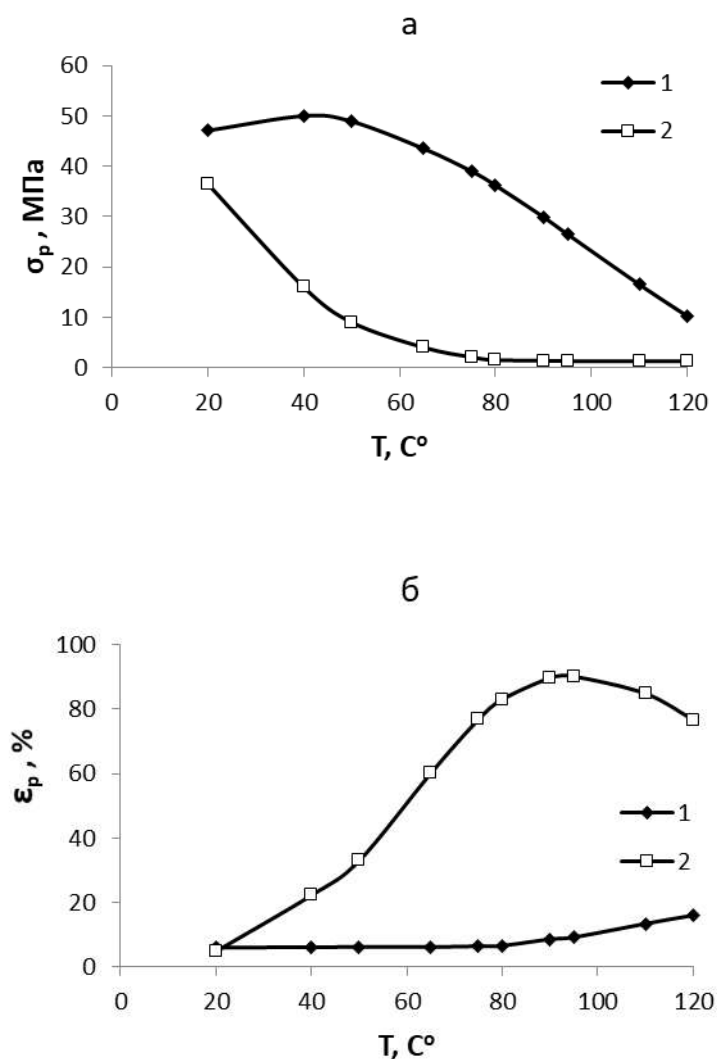


Рис. 3.36 Температурні залежності міцності під час розтягування σ_p (а) і деформації під час розриву ϵ_p (б) для ЕП на основі вихідної (1) і модифікованої смоли (2) ЕС ЕД-16. Зразки, отверднені за режимом II

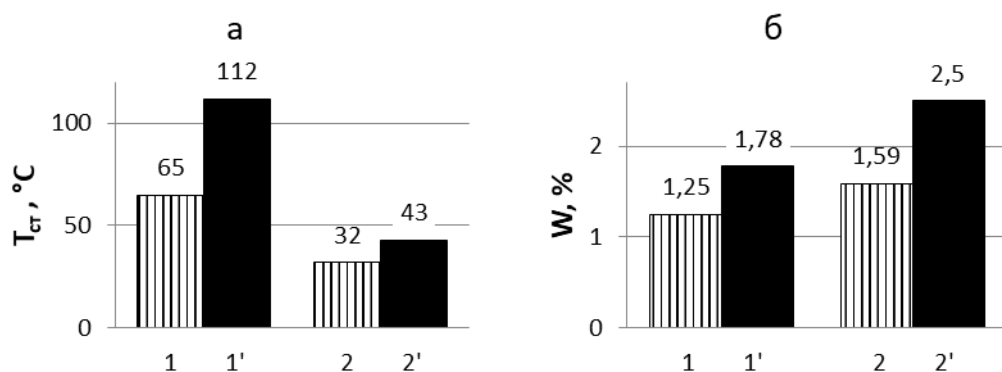


Рис. 3.37 Температура склування $T_{ст}$ (а) і водопоглинання W (б) для зразків на основі вихідної (1, 1') і модифікованої смоли (2, 2'). Зразки, отверднені за режимами I (1, 2) і II (1', 2')

Оскільки олововмісні полімери призначені насамперед для захисту від обростання гідротехнічних споруд і механізмів, що працюють у водному середовищі, варто дослідити вплив води на їх властивості, пов'язані з деформацією і міцністю. Видно (рис. 3.38), що параметр σ_t залежить від часу витримки (t_b) зразка у воді. За незначний час t_b (близько 24 год.) для зразка на основі вихідної смоли спостерігається зменшення σ_t на 10% (отверднення без підігріву) і на 33,7% для термообробленого композиту. Для зразків на основі модифікованої смоли зниження σ_t для непрогрітого і термообробленого зразків приблизно однакове (29,4 і 35,2% відповідно). Після досягнення точки мінімуму відбувається зростання міцності з утворенням максимуму при $t_b = 360$ год. для зразків на основі вихідної смоли незалежно від режиму отверднення. При цьому в точці максимуму величини σ_t перевершують початкові значення на 34,4% для непрогрітого зразка і на 45,0% для термообробленого зразка. Після максимуму σ_t досить швидко знижується, досягаючи через 720 год. приблизно таких значень, як початкові (тобто за $t_b = 0$). Для композитів на основі модифікованої смоли після досягнення мінімуму збільшення показника міцності спостерігається в усьому дослідженому інтервалі часу експозиції з виходом практично на плато за $t_b = 240$ год. При цьому величина σ_t у зоні плато нижча на 8%, ніж початкове значення міцності, для непрогрітого зразка і на 15% для термообробленого зразка.

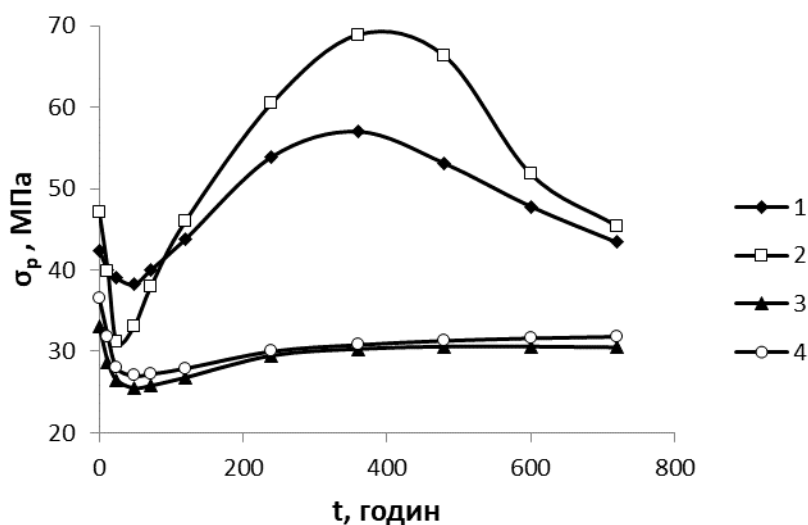


Рис. 3.38 Залежність міцності при розтягуванні σ_p від часу витримки t_b у воді для зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої смоли (3, 4). Зразки, отверднені за режимами I (1,3) і II (2,4)

Залежності деформації під час розриву від часу витримки у воді ϵ (рис. 3.39) екстремальними кривими з максимумом при $t_b = 24$ год. для композитів, отверднених без підігріву, на основі як вихідної, так і модифікованої смоли. Після досягнення максимуму ϵ_s монотонно зменшується зі збільшенням t_b до значень удвічі менших, ніж у зразків з $t_b = 0$ год. При цьому максимум на залежності $\epsilon_s - t_b$ для композиту на основі модифікованої смоли виражений більш рельєфно. Величина деформації у зразка на основі вихідної смоли, отвердненої за режимом I, у точці максимуму в 1,65 раза більша, ніж початкове значення (за $t_b = 0$ год). Для композиту на основі модифікованої смоли збільшення деформації ще більше і становить 2,03 раза (рис. 3.39, крива 3). У зразків, доотверджених за температури 120°C , максимуми ϵ_s виражені слабше (рис. 3.39, криві 2 і 4), а деформація при розриві за $t_b = 720$ год. вище, ніж за $t_b = 0$ год.

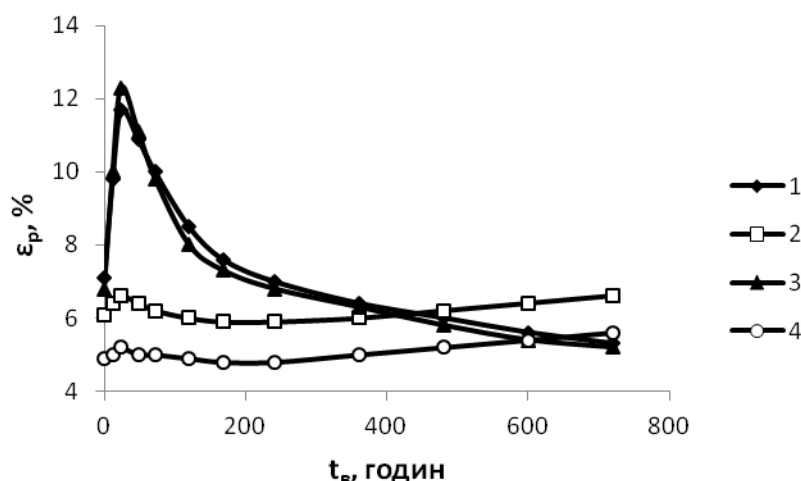


Рис. 3.39 Залежність деформації при розриві ϵ_p від часу витримки $t_{\text{в}}$ у воді для зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої смоли (3, 4). Зразки, отверднені за режимами I (1, 3) і II (2, 4)

Як видно з рис. 3.40, витримка ЕП у воді призводить також до зміни їх температури склування. Видно, що для зразків, отверднених без підігріву, за короткі періоди часу витримки у воді параметр T_g , за досить коротких часових періодів витримки $t_{\text{в}} = 3-5$ год. дещо знижується (з 65 до 62°C). Далі зі збільшенням $t_{\text{в}}$ величина T_g починає підвищуватися, причому особливо інтенсивно в інтервалі $t_{\text{в}}$ від 10 до 72 год., де середнє збільшення T_g становить близько $0,25^\circ\text{C}$ за годину водостаріння. В інтервалі $t_{\text{в}}$ від 72 до 240 год. швидкість зростання T_g значно нижча ($0,012^\circ\text{C}/\text{год.}$), а за $t_{\text{в}}$ від 240 до 720 год. наближається до 0 ($0,0021^\circ\text{C}/\text{год.}$) Підвищення T_g , ймовірно, свідчить про збільшення частоти просторової сітки в полімері. Для термооброблених зразків T_g монотонно знижується зі збільшенням часу експонування як у воді, так і на повітрі (рис. 3.40, криві 3 і 4).

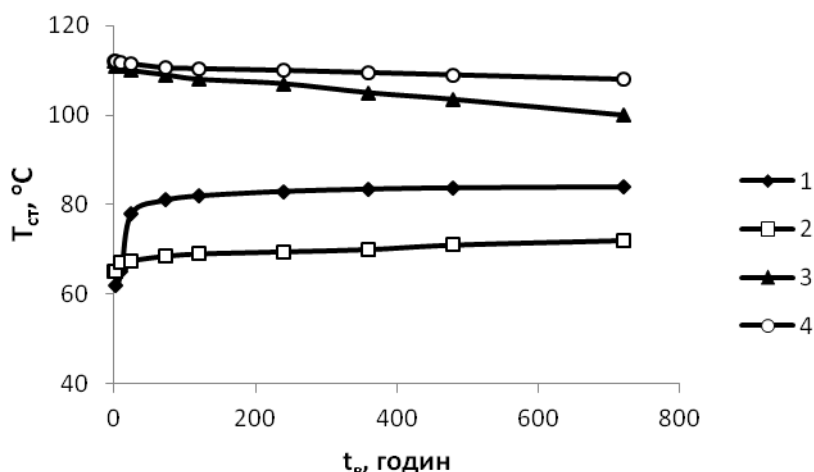
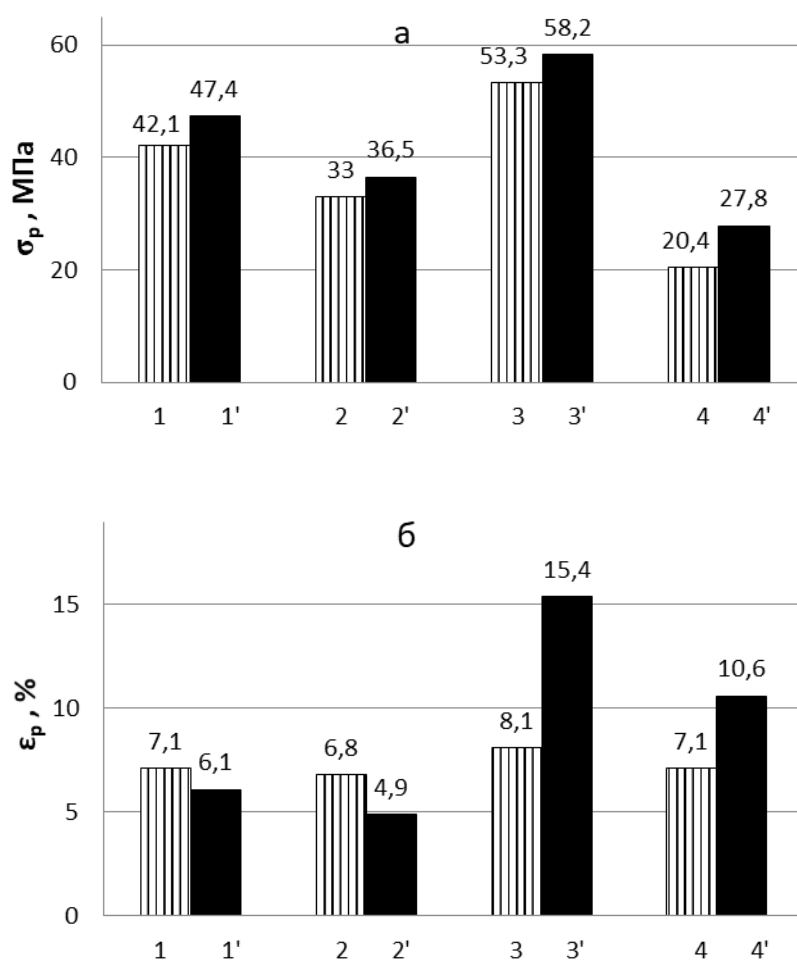


Рис. 3.40 Залежність температури склування $T_{ст}$ від часу витримки t_v для зразків на основі вихідної смоли ЕД-16, смоли, отвердненої за режимами I (1, 2) і II (3, 4).
1, 3-витримка у воді; 2, 4-на повітрі

Розглянемо, як впливають модифікувальні домішки полісульфідного каучуку на комплекс властивостей композитів на основі продукту взаємодії ЕС з модифікованою смолою. Як видно з діаграм, поданих на рис. 3.41, при додаванні полісульфідного каучуку до зразків на основі вихідної ЕС, спостерігається збільшення параметра міцності σ_t . Величина ефекту становить 1,27 і 1,23 відповідно для зразків, отверднених за режимами I та II. Для смоли, що містить модифіковану смолу, навпаки, додавання полісульфідного каучуку призводить до значного зниження міцності під час розтягування (у 1,62 і 1,31 раза відповідно для зразків, отверднених за режимами I та II). Величина деформації під час розриву при додаванні каучуку збільшується для зразків як на основі вихідної, так і модифікованої смоли. Ефект виявляється як для непрогрітих зразків, так і зразків, підданих термообробці, причому для останніх він істотно вищий. Що стосується модуля пружності, то він при додаванні полісульфідного каучуку дещо зростає для зразків на основі вихідної смоли (у 1,12 і 1,34 раза відповідно для зразків, отверднених за режимами I і II) і досить відчутно знижується для композитів на основі модифікованої смоли (у 1,95 і 1,57 раза відповідно для зразків,

отверднених за режимами I і II). Отже, домішка полісульфідного каучуку до ЕС, модифікованої дибромідом дибутилолова, не сприяє поліпшенню когезійних характеристик (зокрема міцності під час розтягування і модуля пружності) композитів на її основі. Це докорінно відрізняє її від вихідної смоли, для якої додавання полісульфідного каучуку сприяє суттєвому зростанню когезійної міцності.



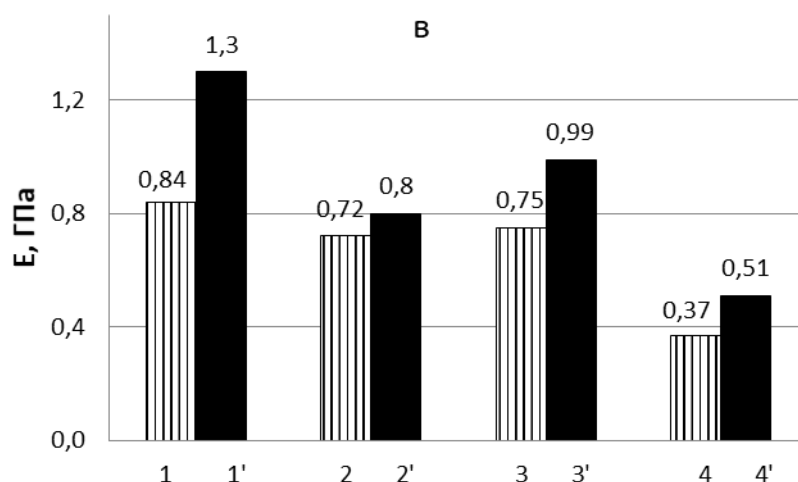


Рис. 3.41 Вплив домішки полісульфідного каучуку на величини параметрів міцності під час розтягування σ_p (а), деформації під час розриву ϵ_p (б) і модуля пружності E (в) для зразків на основі вихідної (1, 1', 3, 3') і модифікованої (2, 2', 4, 4') смоли. Вміст каучуку дорівнює 0 (1, 1', 2, 2') і 20 (3, 3', 4, 4') мас. ч. на 100 мас. ч. смоли. Зразки, отверднені за режимами I (1-4) і II (1'-4').

У разі ж адгезивної міцності, як видно з рис. 3.42, при додаванні полісульфідного каучуку має місце збільшення параметрів τ_v і $\sigma_{отр}$ як для вихідної, так і модифікованої смоли. При цьому величина міцності за зсуву клейових з'єднань зростає у 2,0, 1,73 і 1,79 раза (відповідно для режимів отверднення I, II і III) у разі вихідної смоли ЕД-16 і в 1,93, 1,79 і 1,84 раза (відповідно для режимів отверднення I, II і III) у разі використання модифікованої смоли. Збільшення адгезивної міцності під час відриву менше, ніж під час зсуву, і становить 1,17, 1,35 і 1,27 раза для вихідної смоли і 1,03, 1,23 і 1,41 раза (відповідно для режимів отверднення I, II і III) для модифікованої смоли. Це свідчить про доцільність використання полісульфідного каучуку для поліпшення адгезивних характеристик композиційних матеріалів на основі ЕС, що містить у молекулярному ланцюзі дибромід дибутилолова. Для підвищення роботоздатності покриттів їх можна використовувати у вигляді двох шарів. Як перший шар, що безпосередньо контактує із субстратом, який захищається, можна застосовувати композицію на основі модифікованої смоли з домішкою полісульфідного каучуку, що забезпечує

більшу адгезивну міцність. Як другий (зовнішній) шар доцільно використовувати композит на основі модифікованої смоли без полісульфідного каучуку, який має більшу величину механічної міцності та модуля пружності.

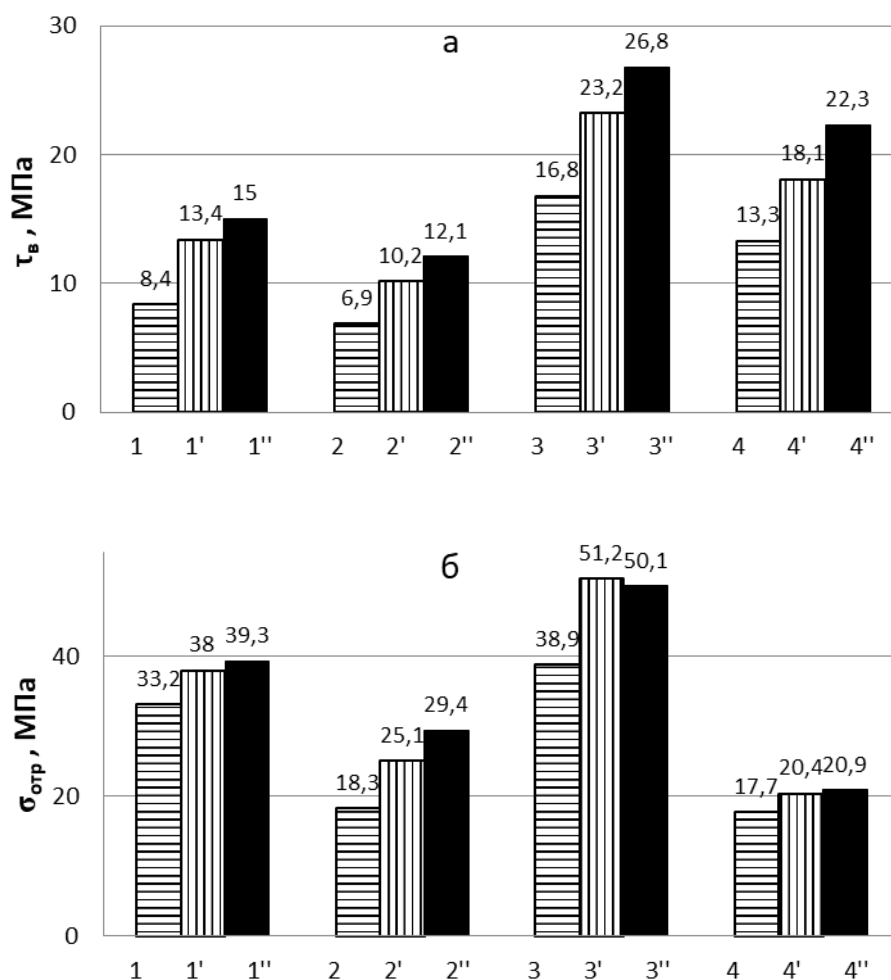


Рис. 3.42 Вплив домішки полісульфідного каучуку на величини адгезивної міцності під час зсуву (а) і відриву (б) для зразків на основі вихідної (1, 1', 1'', 3, 3', 3'') і модифікованої (2, 2'', 2'', 4, 4'', 4'') смоли. Вміст каучуку дорівнює 0 (1, 1', 1'', 2, 2'', 2'') і 20 (3, 3', 3'', 4, 4'', 4'') мас. ч. на 100 мас. ч. смоли. Зразки, отверднені за режимами I (1-4), II (1'-4') і III (1''-4'').

Оскільки олововмісні полімери призначені насамперед для захисту від обростання гідротехнічних споруд і механізмів, що працюють у рідкому агресивному середовищі, необхідно дослідити вплив такого середовища на їх деформаційно-міцнісні властивості. Як рідке середовище було обрано електроліт,

що є 35% розчином сірчаної кислоти в дистильованій воді. Видно (рис. 3.43 і 3.44), що параметри σ_t і ε_s досить складним чином залежать від часу витримки (t_b) зразка в рідкому середовищі. За короткий час t_b (близько 24 год.) для зразка на основі вихідної смоли спостерігається зменшення σ_t на 8% (отверднення без підігріву), а потім міцність зростає в діапазоні $24 \leq t_b \leq 240$ год., досягаючи за $t_b = 240$ год. значень, що в 1,5 раза більші, ніж початкова величина за $t_b = 0$ год. Після досягнення максимуму σ_t починає спадати зі збільшеною швидкістю. В інтервалі $240 \leq t_b \leq 360$ год. зниження параметра міцності відбувається зі швидкістю $0,022^\circ\text{C}/\text{год.}$, на ділянці $360 \leq t_b \leq 480$ год. зі швидкістю $0,038^\circ\text{C}/\text{год.}$, у діапазоні $480 \leq t_b \leq 600$ год. зі швидкістю на $0,063^\circ\text{C}/\text{год.}$, а на ділянці $600 \leq t_b \leq 720$ год зі швидкістю $0,087^\circ\text{C}/\text{год.}$ При цьому внаслідок зниження після точки максимуму тільки на останній ділянці за t_b , що дорівнює приблизно 650 год., міцність зразка стає меншою, ніж вона була у початкового зразка до його занурення в рідке середовище. Для термообробленого композиту за режимом II спостерігається більш швидке і до більших глибин (падіння на 39%) порівняно з непрогрітим зразком зниження σ_t протягом перших 48 год. експозиції, після чого зростає в усьому дослідженому інтервалі t_b , але не досягаючи початкового значення міцності (за $t_b = 0$ год). При цьому значення міцності для композитів, отверднених за режимами I і II, за часу $t_b = 720$ год. практично збігаються. Для зразків на основі модифікованої смоли картина багато в чому подібна. Відрізняється тільки періодами часу експозицій, за яких відбувається початкове зниження σ_t (відповідно 48 і 24 год. для непрогрітого і термообробленого зразків) і глибини зниження показника міцності (18,2 і 14,2% відповідно). Після досягнення точки мінімуму у непрогрітого зразка простежується безперервне зростання міцності в усьому дослідженому інтервалі часів експозиції. У результаті через 720 год. витримки композиту в електроліті спостерігається такий же рівень σ_t як і на початку експерименту (за $t_b = 0$ год). Для термообробленого зразка після точки мінімуму міцність зростає зі збільшенням періоду часу експозиції, досягаючи максимуму (40,2 МПа, що на 10,1% вище, ніж початкова міцність композиту) за $t_b = 360$ год. Після цього зі збільшенням часу t_b параметр σ_t

знову зменшується, залишаючись все одно більшим, ніж початкове значення міцності (38,5 замість 36,5 МПа).

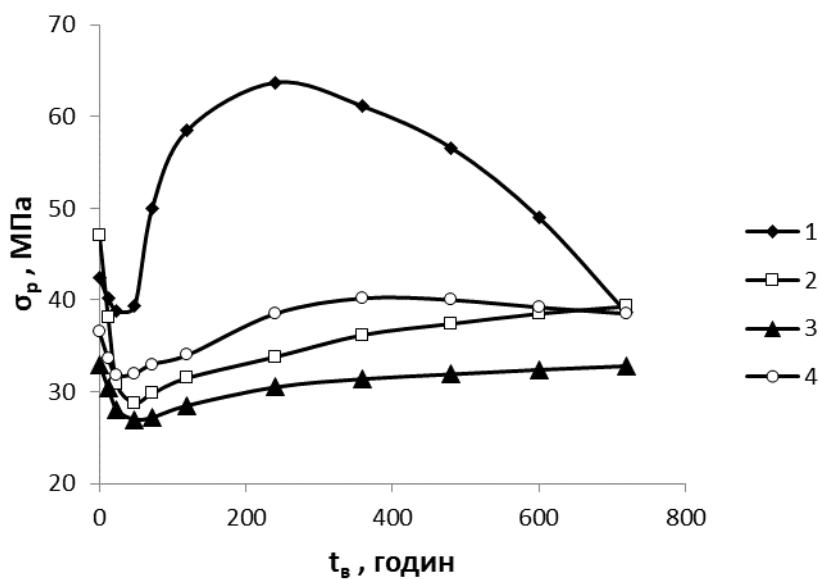


Рис. 3.43 Залежність міцності при розтягуванні σ_p від часу витримки t_b в електроліті для зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої (3, 4) смоли.

Зразки, отверднені за режимами I (1,3) і II (2,4)

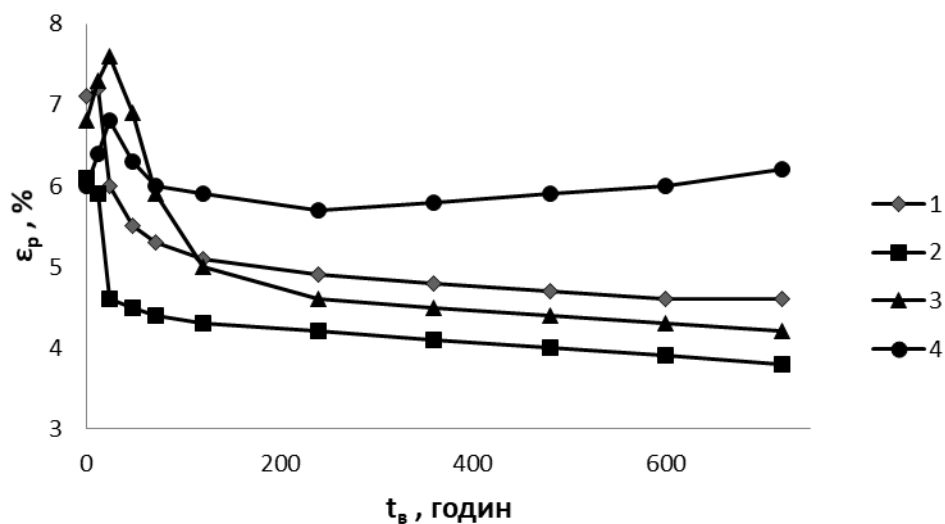


Рис. 3.44 Залежність деформації під час розриву ϵ_p від часу витримки t_b в електроліті для зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої (3, 4) смоли.

Зразки, отверднені за режимами I (1, 3) і II (2, 4)

Залежності деформації при розриві від часу витримки в електроліті для композитів на основі вихідної смоли незалежно від режимів отверднення є (рис. 3.44) монотонними кривими. Для композитів на основі модифікованої смоли, за нетривалі періоди часу витримки (до 24 год.) спостерігається невелике збільшення їх деформаційної здатності (на 11,8 і 13,3% відповідно для непрогрітих і термооброблених плівок). Після досягнення максимуму для непрогрітого зразка ε_s монотонно зменшується зі збільшенням t_b до значень більш, ніж у 1,6 раза менших, ніж у зразків за $t_b = 0$ год. Для модифікованого композиту, підданого термообробці, після початкового максимуму за $t_b = 24$ год. відбувається зниження ε_s при збільшенні t_b до 240 год., після чого деформація знову зростає до значення дещо більшого, ніж початкова величина ε_p .

Модуль пружності (рис. 3.45) для зразка на основі вихідної смоли зростає протягом перших 240 год. витримки його в електроліті, а потім досить швидко знижується, але навіть через 720 год. експозиції має більше значення, ніж до занурення в рідке середовище. Для композиту, отвердненого за режимом II, E спочатку знижується зі зростанням t_b , а потім за $24 \leq t_b \leq 360$ год. модуль збільшується до значення, близького до початкового, після чого знову знижується. Для зразка на основі смоли, модифікованої дибромідом дибутилолова і отвердненої за режимом I, модуль пружності монотонно та швидко зростає в широкому діапазоні $0 < t_b \leq 360$ год. до величини, що удвічі перевищує початкове значення E . Після досягнення максимуму за $t_b > 360$ год. модуль дещо зменшується. Для термообробленого модифікованого зразка зі збільшенням часу витримки в електроліті до 240 год. E знижується, а потім зростає, досягаючи за $t_b = 720$ год. тієї ж величини, що й на початку експерименту (тобто за $t_b = 0$ год).

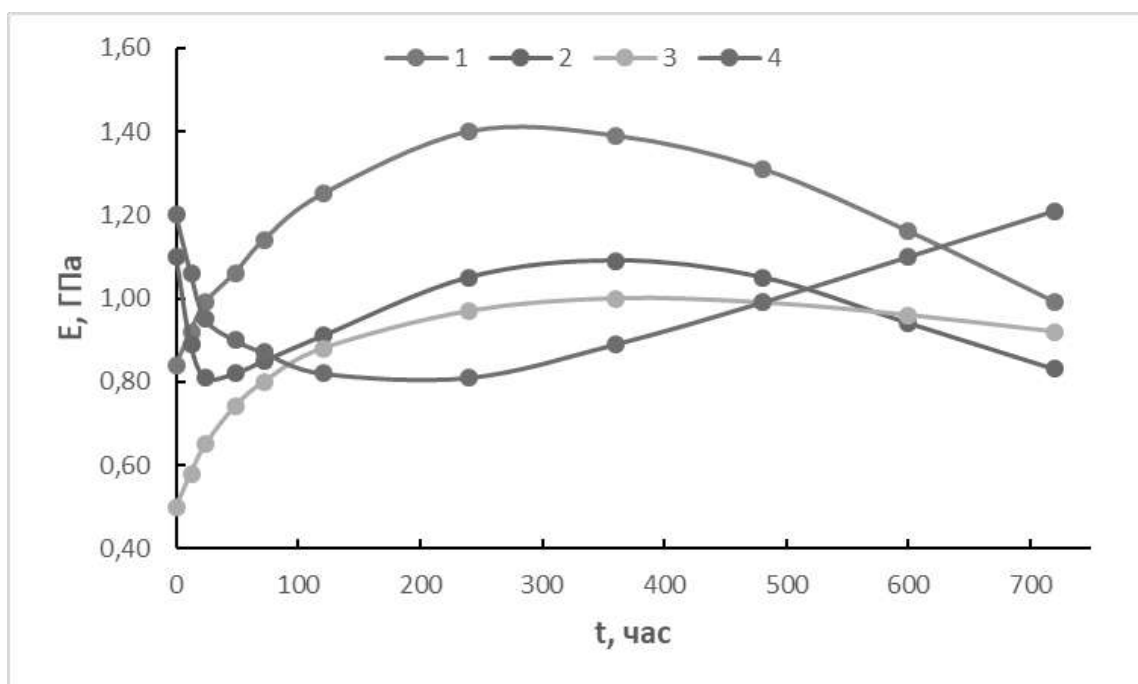


Рис. 3.45 Залежність модуля пружності E від часу витримки t_v для зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої (3, 4) смоли. Зразки, отверднені за режимами I (1, 3) і II (2, 4)

Що стосується оцінки хімістійкості зразків за їх набуханням у розчині електроліту, то, як видно з рис. 3.46, зразки на основі модифікованої смоли характеризуються більшим приростом маси, а, отже, меншою хімістійкістю. Термообробка композитів призводить до більшого поглинання ними рідкого середовища, тобто до зменшення їх хімістійкості.

Отримані результати, на наш погляд, можуть бути пояснені на основі припущення про накладення ефектів пластифікування і доотверднення ЕП під час їх експозиції в рідкому середовищі. За малих t_v дія сорбованого електроліту спрямована переважно на ослаблення міжмолекулярної взаємодії у зразку, внаслідок чого знижується його міцність під час розтягування і зростає деформація під час розриву. За великих значень t_v , коли кількість поглинутої рідини стає досить великою і розвивається достатньо інтенсивна молекулярна рухливість, превалюють процеси доотверднення, що призводять до збільшення щільності поперечного зшивання і, як наслідок, до зниження деформаційної здатності та зростання показника міцності, а також модуля пружності.

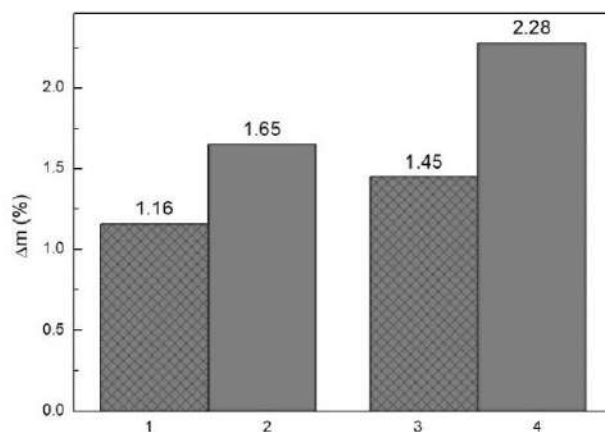


Рис. 3.46 - Приріст маси зразків на основі вихідної (1, 2) і модифікованої (3, 4) смоли після витримки в електроліті протягом 24 год. Зразки, отверднені за режимами I (1, 3) і II (2, 4)

Завдяки тому, що досліджуваний полімер на основі продукту взаємодії ЕС з дибромідом дибутилолова містить 11,3% бромів і 8,4% олова, він має знижену горючість і високу фунгітоксичність. Його кисневий індекс становить 27% проти 21 % у полімерів на основі вихідної смоли ЕД-16. Як відомо [174], полімери з КІ від 20 до 27 належать до повільно горючих, а полімери з КІ >27 вважаються важкогорючими і відносяться до таких, що самозгасають під час винесення з вогню. Оцінка стійкості композиту до впливу цвілевих грибів засвідчила, що він має достатню фунгітоксичність: ступінь зростання цвілі 0 (тобто зростання цвілі під мікроскопом не спостерігається) замість 2 (слабкий розвиток цвілі) для зразків на основі вихідної смоли ЕД-16.

Оскільки полісульфідний каучук вирізняється високою грибостійкістю [175], його додавання до рецептури досліджуваних систем не призводить до помітної зміни пожежо- і грибостійкості. Оцінка стійкості композиту на основі модифікованої смоли, що містить домішку полісульфідного каучуку, до впливу цвілевих грибів ла, що його фунгітоксичність залишається високою: ступінь росту плісняви зберігається на рівні 0. При цьому його кисневий індекс змінюється незначною мірою і становить 25,5%. Це дає змогу застосовувати такі композиції як протиокислювальні і важкогорючі покриття.

Висновки до розділу 3

1. Проведення попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол із полісульфідними каучуками значно підвищує деформаційно-міцнісні та адгезивні властивості отриманих сумішей. Це відбувається завдяки хімічній взаємодії SH-груп полісульфідного каучуку з оксирановими циклами епоксидної смоли, що формує блок-олігомери зі стабільною сітчастою структурою. Зокрема, міцність при зсуві клейових з'єднань зросла на 20–30%, а ударостійкість композицій збільшилася на 25% при отвердненні без підведення тепла.

2. Результати дослідження показали, що динамічні механічні властивості полімерних матеріалів залежать від умов поєднання компонентів. Зокрема, механічне змішування і суміші, отримані під час попередньої реакції тіоетерифікації, демонструють суттєві відмінності. Суміші з полісульфідним каучуком, отримані за ПРТЕ, забезпечують підвищену еластичність і міцність завдяки більш рівномірному розподілу молекулярної сітки та зменшенню щільності вузлів зшивки.

3. Регулювання деформаційно-міцнісних, адгезивних і динамічних механічних властивостей епоксидно-полісульфідних композитів можливе шляхом варіювання концентрації полісульфідного каучуку. Додавання 15% полісульфідного каучуку призводить до збільшення молекулярної маси і зменшення щільності вузлів зшивки, що підвищує міцність на розрив на 18% та модуль пружності на 12%. Це дозволяє регулювати жорсткість і гнучкість композицій для різних умов експлуатації.

4. Встановлено, що малими домішками поліоксипропілентриаміну та зміною концентрації оксиранових циклів в епоксидній смолі можна суттєво регулювати властивості композитів. Наприклад, додавання 3% поліоксипропілентриаміну знижує жорсткість сітки, що підвищує адгезивну міцність на 10%. Модифікація оксиранових циклів смоли забезпечує збільшення ударостійкості на 15%, що обумовлено підвищенням гнучкості макромолекулярного ланцюга.

5. Використання розріджувачів і пластифікаторів має високий ефект на комплекс деформаційно-міцнісних, динамічних механічних і адгезивних властивостей композитів. Додавання 5% розріджувача знижує щільність сітки, що збільшує міцність при розтягуванні на 20% і деформаційну здатність на 15%. Пластифікатори, зокрема ді(2-етилгексил)себацінат, підвищують адгезивну міцність на 8%, сприяючи формуванню більш гнучкої сітчастої структури.

6. Порівняльне дослідження впливу полісульфідного каучуку на властивості композитів показало, що його додавання до модифікованої смоли призводить до зниження когезійних характеристик через надлишок функціональних груп, які ускладнюють рівномірне зшивання сітки. Для вихідної смоли додавання каучуку збільшує когезійну міцність на 20% та деформаційну здатність на 15%, тоді як для модифікованої смоли ці показники знижуються на 10%.

7. Виявлено перспективність використання полісульфідного каучуку для покращення адгезивних характеристик композиційних матеріалів. Запропоновано двошарові покриття, де перший шар із полісульфідним каучуком забезпечує вищу адгезивну міцність, а другий шар (без каучуку) формує високу механічну міцність і жорсткість. Це робить такі полімери перспективними для протиобростаючих покриттів із покращеною грибостійкістю та пожежостійкістю.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНОЇ КЛЕЄВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Як було зазначено в розділі 3, епоксидні смоли, модифіковані полісульфідним каучуком, застосовуються як основа клейових матеріалів, які поєднують високу адгезію до різних субстратів і ударостійкість. Серед них найпоширеніше застосування в різних галузях техніки нині має клей-компаунд марки К-153 (ТУ 2225-509-002-03-521-94). За складом він двокомпонентний: смоляна частина і отверджувач. Застосовується для склеювання і герметизації виробів у радіоелектроніці, нанесення антикорозійного, гідроізоляційного і газоізоляційного хімічно стійкого покриття для бетонних і металевих поверхонь, що експлуатуються за температури від -50°C до 100°C , для влаштування підлог у приміщеннях з підвищеною вологістю, склеювання металевих і неметалевих матеріалів, у тому числі неполярних гум з металами, вентиляційних труб, плит ПХВ, а також як сполучне для склопластиків і вуглепластиків тощо [1, 127]. Епоксидний компаунд К-153 стійкий до впливу ультрафіолету, прісної і морської води, нафтопродуктів (бензин, сира нафта), оливи, розчинників, розчинів кислот і слабколужних розчинів.

Основні переваги клею:

- відсутність легколетких розчинників;
- знижена в'язкість порівняно з базовою ЕС;
- мінімальна усадка при отвердженні;
- підвищена еластичність отвердненого складу;
- можливість використання різних типів отверджувачів і режимів отверднення, що дозволяє варіювати властивості матеріалів у широкому діапазоні.

Відповідно до ТУ, клей має відповідати таким показникам властивостей:

- масова частка ЕГ, %, не менша ніж 15 – 17,5;
- масова частка летких речовин, %, не більша ніж 0,9;
- динамічна в'язкість за 20°C , Па·с, не більша ніж 6 – 12;

- час желатинізації за температури 20°C, хв 160 – 230

Також ступінчастий режим отверднення, необхідність підтримування у процесі отверднення досить високої температури (100°C впродовж 5 год.) виключає застосування К-153 клею для великогабаритних деталей, а також конструкцій, що мають у своєму складі матеріали з низькою теплостійкістю. Окрім того, процес склеювання за підвищених температур є досить енерговитратним. Під час отверднення без підведення тепла (тобто за температури навколишнього середовища) цей клей має порівняно низькі адгезивні та деформаційно-міцнісні характеристики.

Зважаючи на зазначене вище, актуальним є завдання підвищення комплексу адгезивних і когезійних властивостей клею К-153 за умови його отверднення без підігріву. Для вирішення цього завдання було запропоновано у складі клею, замість механічної суміші ЕС і полісульфідного каучуку, використовувати продукт їх ПРТЕ. При цьому необхідно зазначити, що всі компоненти у пропонованому клеї практично ті ж самі, що і в прототипі (тобто в К-153), і співвідношення між ними однакове, зокрема (мас. ч.):

- епоксидна діанова смола Epikote-828 – 70;
- полісульфідний каучук марки І – 20;
- олігоєфіракрилат МГФ-9 – 10;
- отверджувач ДЕТА – 12.

Продукт ПРТЕ отримують шляхом ретельного перемішування впродовж 2 год. за температури 95-115°C смоли Epikote-828 і полісульфідного каучуку, взятих у співвідношенні 70 : 20 мас. ч. відповідно за наявності 0,4 мас. ч. дисульфиду молібдену і 2,5 мас. ч. поліоксипропілентриаміну Т-403. Після чого суміш охолоджують до температури 50-60°C, додають 10 мас. ч. олігоєфіракрилату і ретельно перемішують впродовж 20-30 хв. Отриману смоляну частину охолоджують до кімнатної температури.

Під час приготування клею до 100 мас. ч. смоляної частини додають 12 мас. ч. ДЕТА, і компоненти ретельно перемішують до повного суміщення.

Порівняльна характеристика фізико-механічних властивостей розробленого клею (йому присвоєно марку К-153НС) і прототипу марки К-153 подано в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Порівняльні властивості клеїв марки К-153НС і К-153
(режим отверднення $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/120$ год.)

Показники властивостей	Клей марки	
	К-153НС	К-153
Міцність при зсуві клейових з'єднань, МПа, за температури		
20°C	15,8	12,0
60°C	7,9	5,0
100°C	3,6	1,5
Міцність при розтягуванні, МПа	45,5	32,1
Деформація під час розриву, %	13,6	6,3
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	1,07	0,85
Робота руйнування, кДж/м ²	3,92	1,21
Питома ударна в'язкість, кДж/м ²	14,1	8,1
Ударний зсув, см	18,7	10,3
Водопоглинання, %, після кип'ятіння впродовж 3 год.	0,84	0,95

Отже, розроблений клей марки К-153НС перевершує прототип (клей марки К-15) за всіма зазначеними параметрами: за величиною адгезивної міцності на 32,5; 56 і 133% (відповідно за 20, 60 і 100°C), когезійної міцності – 44,8%, деформації при розриві – 115,8%, роботи руйнування – 228%, питомої ударної в'язкості – 75,3%, ударного зсуву – 80,6%, водостійкості – 10,5%.

Під час отверднення за ступінчастим режимом, який рекомендовано для клею-прототипу, розроблений клей також має більш високий комплекс властивостей (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Порівнювані властивості клеїв марки К-153НС і К-153

(режим отверднення 20°C/5 год. + 50°C/3 год. + 75°C/2 год. +20°C/12 год.)

Показники властивостей	Клей марки	
	К-153НС	К-153
Міцність при зсуві клейових з'єднань, МПа, за температури 20°C	22,4	20,5
60°C	18,5	17,6
100°C	6,5	4,0
Міцність при розтягуванні, МПа	49,9	36,3
Деформація під час розриву, %	15,2	10,6
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	1,16	1,12
Робота руйнування, кДж/м ²	4,99	2,18
Деформація під час розриву, %	14,6	9,7
Ударний зсув, см	20,9	17,2
Водопоглинання, %, після кип'ятіння впродовж 3 год.	0,81	0,85

Розроблений клей також не поступається прототипу діелектричними властивостями (табл. 4.3).

Отверднення клею може здійснюватися за допомогою різних отверджувачів. При цьому його адгезивні та когезійні характеристики змінюються несуттєво (табл. 4.4). Проте за допомогою зміни хімічної природи отверджувача можна в широких межах регулювати швидкість отверднення, а, отже, швидкість набуття адгезивної міцності (рис. 4.1).

Таблиця 4.3

Діелектричні властивості клеїв марки К-153НС і К-153

(режим отверднення 20°C/5 год. + 50°C/3 год. + 75°C/2 год. +20°C/12 год.)

Показники властивостей	Температура випробувань, °C			
	20	60	100	150
Електрична міцність при 50 Гц за (20±2)°C, МВ/м	<u>24,0¹⁾</u>	<u>18,2</u>	<u>14,6</u>	<u>2,0</u>
	23,2	17,6	13,6	1,5

Питомий об'ємний електричний опір 10^6 Гц, Ом·м	$\frac{1,3 \cdot 10^{12}}{1,2 \cdot 10^{12}}$	$\frac{2,7 \cdot 10^{11}}{2,6 \cdot 10^{11}}$	$\frac{8,2 \cdot 10^{10}}{7,2 \cdot 10^{10}}$	$\frac{4,0 \cdot 10^7}{3,8 \cdot 10^6}$
Питомий поверхневий електричний опір 10^6 Гц, Ом	$\frac{1,6 \cdot 10^{14}}{1,6 \cdot 10^{14}}$	$\frac{4,2 \cdot 10^{12}}{3,9 \cdot 10^{12}}$	$\frac{4,1 \cdot 10^9}{3,0 \cdot 10^9}$	$\frac{3,4 \cdot 10^7}{1,8 \cdot 10^7}$

Примітка:

¹⁾ у чисельнику – для клею К-153НС, у знаменнику – для клею К-153

Таблиця 4.4

Вплив типу отверджувача на властивості клею марки К-153НС
(режим отвердження $(20 \pm 2)^\circ\text{C}/120$ год.)

Показники властивостей	Марка отверджувача		
	УП-583Д ¹⁾	УП-0633М ²⁾	ПО-300 ³⁾
Міцність при зсуві клейових з'єднань, МПа	16,4	16,1	17,3
Міцність при розтягуванні, МПа	43,6	44,9	43,8
Деформація під час розриву, %	14,0	14,2	16,4
Робота руйнування, кДж/м ²	3,91	4,07	4,17

Примітка:

¹⁾ продукт конденсації формальдегіду і фенолу з ДЕТА;

²⁾ моноціанетильований ДЕТА;

³⁾ поліамідний отверджувач (амінополіамід).

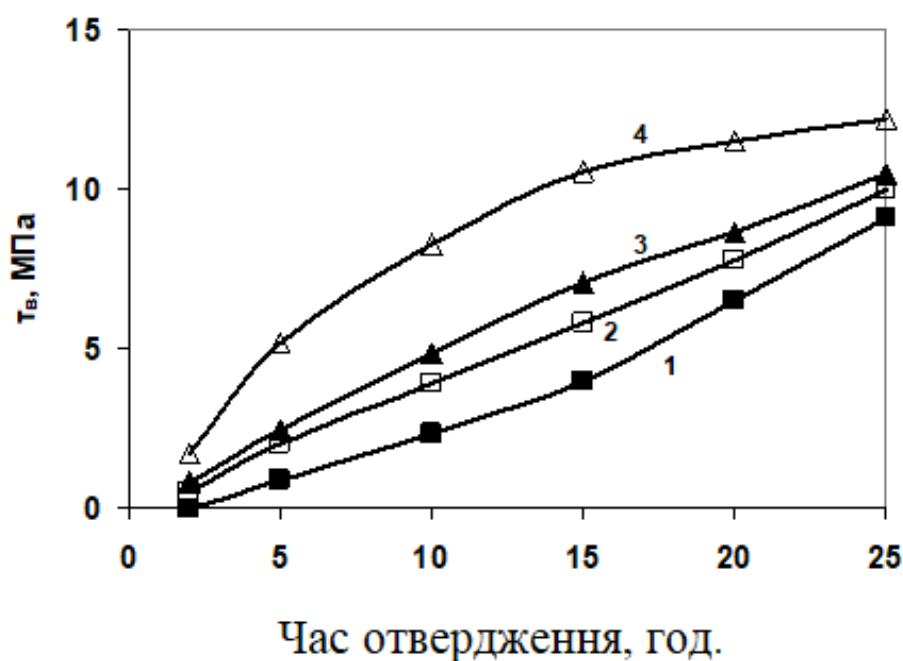


Рис. 4.1. Вплив хімічної природи отверджувача на величину адгезивної міцності за добу отверднення смоли клею К-153НС. Отверджувачі:
1 – ПО-300; 2 – УП-0633М; 3 – ДЕТА; 4 – УП-583Д.
Температура отверднення $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$

Розроблений клей може бути використаний із наповнювачами. Як видно з табл. 4.5 при додаванні 50 мас. ч. наповнювача експлуатаційні характеристики клею змінюються несуттєво. При більшій концентрації наповнювача адгезивна міцність, виміряна за $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, дещо зменшується. Особливо значне зниження простежується при наповненні нітридом бору. Найменше зниження спостерігається під час використання дешевих наповнювачів: кварцу меленого пилоподібного і залізного порошку. Варто зауважити, що наповнення сприяє збільшенню адгезивної міцності за підвищених температур випробування як за 60°C , так і за 100°C (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Вплив наповнювачів на адгезивну міцність клею
марки К-153НС

Наповнювач	Вміст наповнювача		τ_b , МПа, за температури, °С		
	мас. ч.	об'ємні частки $\times 10^{-2}$	20	60	100
Без наповнювача	0	0	16,2	8,1	3,7
Кварц мелений пилоподібний	50	20,1	16,0	8,2	4,1
	100	29,8	15,7	8,6	4,8
	150	39,4	15,1	9,6	5,7
Залізний порошок	50	11,8	16,2	8,1	3,9
	100	21,1	16,1	8,3	4,1
	200	35,2	15,8	8,4	4,2
Нітрид бору	50	21,7	15,9	8,1	3,7
	150	42,4	10,2	8,2	3,9
Діоксид титану	50	22,8	16,1	8,1	3,9
	100	37,1	14,9	8,3	4,1

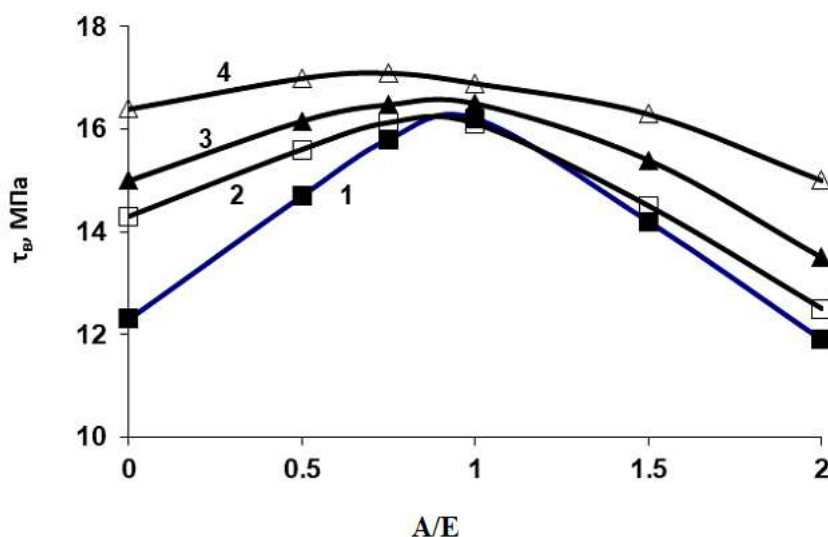


Рис. 4.2. Залежність адгезивної міцності від співвідношення А/Е
для композицій на основі смоли клею К-153НС,
отвердненої ДЕТА (1); УП-0633М (2); УП-583Д (3); ПО-300(4)

Таблиця 4.6

Вплив теплового старіння на властивості
клею марки К-153НС

Температура старіння, °С	Час експозиції, діб	σ_p , МПа	ϵ_p , %	T_c , °С	τ_b , МПа
80	0	44,3	14,5	55	16,2
	10	58,5	10,2	69	16,8
	30	59,2	9,7	72	17,5
	50	50,2	9,5	74	18,2
120	10	59,7	9,4	86	22,9
	30	49,2	6,8	89	23,8
	50	38,7	4,7	84	24,6

Важливою особливістю клею К-153НС є порівняно невисока залежність його властивостей від концентрації отверджувального агента. Це особливо важливо під час роботи в «польових умовах», де інколи досить складно точно відміряти необхідну кількість компонентів (смоляної частини й отверджувача). Як

видно з рис. 4.2, у діапазоні $1:1,5 < A/E < 1,5:1$ зміна τ_v відносно максимального значення не перевищує 12%.

Ще однією з переваг розробленого клею є його стійкість до теплового старіння (табл. 4.6).

Уповільненню процесу старіння клею К-153НС сприяє додавання до нього мінерального наповнювача (табл. 4.7). Це виявляється у меншому зниженні параметрів міцності σ_p і деформації ε_p для наповнених зразків порівняно з базовим зразком (табл. 4.6).

Таблиця 4.7

Вплив кварцового піску на теплове старіння
клею марки К-153НС¹⁾

Температура старіння, °С	Час експозиції, діб	σ_p , МПа	ε_p , %	T_c , °С	τ_v , МПа
120	0	42,8	5,3	59	15,9
	10	55,3	6,7	94	18,1
	30	56,7	4,9	97	18,5
	50	47,2	4,0	91	18,8
150	10	35,4	5,0	101	18,3
	30	25,9	5,9	105	17,7
	50	14,1	5,9	105	15,9

Примітка:

¹⁾ вміст кварцу меленого пилоподібного 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смоляної частини клею К-153НС.

Клей марки К-153НС також відрізняється високою водо-, оливо- та бензостійкістю (рис. 4.3).

На розроблену клейову композицію отримано патент України 150980, МПК (2022.01) C08L 63/00 C08K 5/053 (2006.01) за заявкою № u2021 07201; заявл. 13.12.2021; опубл. 18.05.2022, Бюл. № 20, 2022 р.

Дослідні партії клею марки К-153НС проходять розширені виробничі випробування в ПАТ «Дніпропетровський тепловозремонтний завод». Отримано Акт впровадження дослідних партій клею марки К-153НС для клеєрізьбових

з'єднань і усунення поверхневих дефектів лиття станин високоточних обробних центрів.

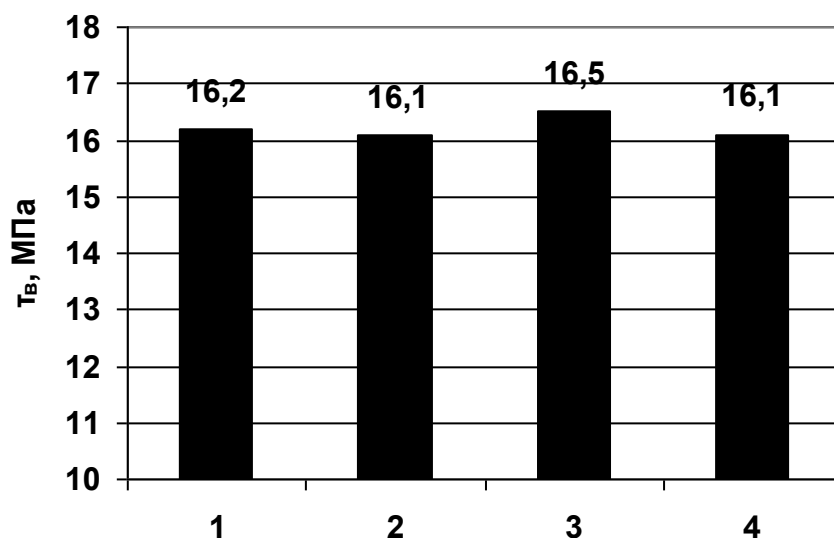


Рис. 4.3. Вплив рідких середовищ на адгезивну міцність клею марки К-153НС

1 – вихідний зразок, 2 – вода, 3 – олива; 4 – бензин.

Час експозиції 6 міс.

Отже, у результаті проведених досліджень було розроблено клей марки К-153НС, що перевершує прототип за комплексом адгезивних і когезійних властивостей, стійкістю до теплового старіння, водо-, оливо-, бензостійкістю. Ефект досягається шляхом використання в рецептурі клею продуктів ПРТЕ ЕС і полісульфідного каучуку замість їх механічної суміші, яка використовується в рецептурі клею-прототипу К-153.

Висновки до розділу 4

1. В результаті проведених досліджень розроблено клей марки К-153НС, що перевершує прототип за основним комплексом фізико-механічних властивостей. Ефект досягається шляхом використання в рецептурі клею продуктів ПРТЕ ЕС і полісульфідного каучуку, між якими відбувається реакція за умови наявності

незначних домішок дисульфиду молібдену і поліоксипропілентриаміну, замість їх механічної суміші, яка використовується в рецептурі клею-прототипу К-153.

2. Розроблений клей перевершує клей марки К-153 за величинами адгезивної і когезійної міцності, деформації при розриві, роботи руйнування, питомої ударної в'язкості, ударного зсуву і водостійкості; характеризується більшою тепло- і хімістійкістю.

3. На розроблену клейову композицію отримано патент України 150980, МПК 08L 63/00, С 08K 5/053 за заявкою № u202107201, заявл. 13.12.2021; опубл. 18.05.2022, Бюл. № 20, 2022 р.

ВИСНОВКИ

На підставі систематизації і критичного аналізу літературних даних із застосування адгезивно-активних епоксидних композитів з'ясовано актуальність введення в них олігомерних каучуків з кінцевими реакційно-здатними групами, зокрема полісульфідних, для реалізації нових властивостей і регулювання міцності металополімерних з'єднань з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

1. Створено епоксидні композити з високими адгезивними і фізико-механічними властивостями при застосуванні продуктів попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком, що дозволяє також суттєво зменшити кількість отверджувача в композиціях і забезпечити їх отвердження без додаткового термічного впливу.

2. Із застосуванням методу диференціальної сканувальної калориметрії (DSC) визначено оптимальний температурно-часовий режим проведення реакції тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком ($160^{\circ}\text{C} \times 2$ год.), що забезпечує максимальний рівень фізико-механічних властивостей та адгезивної міцності модифікованих епоксидних композитів при їх отвердженні за енергозберігаючою технологією – за звичайної (20°C) температури.

3. Проведено порівняльну оцінку епоксидних композитів на основі механічної суміші епоксидних смол із полісульфідним каучуком та із застосуванням продукту попередньої тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком і встановлено, що застосування цього продукту забезпечує підвищення ударної в'язкості в 1,72 рази, статичної і динамічної адгезивної міцності в 1,32 і 1,79 рази.

4. Розроблено епоксидні композити на основі продуктів попередньої тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком, що містять 60-200 мас.ч. полісульфідного каучуку, з високим комплексом фізико-механічних властивостей: міцність при розтягуванні 58,4–83,2 МПа, деформація при розриві 3,8–5,7%, робота руйнування 32,4–42,8 кДж/м².

5. Виявлено, що регулювання продукту реакції тіоетерифікації низькомолекулярної епоксидної смоли Epikote 828 більш високомолекулярними смолами (Epikote-1001 у співвідношенні 1:1) дозволяє збільшити міцність при розтягуванні епоксидних композитів до 65,3 МПа та адгезивну міцність до 38,7 МПа.

6. З'ясовано вплив вмісту епоксидних груп у вихідних і модифікованих полісульфідним каучуком епоксидних смолах на зміну адгезивної міцності при зсуві клейових з'єднань сталі і встановлено екстремальну залежність для модифікованих смол, що дозволяє визначити оптимальну концентрацію епоксидних груп в них для досягнення оптимальних характеристик.

7. Розроблено композити з використанням продуктів попередньої тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком, які у порівнянні з композитами на основі немодифікованих смол характеризуються зростанням міцності при розтягуванні на 182–254%, деформації при розриві – на 48,1–76,2%, роботи руйнування – на 48,7–80,6%, адгезивної міцності при зсуві – на 7,6–32,7%.

8. Встановлено можливість ефективного регулювання комплексу когезійних і адгезивних властивостей епоксидно-полісульфідних композицій шляхом змішування смол із різною молекулярною масою та заміни частини полісульфідного каучуку на пластифікатор ді(2-етилгексил)себацінат, що дозволяє також знизити собівартість композицій більш ніж у 2 рази.

9. Розроблені епоксидні композити на основі продукту попередньої тіоетерифікації епоксидних смол полісульфідним каучуком забезпечують ефективну герметизацію та захист конструкцій у середовищах із високою вологістю і хімічним навантаженням, можуть використовуватись у виробництві багатошарових покриттів: внутрішній шар забезпечує адгезію до субстрату з міцністю при зсуві 40,2 МПа, зовнішній шар – стійкість до механічних і хімічних впливів з міцністю при розтягування 68,4 МПа, захищені патентом на корисну модель України (150980, МПК 08L 63/00, С 08K 5/053 за заявкою № u202107201, заявл. 13.12.2021; опубл. 18.05.2022, Бюл. № 20, 2022 р.) та пройшли перевірку у виробничих умовах ПАТ «Дніпропетровський тепловозоремонтний завод».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sandler, S. R.; Karo, W. Chapter 3 - Epoxy Resins. In *Polymer Syntheses*, 2nd ed.; Volume 2; 1994; pp 87–128. doi:10.1016/B978-0-08-092555-4.50007-4
2. Massingill, J. L., Jr.; Bauer, R. S. EPOXY RESINS. In *Applied Polymer Science: 21st Century*; 2000; pp 393–424. doi:10.1016/B978-008043417-9/50023-4
3. Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Dordrecht, 1993. 332. doi:10.1007/978-94-011-2932-9
4. Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 29, 1-11. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
5. Gibson, G. Chapter 27 - Epoxy Resins. In *Brydson's Plastics Materials*, 8th ed.; 2017; pp 773–797. doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X
6. Mi, X.; Liang, N.; Xu, H.; Wu, J.; Jiang, Y.; Nie, B.; Zhang, D. Toughness and Its Mechanisms in Epoxy Resins. *Prog. Mater. Sci.* 2022, 130, 100977. doi:10.1016/j.pmatsci.2022.100977
7. Peerzada, M.; Abbasi, S.; Lau, K. T.; Hameed, N. Additive Manufacturing of Epoxy Resins: Materials, Methods, and Latest Trends. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 14, 6375–6390. doi:10.1021/acs.iecr.9b06870
8. Rahman, M. M.; Islam, M. A. Application of Epoxy Resins in Building Materials: Progress and Prospects. *Polym. Bull.* 2022, 79, 1949–1975. doi:10.1007/s00289-021-03577-1
9. Capricho, J. C.; Fox, B.; Hameed, N. Multifunctionality in Epoxy Resins. *Polym. Rev.* 2020, 60, 1, 1–41. doi:10.1080/15583724.2019.1650063
10. Saba, N.; Jawaid, M.; Hassan, A. Recent Advances in Epoxy Resin, Natural Fiber-Reinforced Epoxy Composites and Their Applications. *J. Reinforced Plastics Compos.* 2015, 35, 6. doi:10.1177/0731684415618459
11. Javadian, H.; Ashtiani, M.; Khavandi, A. (2020). Advances in Polymer-Based Composite Building Materials. *Construction and Building Materials*, 240, 117933. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.117933.

12. Nabavian Kalat, M.; Staszczak, M.; Urbański, L.; Polvorinos-Fernández, C.; Aguilar Vega, C.; Cristea, M.; Ionita, D.; Díaz Lantada, A.; Pieczyska, E. A. Investigating a Shape Memory Epoxy Resin and Its Application to Engineering Shape-Morphing Devices Empowered Through Kinematic Chains and Compliant Joints. *Mater. Des.* 2023, 233, 112263. doi:10.1016/j.matdes.2023.112263

13. Mathews, L. D.; Capricho, J. C.; Peerzada, M.; Salim, N. V.; Parameswaranpillai, J.; Hameed, N. Recent Progress and Multifunctional Applications of Fire-Retardant Epoxy Resins. *Mater. Today Commun.* 2022, 33, 104702. doi:10.1016/j.mtcomm.2022.104702

14. Tian, Z.-S.; Wang, Y.-Q.; Hou, X.-L. Review of Chemical Recycling and Reuse of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites. *New Carbon Mater.* 2022, 37, 6, 1021–1041. doi:10.1016/S1872-5805(22)60652-8

15. Mousavi, S. R.; Estaji, S.; Kiaei, H.; Mansourian-Tabaei, M.; Nouranian, S.; Jafari, S. H.; Ruckdäschel, H.; Arjmand, M.; Khonakdar, H. A. A Review of Electrical and Thermal Conductivities of Epoxy Resin Systems Reinforced with Carbon Nanotubes and Graphene-Based Nanoparticles. *Polymer Testing* 2022, 112, 107645. doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107645

16. Verma, C.; Olasunkanmi, L. O.; Akpan, E. D.; Quraishi, M. A.; Dagdag, O.; El Gouri, M.; Sherif, E. M.; Ebenso, E. E. Epoxy Resins as Anticorrosive Polymeric Materials: A Review. *Reactive Funct. Polym.* 2020, 156, 104741. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741

17. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. (2002). *Thermosetting Polymers*. CRC Press. ISBN: 9781420026545.

18. Expert Market Research. Epoxy Resin Market Size, Share, Growth, Report 2024-2032. Available at:

<https://www.expertmarketresearch.com/reports/epoxy-resins-market>. Accessed 20.11.2023.

19. Mohan, P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2013, 52, 2, 107–125. doi:10.1080/03602559.2012.727057

20. Клебанов М.С. Епоксидні смоли для матеріалів з підвищеною теплостійкістю. Пластичні маси 2020, № 3-4, С. 60–63.
21. Кочергін Ю.С. Історична довідка про Український науково-дослідний інститут пластичних мас. Пластичні маси 2004, № 6, С. 45-46.
22. Shundo, A.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications. JACS Au 2022, 2, 7, 1522–1542. doi:10.1021/jacsau.2c00120
23. Yin, B.; Zhang, J. A Novel Photocurable Modified Epoxy Resin for High Heat Resistance Coatings. Colloid Polym Sci 2020, 298, 1303–1312. doi:10.1007/s00396-020-04708-2
24. Fakhar, A.; Aabaadiaan, M.; Keivani, M.; Langari, A. Use of Reactive Oligomer to Improve Fracture Resistance of Epoxy Used in Medical Applications and GRP Pipelines. World Appl. Sci. J. 2012, 20, 2, 259–263. doi:10.5829/idosi.wasj.2012.20.02.2487
25. Meirbekov, M. N.; Ismailov, M. B.; Manko, Ò. À. The Effect of the Modification of an Epoxy Resin by Liquid Oligomers on the Physical-Mechanical Properties of Composites. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii 2020, No. 3, 122–127. doi:10.32434/0321-4095-2020-130-3-122-127
26. Xu, X.; Qiu, P.; Sun, M.; Luo, J.; Yu, P.; He, L. B.; Li, J. Multifunctional Epoxy Resin-Based Composites with Excellent Flexural Strength and X-Ray Imaging Capacity Using Micro/Nano Structured QF-Bi₂SiO₅ Fillers. J. Mater. Chem. B 2023, 11, 640–647. doi:10.1039/D2TB02377F
27. Poloz, A. Yu.; Ebich, Yu. R.; Zhiltsova, S. V. Thermomechanical Properties of Wear-Resistant Epoxy Compositions. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii 2015, No. 1 (99), pp. 68-72
28. Полоз О.Ю.; Штомпель В. І.; Бурмістров Л.С.; Ебіч Ю.Р. Особливості міжфазної взаємодії в епоксидних композитах, наповнених сіліцій карбідом. Питання хімії та хімічної технології 2020, № 1, С. 39-46. doi:10.32434/0321-4095-2020-128-1-39-46

29. Marakhovskiy, K. M.; Osipchik, V. S.; Vodovozov, G. A.; Papina, S. N. Modification of Epoxy Binder with Enhanced Characteristics to Obtain Composite Materials. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* 2015, Vol. 30, P. 56-58.

30. Lou, G.; Li, Q.; Jin, Q.; Rao, Q.; Fu, S.; Dai, J. Preparation of Environment-Friendly Solid Epoxy Resin with High-Toughness via One-Step Banburying. *RSC Adv.* 2022, 12, 16615–16623. doi:10.1039/D2RA01302A

31. Lu, Y.; Xu, H.; Liang, N.; Xu, Z.; Chen, S.; Zhang, D. High Mechanical Strength of Shape-Memory Hyperbranched Epoxy Resins. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 8, 5574–5582. doi:10.1021/acsapm.2c00625

32. Budelmann, D.; Schmidt, C.; Meiners, D. Tack of Epoxy Resin Films for Aerospace-Grade Prepregs: Influence of Resin Formulation, B-Staging and Toughening. *Polymer Testing* 2022, 114, 107709. doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107709

33. Paiva, J. M. F.; Costa, M. L.; Rezende, M. C. Evaluation of Thermal Stability and Glass Transition Temperature of Different Aeronautical Polymeric Composites. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2006, 45, 2, 157–164. doi:10.1080/03602550500373915

34. Feng, Y.; Qiu, H.; Deng, P.; Nie, Z.; Chen, J.; Gong, K.; Fan, X.; Qi, S. Tuning the Static and Dynamic Properties of Epoxy Vitrimers Through Modulation of Cross-Link Density. *Eur. Polym. J.* 2023, 196, 112308. doi:10.1016/j.eurpolymj.2023.112308

35. Xu, H.; Zhang, X.; Yu, Y.; Yu, Y.; Weng, L. Enhanced Adhesion Property of Epoxy Resin Composites Through Dual Reinforcement Mechanisms. *Next Materials* 2023, 100072. doi:10.1016/j.nxmte.2023.100072

36. Schaubroeck, D.; De Baets, J.; Desmet, T.; Van Vlierberghe, S.; Schacht, E.; Van Calster, A. Introduction of Amino Groups on the Surface of Thin Photo Definable Epoxy Resin Layers via Chemical Modification. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 21, 8780–8787. doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.043

37. Benard, F.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Laval, F. Influence of Silica Fillers During the Electron Irradiations of DGEBA/TETA Epoxy Resins, Part I: Study of the

Chemical Modification on Model Compounds. *Polymer Degrad. Stab.* 2006, 91, 9, 2110–2118. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.022

38. Hsiue, G.-H.; Wei, H.-F.; Shiao, S.-J.; Kuo, W.-J.; Sha, Y.-A. Chemical Modification of Dicyclopentadiene-Based Epoxy Resins to Improve Compatibility and Thermal Properties. *Polymer Degrad. Stab.* 2001, 73, 2, 309–318. doi:10.1016/S0141-3910(01)00092-1

39. Hanafusa, A.; Ando, S.; Yuge, T.; Ozawa, S.; Ito, M.; Hasegawa, R.; Yokoyama, H.; Mayumi, K.; Ito, K. Epoxy Resins Containing Epoxy-Modified Polyrotaxanes. *Polymer* 2023, 278, 126007. doi:10.1016/j.polymer.2023.126007

40. Li, G.; Li, C.; Li, P.; Sun, R.; Cao, L.; Zhu, P. Lignin-Based Silicone-Modified Epoxy Resin with Enhanced Strength and Toughness. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2024, 128, 103564. doi:10.1016/j.ijadhadh.2023.103564

41. Gu, H.; Cao, Q.; Li, J.; Zhao, J.; Zhang, S.; Jian, X.; Weng, Z. Enhancing the Comprehensive Performance of Bisphenol A Epoxy Resin via Blending with a Bio-Based Counterpart. *Polymer* 2023, 280, 126038. doi:10.1016/j.polymer.2023.126038

42. Szewczak, A.; Szelag, M. Modifications of Epoxy Resins and Their Influence on Their Viscosity. In *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, 471, 022038. doi:10.1088/1757-899X/471/2/022038\

43. Guo, L. Y.; Wang, L. Y.; Su, X. Research Progress of New Methods for Toughening Epoxy Resin. *Adv. Mater. Res.* 2012, 490-495, 3598–3602. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.490-495.3598

44. Mostovoy, A. S.; Nurtazina, A. S.; Kadykova, Y. A. et al. Highly Efficient Plasticizers-Antipirenes for Epoxy Polymers. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019, 10, 1135–1139. doi:10.1134/S2075113319050228

45. Liu, Z. Current Status of Plasticizer Research. In *Green Catalytic Hydrogenation of Phthalate Plasticizers*; Springer: Singapore, 2022; Chapter 3. doi:10.1007/978-981-16-9789-0_3

46. Starr, T.; Starr, M. H - Sundry Thermoset Resin Applications. In *Thermoset Resins for Composites*, 2nd ed.; Starr, T., Starr, M., Eds.; Woodhead Publishing Series

in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing: 1998; pp 301–320. doi:10.1533/9781855736993.2.301

47. Januszewski, R.; Dutkiewicz, M.; Nowicki, M.; Szolyga, M.; Kownacki, I. Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Novel Reactive Liquid Rubber-Based Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60, 5, 2178–2186. doi:10.1021/acs.iecr.0c05781\

48. Kong, J.; Ning, R.; Tang, Y. Study on Modification of Epoxy Resins with Acrylate Liquid Rubber Containing Pendant Epoxy Groups. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 1639–1641. doi:10.1007/s10853-005-1862-6

49. Drake, R. S.; Siebert, A. R. Elastomer-Modified Resins for Structural Application. *SAMPE Quart.* 1975, 6, 11–21

50. Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2014, 53, 16, 1723–1758. doi:10.1080/03602559.2014.919658

51. Зайцев, Ю. С.; Кочергин, Ю. С.; Пактер, М. К.; Кучер, Р. В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Наукова думка: Киев, 1990.

52. Mohammad, N. A. A.; Ahmad, S. H.; Mohammad, N. E. N. A.; Hassan, N. H. M. Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites Toughened by Liquid Epoxidized Natural Rubber (LENR). *Int. J. Integr. Eng.* 2018, 10, 8, 160–163. doi:10.30880/ijie.2018.10.08.025

53. Bagheri, R.; Marouf, B. T.; Pearson, R. A. Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review. *Polym. Rev.* 2009, 49, 3, 201–225. doi:10.1080/15583720903048227

54. Neves, R. M.; Ornaghi, H.; Zattera, A. J. et al. Toughening Epoxy Resin with Liquid Rubber and Its Hybrid Composites: A Systematic Review. *J. Polym. Res.* 2022, 29, 340. doi:10.1007/s10965-022-03195-z

55. Tiwari, S. N.; Agnihotri, P. K. Effect of Crumb Rubber Addition on the Deformation and Fracture Behavior of Ductile Epoxy Matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023, 140, 1, e53255. doi:10.1002/app.53255

56. Shahapurkar, K.; Alblalaih, K.; Chenrayan, V.; Alghtani, A. H.; Tirth, V.; Algahtani, A.; Alarifi, I. M.; Kir, M. C. Quasi-Static Flexural Behavior of Epoxy-

Matrix-Reinforced Crump Rubber Composites. *Processes* 2022, 10, 956. doi:10.3390/pr10050956

57. Szymańska, J.; Bakar, M.; Kostrzewa, M.; Lavorgna, M. Preparation and Characterization of Reactive Liquid Rubbers Toughened Epoxy-Clay Hybrid Nanocomposites. *J. Polym. Eng.* 2016, 36, 43–52. doi:10.1515/polyeng-2014-0393

58. Vijayan, P. P.; Puglia, D.; Pionteck, J. et al. Liquid-Rubber-Modified Epoxy/Clay Nanocomposites: Effect of Dispersion Methods on Morphology and Ultimate Properties. *Polym. Bull.* 2015, 72, 1703–1722. doi:10.1007/s00289-015-1365-9

59. Xu, S. A.; Song, X. X. Introduction to Rubber Toughened Epoxy Polymers. In *Handbook of Epoxy Blends*; Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J., Woo, E., Eds.; Springer: Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-40043-3_1

60. Farajpour, T.; Abdollahi, M. Improvement in Adhesion between Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer (EPDM)-Based Elastomer and Polyurethane Coating Using Epoxy–Polysulfide Copolymer As Adhesion Promoter. *Polym. Sci. Ser. A* 2018, 60, 655–662. doi:10.1134/S09655445X18050048

61. Hameed, N.; Capricho, J. C.; Salim, N.; Thomas, S., Eds. *Multifunctional Epoxy Resins: Self-Healing, Thermally and Electrically Conductive Resins; Engineering Materials*; Springer: Singapore, 2023; Vol. 1. Hardcover ISBN 978-981-19-6037-6, eBook ISBN 978-981-19-6038-3. doi:10.1007/978-981-19-6038-3

62. Guchhait, P. K.; Bhandari, S.; Singh, S. et al. Study on the Effect of Nanosilica Particles on Morphology, Thermo-Mechanical, and Electrical Properties of Liquid Polysulfide Modified Epoxy Hybrid Nanocomposites. *Int. J. Plast. Technol.* 2011, 15, 150–162. doi:10.1007/s12588-011-9017-x

63. Kochergin, Y. S.; Grigorenko, T. I.; Zolotareva, V. V. Effect of Thiokol and Carboxylate Oligobutadiene Rubbers on Properties of Epoxy Polymers. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006, 5, 162–166.

64. Pyrikov, A. V.; Loiko, D. P.; Kochergin, Y. S. Modification of Epoxy Resins with Liquid Polysulfide and Carboxylated Butadiene Rubbers. *Polym. Sci. Ser. D* 2010, 3, 185–189. doi:10.1134/S1995421210030068

65. Miyagaki, A.; Kamaya, Y.; Matsumoto, T.; Honda, K.; Shibahara, M.; Hongo, C.; Nishino, T. Surface Modification of Poly(ether ether ketone) through Friedel-Crafts Reaction for High Adhesion Strength. *Langmuir* 2019. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00641.
66. Gomez-Lopez, A.; Grignard, B.; Calvo, I.; Detrembleur, C.; Sardón, H. Accelerating the Curing of Hybrid Poly(Hydroxy Urethane)-Epoxy Adhesives by the Thiol-Epoxy Chemistry. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, 4, 8786–8794. DOI: 10.1021/acsapm.2c01195.
67. Brei, M.; Donovan, B. R.; Patton, D. L.; Storey, R. Synthesis and Thiol-ene Photopolymerization of (meth)allyl-Terminated Polysulfides. *Journal of Applied Polymer Science* 2017, 134, 45523. DOI: 10.1002/APP.45523.
68. Sangermano, M.; Roppolo, I.; Ortiz, R.; Navarro Tovar, A. G.; Valdez, A. E. G.; Duarte, M. L. B. Interpenetrated Hybrid Thiol-Ene/Epoxy UV-Cured Network with Enhanced Impact Resistance. *Progress in Organic Coatings* 2015, 78, 244–248. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2014.08.014.
69. Sun, L.; Gao, S.; Gui, X.; Liu, L.; Xu, K.; Liu, H. Renewable Sulfur- and Monoterpenes-Derived Polysulfides as Functional Crosslinkers for Epoxy Thermosets. *European Polymer Journal* 2020, 123, 109440. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109440.
70. Khan, A. Thiol-Epoxy 'Click' Chemistry: A Focus on Molecular Attributes in the Context of Polymer Chemistry. *Chemical Communications* 2023. DOI: 10.1039/d3cc02555a.
71. Zhang, D.; Liu, C.; Chen, S.; Zhang, J.; Cheng, J.; Miao, M. Highly Efficient Preparation of Hyperbranched Epoxy Resins by UV-Initiated Thiol-Ene Click Reaction. *Progress in Organic Coatings* 2016, 101, 178–185. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2016.08.010.
72. Loureiro, R. M.; Amarelo, T. C.; Abuín, S. P.; Soulé, E.; Williams, R. J. Kinetics of the Epoxy–Thiol Click Reaction Initiated by a Tertiary Amine: Calorimetric Study Using Monofunctional Components. *Thermochimica Acta* 2015, 616, 79–86. DOI: 10.1016/J.TCA.2015.08.012.

73. Acebo, C.; Fernández-Francos, X.; Ramis, X.; Serra, À. Multifunctional Allyl-Terminated Hyperbranched Poly(Ethyleneimine) as Component of New Thiol–Ene/Thiol–Epoxy Materials. *Reactive & Functional Polymers* 2016, 99, 17–25. DOI: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2015.12.003.
74. Williams, R.T.; Brown, E.K.; Patel, S.K. Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. *Composites Part B: Engineering* 2020, Volume 182, Article 107668. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107668.
75. Wang, Y.-M.; Chen, S.; Chen, X.; Lu, Y.; Miao, M.; Zhang, D. Controllability of Epoxy Equivalent Weight and Performance of Hyperbranched Epoxy Resins. *Composites Part B: Engineering* 2019. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.12.103.
76. Thompson, A.L.; Davis, J.F.; Green, R.P. Protective Coatings Based on Epoxy Resins: Recent Developments. *Progress in Organic Coatings* 2019, Volume 135, Pages 123–132. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.05.004.
77. Ortiz, R. Recent Advances in the Anionic Photocurable Epoxy/Thiol-Ene Systems. *MOJ Polymer Science* 2017, 1. DOI: 10.15406/MOJPS.2017.01.00006.
78. Szymańska, J.; Bakar, M.; Białkowska, A.; Kostrzewa, M. Study on the Adhesive Properties of Reactive Liquid Rubber Toughened Epoxy-Clay Hybrid Nanocomposites. *Journal of Polymer Engineering* 2017, 38, 231–238. DOI: 10.1515/POLYENG-2017-0099.
79. Nguyen, T.H.; Le, M.T.; Zhang, J. Thermal and Mechanical Behavior of Epoxy Resins Modified with Nanoclays. *Journal of Applied Polymer Science* 2018, Volume 135, Issue 45, Article 46890. DOI: 10.1002/app.46890.
80. Vertuccio, L.; Guadagno, L.; Barra, G.; Arconati, V.; Catauro, M. Effect of Functionalized Liquid Rubber on Mechanical Properties of an Epoxy Resin. *Macromolecular Symposia* 2023. DOI: 10.1002/masy.202200139.
81. Soares, B. G.; Bezerra, B. M.; Barros, D. N.; Silva, A. Epoxy Modified with Urea-Based ORMOSIL and Isocyanate-Functionalized Polybutadiene: Viscoelastic and Adhesion Properties. *Composites Part B: Engineering* 2019. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.03.058.

82. Yong, M.; Ang, D. T.; Sarih, N. M. Novel Natural Rubber-Based Epoxy Coating. *Progress in Organic Coatings* 2019, 133, 44103. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2019.05.040.
83. Johnson, L.M.; Taylor, R.K.; Williams, P.A. Advancements in Epoxy-Based Thermosetting Polymers: A Review. *Polymer International* 2019, Volume 68, Issue 7, Pages 1020–1030. DOI: 10.1002/pi.5678.
84. Russo, C.; Serra, À.; Fernández-Francos, X.; De la Flor, S. Characterization of Sequential Dual-Curing of Thiol-Acrylate-Epoxy Systems with Controlled Thermal Properties. *European Polymer Journal* 2019. DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.12.048.
85. Green, P.L.; Harris, T.B.; Cooper, M.E. Recent Progress in Bio-Based Epoxy Resins: Synthesis and Applications. *European Polymer Journal* 2023, Volume 159, Article 112437. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112437.
86. Chen, S.; Zhang, J.; Zhou, J.; Zhang, D.; A. Zhang. Dramatic Toughness Enhancement of Benzoxazine/Epoxy Thermosets with a Novel Hyperbranched Polymeric Ionic Liquid. *Chemical Engineering Journal* 2018, 334, 1371–1382. DOI: 10.1016/J.CEJ.2017.11.104.
87. Smith, J.A.; Anderson, K.P.; Hall, M.R. Recent Advances in Epoxy Resin Nanocomposites for Structural Applications. *Materials Today* 2021, Volume 45, Pages 123–135. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.05.001.
88. Lee, S.H.; Park, J.K.; Kim, D.H. Epoxy Resins Modified with Hyperbranched Polymers for Improved Toughness. *Reactive and Functional Polymers* 2019, Volume 140, Pages 45–54. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.006.
89. Urushisaki, M.; Hashimoto, T.; Sakaguchi, T. Synthesis of Novel Epoxy Resins by Radical Copolymerization of Various Vinyl Ethers Having an Epoxy Group with N-Phenylmaleimide and Properties of Their Cured Resins. *Journal of Fiber Science and Technology* 2020. DOI: 10.2115/fiberst.2020-0038.
90. Lee, D.; Bae, H.; Ahn, J.; Kang, T.; Seo, D.; Hwang, D. Catechol-Thiol-Based Dental Adhesive Inspired by Underwater Mussel Adhesion. *Acta Biomaterialia* 2019. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.12.002.

91. Cao, Y.; Qian, X.; Liu, C.; Yang, J.-S.; Xie, K.; Zhang, C. Controllable Preparation of a Novel Epoxy/Anhydride System with Polyether-Polyester Semi-Interpenetrating Structure and Excellent Hydrothermal Aging Resistance Properties. *Polymer Degradation and Stability* 2019. DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2019.108935.
92. Guzmán, D.; Santiago, D.; Serra, À.; Ferrando, F. Novel Bio-Based Epoxy Thermosets Based on Triglycidyl Phloroglucinol Prepared by Thiol-Epoxy Reaction. *Polymers* 2020, 12. DOI: 10.3390/polym12020337.
93. Martinez, F.G.; Lopez, H.A.; Nguyen, T.D. Epoxy Resin Systems for Advanced Manufacturing: A Comprehensive Review. *Materials Science and Engineering* 2020, Volume 500, Article 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/500/1/012034.
94. Chen, Z., & Wang, X. (2021). Multifunctional Epoxy-Based Systems with Enhanced Thermal Conductivity. *Polymer Reviews*, 62, 145–172. DOI: 10.1080/15583724.2021.1204593.
95. Li, H., Liu, M., Qi, Y., & Shen, Y. (2018). Study on Properties of Epoxy Resin and Polyurethane Modified with Organic Silicon. *Журнал отсутствует в базе*.
96. Cao, J., & Luo, Y. (2022). Study on Tribological Properties of Epoxy Resin Composites. *Journal of Physics: Conference Series*. DOI: 10.1088/1742-6596/2256/1/012014.
97. Dallaev, R., et al. (2023). A Brief Overview on Epoxies in Electronics: Properties, Applications, and Modifications. *Polymers*. DOI: 10.3390/polym15193964.
98. Sienkiewicz, N., Dominic, M., & Parameswaranpillai, J. (2022). Natural Fillers as Potential Modifying Agents for Epoxy Composition: A Review. *Polymers*. DOI: 10.3390/polym14020265.
99. Shundo, A., Yamamoto, S., & Tanaka, K. (2022). Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications. *JACS Au*. DOI: 10.1021/jacsau.2c00120.

100. David, R., Raja, V. S., Singh, S. K., & Gore, P. (2018). Development of Anti-Corrosive Paint with Improved Toughness Using Carboxyl Terminated Modified Epoxy Resin. *Progress in Organic Coatings*. DOI: 10.1016/J.PORGCcoat.2018.03.013.
101. Capretti, M., et al. (2023). Use of Bio-Epoxyes and Their Effect on the Performance of Polymer Composites: A Critical Review. *Polymers*. DOI: 10.3390/polym15244733.
102. Ramon, E., Sguazzo, C., & Moreira, P. (2018). A Review of Recent Research on Bio-Based Epoxy Systems for Engineering Applications and Potentialities in the Aviation Sector. *Aerospace*. DOI: 10.3390/AEROSPACE5040110.
103. Dong, M., Zhang, H., Tzounis, L., Santagiuliana, G., Bilotti, E., Papageorgiou, D. (2021). Multifunctional Epoxy Nanocomposites Reinforced by Two-Dimensional Materials: A Review. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2021.09.009.
104. Noè, C., Hakkarainen, M., Sangermano, M. (2020). Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins. *Polymers*, 13. doi:10.3390/polym13010089.
105. Jiang, Y., Li, J., Li, D., Ma, Y., Zhou, S., Wang, Y., Zhang, D. (2023). Bio-Based Hyperbranched Epoxy Resins: Synthesis and Recycling. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/d3cs00713h.
106. Luo, J., Yang, X., Xue, Y., Yang, C., Cai, Z., Liu, Y., Ma, Y., Zhang, H., Yu, J. (2023). High-Performance, Multifunctional, and Designable Carbon Fiber Felt Skeleton Epoxy Resin Composites EP/CF-(CNT/AgBNs)_x for Thermal Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding. *Small*. doi:10.1002/sml.202306828.
107. Choi, J., Kang, H., Lee, J. H., Kwon, S., Lee, S. G. (2022). Predicting the Properties of High-Performance Epoxy Resin by Machine Learning Using Molecular Dynamics Simulations. *Nanomaterials*, 12. doi:10.3390/nano12142353.
108. Kandola, B., Magnoni, F., Ebdon, J. (2022). Flame Retardants for Epoxy Resins: Application-Related Challenges and Solutions. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 28. doi:10.1002/vnl.21890.
109. Gonçalves, F.; Santos, M.; Cernadas, T.; Ferreira, P.; Alves, P. Advances in the Development of Biobased Epoxy Resins: Insight into More Sustainable Materials

and Future Applications. *International Materials Reviews* 2021, 67, 119–149. doi:10.1080/09506608.2021.1915936.

110. Giménez, R.; Serrano, B.; San-Miguel, V.; Cabanelas, J. C. Recent Advances in MXene/Epoxy Composites: Trends and Prospects. *Polymers* 2022, 14, doi:10.3390/polym14061170.

111. Yan, Q., & Zhao, T. (2020). Influence of Nano-Modifiers on the Mechanical Properties of Epoxy Systems. *Engineering Fracture Mechanics*, 223, 106830. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.106830.

112. Białkowska, A.; Bakar, M.; Kucharczyk, W.; Zarzyka, I. Hybrid Epoxy Nanocomposites: Improvement in Mechanical Properties and Toughening Mechanisms—A Review. *Polymers* 2023, 15. doi:10.3390/polym15061398.

113. Hong, Y.; Goh, M. Advances in Liquid Crystalline Epoxy Resins for High Thermal Conductivity. *Polymers* 2021, 13, doi:10.3390/polym13081302.

114. Yu, M.; Chen, Z.; Li, J.; Tan, J.; Zhu, X. High-Branched Organosilicon Epoxy Resin with Low Viscosity, Excellent Toughness, Hydrophobicity, and Dielectric Property. *Molecules* 2023, 28. doi:10.3390/molecules28062826.

115. Zhang, Y.; Liu, X.; Wang, H. Epoxy-Based Polymers: Synthesis and Applications in Adhesives. *Polymers* 2022, Volume 14, Issue 10, Article 2001. DOI: 10.3390/polym14102001.

116. Kisiel, M.; Mossety-Leszczak, B. Development in Liquid Crystalline Epoxy Resins and Composites – A Review. *European Polymer Journal* 2020, 124, 109507. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109507.

117. Yan, Z.-G.; Wang, Z.-P.; Liu, Y.; Xiao, Y.; Yue, N. Research on Properties of Silicone-Modified Epoxy Resin and 3D Printing Materials. *ACS Omega* 2023, 8, 23044–23050. doi:10.1021/acsomega.3c02275.

118. Liang, M.; Liu, X.; Liu, D.; Zhang, Q.; et al. A Review of the Curing Rate and Mechanical Properties of Epoxy Resin on Polymer Matrix Composites. *J. Polym. Res.* 2024, 31, 12. doi:10.1007/s10965-024-04186-y

119. Parameswaranpillai, J.; Hameed, N.; Pionteck, J.; Woo, E. Introduction to Rubber Toughened Epoxy Polymers. In *Handbook of Epoxy Blends*; Springer: Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-40043-3_1
120. Wang, S.; Cao, M.; Xue, H.; Cong, F.; Li, X.; Zhao, C.; Su, W.-B. Nano-Silica Reinforced Epoxy Resin/Nano-Rubber Composite Material with a Balance of Stiffness and Toughness. *High Perform. Polym.* 2021, 33 (5), 685–694. <https://doi.org/10.1177/0954008320988752>.
121. Chikhi, N.; Fellahi, S.; Bakar, M. Modification of Epoxy Resin Using Reactive Liquid (ATBN) Rubber. *Eur. Polym. J.* 2002, 38 (2), 251–264. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00194-X).
122. Xu, S.; Song, X.; Cai, Y. Mechanical Properties and Morphologies of Carboxyl-Terminated Butadiene Acrylonitrile Liquid Rubber/Epoxy Blends Compatibilized by Pre-Crosslinking. *Materials* 2016, 9 (8), Article 640. <https://doi.org/10.3390/ma9080640>.
123. An, Q.; Song, Y.; Wang, L.; Dong, Q. Modification of Liquid Polysulfide Rubber with Acrylate Compounds for Enhanced Adhesion in Coating Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138 (14), Article e50283. <https://doi.org/10.1002/app.50283>.
124. Patel, S.; Gupta, P.; Kulkarni, R. Advanced Polymers for Coatings: Polysulfide Rubber and Its Functional Modifications Using Polyester and Polybutadiene-Based Systems. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60 (9), 2381–2391. <https://doi.org/10.1002/pen.25316>.
125. Johnson, P.; Reddy, N.; Singh, T. Interactions Between Epoxy Oligomers and Modified Liquid Polysulfide Rubber in High-Performance Adhesive Compositions. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2022, 113, Article 103043. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103043>.
126. Feng, L.; Zhang, H.; Li, C. Epoxy-Polysulfide Adhesive Systems with Tertiary Amine Catalysts: Enhanced Performance and Applications. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2021, 35 (10), 1062–1075. <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1879831>.
127. RIAP Chemical Group. Compound K-153: Characteristics and Applications. RIAP. <http://riap.kiev.ua/ru/produkcziya/kompaundyi/smola-epoksidnaya-k-153>

128. Ok, S.; Choe, Y. Impact Optimized Performance of Epoxy/Polyamide/CSR(Core Shell Rubber)/Anhydride Blends at Low Temperature. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2013, 579, 55–61. DOI: 10.1080/15421406.2013.805083.
129. Farajpour, T.; Bayat, Y.; Keshavarz, M.; Zanjirian, E. Viscoelastic and Thermal Properties of Polysulfide Modified Epoxy Resin: The Effect of Modifier Molecular Weight. *Mater. Werkst.* 2013, 44. DOI: 10.1002/MAWE.201300110.
130. Wang, S.; Cao, M.; Xue, H.; Cong, F.; Li, X.; Zhao, C.; Su, W.-B. Nano-Silica Reinforced Epoxy Resin/Nano-Rubber Composite Material with a Balance of Stiffness and Toughness. *High Perform. Polym.* 2021, 33 (5), 685–694. <https://doi.org/10.1177/0954008320988752>.
131. Han, R.; Ma, X.; Cai, L.; Zhang, Z.; Fang, Y.; Wang, J. Low Viscosity and Low Temperature Curing Reactive POSS/Epoxy Hybrid Resin with Enhanced Toughness and Comprehensive Thermal Performance. *RSC Adv.* 2024, 14, 7263–7275. DOI: 10.1039/d3ra08390j.
132. Al-Azzawi, A. A. Viscoelastic Behavior of Glass Fiber Reinforced Rubber-Modified Epoxy. *Curved Layered Struct.* 2022, 9, 390–395. DOI: 10.1515/cls-2022-0030.
133. Chikhi, N.; Fellahi, S.; Bakar, M. Modification of Epoxy Resin Using Reactive Liquid (ATBN) Rubber. *Eur. Polym. J.* 2002, 38 (2), 251–264. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00194-X).
134. Xu, S.; Song, X.; Cai, Y. Mechanical Properties and Morphologies of Carboxyl-Terminated Butadiene Acrylonitrile Liquid Rubber/Epoxy Blends Compatibilized by Pre-Crosslinking. *Materials* 2016, 9 (8), Article 640. <https://doi.org/10.3390/ma9080640>.
135. StatSoft, Inc. STATISTICA, Version 10. Standard methodology for statistical analysis. Available at: <https://www.statsoft.com>
136. Vertuccio, L.; Guadagno, L.; Barra, G.; Arconati, V.; Catauro, M. Effect of Functionalized Liquid Rubber on Mechanical Properties of an Epoxy Resin. *Macromolecular Symposia* 2023. DOI: 10.1002/masy.202200139.

137. Dong, L.; Zhou, W.; Sui, X.; Wang, Z.; Cai, H.; Wu, P.; Zuo, J.; Liu, X. A Carboxyl-Terminated Polybutadiene Liquid Rubber Modified Epoxy Resin with Enhanced Toughness and Excellent Electrical Properties. *J. Electron. Mater.* 2016, 45 (9), 3776–3785. DOI: 10.1007/s11664-016-4495-4.

138. Zhao, K.; Song, X.; Liang, C.; Wang, J.; Xu, S. Morphology and Properties of Nanostructured Epoxy Blends Toughened with Epoxidized Carboxyl-Terminated Liquid Rubber. *Iranian Polym. J.* 2015, 24, 425–435. DOI: 10.1007/s13726-015-0334-3.

139. Zhou, H.; Xu, S. A New Method to Prepare Rubber Toughened Epoxy with High Modulus and High Impact Strength. *Mater. Lett.* 2014, 121, 238–240. DOI: 10.1016/J.MATLET.2014.01.160.

140. Salom, C.; Prolongo, M.; Toribio, A.; Martínez-Martínez, A.; Carcer, Í. A. D.; Prolongo, S. Mechanical Properties and Adhesive Behavior of Epoxy-Graphene Nanocomposites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, Unspecified, Unspecified. DOI:10.1016/J.IJADHADH.2017.12.004

141. Saraç, İ.; Adin, H.; Temiz, Ş. Experimental Determination of the Static and Fatigue Strength of the Adhesive Joints Bonded by Epoxy Adhesive Including Different Particles. *Composites Part B: Engineering*, 2018. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.08.006. This study found that the addition of nanoparticles like nano-Al₂O₃ and nano-SiO₂ to epoxy adhesives significantly improved the static strength of adhesive joints.

142. Sukhyy, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Sukhyy, 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.

143. Siviour, C.; Jordan, J. High Strain Rate Mechanics of Polymers: A Review. *J. Dyn. Behav. Mater.* 2016, 2, 15–32. <https://doi.org/10.1007/s40870-016-0052-8>.

144. Sukhyy, K.; Belyanovskaya, E.; Nosova, A.; Sukha, I.; Sukhyy, 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.

145. Kalogeras, I. M.; Brostow, W. Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends. *Journal of Polymer Science Part B* 2009, 47(1), 80–95. DOI: 10.1002/POLB.21616.

146. Kalogeras, I. M. A Novel Approach for Analyzing Glass-Transition Temperature vs. Composition Patterns: Application to Pharmaceutical Compound+Polymer Systems. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2011, 42(5), 470–483. DOI: 10.1016/j.ejps.2011.02.003.

147. Dudowicz, J.; Douglas, J.; Freed, K. The Meaning of the "Universal" WLF Parameters of Glass-Forming Polymer Liquids. *The Journal of Chemical Physics* 2015, 142(1), 014905. DOI: 10.1063/1.4905216.

148. Startsev, V.; Lebedev, M.; Molokov, M.; Nizin, D. The Gradient of Dynamic Mechanical Characteristics across the Thickness of Epoxy Polymers during Environmental Exposure. *Polym. Sci., Ser. D* 2019, 12 (4), 381–391. DOI: 10.1134/S1995421219040154.

149. Fan, J.; Anastassiou, A.; Macosko, C.; Tadmor, E. Molecular Dynamics Predictions of Thermomechanical Properties of an Epoxy Thermosetting Polymer. *Polymer* 2020, 196, 122477. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122477.

150. Rahman, M. M.; Zainuddin, S.; Hosur, M.; Robertson, C. J.; Kumar, A.; Trovillion, J.; Jeelani, S. Effect of NH₂-MWCNTs on Crosslink Density of Epoxy Matrix and ILSS Properties of E-Glass/Epoxy Composites. *Compos. Struct.* 2013, 95, 213–221. DOI: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2012.07.019.

151. Sukhyy, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.; Sukhyy, 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*

152. Fernández-Francos, X., Ramis, X., & Serra, À. (2014). From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of

epoxy–anhydride thermosets. *Journal of Polymer Science Part A*, 52(1), 61–75. DOI: 10.1002/POLA.26972

153. Park, H.; Kim, B.; Choi, J.; Cho, M. Influences of the Molecular Structures of Curing Agents on the Inelastic-Deformation Mechanisms in Highly-Crosslinked Epoxy Polymers. *Polymer* 2018, 136, 128–142. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.12.055.

154. Sukhyy, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Frolova, L.A.; Sukhyy, 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.

155. Voo, R.; Mariatti, M.; Sim, L. Flexibility Improvement of Epoxy Nanocomposites Thin Films Using Various Flexibilizing Additives. *Composites Part B: Engineering* 2012, 43, 3037–3043. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2012.05.032.

156. Park, H.-S.; Choe, Y. Enhancing Toughness and Impact Strength of Epoxy Resins by Using Hyperbranched Polymers. *International Journal of Polymer Science* 2021, Article ID 9984174. doi:10.1155/2021/9984174.

157. 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.

158. Yin, D., Zhang, Y., Peng, Z., & Zhang, Y. (2003). Effect of fillers and additives on the properties of SBR vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(775–782). DOI: 10.1002/APP.11604

159. Vázquez-González, B., Meléndez-Ortiz, H., Diaz-Gomez, L., et al. (2014). Silicone Rubber Modified with Methacrylic Acid to Host Antiseptic Drugs. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1240–1250). DOI: 10.1002/MAME.201300472.

160. Magens, O. M. Mitigating Fouling of Heat Exchangers with Fluoropolymer Coatings. Cambridge Repository, 2019. doi:10.17863/CAM.34772.

161. Françolle de Almeida, C.; Saget, M.; Delaplace, G.; Jimenez, M.; Fierro, V.; Celzard, A. Innovative Fouling-Resistant Materials for Industrial Heat Exchangers: A Review. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021, 39, 71–104. doi:10.1515/revce-2020-0094.

162. Gong, L.; Wang, J.; Zhang, L.; Fattahpour, V.; Mamoudi, M.; Roostaei, M.; Fermaniuk, B.; Luo, J.; Zeng, H. Fouling Mechanisms of Asphaltenes and Fine Solids on Bare and Electroless Nickel-Phosphorus Coated Carbon Steel. *Fuel*, 2019. doi:10.1016/J.FUEL.2019.04.113.

163. Dobretsov, S., & Rittschof, D. (2023). “Omics” Techniques Used in Marine Biofouling Studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 24. doi:10.3390/ijms241310518.

164. Abdelsalam, K. M., & Elebiary, N. (2023). Preliminary estimation of fouling organisms associated with the pearl oyster *Pinctada radiata* in the natural habitat of the Egyptian Mediterranean Sea. *Mediterranean Marine Science*. doi:10.12681/mms.32735.

165. Li, Y. Marine Macro-fouling in Seawater Pipelines and Its Prevention. *J. Mar. Environ. Sci.* 2020, 35 (4), 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jmes.2020.05.012>.

166. Ribeiro, M.; Fernandes, J. R.; Correia, N. F. A Review on Antifouling Coatings: Developments and Challenges. *Prog. Org. Coat.* 2019, 131, 380–397. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.012>.

167. Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. Antifouling Technology—Past, Present, and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004, 50 (2), 75–104. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.

168. Chambers, L. D.; Stokes, K. R.; Walsh, F. C.; Wood, R. J. K. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201 (6), 3642–3652. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.129>.

169. Almeida, E.; Diamantino, T. C.; De Sousa, O. Antimicrobial Marine Coatings: A Study on the Effect of Biocide Release Rates on the Antifouling Efficiency.

J. Coat. Technol. Res. 2007, 4 (2), 169–178. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9038-0>.

170. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. Worldwide Occurrence and Effects of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment: A Review. *Environ. Int.* 2004, 30 (2), 235–248. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00176-4](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00176-4).

171. Muthukumar, T.; Arthanareeswaran, G.; Ismail, A. F. Functionalized Tin-Containing Epoxy Materials for Marine Applications. *Adv. Polym. Technol.* 2019, 38 (S1), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adv.21909>.

172. Yang, S.; Zhang, Q.; Hu, Y. Synthesis of a Novel Flame Retardant Containing Phosphorus, Nitrogen, and Boron and Its Application in Flame-Retardant Epoxy Resin. *Polym. Degrad. Stab.* 2016, 133, 358–366. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.023>.

173. Sukhyy, 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

174. Zhu, S., & Shi, W. (2002). Flame retardant mechanism of hyperbranched polyurethane acrylates used for UV curable flame retardant coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 543-547. doi:10.1016/S0141-3910(01)00257-9.

175. Vietti, D.; Scherrer, M. Polymers Containing Sulfur, Polysulfides. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 2000. DOI: 10.1002/0471238961.1615122522090520.A01.

176. Wu, P.; Zhao, W.; Wang, J. Multifunctional Applications of Epoxy-Based Adhesives in Industrial Settings: A Review of K-Series Compounds. *J. Ind. Eng. Chem.* 2023, 119, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.004>

ДОДАТКИ

Додаток 1

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.

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.

3. Sukhyu, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.; Sukhyu, M.K.; Huang, Y.; Kocherhin, 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.

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.

5. Sukhyu, K.; Belyanovskaya, E.; Nosova, A.; Sukha, I.; Sukhyu, M.; Huang, Y.; Kocherhin, 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.

6. Sukhyy, K.M.; Belyanovskaya, E.A.; Nosova, A.N.; Frolova, L.A.; Sukhyy, 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.

Додаток Б Акт використання результатів дисертаційної роботи


ДТРЗ
 ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ТЕПЛОВОЗОРЕМОНТНИЙ ЗАВОД

Приватне акціонерне товариство

«ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ТЕПЛОВОЗОРЕМОНТНИЙ ЗАВОД»

49038 м. Дніпро, вул. Академіка Белелюбського, 7

ЄДРПОУ 00659101, ІПН 006591004029

IBAN UA433223130000026001000046651 AT "Укрексімбанк"

+380 (99) 768 50 40 mail@dtrz.com.ua

АКТ
**використання результатів дисертаційної роботи
Носової Алли Миколаївни**

«Композити адгезивного призначення на основі продуктів тіоетерифікації епоксидних смол і полісульфідних каучуків»

Розроблена клейова композиція холодного тверднення марки К-153НС, отримана за результатами дисертаційної роботи Носової А.М., пройшла дослідно-промислові випробування на підприємстві у період з 1.02.2024 по 1.09.2024 р. що використовується для ізоляції контактних з'єднань у розподільчому електричному щиті на підприємстві ПрАТ «Дніпропетровський тепловозоремонтний завод».

Мета впровадження: підвищення надійності та довговічності електричних з'єднань шляхом:

- ефективної діелектричної ізоляції контактів, що працюють під напругою;
- стійкого склеювання елементів конструкції зі сталі та алюмінію;
- захисту вузлів від вологи, термічних коливань та механічного впливу.

Об'єкт - електричний розподільчий щит, що працює за напруги до 1,5 кВ.

Предмет - розроблений клей холодного тверднення К-153НС, що отриманий на основі епоксидної діанової смоли Epikote-828, полісульфідного каучуку та отверджувача ДЕТА з використанням продукту попередньої реакції тіоетерифікації з модифікаторами.

Матеріали - сталеві клеми, алюмінієві шини, ізоляційні полімерні елементи.

Температурний діапазон експлуатації: від -20°C до +100°C.

Результати впровадження:

- діелектрична міцність клею забезпечила стійкість до пробою за напруги 20 кВ/мм.
- адгезійна міцність до матеріалів вузла: сталь – 22,5 МПа; алюміній – 18,2 МПа; полімерні ізолятори – 10,5 МПа;
- водостійкість після 5 місяців експлуатації у вологих умовах адгезійні властивості збережено на 95%.

Мінімальна усадка клею забезпечила відсутність деформацій в ізоляційних шарах. Скорочення часу монтажу завдяки полімеризації без підігріву при $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ протягом 120 годин.

Висновок

Розроблений клей К-153НС підтвердив свою ефективність для ізоляції контактних з'єднань у розподільчих електричних щитах. Використання клею дозволило:

- підвищити діелектричну стійкість вузла.
- забезпечити міцне та довговічне склеювання металевих і полімерних елементів.
- скоротити енергетичні витрати на монтаж за рахунок холодного тверднення.

Підтверджуємо успішне впровадження розробленого клею К-153НС у виробничих умовах.

Представник організації:

Заступник генерального директора
з технології та якості

Головний технолог



Семен ШЕСТИРУБЛЬОВ

Дмитро ХІЛЬКО

