

УДК 544.723.212:678.686/7

*А.Ю. Полоз^а, Н.В. Николенко^б, Ю.Р. Эбич^б***ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ОЛИГОМЕРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ**^а ООО «Новые технологии», г. Днепр^б ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

В данной работе исследована адсорбция олигомерных компонентов эпоксидных композиций на порошке алюминия: эпоксидных смол (основная матрица) и модифицирующих добавок – олигоэфиракрилатов, олигомерных каучуков различной химической природы. Установлено, что адсорбционная активность олигомерных компонентов, определяемая конформацией их макромолекул на поверхности адсорбента и энергией адсорбционного взаимодействия, увеличивается в следующей последовательности: олигомерные каучуки без функциональных групп <гидроксил- и карбоксилсодержащие каучуки <олигоэфиракрилаты <эпоксидные смолы. Показано, что при адсорбции на наполнителе наиболее вероятными конформациями молекул гидроксилсодержащих каучуков являются вытянутые в плоскости макромолекулы, карбоксилсодержащих каучуков и олигоэфиракрилатов – деформированный макромолекулярный клубок, адсорбционный слой эпоксидных смол имеет «щеточную» структуру. Определена роль взаимодействия олигомерных молекул в адсорбционном слое, характеризуемого аттракционной константой адсорбции, значение которой максимальны для эпоксидных смол и олигомерных гидроксилсодержащих каучуков. Выявлена ступенчатая адсорбция карбоксилсодержащих каучуков, обусловленная начальным взаимодействием с адсорбентом более подвижных не связанных водородными связями карбоксильных групп с последующим взаимодействием адсорбат-адсорбат и адсорбцией агрегатов молекул каучуков. При десорбции олигомерных каучуков выявлено явление гистерезиса, характер которого зависит от их химической природы.

Ключевые слова: эпоксидная смола, олигоэфиракрилат, олигомерный каучук, порошок алюминия, адсорбция, десорбция.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-49-60

Введение

Эпоксидные композиции характеризуются ценным комплексом свойств: высокой прочностью, адгезией ко многим субстратам, износостойкостью, агрессивностойкостью и пр. [1–4]. Вследствие этого они широко используются в качестве компаундов, клеев, ремонтных материалов. Однако такие композиционные материалы имеют повышенную жесткость и хрупкость [5], что особенно отрицательно сказывается при их использовании в условиях действия динамических нагрузок, перепада температур. Для устранения этого недостатка в эпоксидные композиции вводят различные олигомерные модификаторы.

При применении эпоксидных ремонтных

материалов [6] в их состав вводят различные наполнители, способствующие улучшению в каждом конкретном случае необходимых эксплуатационных свойств, в значительной степени зависящих от образования адсорбционных связей компонентов эпоксидных композиций с поверхностью наполнителя, металлическим субстратом. Условия же образования адсорбционных связей определяются такими свойствами макромолекул, входящих в состав эпоксидных композиций, как их химической природой, гибкостью, молекулярной массой, формой частиц и степенью дисперсности наполнителей [7]. Различное адсорбционное взаимодействие компонентов эпоксидных композиций на границе раз-

дела фаз приводит к изменению структуры граничного слоя и в конечном случае свойств композитов [8].

Проблема адсорбции компонентов эпоксидных композиций на твердых поверхностях имеет теоретическую и прикладную значимость, поскольку в практике получения эпоксидных композиционных материалов конструкционного назначения используются многокомпонентные системы, в том числе смеси эпоксидных смол с разбавителями, модификаторами, взаимодействие которых с твердой поверхностью характеризуется определенным уровнем селективности. Обычно один из компонентов композиции, который имеет лучшее сродство с поверхностью, адсорбируется в большей мере, что приводит к изменению соотношения адсорбированных разнородных молекул в адсорбционном слое в сравнении с объемом или исходными компонентами. Следовательно, особенности адсорбции компонентов эпоксидных композиций важны для понимания условий формирования поверхностного слоя, образованного из смеси компонентов системы на твердой поверхности и отличного по своим физико-химическим характеристикам от эпоксидной матрицы в объеме.

В этой связи данное исследование посвящено изучению особенностей адсорбции эпоксидной матрицы и олигомерных модификаторов (олигомерные каучуки с реакционноспособными концевыми группами, олигоэфиракрилаты) на поверхности модельного наполнителя – дисперсного алюминия. Введение дисперсного алюминия позволяет оценить как адсорбцию компонентов эпоксидных композиций на подобных дисперсных наполнителях, так и адсорбцию ремонтных составов на металлической поверхности изделий.

Экспериментальная часть

Адсорбцию олигомерных компонентов эпоксидных композиций изучали на порошке алюминия (ГОСТ 6058–73) с удельной поверхностью 1,0 м²/г. В качестве эпоксидной матрицы использовали наиболее широко применяемую в композициях диановую смолу ЭД-20 согласно ГОСТ 10587-84 (ММ=390, содержание эпоксидных групп 21,5 мас.%), а также для сравнения азотсодержащие эпоксидные смолы: бифункциональную ЭА согласно ТУ 2225-546-00203521-98 (ММ=205, содержание эпоксидных групп 34,0 мас.%) и трехфункциональную смолу УП-610 согласно 2225-546-00203521-98 (ММ=277, содержание эпоксидных групп

37,5 мас.%), атом азота в структуре которых может оказывать дополнительное влияние на их адсорбционную активность. Целевыми модификаторами эпоксидной матрицы служили: промышленные олигоэфиракрилаты марок ТГМ-3 согласно ТУ 2226-235-04873044-2002 (ММ=286, $n_D^{20}=1,4621$), МГФ-1, МДФ-1 согласно ТУ 2246-232-04873044-2002 (ММ=390, $n_D^{20}=1,4929$; ММ=478, $n_D^{20}=1,4930$ соответственно), МГФ-9 согласно ТУ 113-00-05761643-27-92 (ММ=566, $n_D^{20}=1,4891$), олигомерные каучуки различной химической природы, выпускаемые в промышленных условиях (с концевыми карбоксильными группами согласно ТУ 00393-86 – СКД-КТР, ТУ 003124-86 – СКН-8 КТР, СКН-14 КТР, СКН-40 КТР), а также синтезированные в опытно-промышленных условиях ФГУП НИИ синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева (г. Санкт-Петербург). Применяли карбоксил- и гидроксилсодержащие каучуки с ММ=2800-3200, содержанием концевых 2,8–2,9 мас.% карбоксильных или 1,24–1,30 мас.% гидроксильных групп.

Адсорбцию олигомерных компонентов эпоксидных композиций проводили при 20°C в бюксах при периодическом встряхивании. В бюкс помещали 0,5 г порошкообразного алюминия и 30 г 0,25–2,5 мас.% растворов олигомеров в толуоле, т.е. использовали умеренно концентрированные растворы для большего приближения эксперимента к реальным условиям применения композиций. По окончании времени исследования (до 24 ч) определяли относительную вязкость растворов, которые центрифугировали (настольная центрифуга Т 62.2) при частоте 2400 мин⁻¹ на протяжении 3 мин. Вязкость растворов определяли при 20°C на реовискометре Хепплера, соединенном с ультратермомостом. Изменение концентрации олигомеров в растворе в процессе адсорбции находили по заранее полученным градуировочным графикам зависимости относительной вязкости растворов олигомеров от их концентрации. Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов олигомеров определяли по известной методике [9].

Десорбцию олигомеров с поверхности порошкообразного алюминия изучали при 20°C добавлением в бюксы такого же количества (30 г), что и при исследовании адсорбции, чистого растворителя (толуола) после отделения с помощью центрифугирования растворов олигомеров (после адсорбции) от адсорбента с адсорбированным олигомером и последующим уда-

лением раствора олигомера из системы.

Величину адсорбции олигомеров в текущий момент времени A и при построении изотерм адсорбции ($A_{ад}$) и десорбции ($A_{дес}$) определяли по следующим расчетным формулам:

$$A = \frac{(C_0 - C)m}{m_{Al}}; \quad (1)$$

$$A_{ад} = \frac{(C_0 - C_p)m}{m_{Al}}; \quad (2)$$

$$A_{дес} = \frac{(C_0 - C'_p)m_1}{m_{Al}}, \quad (3)$$

где C_0 , C , C_p , C'_p – начальная, в текущий момент времени, равновесная после адсорбции и равновесная после десорбции концентрации раствора олигомера в толуоле соответственно, мг/г; m , m_{Al} , m_1 – масса взятого раствора, адсорбента и чистого растворителя при десорбции соответственно, г.

О характере полученных изотерм адсорбции судили по классификации, приведенной Гильсом [10].

Формирование ассоциативных структур в олигомерных гидроксил- и карбоксилсодержащих каучуках и их влияние на процессы адсорбции оценивали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры олигомерных каучуков снимали в растворе (2 мас.% растворы каучуков в толуоле). Количество связанных с помощью водородных связей и свободных карбоксильных групп в карбоксилсодержащих каучуках определяли по соотношению полос поглощения соответственно 1710 см^{-1} и 1750 см^{-1} ; связанных и свободных гидроксильных групп в гидроксилсодержащих каучуках по соотношению полос поглощения соответственно 3350 см^{-1} и 3580 см^{-1} . Спектры записаны на спектрометре UR-20 в области $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Для оценки предполагаемых структур адсорбционных слоев олигомеров на поверхности адсорбента использовали подход, приведенный в [11]. При этом зависимость наибольшей величины адсорбции олигомеров A_M от характеристической вязкости их растворов $[\eta]$ выражается уравнением [11]:

$$A_M = K_0[\eta]^b, \quad (4)$$

$$b = n/\alpha, \quad (5)$$

где K_0 – константа, которая является функцией состава адсорбционной системы; n – коэффициент, который зависит от структуры адсорбционного слоя (в зависимости от способа размещения макромолекул на поверхности адсорбента изменяется в пределах от 0 до 1 [11]); α – коэффициент, который характеризует взаимодействие макромолекул с растворителем.

Границы изменения константы в определены с учетом анализа следующих структур адсорбционного слоя на поверхности адсорбента [11]:

1) на поверхности адсорбат образует слой, который состоит из вытянутых в плоскости макромолекул;

2) адсорбционный слой состоит из деформированных статистических макромолекулярных клубков, плотность сегментов в которых экспоненциально уменьшается с удалением от поверхности;

3) макромолекулы связываются с поверхностью одним своим концом, и адсорбционный слой имеет «щеточную» структуру.

Для рассмотренных структур адсорбционного слоя коэффициент n имеет следующие значения [11]: $n_1=0$; $n_2=0,5$; $n_3=1,0$.

Значения α приняты для идеального растворителя ($\alpha=0,5$) и хорошего растворителя ($\alpha=0,8$). В этом случае константа K_0 для хорошего в термодинамическом отношении растворителя имеет следующие значения: $v_1=0$; $v_2=0,625$; $v_3=1,25$.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные выполненных исследований приведены на рис. 1–5 в виде кинетических кривых и изотерм адсорбции-десорбции, из которых следует, что на величину адсорбции влияют концентрация раствора, химическая природа олигомера (рис. 1). Во всех случаях кинетические кривые указывают на увеличение количества адсорбированного олигомера с асимптотическим приближением к равновесному значению. Для изученных олигомеров при их концентрации в растворе $10\text{--}20\text{ мг/г}$ адсорбционное равновесие при 20°C достигается сравнительно быстро – в течение 8 ч. Уменьшение концентрации олигомера в растворе приводит к замедлению скорости адсорбции (адсорбционное равновесие при 20°C достигается в течение 10 суток) и значительному уменьшению количества адсорбированного олигомера.

Полученные изотермы адсорбции (рис. 2–5) по классификации Гильса [10] имеют форму,

характерную для типа S2 (олигомерные каучуки с концевыми гидроксильными группами: СКД-ГТР, СКН-8ГТР, СКН-14ГТР, СКН-40ГТР) и типа S4 (олигомерные каучуки с карбоксильными группами: концевыми – СКД-КТР, СКН-8 КТР, СКН-14 КТР; статистически расположенными в цепи – СКД-1, концевыми и

статистически расположенными в цепи – СКН-8-1 КТР). Такой вид изотерм характерен для адсорбции в виде агрегатов [10]. В данном случае такими агрегатами являются ассоциированные посредством водородных связей молекулы гидроксил- и карбоксилсодержащих каучуков (табл. 1).

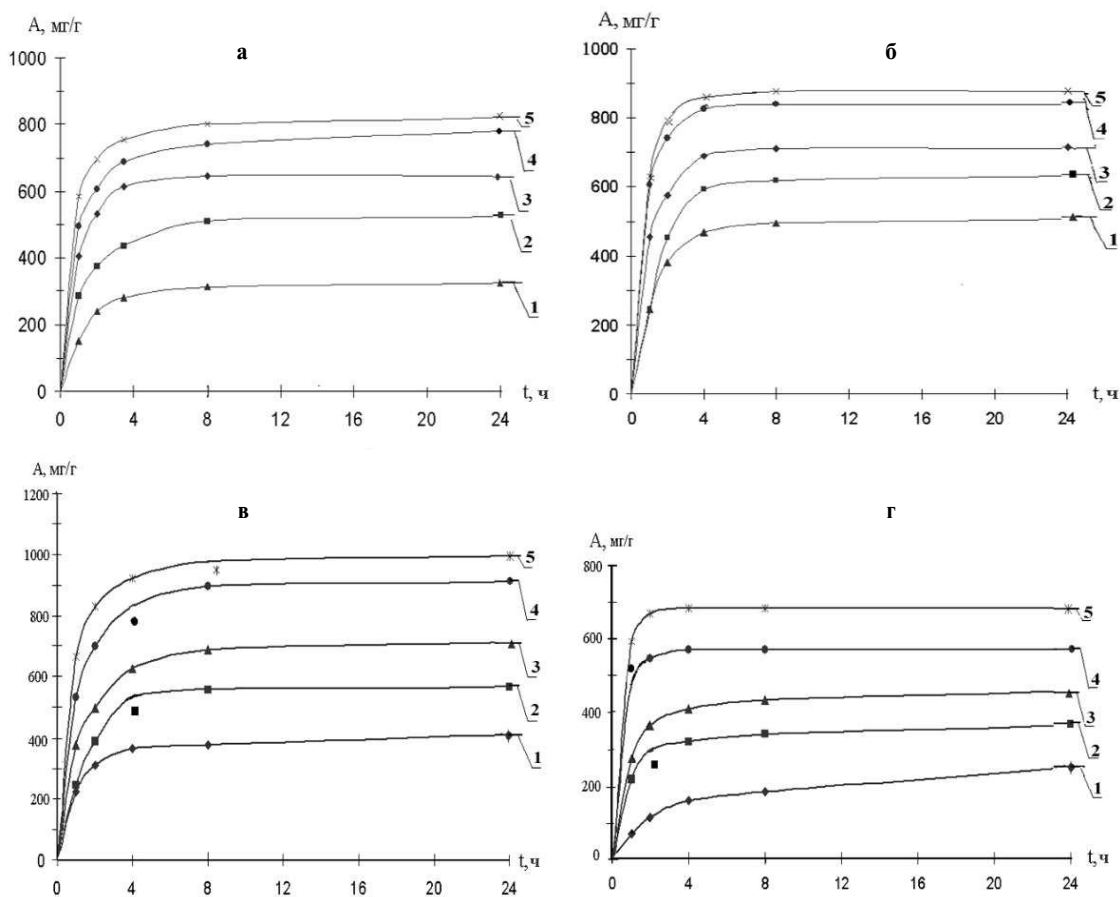


Рис. 1. Кривые адсорбции (A – мг олигомера на г адсорбента) олигомеров из толуольных растворов на порошке алюминия при 20°C: а – СКД-ГТР; б – СКН-40 ГТР; в – эпоксидная смола ЭА; г – ОЭА МГФ-9.

Концентрация раствора олигомера, мг/г: 1 – 10,0; 2 – 12,5; 3 – 15,0; 4 – 17,5; 5 – 20,0

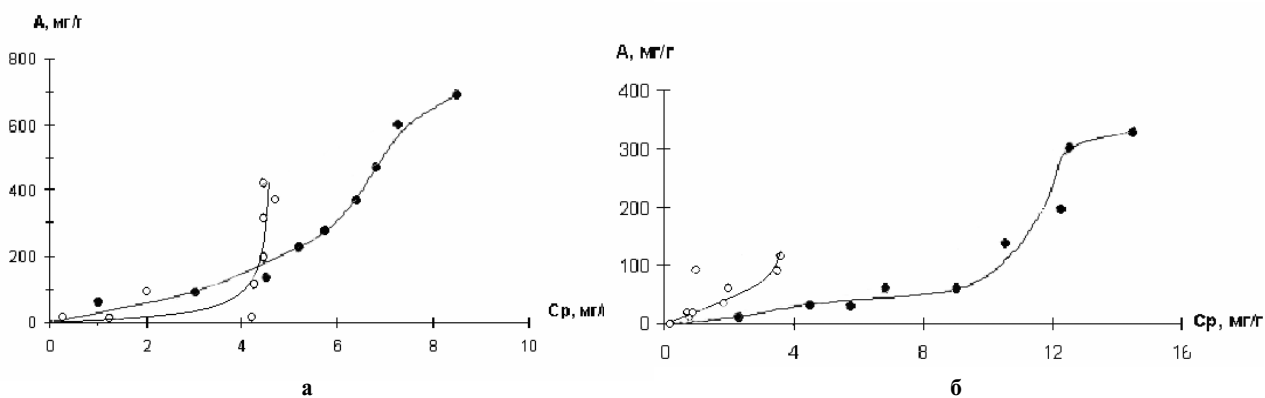


Рис. 2. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) олигоэфиракрилатов на порошке алюминия при 20°C: а – МГФ-9; б – ТГМ-3

Наличие ассоциированных посредством водородных связей гидроксильных групп каучуков подтверждено методом ИК-спектроскопии при исследовании растворов каучуков в толуоле (20 мг/г) по наличию характерных полос в области поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (3350 см^{-1} – связанные посредством водородных связей гидроксильные группы, 3580 см^{-1} – не связанные гидроксильные группы).

Согласно данным ИК-спектроскопии растворенные в толуоле карбоксилсодержащие олигомерные каучуки также находятся пре-

имущественно в ассоциированном виде (табл. 1), о чем свидетельствует смещение полосы поглощения карбонильной группы до 1710 см^{-1} (полоса поглощения валентных колебаний не ассоциированных карбоксильных групп – 1750 см^{-1}).

На изотермах адсорбции олигомерных карбоксилсодержащих каучуков можно выделить четыре участка адсорбции (рис. 4). На первой стадии эти каучуки, по-видимому, адсорбируются за счет взаимодействия с адсорбентом более подвижных молекул со свободными (не связанными) карбоксильными группами, а также под действием ван-дер-ваальсовых (дисперси-

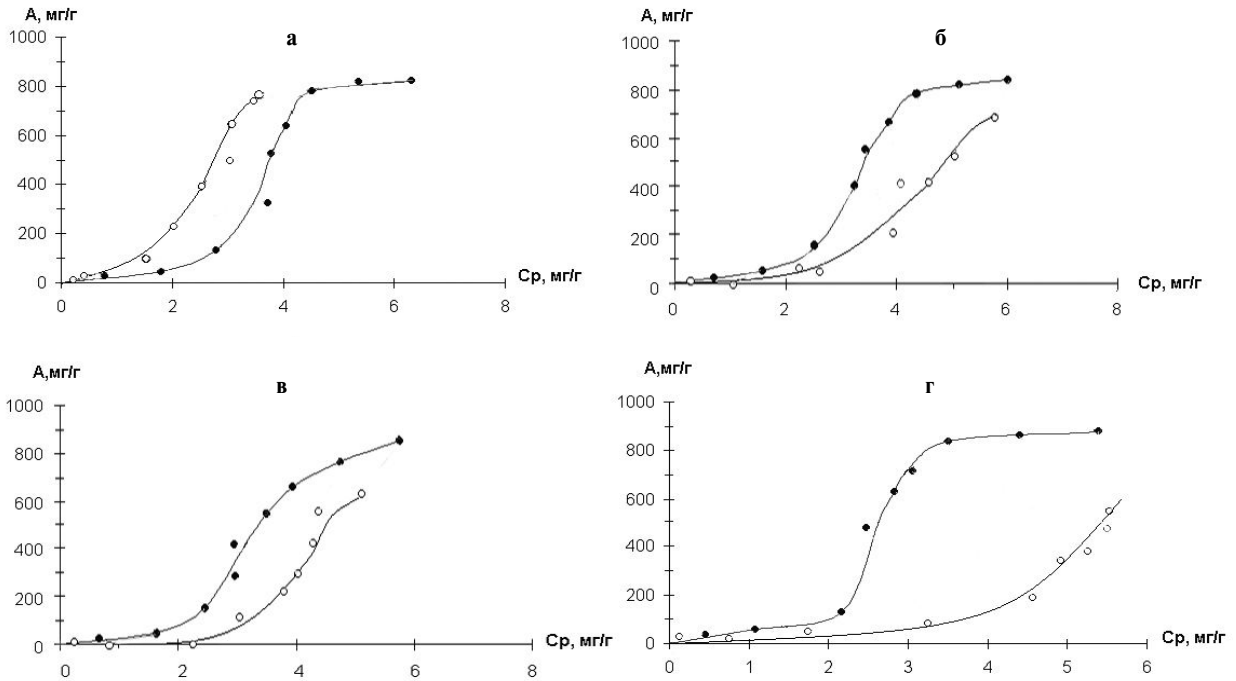


Рис. 3. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) олигомерных каучуков с концевыми гидроксильными группами на порошке алюминия при 20°C : а – СКД-ГТР; б – СКН-8 ГТР; в – СКН-14 ГТР; г – СКН-40 ГТР

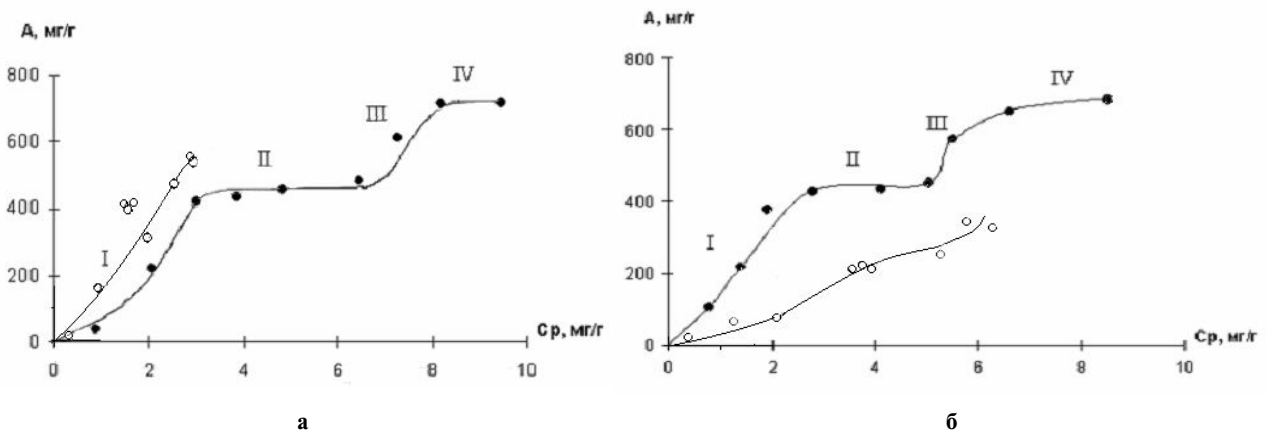


Рис. 4. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) олигомерных каучуков с карбоксильными группами на порошке алюминия при 20°C : а – СКД-КТР; б – СКН-14 КТР

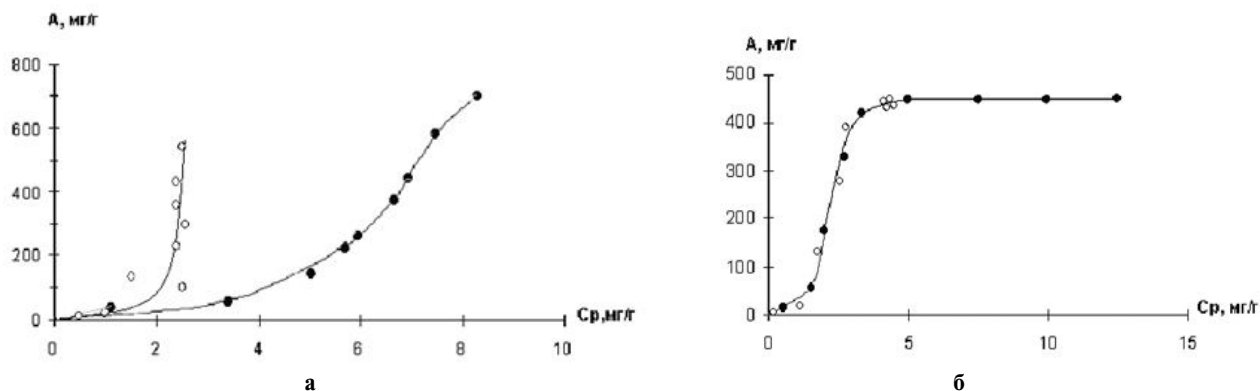


Рис. 5. Изотермы адсорбции (—●—) и десорбции (—○—) олигомеров на порошке алюминия при 20°C:
а – смола ЭД-20; б – олигомерный каучук без конечных функциональных групп СКД-0

Таблица 1

Характеристика толуольных (20 мг каучука/г раствора) растворов олигомерных каучуков

| Марки каучуков | Функциональные группы каучуков | Содержание функциональных групп в каучуках, мас. % | Содержание функциональных групп в каучуках, мас. % | |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| | | | ассоциированных посредством водородных связей | свободных (не ассоциированных) |
| СКД-КТР | –COOH (концевые) | 2,90 | 63,0 | 37,0 |
| СКН-8 КТР | –COOH (концевые)–CN | 2,90 8,50 | 67,0 | 33,0 |
| СКН-14 КТР | –COOH (концевые)–CN | 2,90 14,20 | 70,0 | 30,0 |
| СКН-8-1 КТР | –COOH(концевые+статистические)–CN | 2,90 + 0,35 8,00 | 62,0 | 38,0 |
| СКД-1 | –COOH (статистические) | 2,80 | 60,0 | 40,0 |
| СКД-ГТР | –OH (концевые) | 1,30 | 58,0 | 42,0 |
| СКН-8 ГТР | –OH (концевые)–CN | 1,27 8,00 | 61,0 | 39,0 |
| СКН-14 ГТР | –OH (концевые)–CN | 1,30 14,00 | 63,0 | 37,0 |
| СКН-40 ГТР | –OH (концевые)–CN | 1,25 39,00 | 70,0 | 30,0 |

онных) сил. Приближение к монослойному насыщению поверхности адсорбента молекулами каучука сопровождается постепенным уменьшением наклона изотермы адсорбции (вторая стадия). На дальнейших стадиях адсорбции усиливается доминирующая роль взаимодействия адсорбат-адсорбат, т.е. на этой стадии адсорбируются связанные водородными связями агрегаты молекул каучука (третья стадия). При этом также вследствие значительного притяжения между карбоксильной группой и поверхностью алюминия, которая покрыта оксидной (гидроксидной) пленкой, с поверхности адсорбента вытесняются алкильные звенья цепи каучука. На чет-

вертой стадии изменение количества адсорбированного каучука незначительно вследствие, вероятно, образования на поверхности мицеллярных агрегатов.

Первая «ступенька» на изотермах адсорбции олигомерных каучуков с концевыми карбоксильными группами (рис.4) появляется при одной и той же начальной концентрации раствора (10 мг/г.). В случае олигомерных каучуков, которые содержат статистически расположенные по цепи карбоксильные группы (СКД-1), а также концевые и статистически расположенные по цепи карбоксильные группы (СКН-8-1 КТР), образование первой «ступеньки» смещается в

область более низких концентраций (5,0 мг/г и 7,5 мг/г соответственно), что обусловлено, по-видимому, некоторым повышением содержания в них свободных карбоксильных групп (табл. 1). Вторая «ступенька» (максимальная степень адсорбции) для всех изученных карбоксилсодержащих каучуков образовывается при одной и той же начальной концентрации раствора (20 мг/г), что отображает, вероятно, адсорбцию мицеллярных агрегатов при этом.

При анализе зависимостей адсорбции и десорбции олигомерных компонентов эпоксидных композиций при 20°C на наполнителе обнаружено явление гистерезиса (рис. 2–5), зависящий от химического строения олигомеров: наличия и природы функциональных групп, их месторасположения (концевые, статистически распределенные по цепи).

Характер гистерезиса (положительный для олигобутадиенов с концевыми гидроксильными СКД-ГТР и карбоксильными СКД-КТР группами и отрицательный для бутадиен-нитрильных каучуков СКН-ГТР, СКН-КТР с этими же группами), по-видимому, определяется конформацией макромолекул в адсорбционном слое, количеством, а также типом образующихся адсорбционных связей с металлическим субстратом и их энергиями.

Конформация макромолекул олигомерных составляющих эпоксидных композиций в адсорбционном слое зависит от относительной силы их взаимодействия с поверхностью адсорбента и ассоциации макромолекул. Для анализа структуры адсорбционного слоя олигомеров использовали подход, представленный в работе [11].

Согласно данному подходу применимость уравнения (4) к описанию полученных экспериментальных данных доказана прямолинейной зависимостью в логарифмических координатах: $\lg A_M - \lg[\eta]$ (рис. 6).

Величину $\lg K_0$ находили по значению отрезка ординат, отсекаемого при экстраполяции полученных прямых в координатах $\lg A_M - \lg[\eta]$ на ось ординат. С учетом найденных значений $\lg K_0$ определяли константы K_0 и рассчитывали значения константы в (табл. 2).

Сравнение полученных экспериментальных значений константы в с теоретическими показывает, что наиболее вероятной формой молекул гидроксилсодержащих каучуков на поверхности порошкообразного алюминия является вытянутые в плоскости молекулы (модель 1), карбоксилсодержащих каучуков и олигоэфиракрилатов – деформированный макромолекуляр-

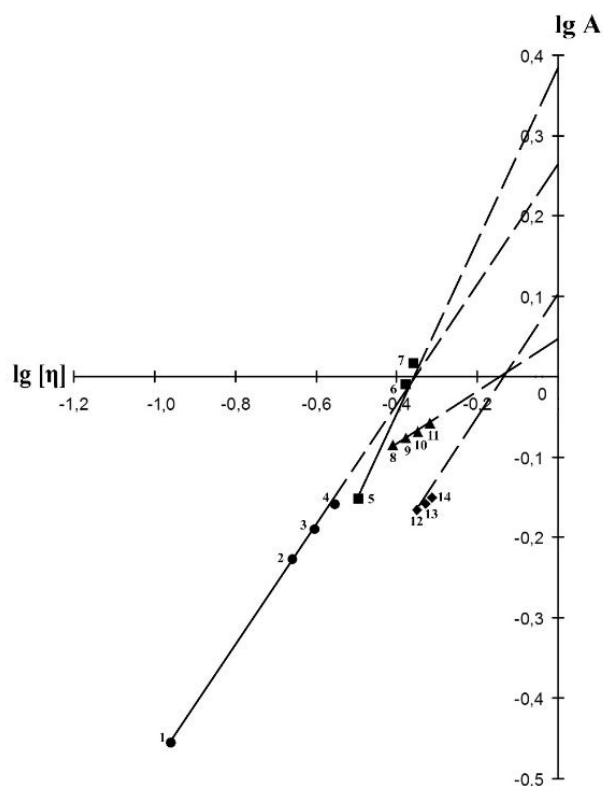


Рис. 6. Логарифмическая зависимость максимального количества адсорбированных олигомеров (A_M) от характеристической вязкости $[\eta]$ их растворов в толуоле при 20°C: I – олигоэфиракрилаты: 1 – ТГМ-3; 2 – МГФ-1; 3 – МДФ-1; 4 – МГФ-9; II – эпоксидные смолы: 5 – ЭД-20; 6 – УП-610; 7 – ЭА; III – гидроксилсодержащие каучуки: 8 – СКД-ГТР; 9 – СКН-8 ГТР; 10 – СКН-14 ГТР; 11 – СКН-40 ГТР; IV – карбоксилсодержащие каучуки: 12 – СКД-1; 13 – СКД-КТР, СКН-8 КТР; 14 – СКН-14 КТР

ный клубок, концентрация сегментов в котором уменьшается с увеличением расстояния от поверхности (модель 2). В этом случае молекулы связываются с поверхностью адсорбента лишь небольшим количеством из общего числа сегментов [11]. Макромолекулы эпоксидных смол связываются с поверхностью адсорбента одним своим концом, и адсорбционный слой имеет «щеточную» структуру (модель 3).

Увеличение концентрации растворов приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия соседних макромолекул и к связыванию образовавшихся агрегатов с поверхностью адсорбента. Связывание таких агрегатов макромолекул приводит к уменьшению количества адсорбированных сегментов, которые приходятся на одну адсорбированную макромолекулу. Данные десорбции низкомолекулярных каучу-

Таблица 2

Особенности адсорбции олигомерных составляющих эпоксидных композиций при 20°C на порошке алюминия из толуольных растворов (концентрация растворов олигомеров 20 мг/г)

| Марка олигомера | [η], дл/г | A _м , г/г Al | Значения констант | | | | | -ΔG _{адс} , кДж/моль |
|----------------------|-----------|-------------------------|-------------------|----------------|-------|-------|----------------|-------------------------------|
| | | | lgK ₀ | K ₀ | в | B | K ₂ | |
| Олигомерные каучуки: | | | | | | | | |
| гидроксилсодержащие: | | | 0,045 | 1,109 | | | | |
| СКД-ГТР | 0,39 | 900 | | | 0,318 | 31,85 | 7,33 | 13,9 |
| СКН-8 ГТР | 0,42 | 950 | | | 0,325 | 34,84 | 7,25 | 14,2 |
| СКН-14 ГТР | 0,45 | 950 | | | 0,318 | 34,48 | 7,14 | 14,1 |
| СКН-40 ГТР | 0,48 | 950 | | | 0,322 | 27,17 | 7,00 | 13,5 |
| карбоксилсодержащие: | | | 0,100 | 1,259 | | | | |
| СКД-1 | 0,45 | 800 | | | 0,769 | 35,71 | 6,00 | 14,3 |
| СКД-КТР | 0,47 | 800 | | | 0,795 | 40,49 | 6,26 | 14,6 |
| СКН-8 КТР | 0,47 | 800 | | | 0,787 | 37,55 | 6,20 | 14,5 |
| СКН-14 КТР | 0,49 | 800 | | | 0,812 | 36,80 | 6,13 | 14,4 |
| Эпоксидные смолы: | | | 0,385 | 2,430 | | | | |
| ЭА | 0,43 | 1300 | | | 1,010 | 81,30 | 7,35 | 16,2 |
| УП-610 | 0,42 | 1200 | | | 1,040 | 76,85 | 7,30 | 16,0 |
| ЭД-20 | 0,32 | 950 | | | 1,080 | 66,70 | 7,20 | 15,5 |
| Олигоэфиракрилаты: | | | 0,270 | 1,860 | | | | |
| ТГМ-3 | 0,11 | 450 | | | 0,757 | 68,00 | 5,67 | 15,6 |
| МГФ-1 | 0,22 | 800 | | | 0,755 | 70,42 | 6,00 | 15,8 |
| МДФ-1 | 0,25 | 800 | | | 0,764 | 60,00 | 5,95 | 15,3 |
| МГФ-9 | 0,28 | 800 | | | 0,775 | 54,64 | 5,91 | 15,1 |

ков с поверхности алюминия подтверждают это (рис. 2–5): увеличение доли ассоциированных посредством водородных связей макромолекул в бутадиен-нитрильных гидроксил- и карбоксилсодержащих каучуках (табл. 1) приводит к уменьшению количества сегментов, которые связаны с поверхностью адсорбента, и как результат, к увеличению количества десорбированных макромолекул.

Для описания «неленгмюровских» изотерм (S-изотермы) были предложены уравнения, включающие, кроме константы адсорбции, константу тангенциальной когезии. Например, в изотерме Хилла-де Бура [12] третья дополнительная константа характеризует отклонение от идеальности системы вследствие межмолекулярного притяжения адсорбированных молекул друг к другу. С учетом этого по уравнению [13]

$$\ln = \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C + \frac{\theta}{1-\theta} = K_2\theta - \ln K_1 \quad (6)$$

находили значения констант K₁, B (B=1/K₁) и K₂ – аттракционной константы, характеризующей взаимодействие молекул в адсорбционном

слое (межмолекулярное притяжение адсорбированных молекул друг к другу). При этом учитывали, что

$$\theta = \frac{A}{A_M}, \quad \theta' = \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (7)$$

где A – количество адсорбированного олигомера на порошкообразном алюминии при заданной концентрации раствора, мг/г Al; A_м – максимально возможное количество адсорбированного олигомера при той же заданной концентрации раствора (C), мг/г Al.

Значение A_м находили путем построения зависимостей в координатах (lnθ' – lnC + θ') – θ и поиска (с использованием метода наименьших квадратов) его значения, при котором наблюдается наименьшее отклонение точек от линейной зависимости:

$$\ln\theta' - \ln C + \theta' = K_2\theta - \ln K_1, \quad (8)$$

Из полученных линейных зависимостей определяли: lnK₁ по отрезку, отсекаемому на оси ординат, константу B=1/K₁ и энергию адсорб-

ции $\Delta G_{\text{адс}}$ из формулы [13]:

$$B = \frac{1}{C_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{адс}}}{RT}\right), \quad (9)$$

где C_0 – молярная концентрация раствора; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Константа K_2 численно равна тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс. На рис. 6 приведены в качестве примера полученные в координатах $(\ln\theta' - \ln C + \theta')$ – θ линейные зависимости для некоторых олигомерных составляющих эпоксидных композиций; в табл. 2 – значения констант B , K_2 и $\Delta G_{\text{адс}}$.

Сравнение данных табл. 2 показывает общую закономерность адсорбции изученных олигомеров на порошке алюминия (с учетом конформации адсорбированных макромолекул – значения константы K_0 и энергии адсорбционного взаимодействия – значения $\Delta G_{\text{адс}}$): изменение адсорбционной активности олигомеров происходит в следующей последовательности: олигомерные каучуки без функциональных групп <гидроксил- и карбоксилсодержащие олигомерные каучуки <олигоэфиракрилаты <эпоксидные смолы.

Аттракционная константа K_2 изменяется не столь существенно с изменением природы адсорбированного олигомера, тем не менее наибольшее ее значение характерно для олигомерные гидроксилсодержащих каучуков и эпоксидных смол (табл. 2).

С учетом полученных данных различное поведение олигомерных каучуков при их адсорбции на порошке алюминия и характер гистерезиса, по-видимому, обусловлены следующим: олигобутadiен (СКД-0) без концевых функциональных групп адсорбируется на металлической поверхности посредством образования сравнительно непрочных связей физического характера (дисперсионные), которые полностью разрушаются под воздействием добавляемого растворителя – толуола (рис. 5). В случае СКД-ГТР и СКД-КТР, молекулы которых обладают высокой гибкостью, обеспечивающей увеличение количества контактов с металлической поверхностью, и способностью взаимодействовать с поверхностными группами металла, образуется набор межфазных связей – от сравнительно непрочных и разрушающихся под действием растворителя дисперсионных связей до более прочных водородных, что приводит к положительному характеру гистерезиса. Для бутadiен-нитрильных каучуков с меньшей гибкостью макро-

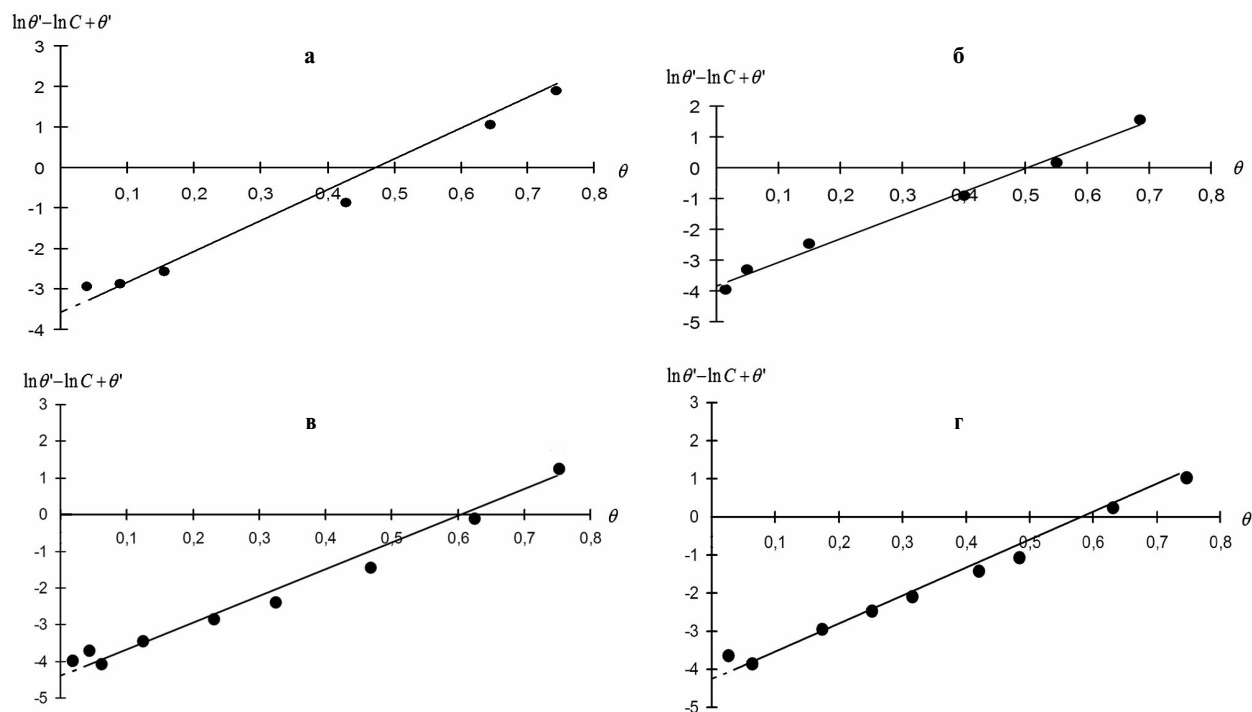


Рис. 7. Зависимости $(\ln\theta' - \ln C + \theta')$ – θ для олигомерных составляющих эпоксидных композиций:
 а – СКД-ГТР ($A_m=900$ мг/г Al); б – СКН-8-ГТР ($A_m=950$ мг/г Al); в – ОЭА МГФ-1 ($A_m=800$ мг/г Al)
 г – эпоксидная смола ЭД-20 ($A_m=950$ мг/г Al)

молекул характерно в большей степени образование водородных связей между поверхностными гидроксильными группами металла и гидроксильными (карбоксильными), а также нитрильными группами каучуков. При десорбции под действием растворителя разрушаются связи, обусловленные дисперсионным взаимодействием молекул каучука с металлической поверхностью, а также менее прочные связи гидроксильных групп металла с нитрильными группами каучуков, что приводит к отрицательному характеру гистерезиса. Однако наличие оставшихся более энергетически прочных водородных связей между концевыми группами каучуков и поверхностными группами металла будет оказывать положительное влияние на формирование свойств композитов.

При введении в состав эпоксидных композиций, отверждаемых полиэтиленполиамином, 10 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы ЭД-20 олигомерных каучуков с концевыми карбоксильными (гидроксильными) группами вследствие формирования на поверхности наполнителя адсорбционного слоя смешанной структуры прочность композитов при растяжении повышается на 15%, возрастает их относительная деформация при разрыве с 6% до 12–16%, ударная вязкость в 1,5 раза. Высокая адсорбционная активность эпоксидной смолы и олигоэфиракрилатов (10 мас.ч.) при их совместном введении в композиции способствует формированию межфазного слоя, обеспечивающего уменьшение механических потерь при динамических нагрузках в композициях, а ремонтные составы на их основе обладают хорошей растекаемостью, механической прочностью.

Выводы

Установлены общие закономерности адсорбции эпоксидных матриц (эпоксидные смолы) и олигомерных модификаторов (каучуки, олигоэфиракрилаты) на модельной металлической поверхности – порошкообразном алюминии и показано, что увеличение их адсорбционной активности наблюдается в следующей последовательности: олигомерные каучуки без функциональных групп <гидроксил- и карбоксилсодержащие каучуки < олигоэфиракрилаты < эпоксидные смолы.

Выяснено, что при адсорбции на наполнителе наиболее вероятной конформацией молекул гидроксилсодержащих каучуков является вытянутые в плоскости макромолекулы, карбоксилсодержащих каучуков и олигоэфиракрилатов – деформированный макромолекулярный клу-

бок, концентрация сегментов в котором уменьшается с увеличением расстояния от поверхности, адсорбционный слой эпоксидных смол имеет «щеточную» структуру.

Олигомерные гидроксилсодержащие каучуки вследствие выгодного расположения макромолекул на металлической поверхности (вытянутые в плоскости макромолекулы имеют возможность максимального контакта с активными поверхностными группами металла) будут конкурировать с эпоксидной матрицей в образовании адсорбционного слоя, способствовать формированию приповерхностного слоя смешанной структуры.

Определена роль взаимодействия олигомерных молекул в адсорбционном слое, характеризуемого аттракционной константой адсорбции, значения которой максимальны для эпоксидных смол и гидроксилсодержащих каучуков.

Выявлена ступенчатая адсорбция карбоксилсодержащих каучуков, обусловленная начальным взаимодействием с адсорбентом более подвижных не связанных водородными связями карбоксильных групп с последующим взаимодействием адсорбат-адсорбат и адсорбцией агрегатов молекул каучуков.

При десорбции олигомерных каучуков обнаружено явление гистерезиса, характер которого зависит от их химической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Edited by Herman F. Mark. – Wiley, 2004. – 3005 p.
2. *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Edited by J.R. Pascault and J.J. Williams. – Wiley, 2010. – 367 p.
3. *Chemia i technologia zywic epoksydowych* / Czuba P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieliowski J. – Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002. – 531 p.
4. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
5. *Совместимость компонентов и фазовое разделение в процессе формирования эпоксидно-каучуковых композиций* / Мужев В.В., Бойко В.П., Мышак В.Д., Грищенко В.К., Нестеров А.Е. // *Полимерный журнал*. – 2016. – Т.38. – № 2. – С.125-134.
6. *Полоз О.Ю., Ліницький С.Г., Кущенко С.М.* Зносостійкі епоксидні композити конструкційного призначення // *Хімічна промисловість України*. – 2015. – № 5(130). – С.25-27.
7. *Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г.* Епоксидні композитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.

8. Дослідження адгезійної міцності та залишкових напружень епоксикомпозитів, модифікованих надвисококачототною електромагнетною обробкою / П.Д. Стухляк, О.С. Голотенко, І.Г. Добротвор, М.М. Митник // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т.51. – № 2. – С.59-63.

9. *Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів*: Пер. з польської / Під ред. І. Словиковської. – Варшава: Варшавська політехніка, 2002. – 244с.

10. *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел*: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

11. *Загордонский В.П., Полонский Т.М.* Влияние молекулярного веса на адсорбцию полимеров из разбавленных растворов и конформация макромолекул на поверхности // *Поверхностные явления в полимерах*. – К.: Наук. думка, 1970. – С.59-64.

12. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1962. – 290 с.

13. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

Поступила в редакцию 24.10.2018

ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ ОЛІГОМЕРНИХ СКЛАДОВИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ПОРОШКУ АЛЮМІНІЮ

О.Ю. Полоз, М.В. Ніколенко, Ю.Р. Ебїч

У даній роботі досліджено адсорбцію олігомерних компонентів епоксидних композицій на порошку алюмінію: епоксидних смол (основна матриця) та модифікуючих добавок – олігоестеракрилатів, олігомерних каучуків різної хімічної природи. Встановлено, що адсорбційна активність олігомерних компонентів, що визначається конформацією їх макромолекул на поверхні адсорбенту й енергією адсорбційної взаємодії, збільшується у наступній послідовності: олігомерні каучуки без функціональних груп <гидроксил- та карбоксил- > <олігоестеракрилати > <епоксидні смоли >. Показано, що при адсорбції на наповнювачі найбільш вірогідними конформаціями молекул гідроксильованих каучуків є витягнуті в площині макромолекули, карбоксильованих каучуків та олігоестеракрилатів – деформований макромолекулярний клубок, адсорбційний шар епоксидних смол має «щіткову» структуру. З'ясовано значення взаємодії олігомерних молекул в адсорбційному шарі, що характеризується атракційною константою адсорбції, значення якої максимальні для епоксидних смол та олігомерних гідроксильованих каучуків. Виявлено ступінчасту адсорбцію карбоксильованих каучуків, що обумовлена початковою взаємодією з адсорбентом більш рухомих не зв'язаних водневими зв'язками карбоксильованих груп з подальшою взаємодією адсорбат-адсорбат і адсорбцією агрегатів молекул каучуку. При десорбції олігомерних каучуків виявлено явище гістерезису, характер якого залежить від їх хімічної природи.

Ключові слова: епоксидна смола, олігоестеракрилат, олігомерний каучук, порошок алюмінію, адсорбція, десорбція.

FEATURES OF THE ADSORPTION OF OLIGOMERIC COMPONENTS OF EPOXY COMPOSITIONS ON ALUMINUM POWDER

A.Yu. Poloz^a, N.V. Nikolenko^b, Yu.R. Ebich^{b,}*

^a LTD «New Technologies», Dnipro, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: vektor@imail.ru

The work presents the results of the study on the adsorption of such oligomeric components of epoxy compositions as epoxy resins (main matrix) and oligoesteracrylates and oligomeric rubbers of various chemical nature (modifying additives) on aluminum powder. The adsorption activity of oligomeric components, determined by the conformation of their macromolecules on the surface of the adsorbent and by the energy of adsorption interaction, increases in the following sequence: oligomeric rubbers without functional groups <hydroxyl and carboxyl-containing rubbers > <oligoetheracrylates > <epoxy resins >. It was shown that, the most likely conformations of molecules of hydroxyl-containing rubbers at the adsorption on a filler are macromolecules which are elongated in the plane, whereas the macromolecules of carboxyl-containing rubbers and oligoether acrylates generate a deformed macromolecular coil. The adsorption layer of epoxy resins has a «brush» structure. We determined the role of the interaction of oligomeric molecules in the adsorption layer that is characterized by the attraction adsorption constant, the value of which is maximal for epoxy resins and oligomeric hydroxyl-containing rubbers. The step-by-step adsorption of carboxyl-containing rubbers was revealed, it is due to the initial interaction of more mobile carboxyl groups, which are not connected by hydrogen bonds, with the adsorbent, and the subsequent interaction «adsorbate-adsorbate» and the adsorption of aggregates of rubber molecules. A hysteresis phenomenon has been observed during desorption of oligomeric rubbers, the feature of hysteresis depends on their chemical nature.

Keywords: epoxy resin; oligoesteracrylate; oligomeric rubber; aluminum powder; adsorption; desorption.

REFERENCES

1. Mark H.F., *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley, 2004. 3005 p.
2. Pascault J.R., Williams J.J., *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Wiley, 2010. 367 p.
3. Czub P., Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych* [Chemistry and technology of epoxy resins]. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Publishers, Warsaw, 2002. 531 p. (in Polish).
4. Khozin V.G., *Usilenie epoksidnykh polimerov* [Strengthening of epoxy polymers]. PIK Dom Pechati Publishers, Kazan', 2004. 446 p. (in Russian).
5. Muzhev V.V., Boyko V.P., Myshak V.D., Grishchenko V.K., Nesterov A.Ye. Sovmestimost' komponentov i fazovoe rozdelenie v protsesse formirovaniya epoksidno-kauchukovykh kompozitsii [Compatibility of components and phase separation in the process of forming epoxy-rubber compositions]. *Polimernyy Zhurnal*, 2016, vol. 38, no. 2, pp. 125-134. (in Russian).
6. Poloz O.Yu., Lipitskiy S.G., Kushchenko S.M. Znosostiiki epoksydni kompozitsii konstruktivnogo pryznachenn'ya [Wear-resistant epoxy composites for constructional purposes]. *Khimichna Promislovist' Ukrainy*, 2015, vol. 5(130), pp. 25-27. (in Ukrainian).

7. Stukhlyak P.D., Buketov A.V., Dobrotvor I.H. Epoksykompozytni materialy, modyfikovani energetychnymy pol'yamy [Epoxy composite materials modified by energy fields]. Zbruch Publishers, Ternopil', 2008. 208 p. (in Ukrainian).

8. Stukhlyak P.D., Holotenko O.S., Dobrotvor I.H., Mytnyk M.M. Doslidzhennya adgeziinoyi mitsnosti ta zalyshkovykh napruzhenÑ epoksykompozytiv, modyfikovanykh nadvysokochastotnoyu elektromagnetnoyu obrobkoyu [Investigation of adhesive strength and residual stresses of epoxy composites modified by ultrahigh-frequency electromagnetic treatment]. *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 59-63. (in Ukrainian).

9. Slovikovs'koya I., *Laboratornyi praktykum z khimiyi ta tekhnologii polimeriv* [Laboratory workshop of chemistry and technology of polymers]. Varshavs'ka Politekhnika Publishers, Warsaw, 2002. 244 p. (in Ukrainian).

10. Parfit G., Rochester K., *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel* [Adsorption from solutions on the surface of solids]. Mir Publishers, Moscow, 1986. 488 p. (in Russian).

11. Zakordonskiy V.P., Polonskiy T.M., *Vliyaniye molekulyarnogo vesa na adsorbtsiyu polimerov iz razbavlennykh rastvorov i konformatsiya makromolekul na poverkhnosti* [The effect of molecular weight on the adsorption of polymers from dilute solutions and the conformation of macromolecules on the surface]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1970. (in Russian).

12. De Bur Y.A. *Dinamicheskii kharakter adsorbtsii* [Dynamic nature of adsorption]. IL Publishers, Moscow, 1962. 290 p. (in Russian).

13. Fridrikhsberg D.A., *Kurs kolloidnoi khimii* [The course of colloid chemistry]. Khimiya Publishers, Leningrad, 1974. 352 p. (in Russian).