

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40>

УДК 678.01+678.021

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А. Ю. ПОЛОЗ², Ю. Р. ЭБИЧ³, Р. М. ДОЛИНСКАЯ¹⁺, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹

¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²ООО «Новые технологии», пл. Академика Стародубова, 1, 49050, г. Днепр, Украина

³Украинский государственный химико-технологический университет, пр-т Гагарина, 8, 49005, г. Днепр, Украина

Модифицирование эпоксидных смол (ЭС) путем введения низковязких моно-, ди- и полиглицидиловых эфиров алифатических спиртов, алкилфенолов является эффективным способом улучшения технологических и эксплуатационных свойств композиций на их основе, в частности, износостойких. Для целенаправленного выбора эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов (РМ) ЭС необходимо учитывать их химическое строение и соответствующие показатели физико-химических и квантово-химических свойств, которые в большинстве случаев производитель не предоставляет. Цель работы – определение основных показателей физико-химических и квантово-химических свойств эпоксидсодержащих РМ ведущих мировых производителей с привлечением расчетно-экспериментальных методов, применение этих показателей для сравнительной оценки влияния РМ на их реакционную активность при взаимодействии с аминами и на начальные стадии формирования износостойких эпоксидных композиций на основе диановой смолы ЭД-20.

Исследования провели с применением расчетного метода атомных инкрементов, полуэмпирического метода РМЗ (Parameter Model 3). Экспериментально определяли поверхностное натяжение РМ методом «сидячей» капли и методом Вильгельми. Расчетными методами определили основные показатели физико-химических и квантово-химических свойств эпоксидсодержащих РМ в зависимости от их функциональности (моно-, ди-, три- и тетрафункциональные), разветвленности молекулярной структуры, количества малополярных углеводородных групп. Оценили влияние свойств РМ на реакционную активность при взаимодействии с аминными отвердителями и на начальные стадии формирования износостойких эпоксидных композиций: смачивание и растекание по модельным поверхностям высокотвердых наполнителей.

Установлено соответствие расчетных значений поверхностной энергии экспериментальным значениям поверхностного натяжения РМ (отклонения не превышают $\pm 5\%$), что позволяет применять расчетный метод атомных инкрементов для предварительного определения этого показателя и использования его при оценке процессов смачивания и растекания. Показано, что при введении в смесевую эпоксидную композицию (ЭД-20 + РМ) заданного аминного отвердителя (с определенным значением энергии высших занятых молекулярных орбиталей) активность эпоксидной смолы ЭД-20 и эпоксидсодержащих РМ в реакциях отверждения зависит от значений энергий низших вакантных молекулярных орбиталей. Таким образом, определяющей при создании эпоксидных композиций является реакция взаимодействия эпоксидной смолы с отвердителем.

Ключевые слова: эпоксидные композиции, эпоксидсодержащие разбавители–модификаторы, энергии молекулярных орбиталей, поверхностная энергия, смачивание, растекание.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

EFFICIENCY EVALUATION OF EPOXY-CONTAINING DILUENTS-MODIFIERS FOR EPOXY COMPOSITIONS

A. YU. POLOZ², YU. R. EBICH³, R. M. DOLINSKAYA¹⁺, N. R. PROKOPCHUK¹

¹Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

²LTD "New Technologies", Academician Starodubov Sq., 1, 49050, Dnepr, Ukraine

³Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave, 8, 49005, Dnepr, Ukraine

Modification of epoxy resins (ER) by introducing low-viscosity mono-, di- and poly-glycidyl ethers of aliphatic alcohols, alkylphenols is an effective way to improve the technological and operational properties of compositions based on them, in particular, wear-resistant ones. For a targeted selection of epoxy-containing diluents-modifiers (DM) ER, it is necessary to take into account their chemical structure and the corresponding indicators of physicochemical and quantum-chemical properties, which in most cases the manufacturer does not provide. The aim of the work is to determine the main indicators of the physicochemical and quantum-chemical properties of epoxy-containing RMs from the world's leading manufacturers using calculation and experimental methods. Use of these indicators for a comparative assessment of the RMs effect on their reactivity with amines and on initial stages of the formation of wear-resistant epoxy compositions based on diene resin ED-20.

The studies were carried out using the computational method of atomic increments, the semi-empirical method of PM3. The surface tension of DM was experimentally determined by the "sitting" drop method and by the Wilhelmy method. By calculation methods, the main indicators of the physicochemical and quantum-chemical properties of epoxy-containing DM were determined depending on their functionality (mono-, di-, tri- and tetrafunctional), branching of the molecular structure, and the number of low-polar hydrocarbon groups. The effect of DM properties on the reactivity with amine hardeners and on the initial stages of the formation of wear-resistant epoxy compositions: wetting and spreading over highly hard fillers model surfaces was evaluated.

It has been established that the calculated values of the surface energy correspond to the experimental values of the surface tension of the DM (deviations do not exceed $\pm 5\%$), which makes it possible to use the calculated method of atomic increments for preliminary determination of this indicator and its use in assessing the processes of wetting and spreading. It is shown that when a given amine hardener (with its highest occupied molecular orbitals energy value) is introduced into a mixed epoxy composition (ED-20 + DM), the activity of ED-20 epoxy resin and epoxy-containing DM in curing reactions depends on their values of lowest vacant molecular orbitals energies. Thus, the reaction of the epoxy resin with the hardener is decisive factor in the creation of epoxy compositions.

Keywords: epoxy compositions, epoxy-containing diluents-modifiers, energies of molecular orbitals, surface energy, wetting, spreading.

Поступила в редакцию 09.11.2020

© А. Ю. Полоз, Ю. Р. Эбич, Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук, 2021

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)

Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Полоз А. Ю., Эбич Ю. Р., Долинская Р. М., Прокопчук Н.Р. Оценка эффективности эпоксидсодержащих разбавителей-модификаторов для эпоксидных композиций // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 1. С. 33–40. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40>

Citation sample:

Poloz A. Yu., Ebich Yu. R., Dolinskaya R. M., Prokopchuk N.R. Otsenka effektivnosti epoksid-soderzhashchikh razbaviteley-modifikatorov dlya epoksidnykh kompozitsiy [Efficiency evaluation of epoxy-containing diluents-modifiers for epoxy compositions]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 1, pp. 33–40. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40>

Литература

1. Epoxy polymers: new materials and innovations / eds. J. R. Pascault and J. J. Williams. Weinheim : Wiley-VCH, 2010. 367p.
2. Мужев В. В., Бойко В. П., Мышак В. Д., Грищенко В. К., Нестеров А. Е. Совместимость компонентов и фазовое разделение в процессе формирования эпоксидно-каучуковых композиций // *Полимерный журнал*. 2016. Т. 38, № 2. С. 125–134.
3. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Morev F. V. Modification of Epoxy Resins by Polyisocyanates // *Journal of Nature Science and Sustainable Technology*, 2015, vol. 9, is. 1, pp. 90–94.
4. Полоз А. Ю., Николенко Н. В., Эбич Ю. Р. Особенности адсорбции олигомерных составляющих эпоксидных композиций на порошке алюминия // *Вопросы химии и химической технологии*. 2019. № 1 (122). С. 49–60. doi: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-49-60
5. Полоз А. Ю., Эбич Ю. Р., Прокопчук Н. Р., Долинская Р. М., Мозгалев В. В. Олигомерные каучуки с реакционноспособными группами как модификаторы эпоксидных износостойких композиций // *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. № 1 (105). С. 72–77.
6. Жаворонок Е. С., Чалых А. Е., Колесникова Е. Ф. Влияние природы и функциональности эпоксидных олигомеров на реакинетику их отверждения // *Пластические массы*. 2013. № 4. С. 16–20.
7. Алекперов Н. А., Мустафаев И. М., Муршудова С. Дж., Аруманова Н. Б. Гибридные матричные композиции на основе диановой смолы ЭД-20 и трехлучевого триглицидилового олигоэфира // *Пластические массы*. 2008. № 10. С. 20–22.
8. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М. : Химия, 1983. 248 с.
9. Кларк Т. Компьютерная химия: пер. с англ. М. : Мир, 1990. 383 с.
10. Полоз О. Ю., Штомпель В. И., Бурмістров К. С., Эбич Ю. Р. Особливості міжфазної взаємодії в епоксидних композитах, наповнених силіцієм карбідом // *Питання хімії та хімічної технології*. 2020. № 1 (128). С. 39–46. doi: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-39-46
11. Аскадский А. А. Количественный анализ влияния химического строения на физические свойства полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. Серия Б. 1995. Т. 37, № 2. С. 332–357.
12. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М., Вологина Л. Н. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей // *Коллоидный журнал*. 1970. Т. 32, № 4. С. 620–623.
13. Klumenko A., Sytar V., Kolesnyk I. Adhesion of poly(m,p-phenyleneisophthalamide) coatings to metal substrates // *Progress in Organic Coatings*, 2014, vol. 77, is. 11, pp. 1597–1602. doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.028
14. Богданов В. Н., Воронцова О. А., Везенцев А. И. Коллоидно-химические свойства неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2013. № 1-2. С. 70–73.
15. Заводинский В. Г., Кузьменко А. П. Электронная структура комплексов, состоящих из фуллеренов, их фрагментов и наночастиц диоксида кремния // *Computational nanotechnology*. 2018. № 2. С. 46–48.

References

1. *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Eds. J. R. Pascault and J. J. Williams. Weinheim : Wiley-VCH, 2010. 367p.
2. Muzhev V. V., Boyko V. P., Myshak V. D., Grishchenko V. K., Nesterov A. E. Sovmestimost' komponentov i fazovoe raz-delenie v protsesse formirovaniya epoksidno-kauchukovykh kompozitsiy [Compatibility of components and phase separation during the formation of epoxy-rubber compositions]. *Polimernyy zhurnal* [Polymer journal], 2016, vol. 38, no. 2, pp. 125–134.
3. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Morev F. V. Modification of Epoxy Resins by Polyisocyanates. *Journal of Nature Science and Sustainable Technology*, 2015, vol. 9, is. 1, pp. 90–94.
4. Poloz A. Yu., Nikolenko N. V., Ebich Yu. R. Osobennosti ad-sorbtsii oligomernykh sostavlyayushchikh epoksidnykh kompozitsiy na poroshke alyuminiya [Features of adsorption of oligomeric constituents of epoxy compositions on aluminum powder]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2019, no. 1 (122), pp. 49–60. doi: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-49-60
5. Poloz A. Yu., Ebich Yu. R., Prokopchuk N. R., Dolinskaya R. M., Mozgalev V. V. Oligomernye kauchuki s reaktivnymi grup-pami kak modifikatory epoksidnykh iznosostoykikh kompozitsiy [Oligomeric rubbers with reactive groups as modifiers of epoxy wear-resistant com-positions]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2016, no. 1 (105), pp. 72–77.
6. Zhavoronok E. S., Chalykh A. E., Kolesnikova E. F. Vliyanie prirody i funktsional'nosti epoksidnykh oligomerov na reokineticu ikh otverzheniya [Influence of nature and functionality of epoxy oligomers on the rheokinetics of their hardening]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2013, no. 4, pp. 16–20.
7. Alekperov N. A., Mustafaev I. M., Murshudova S. Dzh., Aru-umanova N. B. Gibridnye matrichnye kompozitsii na osnove dianovoy smoly ED-20 i trekhluchevogo triglitsidilovogo oligoefira [Hybrid matrix compositions based on dian resin ED-20 and three-beam triglycidyl ether]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2008, no. 10, pp. 20–22.
8. Askadskiy A. A., Matveev Yu. I. *Khimicheskoe stroenie i fi-zicheskie svoystva polimerov* [Chemical structure and physical properties of polymers]. Moscow : Khimiya Publ., 1983. 248 p.
9. Klark T. *Komp'yuternaya khimiya* [Computer chemistry]. Moscow : Mir Publ., 1990. 383 p.
10. Poloz O. Yu., Shtompel' V. I., Burmistrov K. S., Ebich Yu. R. Osoblivosti mizhfaznoї vzajemodії v epoksidnikh kompozitakh, napovnenikh silitsiyem karbidom [Features of interfacial interaction in epoxy composites filled with silicon carbide]. *Pitannya khimii ta khimichnoi tekhnologii* [Issues of Chemistry and Chemical Technology], 2020. № 1 (128). С. 39–46. doi: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-39-46
11. Askadskiy A. A. Kolichestvennyy analiz vliyaniya khimicheskogo stroeniya na fizicheskie svoystva polimerov [Structure-property relationships in polymer: quantitative analysis]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* [Polymer Science: Series B - Polymer Chemistry], 1995, vol. 37, no. 2, pp. 332–357.
12. Faynerman A. E., Lipatov Yu. S., Kulik V. M., Vologina L. N. Prostoy metod opredeleniya poverkhnostnogo natyazheniya i kraevykh uglov smachivaniya zhidkostey [Simple method for determining of the surface tension and contact angles of wetting of liquids]. *Kolloidnyy*

- zhurnal* [Colloid Journal], 1970, vol. 32, no. 4, pp. 620–623.
13. Klymenko A., Sytar V., Kolesnyk I. Adhesion of poly(m-,p-phenyleneisophthalamide) coatings to metal substrates. *Progress in Organic Coatings*, 2014, vol. 77, is. 11, pp. 1597–1602. doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.028
 14. Bogdanov V. N., Vorontsova O. A., Vezentsev A. I. Kolloidno-khimicheskie svoystva neotverzhdennoy kompozitsii zashchitno-dekorativnogo pokrytiya [Colloidal-chemical properties of uncured composition of protective and decorative coating]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2013, no. 1-2, pp. 70–73.
 15. Zavodinskiy V. G., Kuz'menko A. P. Elektronnaya struktura kompleksov, sostoyashchikh iz fullerenov, ikh fragmentov i na-nochastits dioksida kremniya [Electronic structure of complexes consist-ing of fullerenes, their fragments and silicon dioxide nanoparticles]. *Computational nanotechnology*, 2018, no. 2, pp. 46–48.
-