

DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-1-33-40

УДК 678.01+678.021

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ-МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А. Ю. ПОЛОЗ<sup>2</sup>, Ю. Р. ЭБИЧ<sup>3</sup>, Р. М. ДОЛИНСКАЯ<sup>1\*</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь<sup>2</sup>ООО «Новые технологии», пл. Академика Стародубова, 1, 49050, г. Днепр, Украина<sup>3</sup>Украинский 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. POLOZ<sup>2</sup>, YU. R. EBICH<sup>3</sup>, R. M. DOLINSKAYA<sup>1+</sup>, N. R. PROKOPCHUK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>LTD "New Technologies", Academician Starodubov Sq., 1, 49050, Dnepr, Ukraine

<sup>3</sup>Ukrainian 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.

### Введение

Модифицирование эпоксидных смол (ЭС) по-прежнему находится в центре внимания исследователей как основной способ улучшения их свойств [1–5]. Существенный интерес в этой связи представляют низковязкие разбавители-модификаторы (РМ) ЭС, которые снижают начальную вязкость композиций и участвуют в формировании пространственной сетки, изменяя свойства отвержденных материалов.

К числу таких РМ относятся моно-, ди- и полиглицидиловые эфиры алифатических спиртов, алкилфенолов [6]. Существенным является наличие в таких РМ конформационно гибких звеньев достаточной протяженности между эпоксидными функциональными группами, участвующими в модификации и отверждении. Применение полиглицидиловых эфиров алифатических спиртов позволяет также перейти от классических эпоксидных сетей к структурам типа взаимопроникающие полимерные сетки [7].

Ведущие мировые фирмы предлагают эпоксид-содержащие РМ различного химического строения, способ использования которых для определенных ЭС определяется экспериментальным путем и требует значительных материальных затрат и времени. Поэтому целенаправленный выбор РМ с учетом их химического строения на основе прогнозируемых критериев имеет большое значение. Такими критериями являются физико-химические и квантово-химические свойства РМ: ван-дер-ваальсовый объем, поверхностная энергия, параметр растворимости, дипольный момент, параметры электронной структуры, которые можно определить расчетными методами с использованием инкрементов атомов этих соединений [8], энергий молекулярных орбиталей [9]. Такой подход использовали в представленной работе. При этом оценивали влияние этих важных характеристик РМ на их реакционную активность при взаимодействии с аминными отвердителями и на начальные стадии формирования износостойких эпоксидных композиций — смачива-

ние и растекание. Причем использовали поверхности карбида кремния, карбида бора, электрокорунда, которые являются высокотвердыми наполнителями по шкале Мооса и в конечном счете определяют структуру и свойства износостойких эпоксидных композиций [10].

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.

### Материалы и методы исследования

В качестве эпоксидной матрицы использовали широко распространенную в промышленности эпоксидную диановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587). Молекулярная масса — 90, содержание эпоксидных групп — 21,8 мас.%, динамическая вязкость при 25 °С — 18 Па·с.

В качестве РМ использовали продукты марок: *RD*, *CL* («IPOX CHEMICALS GmbH», Германия), *CHS-Epoxy* («SPOLCHEMIE», Чехия), *EPOSIR 8103* («SIR industriale», Италия), *EPODIL 750* («Air Products», США) *TCM AGE* («Triune Chemicals and Materials», Китай), ДЭГ-1 (ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР», Россия), характеристики которых представлены в табл. 1. Содержание РМ в композиции около 10 мас.ч., что является оптимальным количеством, рекомендуемым производителями.

Эпоксидные композиции готовили путем механического перемешивания эпоксидной смолы ЭД-20 и РМ при температуре 20–25 °С в течение 10 мин.

Физико-химические и квантово-химические характеристики получали расчетным и полуэмпирическим методами соответственно. Ван-дер-ваальсовый объем, поверхностную энергию, эффективную мольную энергию когезии, параметр растворимости рассчитывали с применением метода атомных инкрементов [8]. Дипольный момент, энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) — методом РМЗ (Parameter Model 3) [9] с использованием программы *MOPAC 2004*.

Расчеты ван-дер-ваальсового объема РМ  $\sum \Delta V_i$  осуществляли сложением инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов  $\Delta V_i$  их атомов по формуле [8]:

$$\sum \Delta V_i = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \dots + \Delta V_n; \quad (1)$$

поверхностной энергии  $\sigma_{pi}$  и параметра растворимости  $\delta_i$  по формулам [8]:

$$\sigma_{pi} = A_j \frac{\sum \Delta E_i}{(\sum \Delta V_i)^{2/3}}, \quad (2)$$

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i}}, \quad (3)$$

где  $\sum \Delta E_i^*$  — эффективная мольная энергия когезии РМ;  $N_A$  — число Авогадро (в данном случае  $N_A = 0,6023$ );  $A_j$  — коэффициент, зависящий от полярности органической жидкости; для углеводов, эфиров, альдегидов, кетонов  $A_j = 0,0287$  [11].

Эффективную мольную энергию когезии РМ находили сложением инкрементов  $\Delta E_i^*$ , которые характеризуют вклад в энергию когезии каждого атома и типа специфического межмолекулярного взаимодействия [8]:

$$\sum \Delta E_i^* = \Delta E_1^* + \Delta E_2^* + \dots + \Delta E_n^*. \quad (4)$$

Значения инкрементов  $\Delta V_i$  и  $\Delta E_i^*$  взяты из [8].

Расчитанные значения поверхностной энергии ( $\sigma_p$ ) РМ сравнивали с их экспериментальными значениями поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), определенными статическим методом Вильгельми [12] путем погружения платиновой пластинки в РМ.

Смачивание РМ и композициями ЭД-20 + РМ модельных высокотвердых поверхностей, которые моделируют поверхности соответствующих наполнителей, определяли экспериментально при 20 °С методом «сидячей» капли и характеризовали краевым углом смачивания  $\theta$ . Определяли  $\theta$  на специальной установке [13], позволяющей получить изображение профиля капли РМ или композиции с РМ на поверхности. Установка состоит из цифровой камеры, штатива и дозирующего элемента. Штатив обеспечивает совпадение оптической оси камеры с плоскостью поверхности образца, дозирующее устройство — одинаковые параметры капель и условия их нанесения. В качестве краевого угла смачивания принимали угол между плоскостью поверхности и касательной в точке пересечения контура капли с поверхностью.

Значения краевого угла смачивания  $\theta$  использовали для расчетов работ когезии  $W_k$ , адгезии  $W_a$ , коэффициента растекания  $\chi$  по известным формулам [14]:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta); \quad (5)$$

$$W_k = 2\sigma; \quad (6)$$

$$\chi = W_a - W_k, \quad (7)$$

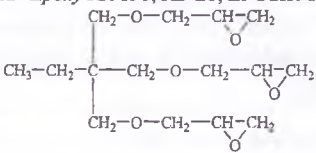
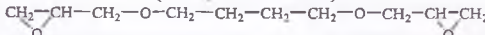
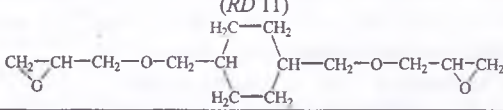
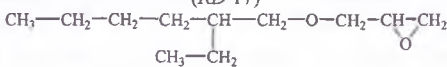
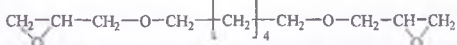
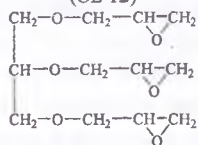
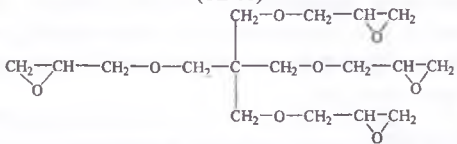
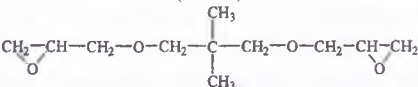
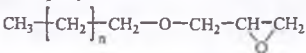
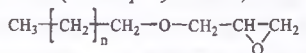
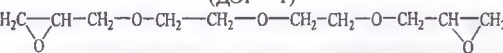
где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, определяемое экспериментально.

Для прогнозирования реакционной активности эпоксидсодержащих РМ и эпоксидной смолы ЭД-20 с аминными отвердителями (на примере гексаметилендиамина) использовали величину электронной щели  $|\Delta|$  [15] — абсолютное значение разности энергий ВЗМО<sub>аминна</sub> и НВМО<sub>эпоксида</sub>:

$$|\Delta| = \text{ВЗМО}_{\text{аминна}} - \text{НВМО}_{\text{эпоксида}}. \quad (8)$$

Чем меньше величина  $|\Delta|$ , тем энергетически более выгодно взаимодействие компонентов.

Таблица 1 — Физико-химические свойства РМ  
Table 1 — Physical and chemical properties of diluents-modifiers

Химическая формула (марка) РМ	Эпоксидный эквивалент, г	Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с	Ван-дер-ваальсовый объем $\sum V_i$ , Å <sup>3</sup>	Эффективная молярная энергия когезии $\sum AE^*$ , Дж/моль	Параметр растворимости $\delta_i$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Поверхностная энергия $\sigma_p$ , мДж/м <sup>2</sup>
Триглицидиловый эфир триметилпропана (CHS- Epoxy RR 690; RD 20; EPOSIR 8103) 	140–150	120–180	290,1	60375	18,6	39,6
Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (RD 3; EPODIL 750) 	130–145	12–22	197,4	46044	19,7	38,9
Диглицидиловый эфир диметанолциклогексана (RD 11) 	165–185	60–90	253,6	56473	19,2	40,5
Глицидиловый эфир 2-этилгексана (RD 17) 	210–230	2–4	207,4	47956	19,6	39,3
Диглицидиловый эфир 1,6-гександиола (RD 18) 	147–161	15–25	231,6	51458	19,2	39,2
Триглицидиловый эфир глицерина (CL 12) 	140–150	160–200	238,8	52253	19,1	39,0
Тетраглицидиловый эфир пентаэритрита (CL 16) 	156–170	900–1200	331,4	66585	18,3	39,9
Диглицидиловый эфир неопентилгликоля (RD 14) 	150–160	15–25	214,6	48751	19,4	39,0
Алкилглицидиловый эфир C <sub>12</sub> –C <sub>14</sub> (CHS- Epoxy RR 330; TCM AGE, RD 24)  n = 10–12	270–330	5–10	275,8–310,0	58784–64199	19,5–18,5	41,7–40,2
Алкилглицидиловый эфир C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub> (CHS- Epoxy RR 430)  n = 6–8	270–313	1–6	207,4–241,6	47956–53370	19,6–19,2	39,3–39,5
Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1) 	130–145	70–100	207,0	46641	19,3	38,3

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1, 2 представлены расчеты показателей физико-химических, квантово-химических свойств основных РМ мировых производителей, выполненные с использованием методов атомных инкрементов и полуэмпирического РМЗ. Анализ представленных данных показывает, что РМ имеют существенные различия химического строения, но в то же время характеризуются близкими значениями поверхностной энергии, параметра растворимости, вследствие наличия в них глицидиловых и определенного количества углеводородных групп: разное количество более полярных глицидиловых групп в РМ компенсируется соответствующим количеством малополярных углеводородных. Тем не менее, симметричные диглицидиловые эфиры линейной структуры имеют близкие значения поверхностной энергии от 38,3 мДж/м<sup>2</sup> до 39,2 мДж/м<sup>2</sup>. Несимметричные моно- и триглицидиловые эфиры имеют несколько большие расхождения значений поверхностной энергии от 39,0 мДж/м<sup>2</sup> до 40,4 мДж/м<sup>2</sup>.

Влияние различного количества малополярных углеводородных и полярных глицидиловых групп в РМ более существенно отражается на значениях их дипольных моментов (табл. 2), обусловленных пространственным расположением, количеством и порядком нахождения полярных групп, распределением электронной плотности в молекулах. Наименьшие дипольные моменты характерны для моноглицидиловых эфиров, содержащих повышенные количества углеводородных групп, наибольшие — для ди- и полиглицидиловых эфиров.

Расчитанные методом атомных инкрементов значения поверхностной энергии РМ хорошо согласуются с экспериментальными значениями поверхностного натяжения (табл. 3): отклонения экспериментальных значений от расчетных не превышают ±5% (кроме ДЭГ-1, имеющего небольшое количество примесей). Таким образом, предварительные расчеты физико-химических свойств РМ позволят прогнозировать их последующее поведение при создании эпоксидных композиций. Смачивание и растекание по поверхности наполнителей влияет на формирование структуры и свойств композитов.

Согласно данным табл. 3 угол смачивания РМ модельных высокотвердых поверхностей зависит от их поверхностной энергии и энергии взаимодействия с поверхностью. Наилучшее смачивание, определяемое минимальными значениями угла смачивания  $\theta$ , наблюдается для триглицидилового эфира триметилпропана *CHS-Epoxy RR690*, моноглицидиловых эфиров C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub> (*CHS-Epoxy RR430*), C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub> (*TCM AGE, CHS-Epoxy RR330*). Следует отметить, что триглицидиловый эфир триметилпропана различных производителей (*CHS-Epoxy RR690*, Чехия и *EPOSIR 8103*, Италия) характеризуются различной способностью к смачиванию и несколько различными значениями поверхностного натяжения, 38,0 мН/м и 40,6 мН/м соответственно. Все рассмотренные РМ лучше смачивают модельные высокотвердые поверхности, чем эпоксидная матрица (смола ЭД-20). Смачивание улучшается с уменьшением их поверхностного натяжения. При введении 10 мас.ч. РМ в эпоксидную смолу ЭД-20 угол смачивания

Таблица 2 — Квантово-химические свойства РМ  
Table 2 — Quantum-chemical properties of diluents-modifiers

Эпоксидосодержащий РМ (марка)	Дипольный момент $\mu$ , D	Энергии молекулярных орбиталей, эВ	
		ВЗМО	НВМО
Триглицидиловый эфир триметилпропана ( <i>CHS-Epoxy RR 690; RD 20; EPOSIR 8103</i> )	4,78	-10,645	2,021
Диглицидиловый эфир 1,4 – бутандиола ( <i>RD 3; EPODIL 750</i> )	4,71	-10,839	1,948
Диглицидиловый эфир диметанолциклогексана ( <i>RD 11</i> )	4,01	-10,918	2,016
Глицидиловый эфир 2- этилгексана ( <i>RD 17</i> )	3,92	-10,831	1,954
Диглицидиловый эфир 1,6- гександиола ( <i>RD 18</i> )	4,98	-10,782	1,954
Триглицидиловый эфир глицерина ( <i>CL 12</i> )	5,62	-10,857	1,843
Тетраглицидиловый эфир пентаэритрита ( <i>CL 16</i> )	5,05	-10,722	1,863
Диглицидиловый эфир неопентилгликоля ( <i>RD 14</i> )	5,65	-10,680	2,042
Алкилглицидиловый эфир C <sub>12</sub> –C <sub>14</sub> ( <i>CHS-Epoxy RR 330; TCM AGE; RD 24</i> ) $n = 10-12$	3,94–3,95	-10,967– -10,968	1,948– 1,948
Алкилглицидиловый эфир C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub> ( <i>CHS-Epoxy RR 430</i> ) $n = 6-8$	3,97–3,98	-10,986– -10,986	1,946– 1,946
Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1)	6,66	-10,903	1,621

Таблица 3 — Поверхностные свойства РМ  
Table 3 — Surface properties of diluents-modifiers

Марка РМ	$\sigma_p$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma$ , мН/м	$\theta$ , градусы		
			бор карбид	силиций карбид	электрокорунд
CHS-Ероху RR 690	39,6	38,0	28	14	28
CHS-Ероху RR 430	39,4	38,2	30	15	32
TCM AGE	40,2	38,3	31	17	37
CHS-Ероху RR 330	40,2	39,2	35	26	41
EPOSIR 8103	39,6	40,6	50	31	46
ДЭГ-1	38,3	43,0	50	47	61
(смола ЭД-20)	54,3	49,7	67	65	75

модельных поверхностей комбинацией этих эпоксидсодержащих соединений изменяется линейно.

Улучшение растекания РМ по изученным поверхностям (табл. 4) происходит по классической схеме. Вследствие увеличения энергии адгезии и уменьшения энергии когезии (преимущественно вследствие более существенного уменьшения энергии когезии этих веществ). Коэффициенты растекания  $\chi$  РМ по этим поверхностям связаны с их поверхностным натяжением  $\sigma$  четкими линейными зависимостями (с коэффициентом корреляции более 0,99, рис. 1), описываемыми следующими уравнениями для поверхностей:

$$\text{карбид бора } y = -2,149x + 77,023; \quad (9)$$

$$\text{карбид кремния } y = -2,550x + 95,953; \quad (10)$$

$$\text{электрокорунд } y = -3,264x + 118,24, \quad (11)$$

где  $y$  — коэффициент растекания  $\chi$ ,  $x$  — поверхностное натяжение  $\sigma$  РМ.

Обработывая полученные зависимости в пакете программ STATISTICA для MS Excel, можно прогнозировать значения поверхностного натяжения, необходимые для полного растекания этих соединений ( $\chi > 0$ ) по поверхности. Так, для полного растекания по поверхности карбида кремния РМ должны иметь поверхностное натяжение  $\sigma < 37,8$  мН/м (мДж/м<sup>2</sup>).

При введении в эпоксидную смолу ЭД-20 различных эпоксидсодержащих РМ отверждение смесевой

композиции аминами при комнатной температуре 20 °С будет определяться их конкурирующей реакционной активностью, зависящей от электронной структуры этих веществ и величины электронной щели при их взаимодействии. Для одного и того же

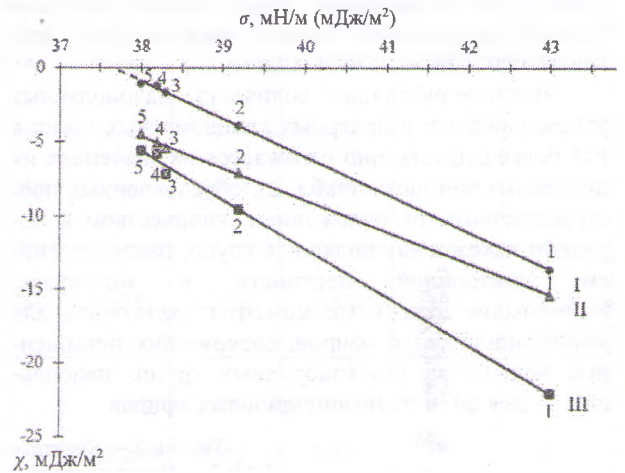


Рисунок 1 — Зависимости коэффициента растекания  $\chi$  РМ по поверхности модельных высокотвердых поверхностей от их поверхностного натяжения  $\sigma$ : 1 — ДЭГ-1; 2 — CHS-Ероху RR330; 3 — TCM AGE; 4 — CHS-Ероху RR430; 5 — CHS-Ероху RR690; поверхности: I — карбид кремния; II — карбид бора; III — электрокорунд

Fig. 1 — Dependences of the spreading coefficient  $\chi$  of diluents-modifiers over the surface of the model high-hardness substrates on their surface tension  $\sigma$ : 1 — DEG-1; 2 — CHS-Epoxy RR330; 3 — TCM AGE; 4 — CHS-Epoxy RR430; 5 — CHS-Epoxy RR690; surfaces: I — silicon carbide; II — boron carbide; III — electrocorundum

Таблица 4 — Углы смачивания ( $\theta$ ), работы когезии ( $W_c$ ) и адгезии ( $W_a$ ), коэффициенты растекания ( $\chi$ ) РМ по модельным высокотвердым поверхностям  
Table 4 — Wetting angles ( $\theta$ ), cohesion works ( $W_c$ ) and adhesion works ( $W_a$ ), spreading coefficients ( $\chi$ ) of diluents-modifiers on model high-hardness surfaces

Марка РМ	$\sigma$ , мН/м (мДж/м <sup>2</sup> )	$W_c$ , мДж/м <sup>2</sup>	карбид бора			карбид кремния			электрокорунд		
			$\theta$ , град.	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\chi$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , град.	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\chi$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , град.	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\chi$ , мДж/м <sup>2</sup>
CHS-Ероху RR 690	38,0	76,0	28	71,5	-4,5	14	74,9	-1,1	28	70,4	-5,6
CHS-Ероху RR 430	38,2	76,4	30	71,3	-5,1	15	75,1	-1,3	32	70,6	-5,8
TCM AGE	38,3	76,6	31	71,1	-5,5	17	74,9	-1,7	37	68,9	-7,7
CHS-Ероху RR 330	39,2	78,4	35	71,3	-7,1	26	74,4	-4,0	41	68,8	-9,6
ДЭГ-1	43,0	86,0	50	70,6	-15,4	47	72,3	-13,7	61	63,9	-22,1

аминного отвердителя (с определенным значением энергии ВЗМО) величина электронной щели  $|\Delta|$  будет определяться только энергией НВМО эпоксидсодержащего компонента. Причем, чем меньше абсолютная величина электронной щели  $|\Delta|$  [15], т. е. чем больше значение энергии НВМО эпоксидсодержащего компонента, тем выше его реакционная активность. Для проверки энергетически выгодного взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 и алифатического эпоксидсодержащего РМ марки ДЭГ-1 (с учетом рассчитанных значений их энергий НВМО 0,164 эВ и 1,621 эВ для ЭД-20 и для ДЭГ-1 соответственно) с алифатическим диамином – гексаметилендиамином (с учетом его рассчитанного значения энергии  $E_{\text{ВЗМО}} = -9,402$  эВ) рассчитали значения электронной щели  $|\Delta|$ . Для эпоксидной смолы ЭД-20 и ДЭГ-1 значения составили 9,566 эВ и 11,023 эВ соответственно. Следуя расчетам следует ожидать, что энергетически более выгодным является взаимодействие с гексаметилендиамином эпоксидной смолы ЭД-20, чем ДЭГ-1. Такую закономерность экспериментально подтвердили [6] при изучении взаимодействия эпоксидной диановой смолы и эпоксидсодержащих алифатических продуктов с алифатическим диамином. Таким образом, при отверждении смесевой эпоксидной композиции аминами определяющей является реакция взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем.

## Выводы

Методами атомных инкрементов, полуэмпирическим РМЗ выполнены расчеты основных физико-квантово-химических параметров эпоксидсодержащих РМ ведущих мировых производителей в зависимости от их функциональности (моно-, ди-, три- и тетрафункциональные), разветвленности молекулярной структуры, количества малополярных углеродородных групп. Расчеты использовали при оценке их влияния на реакционную активность РМ при взаимодействии с аминными отвердителями, начальные стадии формирования износостойких эпоксидных композиций: смачивание и растекание по модельным поверхностям высокотвердых наполнителей.

Установлено, что отклонения расчетных и экспериментально полученных значений поверхностной энергии и поверхностного натяжения РМ не превышают  $\pm 5\%$ . Это позволяет применять расчетный метод атомных инкрементов для предварительного определения этой характеристики и влияния ее на процессы смачивания и растекания.

Установлены линейные зависимости между коэффициентом растекания РМ по исследованным модельным высокотвердым поверхностям и поверхностным натяжением этих соединений с коэффициентом корреляции более 0,99, что является базисом для прогнозирования значений их поверхностного натяжения и обеспечения полного смачивания исследуемых поверхностей.

Показано, что при введении в смесевую эпок-

сидную композицию (ЭД-20 + РМ) заданного аминного отвердителя (с определенным значением энергии ВЗМО) активность эпоксидной смолы ЭД-20 и эпоксидсодержащих РМ в реакциях отверждения зависит от их значений энергий НВМО. Таким образом, определяющей при создании эпоксидных композиций является реакция взаимодействия эпоксидной смолы с отвердителем.

## Обозначения

ВЗМО, эВ — высшая занятая молекулярная орбиталь; НВМО, эВ — низшая вакантная молекулярная орбиталь; РМ — разбавитель-модификатор; ЭД-20 — диановая эпоксидная смола;  $W_a$ , мДж/м<sup>2</sup> — работа адгезии;  $W_k$ , мДж/м<sup>2</sup> — работа когезии;  $|\Delta|$ , эВ — электронная щель;  $\Delta E_i^*$ , Дж/моль — инкремент энергии когезии атома;  $\Delta V_i$ , Å<sup>3</sup> — инкремент ван-дер-ваальсового объема атома;  $\sum \Delta E_i^*$ , Дж/моль — эффективная мольная энергия когезии;  $\sum \Delta V_i$ , Å<sup>3</sup> — ван-дер-ваальсовый объем молекулы;  $\delta_i$ , (мДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> — параметр растворимости;  $\theta$ , град — краевой угол смачивания;  $\mu$ , Д — дипольный момент;  $\sigma$ , мН/м — поверхностное натяжение;  $\sigma_p$ , мДж/м<sup>2</sup> — поверхностная энергия;  $\chi$ , мДж/м<sup>2</sup> — коэффициент растекания.

## 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., Арууманова 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. I., Бурмістров К. С., Ебич Ю. Р. Особливості міжфазної взаємодії в епоксидних композитах, наповнених силіцій 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. 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. 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 razdelenie 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 adsorbtsii 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 gruppami kak modifikatory epoksidnykh iznosostoykikh kompozitsiy [Oligomeric rubbers with reactive groups as modifiers of epoxy wear-resistant compositions]. *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. Vliyaniye prirody i funktsional'nosti epoksidnykh oligomerov na reokinetiku 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., Mustafayev I. M., Murshudova S. Dzh., Arumanova N. B. Gibridnye matrichnye kompozitsii na osnove dianovoy smoly ED-20 i trekhluchevogo triglycidilovogo 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 fizicheskie svoystva polimerov* [Chemical structure and physical properties of polymers]. Moscow : Khimiya Publ., 1983. 248 p.
  9. Klark T. *Kompyuternaya khimiya* [Computer chemistry]. Moscow : Mir Publ., 1990. 383 p.
  10. Poloz O. Yu., Shtompel' V. I., Burmistrov K. S., Ebich Yu. R. Osoblivosti mizhfaznoi vzaimodiy v epoksidnykh kompozitakh, napovnenykh silitsiy karbidom [Features of interfacial interaction in epoxy composites filled with silicon carbide]. *Pitanyya 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. Prosty 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 neatverzhdennoy kompozitsii zashchitno-dekorativnogo pokrytiya [Colloidal-chemical properties of uncured composition of protective and decorative coating]. *Lakkrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2013, no. 1-2, pp. 70–73.
  15. Zavadinskiy V. G., Kuz'menko A. P. Elektronnaya struktura kompleksov, sostoyashchikh iz fullerenov, ikh fragmentov i nanochastits dioksida kremniya [Electronic structure of complexes consisting of fullerenes, their fragments and silicon dioxide nanoparticles]. *Computational nanotechnology*, 2018, no. 2, pp. 46–48.

Поступила в редакцию 09.11.2020

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