

DOI:10.12737/article_5af5a72d746331.91778503

Кочергин Ю.С., д-р техн. наук, проф.,
Григоренко Т.И., канд. техн. наук, ст. н.с.,
Золотарева В.В., канд. техн. наук, доц.
Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОСУЛЬФОНОВ. ЧАСТЬ 1. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

viktoria802@gmail.com

Исследовано влияние низкомолекулярных полисульфонов (олигосульфонов) различной молекулярной массы с концевыми карбоксильными и фенольными группами на термомеханические свойства эпоксидных полимеров. Синтез олигосульфонов осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в среде диметилсульфоксида. Состав и строение полученных олигосульфонов подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Показано, что введение олигосульфонов способствует повышению температуры стеклования эпоксидной матрицы вследствие увеличения плотности химической сетки в отвержденной эпоксидной смоле и обогащения композиции более термостойким компонентом по сравнению с самой матрицей. Определенный вклад в увеличение термостойкости эпоксидной матрицы вносят также дополнительные водородные связи между молекулами олигосульфона, эпоксидного олигомера и отвердителя. Величина эффекта повышения термостойкости композиции в большей степени зависит от количества введенного модификатора и его молекулярной массы и в значительно меньшей мере – от природы концевых групп.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отвердитель, олигосульфон, модификация, термомеханические свойства, температура стеклования.

Введение. Расширение областей применения эпоксидных смол ставит задачу создания новых материалов, с большим температурным интервалом эксплуатации, улучшенными физико-механическими и адгезионными свойствами. В этой связи значительный научный и практический интерес представляют эпоксидные композиции, модифицированные соединениями, содержащими дифенилсульфоновые фрагменты [1–24]. Объясняется это тем, что группировки $-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$ – обладают высокой термической устойчивостью (соединения, содержащие их, разлагаются на воздухе при температуре выше 350 °С), а наличие дифенилсульфоновых фрагментов в полимерной цепочке придает полимерам высокую термостойкость. Наглядным примером этого являются ароматические полисульфоны, полисульфоксиды, полисульфонарилаты, полисульфонкарбонаты, полисульфонимиды и ряд других полимеров [25]. Наибольшее практическое значение среди перечисленных полимеров нашли ароматические полисульфоны (ПСН) и полиэфирсульфоны (ПЭС) [26–28].

В настоящее время для модификации эпоксидных смол с успехом применяют добавки высокомолекулярных ароматических полисульфонов. Модифицирующий эффект таких добавок заключается в улучшении влагостойкости, термостойкости, прочности при разрыве и ударной прочности эпоксидных композиций.

Первые работы, посвященные модификации эпоксидных смол ароматическими ПСН, опубликованы в начале 80-х годов [38–40]. Например, использовали эпоксидные смолы DER-332 (фирма Доу) и МУ-720 (фирма Ципа-Гейги), отвердитель – ангидрид метилтетрагидрофталевой кислоты, ускоритель отверждения – 2-этил-4-метилимидазол и полиэфирсульфоны марок 100Р и 300Р (фирма ICI) [38]; диглицидиловый эфир бисфенола А, триглицидиловый эфир парааминофенола и тетраглицидиловый эфир 4,4'-ДАДФМ (МУ-720), отвердители – 4,4' ДАДФС и дициандиамид, полиэфирсульфон марки 100Р.

В отличие от высокомолекулярного 300Р (молекулярная масса (ММ) 50 – 60 тыс.), полиэфирсульфон 100Р имеет ММ = 23000 и около 80 % его молекул содержат по одной -ОН группе.

Совмещение эпоксидных смол, отвердителей и ускорителя с ПЭС проводили через раствор в метилхлориде, растворитель удаляли под вакуумом при 323 К в течение 8 часов. Композиции отверждали по режимам: 2 часа при 423 К, 2 часа при 453 К [38]; или 7 часов при 363 К, 16 часов при 393 К, 2 часа при 423 К, 2 часа при 453 К, 4 часа при 473 К [39].

Разработана также методика смешения компонентов в расплаве [40], заключающаяся в том, что вначале смешивали при 463 К расплавы смолы МУ-720 и ПЭС марки 100Р, затем в обра-

зовавшийся прозрачный расплав при 463 К внесли 4,4'-ДАДФС. Расплав впрыскивали в предварительно дегазированные стальные формы, прогретые до 413 К, доотверждение проводили в течение 2 часов при 453 К. Подобная методика позволяет совместить (контроль по прозрачности расплава) до 30 масс. ч. полиэфирсульфона со 100 масс. ч. смолы МУ-720 в отличие от 25 масс. ч. полимера, совмещаемого через раствор в метилхлориде [39].

Хорошую совместимость ПЭС с эпоксидными смолами и отвердителями связывают с близостью их параметров растворимости [40]. Например, параметр растворимости для диглицидилового эфира бисфенола А составляет 20,5; триглицидилового эфира пара-аминофенола – 22,4; смолы МУ-720 – 22,5; 4,4'-ДАДФС – 23,4; дициандиамида – 32,4; полиэфирсульфона – 23,2 (МДж/м³)^{0,5}. Однако, в ходе отверждения эпоксидной матрицы ее параметр растворимости возрастает и молекулы ПЭС выделяются в самостоятельную фазу в виде глобул диаметром от 0,2 до 8 мкм. Добавки ПЭС увеличивают во всех случаях ударную вязкость эпоксидных полимеров [38, 41 – 43]. Что касается теплостойкости эпоксидных полимеров, то в случае системы DER-332 + ангидрид метилтетрагидрофталевой кислоты T_c увеличивается от 443 до 448К [38]; МУ-720 + ангидрид метилтетрагидрофталевой кислоты T_c снижается от 498 до 463 – 473 К [39]; МУ-720 + 4,4'-ДАДФС T_c снижается от 463 до 443 К [40]. Такие результаты связывают с тем, что модифицирующие добавки ПЭС снижают плотность сшивки тетрафункциональной эпоксидной смолы [38, 39].

Установлено, что введение ПЭС не изменяет механических свойств эпоксидных композиций при низких температурах, но несколько снижает модуль упругости при высоких температурах, это обусловлено, как полагают, частичным смещением эпоксидной смолы и ПЭС и уменьшением за счет этого плотности поперечных связей. Структурные исследования показали бимодальный характер распределения частиц ПЭС в матрице эпоксидной смолы и наличие модифицирующего полимера в обеих фазах. Величина сопротивления изгибу не изменяется существенно при введении ПЭС из-за, как предполагают, невысокой адгезии между частицами и матрицей и отсутствия вследствие этого факторов, замедляющих скорость роста трещин [44].

В работе [45] исследовано влияние ПЭС, на морфологию, эффективность разрушения и растягивающие свойства эпоксидного полимера. Эпоксидная смола представляла смесь диглицидилового эфира бисфенола F (DGEF) (продукт РУ306) и триглицидиламинофенол (смола

МУ0510). Отверждающим агентом служил аминный отвердитель 4,4'-метиленис-(3-хлор-2,6-диэтиланилин) (MCDEA). Компоненты были использованы в соотношении: 1 масс. ч. РУ306 : 1,17 масс. ч. МУ0510 : 1,42 масс. ч. MCDEA. В качестве термопластичного модификатора был использован ПЭС в виде порошка производства Cytec Engineered Materials, Великобритания. Термопластик имел концевые реакционноспособные группы. Первоначально его растворяли в смеси эпоксидной смолы и отвердителя, а затем он выделялся в виде отдельной фазы в процессе отверждения эпоксидной смолы. При этом если ПЭС берется в относительно малых концентрациях, то он присутствует в виде сферических частиц в непрерывной фазе эпоксидной матрицы. Однако по мере увеличения содержания термопласта наблюдался переход к непрерывной микроструктуре, а при больших концентрациях модификатора имело место инверсия фазовой структуры, когда сферические частицы эпоксидной смолы распределяются по непрерывной матрице термопластичного полимера. Установлено, что ударная вязкость и энергия разрушения образцов монотонно возрастают с увеличением содержания полиэфирсульфона. Так, добавление 35 масс. ч. ПЭС повышает трещиностойкость эпоксидного полимера с 0,688 до 1,11 МН/м. Ударная вязкость при этом увеличивается с 215 до 530 Дж/м². Это увеличение, по мнению авторов, не связано с наблюдаемыми изменениями в морфологии, а обусловлено количеством введенного термопласта.

Результаты динамического механического анализа показывают, что температуры стеклования немодифицированного оксида и содержащего ПЭС практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что с помощью данного метода невозможно сделать заключение о степени разделения фаз. Вероятно, это связано с тем, что температуры стеклования исходного оксида и ПЭС очень близки.

Ряд работ [46–52] посвящен исследованию адгезионного взаимодействия на границе раздела модифицированная ПСН эпоксидная смола–волокно. Авторами показано, что прочность сцепления полимерной матрицы с волокном имеет экстремальную зависимость максимумом при содержании 10 масс. ч. полисульфона. При этом прочность при растяжении увеличивается примерно на 25 %, а адгезионная прочность при сдвиге в 2,5 раза. При этом следует обратить внимание на очень низкую базу для сравнения: всего 6,3 МПа для немодифицированного полимера. Изменение адгезионной прочности связано авторами с изменением структуры межфазного слоя

[53, 54]. Установлено также, что введение термопласта может ускорять процесс отверждения и вызывать появление сетки лабильных физических связей. Эффект упрочнения проявляется в большей степени при циклическом нагружении, чем при квазистатическом и ударном нагружении. На основе проведенных исследований [55–57] были разработаны связующие для композиционных материалов с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, трещиностойкостью и теплостойкостью.

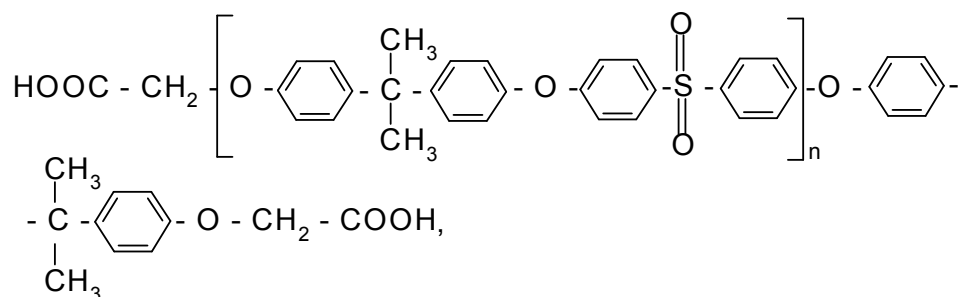
Таким образом, исследованию структуры и свойств полисульфонов, а также расширению областей их применения уделяется большое внимание. Однако представленные в литературе сведения о влиянии полисульфонов на величину адгезионной прочности и ударопрочности часто весьма противоречивы. К тому же для совмещения полисульфона на основе бисфенола А, обычно имеющего ММ = 40–50 тыс., с эпоксидными смолами требуются высокие температуры, что приводит к заметному увеличению вязкости смолы. Поэтому для работы с композициями, содержащими высокомолекулярный ПСН, требуются повышенные температуры их переработки. Применение таких составов при комнатной температуре (то есть без нагревания) возможно только при добавлении в них растворителя или

разбавителя, что априори ухудшает экологические и основные физико-механические свойства. В свете этого большой интерес представляют низкомолекулярные полисульфоны, которые легче совмещаются с эпоксидной смолой и не вызывают существенного возрастания вязкости системы.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния низкомолекулярных полисульфонов на термомеханические свойства эпоксидных полимеров.

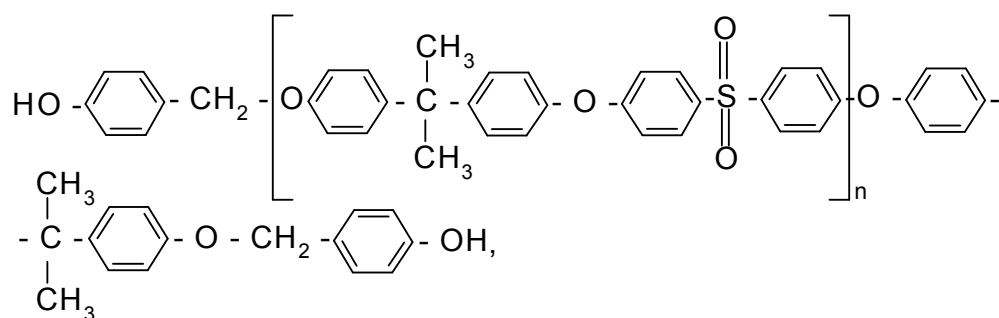
Методология. В качестве объектов исследования выбраны эпоксидные полимеры на основе диглицидилового эфира бисфенола А, которые получали отверждением промышленной смолы марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп – не менее 20,0 % и молекулярной массой – 390 – 430.

Отвердителем служил широко применяемый на практике диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д. Динамическая вязкость при 323 К – не более 1,0 Па · с. В качестве модификаторов были использованы олигосульфоны (ОСФ) с разной молекулярной массой и разной химической природой концевых реакционноспособных групп, а именно олигосульфоны с концевыми карбоксильными группами:



где $n = 3$ (Б-3-К), $n = 6$ (Б-6-К), $n = 10$ (Б-10-К), $n = 50$ (Б-50-К);

и концевыми фенольными группами:



где $n = 3$ (Б-3-Ф), $n = 30$ (Б-30-Ф), $n = 100$ (Б-100-Ф).

Основные свойства олигосульфонов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства олигосульфонов

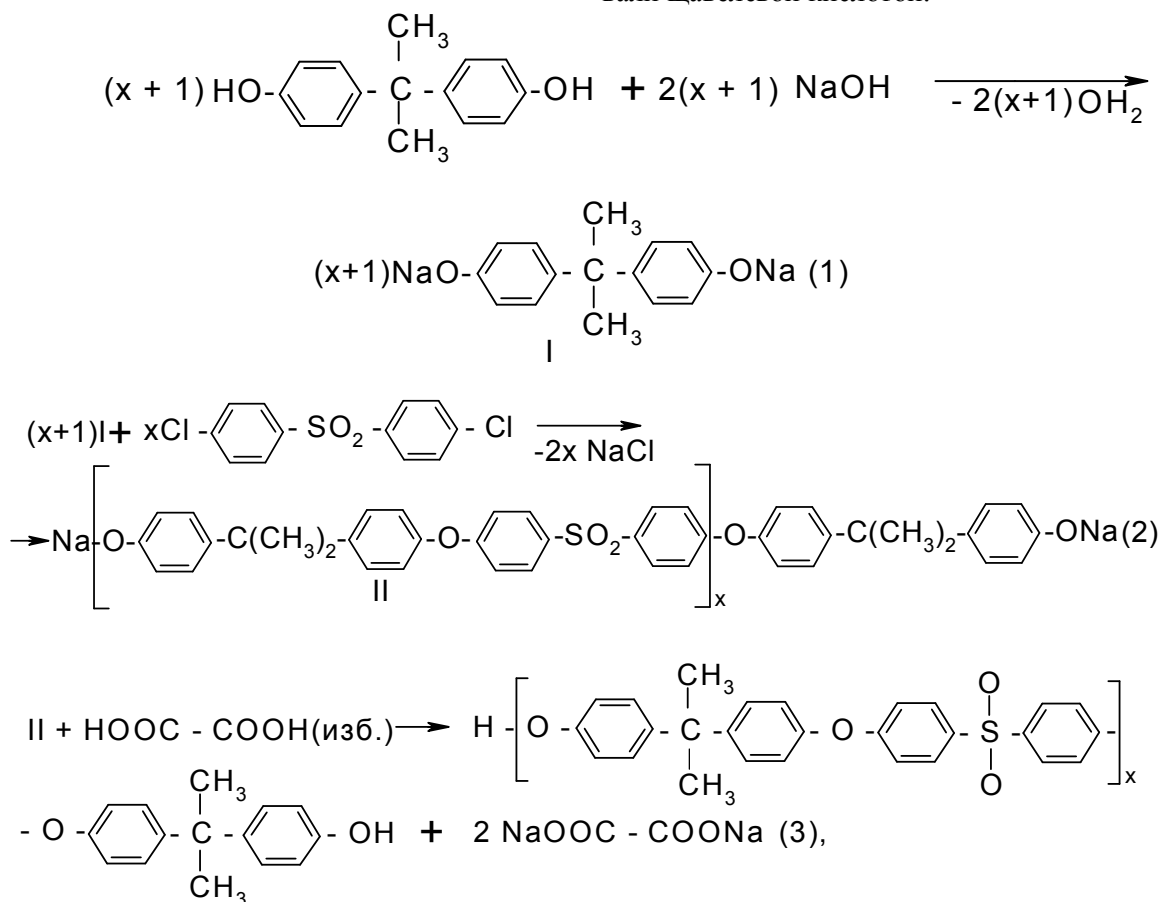
Шифр образца	Молекулярная масса	Параметр растворимости,* (МДж/м ³) ^{0,5}	Температура размягчения, К	
			в капилляре	термомеханический метод
Б-3-К	1200	20,27	425–431	423
Б-6-К	2500	20,33	431–438	433
Б-10-К	4700	20,42	450–456	451
Б-50-К	22500	20,46	–	466
Б-3-Ф	1480	20,91	427–159	436
Б-30-Ф	13500	20,66	–	463
Б-100-Ф	44500	20,46	–	478

*Определяли расчетным путем по формуле [58]:

$$\delta = \left(\frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} \right)^{1/2},$$

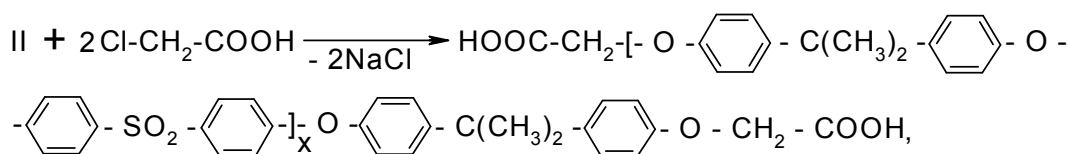
где ΔE_i – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину эффективной мольной энергии когезии; N_A – число Авогадро; ΔV_i – вандерваальсовый объем молекулы, складывающийся из вандерваальсовых объемов атомов.

Синтез олигосульфонов с концевыми фенольными группами осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в среде диметилсульфоксида. Первая стадия процесса заключалась во взаимодействии 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (бисфенола А) с водным раствором гидроксида натрия. На второй стадии образовавшийся бисфенолят взаимодействовал с 4,4'-дихлордифенилсульфоном с образованием олигосульфона. На третьей стадии продукт обрабатывали щавелевой кислотой.



где $x = 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 100$.

При синтезе олигосульфонов с концевыми карбоксильными группами первые две стадии процесса осуществлялись аналогично уравнениям 1 и 2. На третьей стадии раствор олигомерного дифенолята обрабатывали монохлоруксусной кислотой:



где $x = 3, 6, 10, 30, 50, 100$.

Состав и строение полученных олигосульфонов подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. В частности, на ИК-спектрах наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: для связей S=O сульфонильных групп при 565, 1110, 1160, 1300 и 1330 см^{-1} ; для С-Н связей изопропилиденовых групп при 1360, 1410 и 2970 см^{-1} ; для С-Р связей метиленовых групп при 2875 см^{-1} ; для О-Н связей концевых фенольных и карбоксильных групп при 3600 – 3650 см^{-1} .

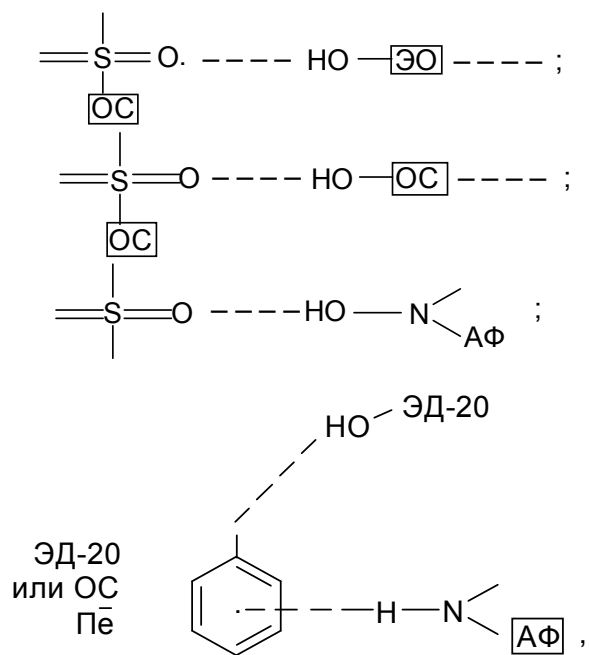
Совмещение олигосульфонов с эпоксидной смолой проводили при 393 К. Отверждение композиций вели без подвода тепла извне: 293 К / 240 ч (режим I) и с термообработкой: 293 К/72 ч + 393 К/3 ч (режим II).

Объекты исследования представляли собой пленки толщиной 100 – 150 мкм, полученные при отверждении полимерных композиций между двумя полированными поверхностями металлических плит, покрытых тонким слоем антиадгезива.

Термомеханические исследования пленочных образцов проводили на установке [59, 60] при постоянной растягивающей нагрузке. Величина приложенного напряжения при записи термомеханических кривых составляла 1 МПа.

Основная часть. Результаты термомеханического анализа показывают (рис. 1), что введение ОСФ способствует повышению T_c эпоксидных полимеров, причем в наибольшей степени эффект проявляется в области малых добавок (до 3–5 масс. ч.). В диапазоне концентраций 5–20 масс. ч. T_c мало чувствительна к количеству ОСФ (рис. 2). При этом на концентрационных зависимостях T_c наблюдается максимум, интенсивность которого возрастает с увеличением молекулярной массы ОСФ. По абсолютной величине температура стеклования возрастает с увеличением

ММ, достигая максимального значения для Б-10-К (в этом случае удается повысить T_c на 27 К), а затем убывает в области больших ММ. Указанная тенденция имеет место и для термообработанных пленок, только для них максимумы на концентрационных зависимостях T_c выражены более отчетливо, хотя максимальное увеличение теплостойкости не превышает 20 К. Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом [61]. Как видно из рис. 1, введение ОСФ приводит к снижению деформативности образцов в высокоэластическом состоянии ($\epsilon_{в.э.}$), что указывает на увеличение плотности химической сшивки в эпоксидном полимере (n_c). При этом $\epsilon_{в.э.}$ вначале убывает с ростом ММ олигосульфонов, достигая минимального значения (что соответствует максимуму n_c) для Б-10-К, при использовании которого удается добиться максимального повышения теплостойкости. Затем, для Б-50-К деформация $\epsilon_{в.э.}$ несколько возрастает, а температура стеклования, наоборот, убывает. Таким образом, добавка ОСФ способствует увеличению плотности химической сетки в отвержденной эпоксидной смоле, вследствие чего возрастает и T_c . Помимо увеличения плотности поперечного сшивания, повышение T_c при введении ОСФ обусловлено также и тем, что композиция обогащается более теплостойким компонентом по сравнению с самой матрицей. В соответствии с правилом смесей это приращение T_c должно составлять ~ 9 К. Наконец, определенный вклад в увеличение теплостойкости (а также упрочнение эпоксидной матрицы) должны вносить и дополнительные водородные связи, образующиеся в эпоксиполимере при введении ОСФ, между молекулами олигосульфона, эпоксидного олигомера и отвердителя:



где ОС – олигосульфон; АФ – аминифенольный отвердитель; ЭО – эпоксидный олигомер; --- водородная связь.

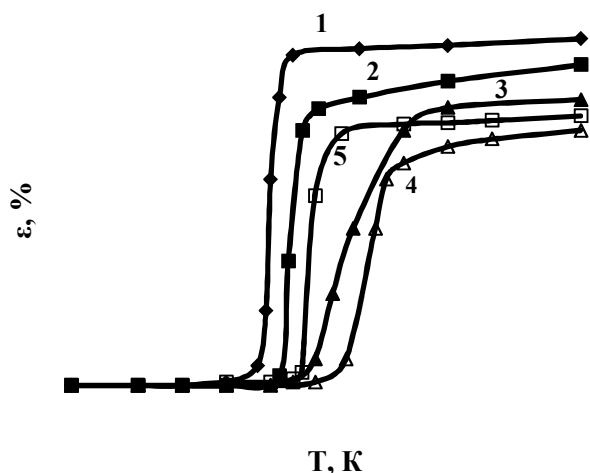
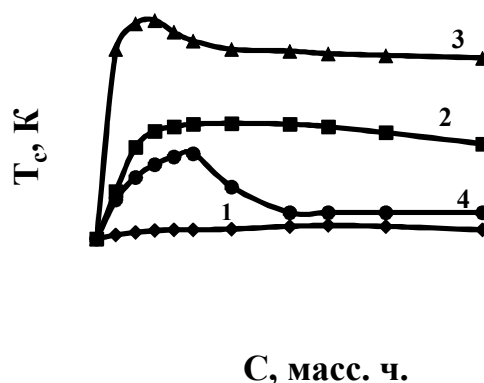


Рис. 1. Термомеханические кривые исходного эпоксидного полимера (1) и модифицированного 10 масс. ч. олигосульфонов Б-3-К (2), Б-6-К (3), Б-10-К (4), Б-50-К (5). Образцы отверждены по режиму II

Следует отметить, что полученные нами результаты, на первый взгляд, находятся в противоречии с данными работы [38], где показано, что добавка полисульфонов не приводила к повышению T_c . Более того, в ряде случаев наблюдалось даже некоторое снижение теплостойкости. Это было связано автором с уменьшением ρ_c из-за того, что молекулы полисульфона препятствуют вступлению части оксирановых циклов эпоксидного олигомера в реакцию отверждения. Хотя в

цитируемой работе отсутствуют сведения о молекулярной массе использованных полисульфонов (марок ICI 100P и 300P), на основании приведенных значений их температуры размягчения (~498 K) можно заключить, что их ММ была весьма значительной (по крайней мере, выше 50 000). Тогда, с учетом выявленной нами тенденции к снижению T_c модифицированных полимеров при увеличении молекулярной массы для олигосульфонов с ММ > 5000, можно предположить не противоречие, а соответствие полученных нами и описанных автором [38] данных.

а)



б)

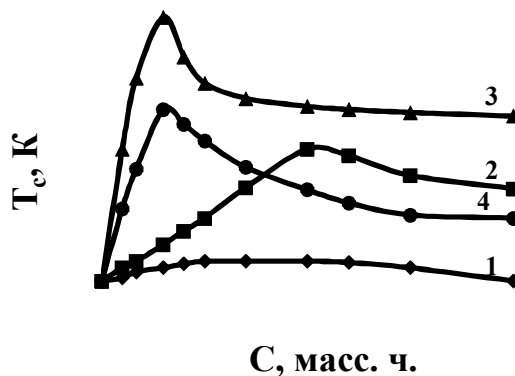


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (T_c) от концентрации (С) олигосульфонов: Б-3-К (1), Б-6-К (2), Б-10-К (3), Б-50-К (4). Образцы отверждены по режиму I (а) и II (б)

Выводы. Таким образом, модификация ЭО олигосульфонов приводит к формированию систем, характеризующихся повышенной теплостойкостью. Величина эффекта в большей степени зависит от количества введенного модификатора и его молекулярной массы и в значительно меньшей мере – от природы концевых групп.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976. 415 с.
2. Impact modifiers: how to make your compound tougher // *Plast, Addit. and Compound*. 2004. Vol. 6. № 3. Pp. 46–49.
3. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация структуры и свойств полимеров // *Известия Вузов. Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. № 4. С. 3–10.
4. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
5. Полимерные смеси. Т. 1: Систематика / Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 618с.
6. Арина М.П., Ильин С.О., Макарова В. В. Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2015. Т. 57. № 2. С. 152–161.
7. Yoon T., Kim B.S., Lee D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // *Journal Applied Polymer Science*. 1997. Vol.66. Pp. 2233–2242.
8. Zheng S., Guo Q., Mi Y. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A) // *Polymer*. 2003. Vol. 44. Pp. 867–876.
9. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // *Polymer*. 1999. Vol. 40. Pp. 5249–5255.
10. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups // *Polymer*. 1995. Vol.36. Pp. 43–47.
11. Hayes B.S., Sefelus J.C. Variable Temperature Cure Polyetherimide Epoxy-Based Prepreg Systems // *Polymer engineering and science*. 1998. Vol. 38, № 2. Pp. 357–370.
12. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // *Polymer*. 2000. Vol. 41. Pp. 4451–4459.
13. Kishi H., Shi Y.-B., Huang J., Yee A. F. Shear ductility and toughenability study of highly cross-linked epoxy / polyethersulphone // *Journal of Materials and Science*. 1997. Vol. 32. Pp. 761–771.
14. Николаев В.П., Попов В.Д., Сборовский А.К. Прочность и надежность намоточных стеклопластиков. Л.: Машиностроение, 1983. 163 с.
15. Финкельштейн М.И. Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1983. 120 с.
16. Соколов А.Д., Артемов В.С. Терморезактивные пластмассы для электротехники. М.: Энергоатомиздат, 1984. 160 с.
17. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова думка, 1986. 96 с.
18. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов // *Пластические массы*. 2002. № 2. С. 14–21.
19. Varley R.J., Hodgkin J.H., Simon G.P. Toughening of a trifunctional epoxy system. Part VI. Structure property relationships of the thermoplastic toughened system // *Polymer*. 2001. Vol. 42. Pp. 3847–3858.
20. Bakar M., Bialkowska A., Molenda J., Piasek J. Preparation and properties evaluation of thermoplastic modified epoxy nanocomposites // *Macromol. Sci. Part B. Phys.* 2012. Vol. 51. Pp. 1159–1171.
21. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers // *Adhes*. 2010. Vol. 86. Pp. 726–741.
22. Горбаткина Ю.А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть 1. Общие представления // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2004. №4. С. 18–24.
23. Горбаткина Ю.А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть 2. Эпоксидиановые олигомеры (окончание) // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2004. №5. С. 24–24.
24. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. Properties of unidirectional GFRPs based on an epoxy resin modified with polysulphone or an epoxyurethane oligomer // *Mechanics of Composite Materials*. 2006. Vol. 73. №6. Pp. 513–526.
25. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. М.: Химия, 1984. 1056 с.
26. Сторожук И.П., Валецкий П.М. Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1978. Т.12. С. 127–176.
27. Бутаева В.И., Никулина Е.П. Высокотермостойкие конструкционные термопласты за рубежом // *Химическая промышленность за рубежом: Обзорная информация*. М.: НИИТЭХИМ, 1988. Вып. 6. С. 30–63.
28. Tullo A.H. Engineering polymers // *Chem. and Eng. News*. 2003. Vol. 81. № 22. Pp. 21–25.

29. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г. Формирование сетчатых полимеров // *Успехи химии*. 1971. Т. 40. № 1. С. 117–141.
30. Zukas W.Z., Dunn D.A., Gilbert M.D. Analysis of the amine cure of epoxy resins using model compounds // *Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. Vol. 56: Spring Meet, Denver, Colo.* 1987. Washington, D.C. 1987. Pp. P. 346–350.
31. Пат. 2222556 Россия, МПК⁷ С 08 L 63/02, С 08 К 13/02. Способ получения эпоксидных пресс-материалов / Лапицкий В.А., Лапицкая Т.В. – Заявл. 13.08.2001. – Оpubл. 27.01.2004
32. Заявка 1275674 ЕПВ, МПК⁷ С 08 G 59/40, С 08 G 59/50. Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition // Mitsubishi Rayon Co., Ltd Goto R., Hayashi S., Saito T., Kaneko T. and oth. – Заявл. 20.04.2001. – Оpubл. 15.01.2003
33. Choy I.-C., Plazek D.J. The physical properties of bisphenol-A-based epoxy resins during and after curing // *Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1986. Vol. 24. № 6. Pp. 1303–1320.
34. Kim S.C., Brown H.R. Impact-modified epoxy resin with glassy second component // *J. Mater. Sci.* 1987. Vol.22. № 7. Pp. 2589 – 2594.
35. Erina O.P., Pakhomova L.K., Berlin A.A. Deformation and fracture of epoxy-amine networks // *Crosslinked Epoxies. Prag. Meet Macromol. 9th Discuss. Conf., Prague, July 14 – 17, 1986. Programme. Prague.* 1986. Pp. 60.
36. Жубанов Б.А., Сырманова К.К., Мирфаизов Х.М., Степанов Б.Н. Исследование кинетики отверждения глицидиловых эфиров ксилитана 4,4'-диаминодифенилсульфоном // *Известия АН КазССР. Сер. Хим.* 1983. № 6. С. 56–59.
37. Асланов Т.А., Демьянник Н.Я. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 имидом и ангидридом 2-сульфотерефталевой кислоты // *Пластические массы.* 2002. № 1. С. 26 – 28.
38. Raghava R.S. Secondary transitions and fracture toughness of cured epoxy resins and their blends with polyethersulfones // *28th Nat. SAMPE Symp. and Exhib.* 1983. Vol. 28. Pp. 367 – 373.
39. Buckall C.B., Partridge I.K. Addition of polyethersulphone to epoxy resins // *Brit. Polym. J.* 1983. Vol. 15. №1. Pp. 71 – 75.
40. Ibrahim A.M., Quinlivan T.J., Seferis J.C. Processing of polyethersulfone reinforced high performance epoxy blends // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1985. Vol. 26. №1. Pp. 277–278.
41. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // *Пластические массы.* 2003. № 12. С. 38 – 41.
42. Заявка 10155157 Германия, МПК⁷ С 08 L 63/00. Modifizierte Epoxidharze / BASF AG, Alig I., Holst M., Weber M. – Заявл. 06.09.2001. – Оpubл. 22.05.2003
43. Кербер М.Л., Горбунова И.Ю., Шустов М.В. Модификация теплостойких связующих для композиционных материалов // *Доклады междунар. конф. «Композит–2004».* Саратов: Изд-во СГТУ, 2004. С. 27–30.
44. Raghava R.S. Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend // *Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1987. Vol. 25. № 5. P. 1017–1031.
45. Paluvail N.R., Mohanty S., Nayak S.K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review // *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* 2014. Vol. 53. Pp. 1723–1758.
46. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксидного связующего // *Успехи в химии и химической технологии.* 2015. Т. 26. № 3. С. 106–109.
47. Зюкин С.В., Аринина М.П., Жиронкина Н.В. Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на свойства эпоксидного связующего // *Успехи в химии и химической технологии.* 2012. Т. 29. № 10. С. 62–64.
48. Горбунова И.Ю., Дорошенко Ю.Е., Зюкин С.В. Рекинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфирамидом // *Пластические массы.* 2015. № 4. С. 30–39.
49. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. и др. Исследование влияния полисульфона и полиэфирсульфона на рекинетические закономерности процесса отверждения эпоксидного связующего // *Химическая промышленность сегодня.* 2016. № 11–12. С. 7–9.
50. Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В. и др. Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2015. Т. 57. № 2. С. 152–161.
51. Горбунова И.Ю., Шустов М.В., Кербер М.Л. Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров // *Инженерно-физический журнал.* 2003. Т. 6. № 3. С. 1–4.
52. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на ударную вязкость эпоксидного связующего // *Успехи в химии и химической технологии.* 2013. Т. 27. № 3(143). С. 101–103.
53. Чалых А.Е., Герасимов В.К. Фазовые равновесия и фазовая структура смесей

полимеров // Успехи химии. 2004. Т. 73. №1. С. 63–78.

54. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон–отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. №7. С. 1148–1159.

55. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А. Свойства однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиуретановым олигомером // Механика композитных материалов. 2006. Т. 42, № 6. С. 739–758.

56. Солодилов В.И., Баженов С.Л., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Определение энергии межслойного разрушения стеклопластика на образцах в виде сегментов кольца // Механика композитных материалов. 2003. Т. 38. № 5. С. 615–626.

57. Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М.

Органопластики на основе сложных гибридных матриц, включающих в качестве модификаторов эпоксидных смол полисульфон и углеродные нанотрубки // Химическая физика. 2012. Т. 31. №6. С. 63–71.

58. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

59. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.

60. Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Салазкин С.Н. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 880–887.

61. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пластические массы. 2005. № 10. С. 9–16.

Информация об авторах

Кочергин Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры общеинженерных дисциплин.

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского.

Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

Григоренко Татьяна Ильинична, кандидат технических наук.

E-mail: grigorencot2013@mail.ru

Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31

Золотарева Виктория Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров

E-mail: viktoriam802@gmail.com

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского.

Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

Поступила в марте 2018 г.

© Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В., 2018

Y.S. Kochergin, T.I. Grigorenko, V.V. Zolotareva
PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF MIXTURES OF EPOXY
POLYMERS AND OLIGOSULFONES.

PART 1. THERMOMECHANICAL PROPERTIES

The influence of low molecular weight polysulfones (oligosulfones) of different molecular weight with terminal carboxylic and phenolic groups on the thermomechanical properties of epoxy polymers is investigated. Synthesis of oligosulfones carried out by the reaction of nucleophilic substitution in the environment of dimethyl sulfoxide. The composition and structure of the resulting oligosulfones confirmed by the data of elemental analysis, IR - and PMR-spectroscopy. It is shown that the introduction of oligosulfones contributes to an increase in the glass transition temperature of the epoxy matrix due to an increase in the density of the chemical grid in the cured epoxy resin and enrichment of the composition with a more heat-resistant component compared to the matrix itself. A certain contribution to the increase in heat resistance of the epoxy matrix also make additional hydrogen bonds between molecules of oligosulfones, epoxy resin and hardener. The value of the effect of increasing the heat resistance of the composition depends to a greater extent on the amount of the modifier and its molecular weight, and to a much lesser extent – on the nature of the end groups.

Keywords: epoxy resin, hardener, oligosulfone, modification, thermomechanical properties, glass transition temperature.

REFERENCES

1. Van Krevelen D.V. Properties of polymers correlations with chemical structure: Trans. from English. Edited by A.Y. Malkin. M.: Chemistry, 1976, 415 p.
2. Impact modifiers: how to make your compound tougher. *Plast., Addit. and Compound*, 2004, vol. 6, no 3, pp. 46–49.
3. Kochnev A.M., Galibeev S.S. Modification of the structure and properties of polymers. *Izv. Higher educational. Chemistry and chemical technology*, 2003, vol. 46, no. 4, pp. 3 – 10.
4. Lee H., Neville K. Handbook of epoxy resins. Moscow: Energy, 1973, 415 p.
5. Polymer blends. Vol. 1: Taxonomy / edited by D. R. Paul, C. B. Bucknel. Trans. from English under the editorship of V. N. Kulezneva., SPb.: Scientific bases and technologies, 2009, 618p. (In Russian)
6. Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V. Compatibility and rheological properties of epoxy oligomer mixtures with aromatic polyesters. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Series A*, 2015, vol. 57, no. 2, pp. 152–161.
7. Yoon T., Kim B.S., Lee D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends. *Journal Applied Polymer Science*. 1997, vol. 66, pp. 2233–2242.
8. Zheng S., Guo Q., Mi Y. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A). *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 867–876.
9. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone–epoxy blends. *Polymer*, 1999, vol.40, pp. 5249–5255.
10. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/ poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups. *Polymer*, 1995, vol. 36, pp. 43–47.
11. Hayes B.S., Sefelus J.C. Variable Temperature Cure Polyetherimide Epoxy-Based Prepreg Systems. *Polymer engineering and science*, 1998, vol. 38, no 2, pp. 357–370.
12. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins. *Polymer*. 2000, vol. 41, pp. 4451–4459.
13. Kishi H., Shi Y.-B., Huang J., Yee A.F. Shear ductility and toughenability study of highly cross-linked epoxy/polyethersulphone. *Journal of Materials and Science*, 1997. vol. 32. pp. 761–771.
14. Nikolaev V.P., Popov V.D., Zborowski A.K. Durability and reliability of the winding of fiberglass. L.: Mechanical Engineering, 1983, 163 p.
15. Finkelstein M.I. Industrial application of epoxy paints and varnishes. L.: Chemistry, 1983, 120 p.
16. Sokolov A.D., Artemov S.V. Thermosetting plastics for electrical engineering. M.: Energoatomizdat, 1984, 160 p.
17. Lapitsky V.A., Kritsuk A.A. Physico-mechanical properties of epoxy polymers and fiberglass. Kyiv: Naukova Dumka, 1986. 96 p.
18. Mikhailin Yu.A., Kerber M.L., Gorbunova I. Y. Binder for polymer composite materials. *Plasticheskiye massy*, 2002, no. 2, pp. 14–21.
19. Varley R.J., Hodgkin J.H., Simon G.P. Toughening of a trifunctional epoxy system. Part VI. Structure property relationships of the thermoplastic toughened system. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 3847–3858.
20. Bakar M., Bialkowska A., Molenda J., Piasek J. Preparation and properties evaluation of thermoplastic modified epoxy nanocomposites. *Macromol. Sci. Part B. Phys.*, 2012, vol. 51, pp. 1159–1171.
21. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers. *Adhes.* 2010, vol. 86, pp. 726–741.
22. Gorbatkina Yu.A. Influence of modifiers on the adhesive properties of polymer compositions. Part 1. Common views. *Glues. Sealants. Technologies*, 2004, no. 4, pp. 18–24.
23. Gorbatkina Yu.A. Influence of modifiers on the adhesive properties of polymer compositions. Part 2. Epoxy oligomers (ending). *Glues. Sealants. Technologies*, 2004, no. 5, pp. 24–24.
24. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. Properties of unidirectional GFRPs based on an epoxy resin modified with polysulphone or an epoxyurethane oligomer. *Mechanics of Composite Materials*, 2006, vol.73, no.6, pp. 513–526.
25. Büller K.U. *Spezialplaste*: Trans. with German. M.: Chemistry, 1984. 1056 p.
26. Storozhuk I.P., Valetsky P.M. Chemistry and technology of high molecular compounds: Results of science and technology. M.: VINITI, 1978, vol. 12, pp. 127–176.
27. Butaeva V.I., Nikulina E.P. High-Temperature structural thermoplastics abroad. *Chemical industry abroad: Overview*. Moscow: NIITEKHIM, 1988, vol. 6, pp. 30–63.
28. Tullo A.H. *Engineering polymers*. *Chem. and Eng. News*, 2003, vol. 81, no. 22, pp. 21–25 .
29. Trostyanskaya E.B., Babaevski P.G. Formation of polymeric networks. *Advances in chemistry*, 1971, vol. 40, no. 1, pp. 117–141.
30. Zukas W.Z., Dunn D.A., Gilbert M.D. Analysis of the amine cure of epoxy resins using model compounds. *Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc.*

ACS Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. vol. 56: Spring Meet, Denver, Colo. 1987. Washington, D.C., 1987, pp. 346–350.

31. Lapitsky V.A., Lapitskaya T.V. The method of producing epoxy moulding materials. Pat. RF, no. 2222556, 2004.

32. Goto R., Hayashi S., Saito T., Kaneko T. Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition. Pat. Japan, no. 1275674, 2003.

33. Choy I.-C., Plazek D.J. The physical properties of bisphenol-A-based epoxy resins during and after curing. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1986, vol.24, no 6, pp. 1303–1320.

34. Kim S.C., Brown H.R. Impact-modified epoxy resin with glassy second component. Mater. Sci., 1987, vol.22, no. 7, pp. 2589–2594.

35. Erina O.P., Pakhomova L.K., Berlin A.A. Deformation and fracture of epoxy-amine networks. Crosslinked Epoxies. Prag. Meet Macromol. 9th Discuss. Conf., Prague, July 14–17, 1986. Programme. Prague, 1986, p. 60.

36. Zhubanov B.A., Shirmanova K.K., Mirgazov H.M., Stepanov B.N. The study of the kinetics of curing glycidyl ethers xilian 4,4-diaminodiphenylsulfone. Izv.of the Kazakh SSR. Ser. Chem., 1983, no. 6, pp. 56–59.

37. Aslanov T.A., Demyanenko N.I. Curing of epoxy resin ED-20 and honey and anhydride 2-sulfoderivatives acid. Plasticheskiye massy, 2002, no. 1, pp. 26–28.

38. Raghava R.S. Secondary transitions and fracture toughness of cured epoxy resins and their blends with polyethersulfones. 28th Nat. SAMPE Symp. and Exhib., 1983, vol. 28, pp. 367–373.

39. Buckall C.B., Partridge I.K. Addition of polyethersulphone to epoxy resins. Brit. Polym. J., 1983, vol. 15, no. 1, pp. 71–75.

40. Ibrahim A.M., Quinlivan T.J., Seferis J.C. Processing of polyethersulfone reinforced high performance epoxy blends. Amer. Chem. Soc. Polym., Prepr., 1985. vol. 26, no. 1, pp. 277–278.

41. Gorbunova I. Y., Kerber M. L., Shustov M. V. Peculiarities of behavior of epoxy binders modified with a thermoplastic. Plasticheskiye massy, 2003, no. 12, pp. 38–41.

42. Alig I., Holst M., Weber M. Modifizierete Epoxidharze. Pat. Germany, no. 10155157, 2003.

43. Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Shustov M. V. Modification of the heat-resistant binder for composite materials. Proceedings of the international. Conf. "Composite-2004". Saratov: Publishing House of SGTU, 2004, pp. 27–30.

44. Raghava R.S. Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend. Polym. Sci.: Polym. Phys., 1987, vol. 25, no. 5, pp. 1017–1031.

45. Paluvail N.R., Mohanty S., Nayak S.K. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. Polymer-Plastics Technology and Engineering», 2014, vol. 53, pp. 1723–1758.

46. Sopotov R.I., Gorbunova I.Y., Onuchin D.V. Impact modifiers polysulfone and polyethersulfone on the mechanical properties of epoxy-amine binder. Successes in chemistry and chemical technology, 2015, vol. 26, no. 3, pp. 106–109.

47. Zyukin S.V. Arinina M.P., Zhironkina N.V. The study of the influence of the content of thermoplastic modifiers and curing regime on the properties of epoxy-amine binder. Successes in chemistry and chemical technology, 2012, vol. 29, no. 10, pp. 62–64.

48. Gorbunova I.Y., Doroshenko Y.E., Zyukin V. Rheokinetic curing of epoxy oligomer ED-20 modified with polysulfone and polyetherimides. Plasticheskiye massy, 2015, no. 4, pp. 30–39.

49. Sopotov R.I., Gorbunova I.Y., Kerber M. L. The study the influence of polysulfone and polyethersulfone on rheokinetics laws of the curing process of epoxy-amine binder. Chemical industry today, 2016, no. 11–12, pp. 7–9.

50. Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V. Compatibility and rheological properties of mixtures of epoxy oligomer with aromatic polyesters. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A, 2015, vol. 57, no. 2, pp. 152–161.

51. Gorbunova I.Yu., Shustov M.V., Kerber M.L. Influence of thermoplastic modifiers on the properties and curing of epoxy polymers. Journal of Engineering physics, 2003, vol. 6, no. 3, pp. 1–4.

52. Sopotov R.I., Gorbunova I.Y. The study of the influence of the content of thermoplastic modifiers and curing regime on the toughness of epoxy-amine binder. Successes in chemistry and chemical technology, 2013, vol. 27, no. 3(143), pp. 101–103.

53. Chalykh A.E., Gerasimov V.K. Phase equilibrium and phase structure of polymer blends. Successes of chemistry, 2004, vol. 73, no. 1. pp. 63–78.

54. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Buchtyeev A.E. Compatibility and the evolution of the phase structure of blends of polysulfone-setting epoxy resins. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. 2003, vol. 45, no. 7. pp. 1148–1159.

55. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. Properties of unidirectional fiberglass based on epoxy resin modified with polysulfone or epoxy polyurethane oligomer. Mechanics of composite materials, 2006, vol. 42, no. 6, pp. 739–758.

56. Solodilov V.I., Bazhenov S.L., Gorbatkina Yu.A., Kuperman A.M. Determination of energy of interlaminar fracture of glass on the samples in the form of segments of rings. Mechanics of composite materials, 2003, vol. 38, no. 5. pp. 615–626.

57. Solodilov V.I., Korokhin R.A., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M. Organoplastic on the basis of a complex hybrid matrix, such as modifiers of epoxy resins polysulfone and carbon nanotubes // Chemical physics. 2012, vol. 31, no. 6. pp. 63–71.

58. Askadsky A.A., Matveev Yu.I. Chemical structure and physical properties of polymers. M.: Chemistry, 1983, 248 p.

59. Malkin A.Y., Askadsky A.A., Kovriga V. V. Methods of measurement of mechanical properties of polymers. M.: Chemistry, 1978. 336 p.

60. Kochergin Yu.S., Askadsky A.A., Salazkin S. N. The study of creep of linear and reticulated polymers based polyarylates and epoxy polymers. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A, 1978, vol. 20, no. 4, pp. 880–887.

61. Kochergin Yu.S., Kulik T.A., Grigorenko T. I. The adhesive composition based on modified epoxy resin. Plasticheskiye massy, 2005, no. 10, pp. 9–16.

Information about the author

Yuri S. Kochergin, PhD, Professor.

E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky
Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31

Tatyana I. Grigorenko, PhD.

E-mail: grigorencot2013@mail.ru

Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31

Vmtoriya V. Zolotareva, PhD, Assistant professor.

E-mail: viktorija802@gmail.com

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky
Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31

Received in March 2018