

УДК 578.5:620.178.16

*Ю.В. Гаврилюк, К.М. Сухий, Н.М. Євдокименко***ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ З СУМІШІ ОЛІГОЕПОКСИДІВ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Вивчено полімерні матеріали з суміші епоксидної смоли CHS-Ероху 520 (Чехія) з олігомерним каучуком з кінцевими епоксидними групами (ПДІ-3А) при їх сумісному зшиванні метафенілендіаміном. Методом гель-хроматографії показано, що каучук має вузький молекулярно-масовий розподіл. Методом оптичної мікроскопії виконано аналіз процесу структуроутворення полімерного матеріалу. Спостережено бімодальний розподіл еластичних сферичних частинок зшитого каучуку в матриці зшитої смоли: у дисперсійному середовищі, утвореному епоксидною смолою, розповсюджені частинки дисперсної фази каучуку (як з діаметром 0,6–1,0 мкм, так і з діаметром 30–40 мкм). Концентраційна залежність кількості частинок розміром 0,6–1,0 мкм має екстремальний характер (максимальна кількість таких частинок утворюється при введенні 0,05–0,10 об.ч. каучуку в матрицю зі смоли). Вміст частинок розміром 30–40 мкм монотонно зростає при збільшенні вмісту каучуку. Запропоновано схему, що описує еволюцію структуроутворення полімерного матеріалу. Вивчено концентраційні залежності деформаційно-міцнісних властивостей матеріалу у широкому діапазоні концентрацій. При збільшенні вмісту каучуку спостерігається стрибкоподібні зміни властивостей (перколяційний ефект). Методом калориметрії розроблено ізотермічний режим зшивання суміші олігоепоксидів, конверсія епоксидних груп складає 98–99%. Показано, що максимальний рівень деформаційно-міцнісних властивостей полімерного матеріалу реалізується для зшитої смоли, що містить гетерофазу каучуку з мінімальним розміром частинок, оптимальний вміст каучуку визначається умовами геометричного фазового переходу. Показано, що вивчені епоксидна смола та каучук змішуються при будь-яких співвідношеннях.

Ключові слова: олігомери, епоксидна смола, фазова морфологія, перколяція, модифікація, зшивання.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-163-6-88-97

Вступ

Здійснений літературний аналіз виявив актуальність досліджень епокси-каучукових композицій з метою розробки набору в'язучих з широким варіюванням деформаційно-міцнісних властивостей: від пластиків до еластомерів. Стрімкий розвиток сучасної технології полімерів зумовлює розробку нових методів прогнозування

взаємозв'язку склад–структура–властивості для полімерних матеріалів, з метою синтезу нових матеріалів з набором функціональних властивостей, легкістю переробки та екологічною стабільністю [1–4]. Вивчали олігоепоксиди з різною молекулярною масою: епоксидна смола має молекулярну масу ≈ 450 , утворює в структурі полімеру елементи, що забезпечують міцність (потенційна

© Ю.В. Гаврилюк, К.М. Сухий, Н.М. Євдокименко, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Y.V. Havryliuk, K.M. Sukhyu, N.M. Yevdokymenko

природа), в той час як олігомерний каучук має молекулярну масу ≈ 4500 , утворює елементи, які забезпечують еластичність (кінетична природа). Матеріал має матричну структуру, яка дозволяє реалізувати синергію міцності та еластичності.

Методика експерименту

Вивчали композиції епоксидної смоли CHS-Ероху 520 (Чехія) з епоксидним еквівалентом 182 г/моль та динамічною в'язкістю 12,0 Па·с за 25°C. Епоксидну смолу змішували з олігомерним каучуком (кополімер дивінілу з ізопреном, молекулярна маса ≈ 4500).

Композиції виготовляли за такою методикою:

- розраховану кількість компонентів (смола+ПДІ-3А) змішували при 70°C з еквімолекулярною кількістю метафінілендіаміну (МФДА) до розчинення;

- композицію ретельно перемішували в реакторі з мішалкою при швидкості 60 об./с, при температурі 60–70°C, вакуум 1–10 Па, протягом 10 хв.

Зразки для випробувань виготовляли методом хімічного формування: у формі трапеції – для визначення поверхневої енергії руйнування, у формі гантелі – для міцності при розтягу і у формі палички для визначення ударної міцності.

Після затвердіння за розробленим режимом (І стадія – 70°C, 5 год, ІІ стадія – 150°C, 4 год) зразки піддавали відпалу при температурі 160–180°C. Температуру знижували зі швидкістю 5°C/год. З метою одержання кореляційної залежності «склад–структура–властивості» необхідно забезпечити утворення бездефектних зразків і твердіння композиції в умовах однорідного температурного поля, щоб попередити появу осередків перенапруження та забезпечити максимальну конверсію епоксидних груп. З метою розробки режиму твердіння вивчали кінетику процесу на мікрокалориметрі ДАК-1-1 за відомою методикою [5].

Фізико-механічні показники визначали відповідно до діючих стандартів при швидкості деформування 2 мм/хв. Температуру склування визначали на приборі ТМК-2 на вантаження 0,8 МПа, швидкість нагрівання 2°C/хв.

Для затвердіння композицій на основі епоксидної смоли оптимальним є режим [3]: І – стадія 70°C протягом 5 годин, ІІ – стадія 150°C протягом 4 годин.

Конверсію епоксидних груп для усіх вивчених композицій вивчали хімічним методом потенціометричного титрування [6]. Конверсія епоксидних груп за розробленим режимом твердіння

складає 98–99%.

Ефективну поверхневу енергію руйнування визначали за методикою Дж. Бері [3] та вдосконаленою Мак-Гері [3]. Зразок розщеплювали на розривній машині зі швидкістю 0,5 мм за хвилину. У всіх випадках розщеплення зразка відбувалося поступово – напруження зростало без збільшення тріщини до деякої величини, а потім тріщина практично миттєво проростала на деяку довжину, випробування тривало багатократно до повного руйнування зразка.

Результати та обговорення

Варіювання у широкому діапазоні концентрацій співвідношення вивчених олігоепоксидів, зшитих МФДА, дозволяє синтезувати ряд полімерних матеріалів з широким набором деформаційно-міцнісних властивостей. Виявлено, що олігоепоксиди змішуються при будь-яких співвідношеннях.

Методом оптичної мікроскопії, з метою вивчення загальних закономірностей процесу структуроутворення, вивчали морфологію суміші олігоепоксидів. Як видно з мікрофотографій, наведених на рис. 1, суміш олігоепоксидів – це типова колоїдна система. Властивості матеріалу з таких систем визначаються співвідношенням компонентів, властивостями кожного компонента, розміром та формою частинок гетерофазі та міжфазною взаємодією [3].

Розглянемо систему, коли матрицю утворює епоксидна смола:

- при введенні 0,05 об.ч. ПДІ-3А в епоксидну матрицю (рис. 1,а) спостерігається утворення сферичних частинок гетерофазі, розповсюджених випадково;

- спостерігається бімодальний характер утворення частинок гетерофазі (рис. 2, 3);

- концентраційна залежність вмісту частинок з діаметром 0,6–1,0 мкм має екстремальний характер (рис. 2): максимальна кількість частинок гетерофазі утворюється при введенні в епоксидну матрицю 0,10 об.ч. ПДІ-3А;

- концентраційна залежність вмісту частинок з діаметром 30–40 мкм (рис. 3) свідчить про монотонне зростання кількості таких частинок при введенні ПДІ 3А більше 0,10 об.ч.;

- при введенні в епоксидну матрицю ПДІ-3А у кількості більше 0,40 об.ч., спостерігається утворення еластичних ланцюжків в матриці епоксидної смоли (рис. 1,в), при подальшому збільшенні кількості каучуку відбувається інверсія фаз (рис. 1,г).

За результатами експериментальних досліджень (рис. 1), розроблено схему еволюції

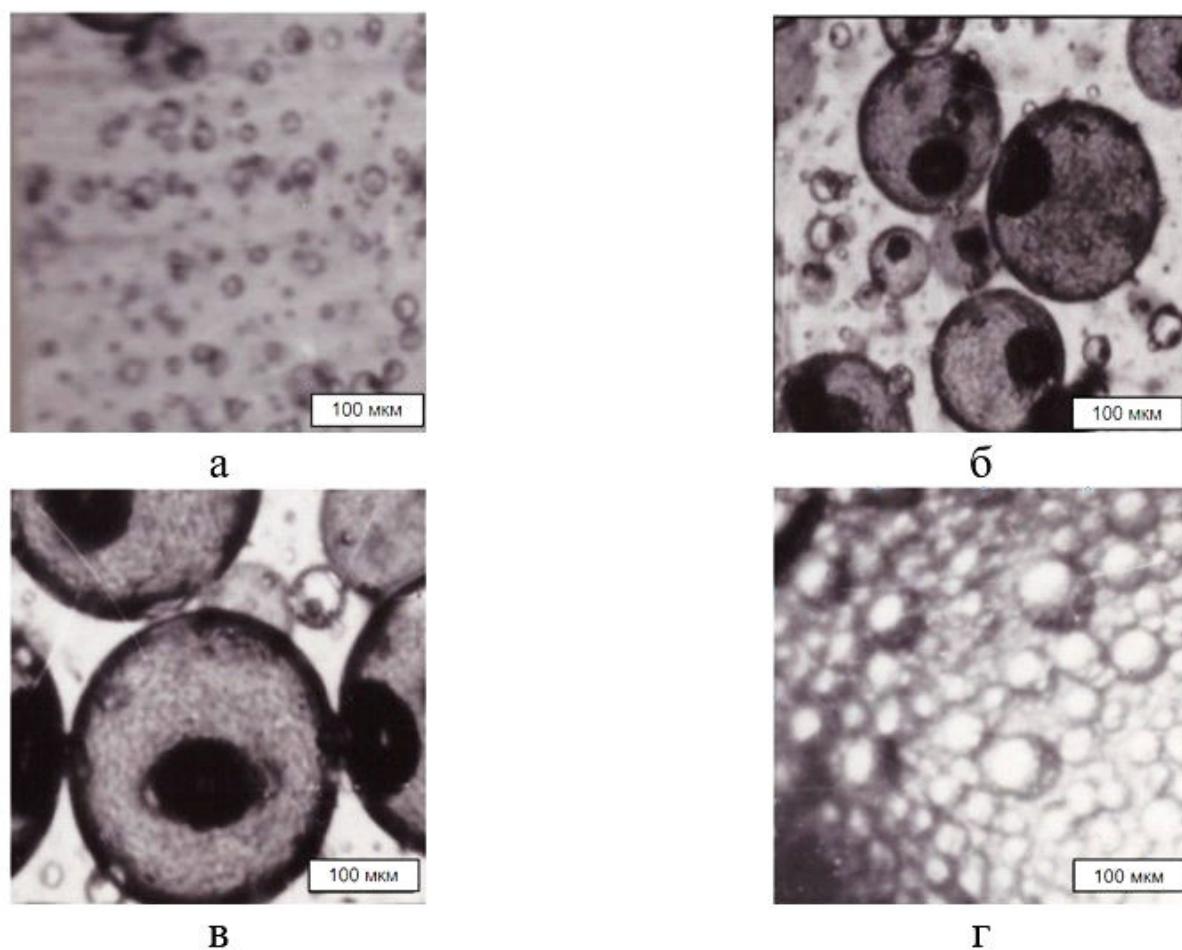


Рис. 1. Мікрофотографії затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А) за даними оптичної мікроскопії при різному вмісті каучуку ПДІ-3А, об.ч: а – 0,05; б – 0,10; в – 0,40; г – 0,95

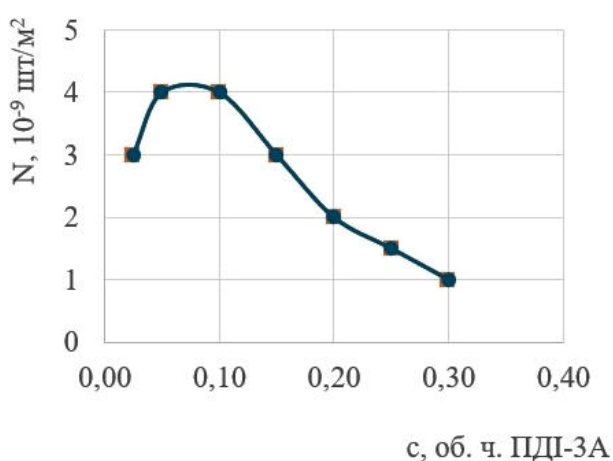


Рис. 2. Концентраційна залежність (с) вмісту частинок гетерофази (N) (діаметр 0,6–1,0 мкм) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

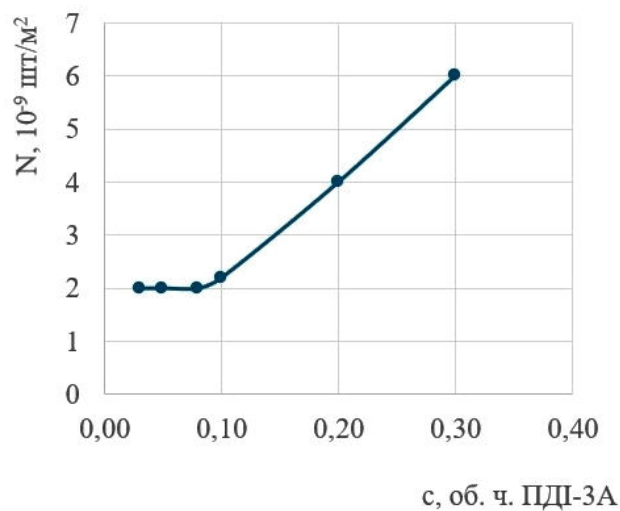


Рис. 3. Концентраційна залежність (с) кількості частинок гетерофази (N) (діаметр 30–40 мкм) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

характеру геометричної фазової морфології полімерного матеріалу з суміші олігоепоксидів (рис. 4). Утворений полімерний матеріал має матричну структуру: елементи структури (дисперсійне середовище та дисперсна фаза) мають різну природу.

Наведені морфологічні перетворення визначають характер концентраційних залежностей (рис. 5–8) рівня властивостей полімерного матеріалу з суміші олігоепоксидів. Концентраційні залежності характеризуються різкою (стрибоподібною) зміною властивостей. Такий ефект має назву перколяційний (рис. 9) [12–14].

Ймовірність геометричного фазового переходу визначають рівнянням:

$$P_c = P^L, \quad (1)$$

де P_c – ймовірність геометричного фазового переходу; P – вміст гетерофази (об.ч.); L – розмірність перколяційної ґратки (рис. 9).

Отже, визначені критичні параметри рівня властивостей до та після порогу перколяції, в цілому, узгоджуються з основними положеннями теорії перколяції. Перколяційний аналіз дозволяє кількісно визначити вплив параметрів геометричної фазової морфології на ймовірність утворення з'єднувального кластеру, який визначає властивості полімерного матеріалу з суміші олігоепоксидів. Експериментальні данні добре узгоджені з рівнянням (1):

– при зменшенні розміру частинок гетерофази L зростає, що зменшує ймовірність геометричного фазового переходу; спостерігається збереження властивостей як матеріалу з матриці (ПДІ-3А), так і матеріалу з матриці епоксидної смоли. Ефект модифікації епоксидної смоли добре відомий з літературних даних [7–9];

– ефект модифікації залежить від оптимального вмісту частинок гетерофази при мінімальній розмірі таких частинок [3].

Проведені розрахунки показують, що при руйнуванні матеріалу, вірогідність зустрічі мікротріщини з поверхнею гетерофази визначається наступним співвідношенням:

$$a \approx \frac{V}{r}, \quad (2)$$

де a – ймовірність зустрічі мікротріщини з поверхнею часток гетерофази; V – оптимальний вміст олігомеру що утворює гетерофазу; r – діаметр частинок гетерофази.

Звідси випливає, що вивчення процесів структуроутворення при синтезі гетерогенної структури, яка містить високоеластичну матрицю і визначає деформаційні властивості композиції, є важливою науковою проблемою. Особливу актуальність набуває розробка наукових основ регулювання структурної організації еластичної фази в матриці смола. Теоретичне і експериментальне дослідження взаємодії фаз у гетерогенній композиційній системі, особливості просторового розподілу дисперсних частинок еластичної фази, характер топології еластичної фази дозволяють зрозуміти механізми і умови протікання процесів структуроутворення. Таким чином, дослідження структурної організації гетерогенної полімерної системи дозволяє передбачити властивості матеріалу і реалізувати технологічні можливості.

Вивчали концентраційну залежність рівня температури склування та деформаційно-міцнісних характеристик матеріалу на основі суміші олігоепоксидів (смола+ПДІ-3А) у широкому діапазоні концентрацій. Як видно з наведених даних

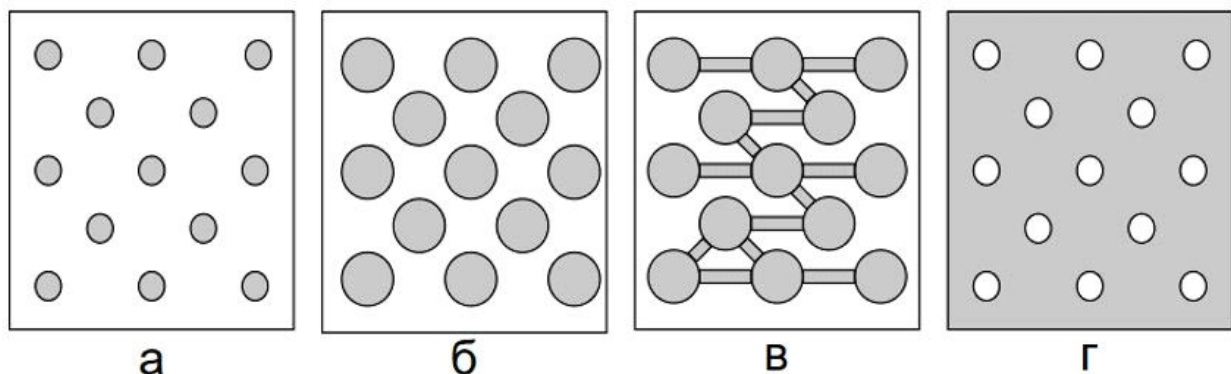


Рис. 4. Схема еволюції характеру морфології затверділої метафінілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А) [7–9] при різному вмісті каучуку, об.ч: а – 0,05 (утворення зерен дисперсної фази ПДІ-3А в дисперсійному середовищі смоли);

б – 0,10 (ріст зерен ПДІ-3А); в – 0,40 (з'єднання зерен дисперсної фази ПДІ-3А – утворення з'єднувального кластеру); г – 0,90 (інверсія фаз – утворення зерен епоксидної смоли в дисперсійному середовищі ПДІ-3А [10–11])

(рис. 2–5), змінюючи співвідношення епоксидної смоли та каучуку ПДІ-3А, можна одержати композиційні матеріали від пластиків до еластомерів. Тут спостерігається ефект модифікації жорсткого пластику при введенні малих добавок каучуку ПДІ-3А: міцність при розтязі зростає на 70% (рис. 3), модуль Юнга зростає на 60% (рис. 4) при збереженні рівня відносного подовження (рис. 5), також зростає на 10°C температура склування (рис. 2). Встановлено, що залежність показників властивостей від складу гетерогенної системи обумовлена послідовними змінами структури композицій (рис. 6): від стану полімеру 1 – ПДІ-3А (дисперсна фаза)/полімер 2 – смола (дисперсійне середовище) до проти-

лежного: від стану полімер 2 – смола (дисперсна фаза)/1 – ПДІ-3А (дисперсійне середовище), включаючи ділянку інверсії фаз.

На рис. 7 наведено еволюцію характеру структури з упорядкованим розподілом частинок каучуку ПДІ-3А за даними оптичної мікроскопії: утворення гетерофази ПДІ-3А в дисперсійному середовищі смола (рис. 7,а); Ріст зерен ПДІ-3А (7,б); з'єднання зерен ПДІ-3А (7,в), інверсія фаз – утворення зерен смоли в дисперсійному середовищі ПДІ-3А. Характер концентраційних залежностей рівня властивостей визначається особливостями формування провідного з'єднувального кластеру (рис 7,а)

Наведені на рис. 10–12 концентраційні залежності поверхневої енергії руйнування і

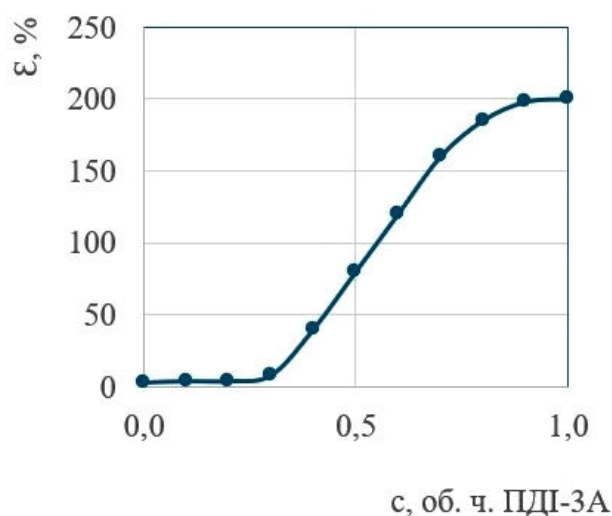


Рис. 5. Концентраційна залежність (с) відносного подовження (ϵ) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

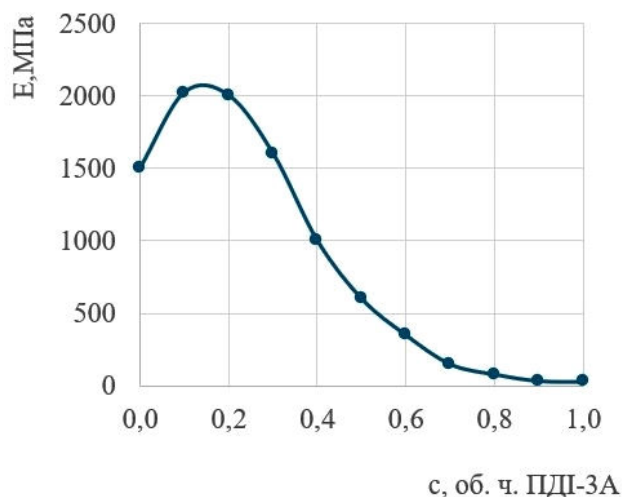


Рис. 7. Концентраційна залежність (с) модуля Юнга (E) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

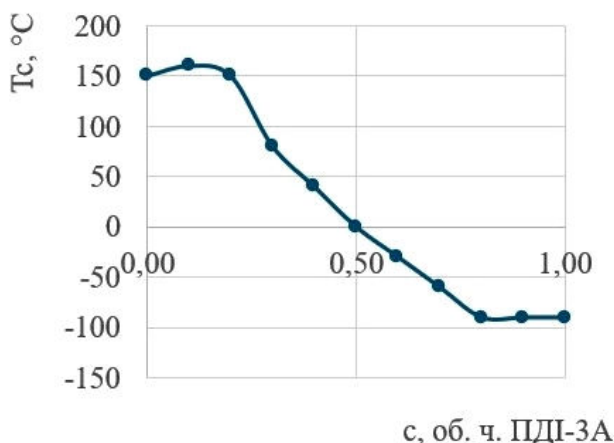


Рис. 6. Концентраційна залежність (с) температури склування (T_c) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

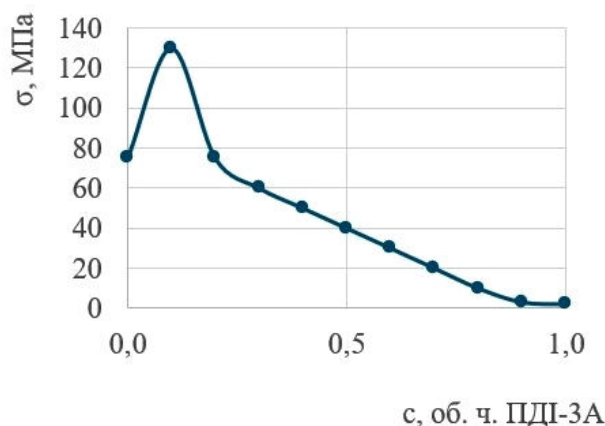


Рис. 8. Концентраційна залежність (с) міцності (σ) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

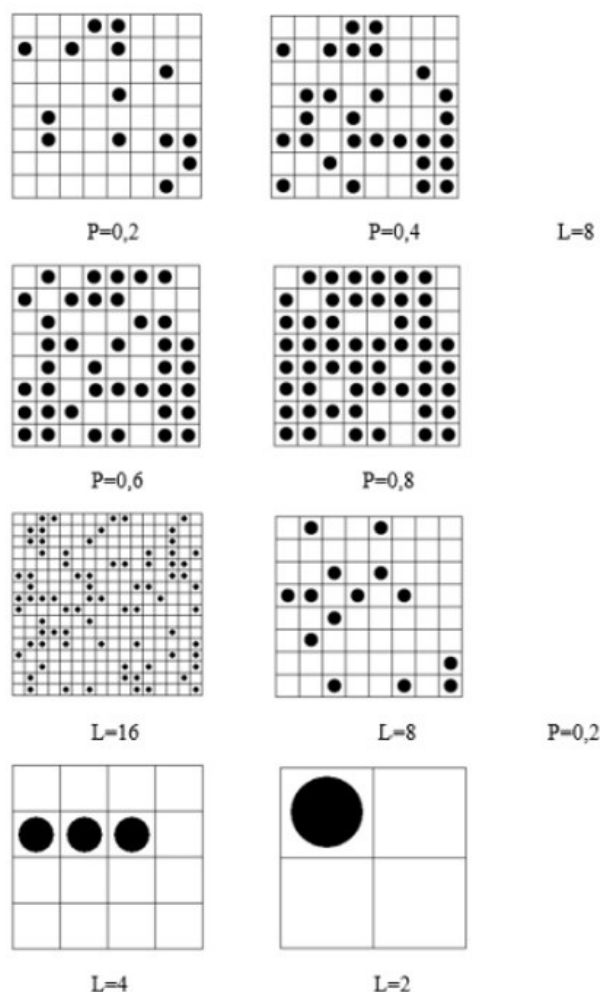


Рис. 9. Приклади перколяційних конфігурацій на квадратній решітці за різних значень P та L (P – частка зайнятих елементів на решітці; L – розмірність решітки)

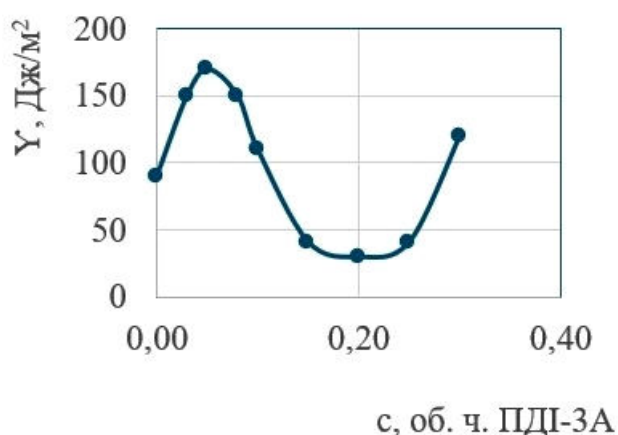


Рис. 10. Концентраційна залежність (c) поверхневої енергії руйнування (Y) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

ударної міцності також мають екстремальний характер: оптимальний вміст ПДІ-3А становить 0,05–0,10 об.ч. Критична величини дефекту зростає при введенні ПДІ-3А більше 0,20 об.ч., також спостерігається зростання поверхневої енергії руйнування (рис. 10).

Ефект зростання міцності пов'язаний з появою частинок гетерофазі діаметром менше 1 мкм. У той же час, збільшення кількості крупних часток гетерофазі діаметром 30–40 мкм (рис. 8) призведе до різкого падіння міцності. Відповідно до теорії Іюффе [3], ефект зростання міцності можна пояснити динамічним розгалуженням тріщини на частках каучуку. Виконані розрахунки показали, що вірогідність зустрічі тріщини з частинками каучуку зростає пропорційно вмісту каучуку і обернено пропорційно діаметру частинок гетерофазі. Одержані результати добре узгоджуються з фактом створення

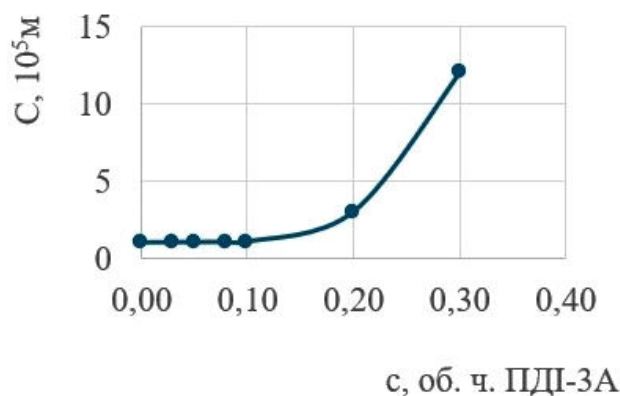


Рис. 11. Концентраційна залежність (c) критичної величини дефекту (C) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

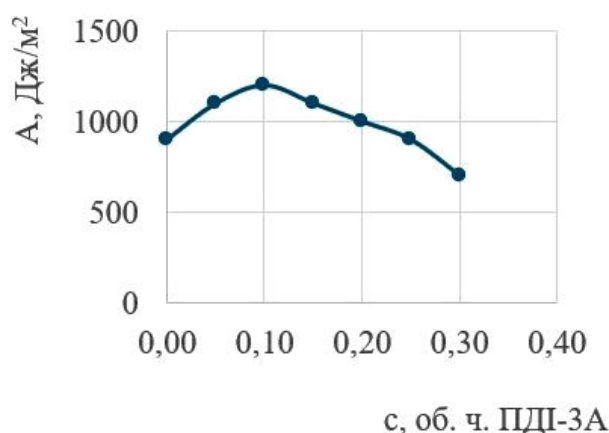


Рис. 12. Концентраційна залежність (c) ударної міцності (A) затверділої метафенілендіаміном композиції (смола+ПДІ-3А)

міцного ударостійкого полістиролу за рахунок введення в матрицю каучуку [3].

Наведені на рис. 7 мікроструктури дозволяють проаналізувати процес структурних перетворень при зміні співвідношення епоксидної смоли з ПДІ-3А: каучук розповсюджений в смолі у вигляді сферичних часток з різко окресленими контурами. Необхідно відзначити бімодальний характер утворених частинок каучуку в епоксидній смолі.

Результати досліджень методом електронної мікроскопії свідчать про те, що надмолекулярна структура епоксидної смоли не змінюється при модифікації каучуком ПДІ-3А, отримані результати добре узгоджуються з тим фактом, що взаємна розчинність полімерів спостерігається вкрай рідко [3].

Для пояснення складної залежності міцності та еластичності (відносного подовження) від співвідношення компонентів у суміші олігоепоксидів (рис. 1, 2) використовують «теорію перколяції», і ця теорія визначає оптимальний об'єм інгредієнту (порог перколяції) та вплив на параметри геометричної фазової морфології матеріалу.

Отже, визначені критичні параметри рівня деформаційно-міцнісних властивостей до і після порогу перколяції у цілому узгоджуються з основними положеннями теорії перколяції (рис. 9):

$$a = \frac{3}{4} \cdot \frac{V}{r_k}, \quad (3)$$

На рис. 6 наведено концентраційну залежність температури склування затверділої композиції (смола + ПДІ-3А), на рис. 7 – модуля Юнга. Спостерігаємо стрибкоподібну зміну властивостей – геометричний фазовий перехід (рис. 3).

На рис. 4 наведено схему еволюції морфології композиції смола+ПДІ-3А при різному вмісті ПДІ-3А. Спостерігається утворення гетерофаз ПДІ-3А у матриці смола (а), при збільшенні вмісту ПДІ-3А розмір частинок гетерофаз зростає (б) при досягненні порогу перколяції відбувається з'єднання часток ПДІ-3А (в). Унаслідок геометричного фазового переходу відбувається інверсія фаз, утворюється система в якій дисперсійне середовище утворює ПДІ-3А, а зерна гетерофаз – епоксидна смола.

Методами оптичної (рис. 13) та електронної мікроскопії (рис. 14) досліджено морфологію композицій із суміші олігоепоксидів – епоксидної смоли та олігодієну з кінцевими епоксидними групами ПДІ-3А у широкому діапазоні концентрацій: від зшитої МФДА смоли до зшитої МФДА ПДІ-3А.

Було досліджено особливості зміни властивостей композицій олігоепоксидів на основі зшитої смоли. Як видно з наведених даних, температура склування для композицій що містять до 0,20 об.ч. ПДІ-3А зростає для зшитої смоли, для композицій суміші ПДІ-3А, що містить до 0,20 об.ч. смола, температура склування не змінюється. Для міцності та модуля Юнга спостерігаємо ефект модифікації смоли: при введенні 0,10 об.ч. ПДІ-3А міцність та модуль Юнга зростають на 50%. Відносно подовження починає зростати в умовах геометричного фазового переходу (інверсія фаз). Ефект зростання міцності та модуля обумовлений зміною механізму руйнування зшитої суміші олігоепоксидів. Максимальний ефект модифікації зшитої смоли спостерігаємо при утворенні частинок гетерофаз з розміром 0,6–1,0 мкм. (рис. 2). Геометричний фазовий перехід (інверсія фаз) спостерігається при зростанні частинок гетерофаз ПДІ-3А діаметром 30–40 мкм

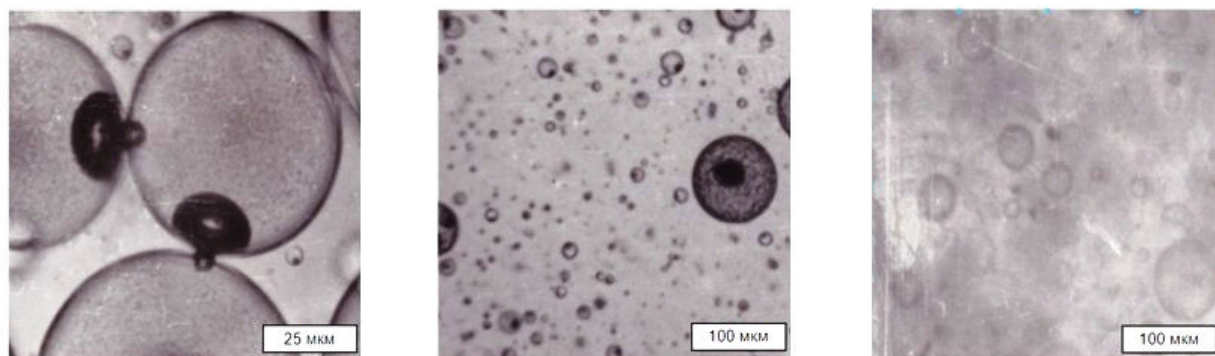
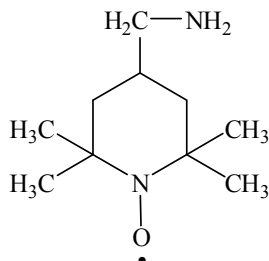


Рис. 13. Структура затверділої метафенілендіаміном композиції (смола + ПДІ-3А) за даними оптичної мікроскопії, при різному вмісті ПДІ-3А, об. ч: а – 0,40; б, в – 0,05 (в – зразок після набрякання в диметилформаміді протягом 24 год)

(рис. 3).

Спостерігаються темні утворення на межі з'єднання частинок гетерофаз (рис. 13); при нагріванні вище температури склування та набряканні у диметилформаміді протягом доби ці утворення зникають, скоріш за все, відбувається утворення пустот.

Сумісність смоли з ПДІ-3А вивчали методом електронного парамагнітного резонансу із використанням радикалу-мітки:



Методом ЕПР виявлено, що епоксидна смола з каучуком ПДІ-3А несумісні: введений в ПДІ-3А радикал-мітка $C_{10}H_{21}N_2O\cdot$ не виявлено в матриці смоли; одержані результати добре узгоджені з даними електронної мікроскопії (рис. 14, 15), де спостерігається збереження характеру надмолекулярної структури ПДІ-3А та смоли при виготовленні суміші, при цьому характер міжфазної межі у суміші олігоепоксидів чіткий і нерозмитий.

З метою обґрунтування режиму зшивання в ізотермічних умовах (для утворення бездефектних зразків) методом калориметрії виявлено, що при оптимальному вмісті ПДІ-3А тепловий ефект реакції зростає не суттєво (5–8%), при тому, що активність епоксидних груп ПДІ-3А значно більша у порівнянні з епоксигрупами смоли. Таким чином, зразки зшивали за відомим режимом

у 2 стадії: перша стадія 70°C протягом 5 годин, друга стадія 150°C протягом 4 годин. Зразки з матрицею ПДІ-3А зшивали при температурі 143°C протягом 3 годин.

Вивчення вискоеластичних матеріалів має практичне значення для прогнозування у подальшому властивостей гуми, унікального полімерного матеріалу штучного походження. Однак вивчення релаксаційних властивостей виявило принципової відмінності механізму деформування зшиті ПДІ-3А від традиційних гум на основі високомолекулярних канчуків. Еластичність гуми визначається конформаційними змінами, що дає змогу до великих зворотних деформацій, в той час як зшиті ПДІ-3А при деформуванні змінюють конфігурацію унаслідок деструкції.

Висновки

Актуальними є дослідження з метою розробки обґрунтованих підходів цілеспрямованого синтезу полімерних матеріалів з комплексом заданих властивостей і виробів з них с кращими показниками працездатності, ресурсо- та енергоємності. Відсутність теорії пояснюється надзвичайною складністю проблеми, перш за все, багатозначністю поняття структура та відсутністю її кількісної міри. Проблеми є між дисциплінарною, її вирішення потребує синтез сучасних знань, з різних галузей, виникає необхідність застосування сучасних методів дослідження.

Виконаний аналіз виявив перколяційні ефекти при варіюванні співвідношенням компонентів олігомерної суміші (каучук з реакційно-здатними епоксидними групами та епоксидна смола) на рівень деформаційно-міцнісних властивостей полімерного матеріалу на основі суміші олігоепоксидів. Встановлено екстремальні залежності деформаційно-міцнісних властивостей від співвідношення компонентів, що пов'язано із формуванням геометричної фазової морфології

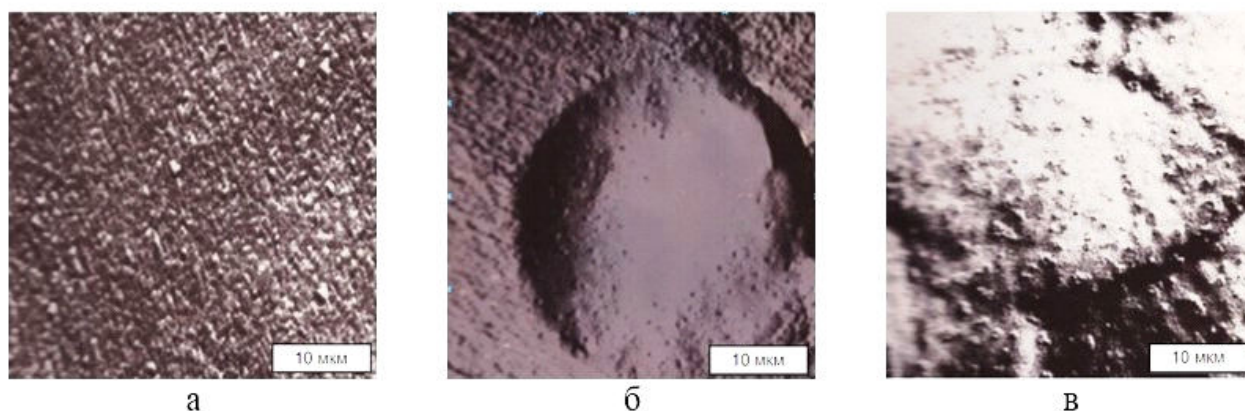


Рис. 14. Мікроструктура затверділої метафенілендіаміном: а — смола; б — композиції (смола+ПДІ-3А); в — ПДІ-3А



Рис. 15. Мікроструктура затверділої метафенілендіаміном композиції смола+ПДІ-3А (0,05 об.ч.)

матеріалу з різним ступенем дисперсності гетерофаз (олігомерного каучуку).

З'ясовано, що максимальний рівень ударної міцності, міцності при розтязі та модуль Юнга реалізується при утворенні геометричної фазової морфології з мінімальним розміром частинок гетерофаз.

Показано, що при модифікації епоксидної смоли рідким каучуком ПДІ-3А спостерігається зростання показників міцності епоксидної смоли на 30–60% (максимальна ударостійкість полімерного матеріалу на основі епоксидної смоли досягається при введенні 8–10 мас.% олігомерного каучуку ПДІ-3А).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lee H.L., Neville K. Handbook of epoxy resins. – McGraw-Hill Book Co, 1967. – 960 p.
2. Pascault J.R., Williams R.J.J. Epoxy polymers: new materials and innovations. – Wiley-VCH, 2010. – 367 p.
3. Полімерні суміші та композити. Монографія / Євдокименко Н.М., Бурмістр М.В., Ващенко Ю.М., Котов Ю.Л. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 223 с.
4. Weisbrodt M., Kowalczyk A., Kowalczyk K. Structural adhesives tapes based on a solid epoxy resin and multifunctional acrylic telomers // *Polymers*. – 2021. – Vol.13. – Art. No. 3561.
5. The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal oxides / Sackl G., Duchoslav J., Pugstaller R., Marchfelder C., Haselgrubler K., Aufray M., Stifter D., Wallner G.M. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 2226.
6. Capricho J., Fox B., Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins // *Polym. Rev.* – 2019. – Vol.60. – No. 1. – P.1-41.
7. Adenine as epoxy resin hardener for sustainable composites production with recycled carbon fibers and cellulosic fibers / Merighi S., Mazzocchetti L., Benelli T., Giorgini L. // *Polymers*. – 2020. – Vol.12. – Art. No. 3054.
8. The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste / Sterligov G.K., Rzhetskiy S.A., Isaeva D.K., Belov N.M., Rasskazova M.A., Drokin E.A., et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 4456.
9. Study on curing kinetics and the mechanism of ultrasonic curing of an epoxy adhesive / Liu Z., Wang H., Chen Y., Kang G., Hua L., Feng J. // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – Art. No. 512.
10. Determination of the structural parameters of crosslinked polymers by the small tensile deformation method / Surdutovich L.I., Ebich Yu.R., Evdokimenko N.M., Ragynska H.F. // *Int. Polym. Sci. Technol.* – 1980. – Vol.5. – No.7. – P.77-79.
11. Evdokimenko N.M., Ebich Yu.R. Forming structure of the liquid rubber with isolated groups // *Int. Polym. Sci. Technol.* 1980. – Vol.5. – No. 4. – P.94-98.
12. Percolation phenomena in polymers contained dispersed iron / Mamunya Y.P., Muzychenko Y.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. // *Polym. Eng. Sci.* – 2022. – Vol.42. – No. 1. – P.90-100.
13. Martyniuk G.V., Aksimentyeva O.I. Percolation phenomena in the polymer composites with conducting polymer filters // *Phys. Chem. Solid State*. – 2021. – Vol.22. – No. 4. – P.811-816.
14. Євдокименко Н.М., Пісоцька Л.А., Кучук Н.Г. Прогнозування властивостей еластомерних композицій за перколяційними моделями // *Adv. Inform. Syst.* – 2017. – Vol.1. – No. 1. – P.70-74.

Надійшла до редакції 01.05.2025

POLYMERIC MATERIALS FROM A MIXTURE OF OLIGOEPOXIDES**Y.V. Havryliuk *, K.M. Sukhyy, N.M. Yevdokymenko****Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine***** e-mail: yuragavriluk@gmail.com**

Polymeric materials based on a mixture of CHS-Epoxy 520 epoxy resin (Czech Republic) and an oligomeric rubber with terminal epoxy groups (PDI-3A) were studied during their joint crosslinking with metaphenylenediamine. Using gel chromatography, it was shown that the rubber possesses a narrow molecular-weight distribution. The structure formation process of the polymeric material was analyzed using optical microscopy. A bimodal distribution of elastic spherical rubber particles crosslinked within the resin matrix was observed: in the dispersion medium formed by the epoxy resin, dispersed rubber-phase particles were found with diameters of 0.6–1.0 μm and larger particles with diameters of 30–40 μm . The concentration dependence of the number of 0.6–1.0 μm particles exhibited extremal behavior (the maximum number of such particles formed when introducing 0.05–0.10 parts by volume of rubber into the resin matrix). The content of 30–40 μm particles increased monotonically with rising rubber content. A model scheme describing the evolution of structure formation of the polymeric material was proposed. Concentration dependences of the deformation-strength properties of the material were studied over a wide range of concentrations. A stepwise change in properties (a percolation effect) was observed with increasing rubber content. An isothermal curing regime for the oligoepoxide mixture was developed by calorimetry, achieving an epoxy-group conversion of 98–99%. It was shown that the maximum level of deformation-strength properties is attained for a cured resin containing a rubber heterophase with minimal particle size; the optimal rubber content is determined by the conditions of a geometrical phase transition. It was demonstrated that the studied epoxy resin and rubber are miscible in any ratio.

Keywords: oligomers; epoxy resin; phase morphology; percolation; modification; crosslinking.

REFERENCES

1. Lee HL, Neville K. *Handbook of epoxy resins*. McGrawHill Book Co.; 1967. 960 p.
2. Pascault JR, Williams RJJ. *Epoxy polymers: new materials and innovations*. Wiley-VCH; 2010. 367 p. doi: 10.1002/9783527628704.
3. Yevdokymenko NM, Burmistr MV, Vashchenko YM, Kotov YL. *Polimerni sumishchi ta kompozyty* [Polymer mixtures and composites]. Dnipropetrovsk: Ukrainian State University of Chemical Technology; 2003. 223 p. (in Ukrainian).
4. Weisbrodt M, Kowalczyk A, Kowalczyk K. Structural adhesives tapes based on a solid epoxy resin and multifunctional acrylic telomers. *Polymers*. 2021; 13: 3561. doi: 10.3390/polym13203561.
5. Sackl G, Duchoslav J, Pugstaller R, Marchfelder C, Haselgrubler K, Aufray M, et al. The interaction of waterborne epoxy/dicyandiamide varnishes with metal oxides. *Polymers*. 2022; 14: 2226. doi: 10.3390/polym14112226.
6. Capricho JC, Fox B, Hameed N. Multifunctionality in epoxy resins. *Polym Rev*. 2019; 60(1): 1-41. doi: 10.1080/15583724.2019.1650063.
7. Merighi S, Mazzocchetti L, Benelli T, Giorgini L. Adenine as epoxy resin hardener for sustainable composites production with recycled carbon fibers and cellulosic fibers. *Polymers*. 2020; 12: 3054. doi: 10.3390/polym12123054.
8. Sterligov GK, Rzhavskiy SA, Isaeva DK, Belov NM, Rasskazova MA, Drokin EA, et al. The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste. *Polymers*. 2022; 14: 4456. doi: 10.3390/polym14204456.
9. Liu Z, Wang H, Chen Y, Kang G, Hua L, Feng J. Study on curing kinetics and the mechanism of ultrasonic curing of an epoxy adhesive. *Polymers*. 2022; 14: 512. doi: 10.3390/polym14030512.
10. Surdutovich LI, Ebich YuR, Yevdokymenko NM. Determination of the structural parameters of crosslinked polymers by the small tensile deformation method. *Int Polym Sci Tech*. 1980; 5(7): 77-79.
11. Yevdokymenko NM. Forming structure of the liquid rubber with isolated groups. *Int Polym Sci Tech*. 1980; 5(4): 94-98.
12. Mamunya YP, Muzychenko YV, Pissis P, Lebedev EV, Shut MI. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. *Polym Eng Sci*. 2022; 42: 90-100. doi: 10.1002/pen.10930.
13. Martyniuk G, Aksimentyeva O. Percolation phenomena in polymer composites with conducting polymer fillers. *Phys Chem Solid State*. 2021; 22(4): 811-816. doi: 10.15330/pccs.22.4.811-816.
14. Yevdokymenko NM, Pysotska LA, Kuchuk NH. Prohnozuvannya vlastyvoستي elastomernykh kompozytsii za perkoliatsiynymy modeliamy [Predicting the properties of elastomer composites using percolation models]. *Adv Inform Syst*. 2017; 1(1): 70-74. (in Ukrainian). doi: 10.20998/2522-9052.2017.1.13.