

DOI: 10.34031/article\_5ce292ca4e3828.69724445

<sup>1</sup>Кочергин Ю.С., <sup>1</sup>Григоренко Т.И., <sup>1,\*</sup>Золотарева В.В.<sup>1</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского  
Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31

\*E-mail: viktorias802@gmail.com

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОСУЛЬФОНОВ. ЧАСТЬ 2. СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Аннотация.** В продолжение исследований изучено влияние низкомолекулярных полисульфонов (олигосульфонов) на статические и динамические релаксационные свойства эпоксидных полимеров на основе промышленной смолы ЭД-20. Установлено, что модификация олигосульфонами с концевыми карбоксильными и фенольными группами и молекулярной массой от 1200 до 44500 приводит к формированию эпоксидных систем с более высокой работоспособностью в условиях развития статических процессов ползучести и релаксации механического напряжения. Показано, что динамический модуль сдвига возрастает при введении модификатора. Величина эффекта пропорциональна молекулярной массе олигосульфонов. Интенсивности высокотемпературного  $\alpha$ -перехода при 390 К и низкотемпературного  $\beta$ -перехода при 208 К уменьшаются при введении модификатора. Улучшение комплекса релаксационных свойств связано с увеличением плотности химической сетки эпоксидной матрицы при введении модификаторов, насыщением ее более жестким и теплостойким компонентом, а также образованием дополнительных межмолекулярных связей между компонентами системы.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, отвердитель, олигосульфоны, концевые карбоксильные и фенольные группы, ползучесть, релаксация напряжения, динамический модуль сдвига, тангенс угла механических потерь.

**Введение.** Расширение областей применения эпоксидных смол ставит задачу создания новых материалов, с большим температурным интервалом работоспособности, улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, в частности в условиях развития процессов ползучести и релаксации напряжений. В этой связи значительный научный и практический интерес представляют эпоксидные композиции, модифицированные соединениями, содержащими дифенилсульфоновые фрагменты [1–4]. 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 623 К), а наличие дифенилсульфоновых фрагментов в полимерной цепочке придает полимерам высокую теплостойкость и жесткость. Наглядным примером этого являются ароматические полисульфоны, полисульфоксиды, полисульфонарилаты, полисульфонкарбонаты, полисульфонимиды и ряд других полимеров [5]. Наибольшее практическое значение среди перечисленных полимеров нашли ароматические полисульфоны и полиэфирсульфоны [6–8].

В настоящее время влияние полисульфонов на релаксационные процессы в эпоксидной матрице исследовано явно недостаточно. Имеется ряд публикаций о коротковременных релаксационных процессах, исследованных методом динамической механической спектроскопии [9–11]. В связи с этим нами была предпринята попытка восполнить указанный пробел.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния низкомолекулярных полисульфонов на статические и динамические релаксационные 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 21,4 % и молекулярной массой 410.

Отвердителем служил широко применяемый на практике диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д.

В качестве модификаторов были использованы олигосульфоны (ОСФ) с концевыми карбоксильными и фенольными группами и молекулярной массой (ММ) от 1200 до 44500 (табл. 1). Совмещение олигосульфонов с эпоксидной смолой проводили при 393 К.

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

где  $\Delta E_i$  – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину эффективной мольной энергии когезии;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Delta V_i$  – вандерваальсовый объем молекулы, складывающийся из вандерваальсовых объемов составляющих ее атомов.

Таблица 1

## Свойства олигосульфонов

Шифр образца	Молекулярная масса	Параметр раст-воримости,* (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	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	427–432	436
Б-30-Ф	13500	20,66	–	463
Б-100-Ф	44500	20,46	–	478

\*<sup>1</sup>) Определяли расчетным путем по формуле [12]:

Таблица 2

## Влияние добавок олигосульфонов на релаксационные переходы в эпоксидном полимере

Параметр	Исходный эпоксидный полимер	Модификатор <sup>1)</sup>	
		Б-6-К	Б-10-К
T <sub>β</sub> , К	213	218	227
tg δ <sub>β</sub>	0,085	0,073	0,067
T <sub>α</sub> , К	387	390/391,07 <sup>2)</sup>	393/392,76 <sup>2)</sup>
tg δ <sub>α</sub>	0,82	0,66	0,64
G', МПа, при температурах: β-перехода	1259	1445	1738
α-перехода	98	145	170

<sup>1)</sup> Содержание модификатора 10 масс.ч.; <sup>2)</sup> до черты экспериментальное значение, после черты – расчетное значение.

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.

Изучение процесса релаксации напряжения проводили на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [13].

Запись кривых ползучести пленочных образцов проводили на установке [14] при постоянной растягивающей нагрузке. На этой установке также выполняли термомеханические исследования.

Динамические механические свойства (тангенс угла механических потерь tg δ и динамический модуль сдвига G') исследовали на крутильном маятнике МК-1 в температурном диапазоне от 123 до 423 К на образцах размерами 75×10×0,5 мм при частоте колебаний 1 Гц. Температура в

процессе измерения поддерживалась с точностью до ± 1 К.

**Основная часть.** Как следует из рис. 1 и 2, введение ОСФ в состав эпоксидной композиции способствует замедлению процессов ползучести.

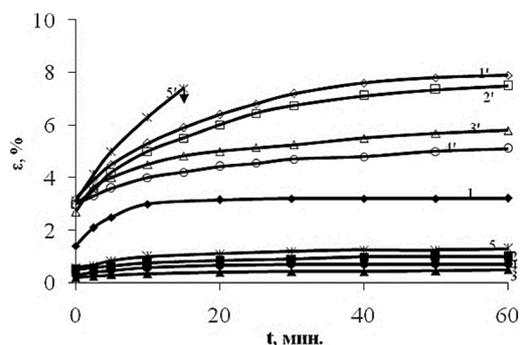


Рис. 1. Кривые ползучести исходного эпоксидного полимера (1, 1<sup>1</sup>) и модифицированного 10 масс. ч. Б-3-К (2, 2<sup>1</sup>), Б-6-К (3, 3<sup>1</sup>), Б-10-К(4, 4<sup>1</sup>), Б-50-К (5, 5<sup>1</sup>). 1 – 5 – температура испытания (293 ± 2) К; 1<sup>1</sup> – 5<sup>1</sup> – температура испытания (333 ± 5) К.

Приложенное напряжение 30 МПа. Образцы отверждены по режиму II



сразу же после приложения нагрузки, то с увеличением ММ вводимого модификатора скорость и величина деформации уменьшаются даже по сравнению с исходным полимером (рис. 2).

Высокий уровень сохраняемого в образце напряжения ( $\sigma_0$ ) – одно из важных требований, предъявляемых к материалам конструкционного назначения. Как показали проведенные исследования, наличие в эпоксидном полимере ОСФ позволяет значительно повысить данный показатель (рис. 4). Как и в случае ползучести, эффект зависит от ММ и природы концевых групп ОСФ. Вначале с ростом ММ  $\sigma_0$  возрастает, а затем несколько уменьшается. При этом лучшие результаты обеспечивает композиция, модифицированная Б-10-К. Отметим, что хотя при использовании олигосульфонов с ММ > 4700,  $\sigma_0$  начинает убывать, тем не менее, и в случае композиции, содержащей Б-50-К, ее работоспособность в условиях релаксации напряжения существенно выше, чем у немодифицированного образца.

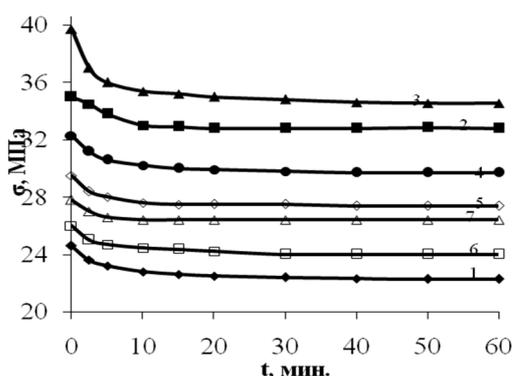


Рис. 4. Кривые релаксации напряжения исходного эпоксидного полимера (1) и модифицированного 10 масс. ч. Б-3-К (2), Б-10-К (3), Б-50-К (4), Б-3-Ф (5), Б-30-Ф (6), Б-100-Ф (7). Образцы отверждены по режиму II

В случае ОСФ с концевыми фенольными группами их введение в состав ЭП только незначительно увеличивает уровень сохраняемого напряжения и эффект не зависит от ММ (рис. 4, кривые 5 – 7).

Исследование влияния концентрации модификатора на процесс релаксации показало, что с увеличением содержания олигосульфона Б-10-К значение  $\sigma_0$  повышается, достигая максимума при содержании 10 масс. ч. Дальнейший рост концентрации модификатора приводит к снижению  $\sigma_0$ , однако уровень сохраняемого напряжения все равно остается выше, чем у исходного ЭП.

С помощью крутильного маятника исследовано влияние добавок ОСФ на коротковременные релаксационные процессы. Как следует из

рис. 5, с увеличением молекулярной массы модификатора наблюдается увеличение динамического модуля сдвига  $G'$ , т.е. возрастает жесткость композиционного материала.

Что касается интенсивности низкотемпературного  $\beta$ -перехода, обнаруживаемого при  $T \sim 208$  К, то, как следует из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь (рис. 5а), она уменьшается при введении олигосульфонов и эффект зависит от ММ модификатора. Это может быть связано как с уменьшением доли эпоксидной составляющей в модифицированном полимере, так и с увеличением плотности химической сшивки эпоксидной матрицы и образованием дополнительных межмолекулярных связей (о чем уже упоминалось ранее при обсуждении термомеханических зависимостей), приводящих к затруднению конформационных перегруппировок в области  $\beta$ -перехода. Очевидно, что первая составляющая определяется только количеством добавки, а вторая зависит от ее ММ.

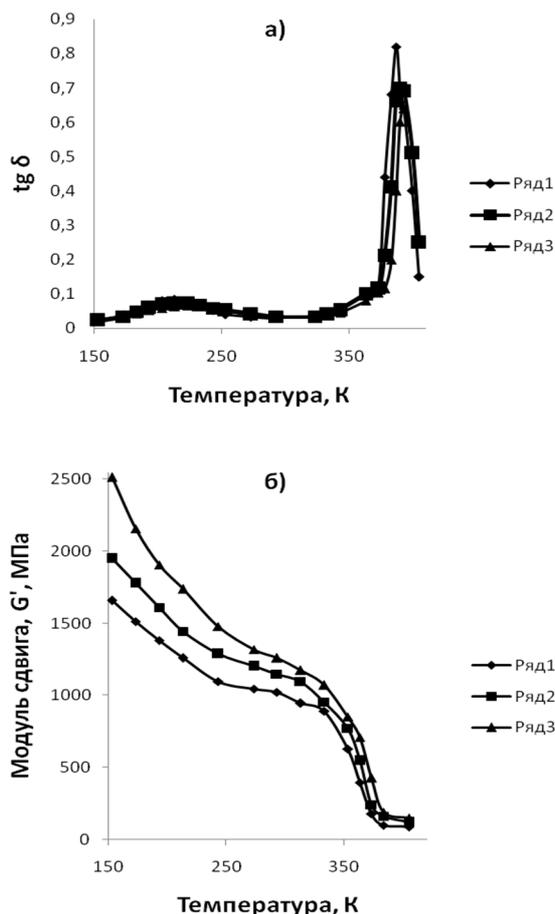


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  (а) и динамического модуля упругости  $G'$  (б) исходного эпоксидного полимера (1) и модифицированного 10 масс. ч. Б-6-К (2) и Б-10-К (3)

**Выводы.** Таким образом, модификация эпоксидных полимеров олигосульфонами приводит к формированию систем, характеризующихся лучшей работоспособностью в условиях развития процессов ползучести и релаксации механического напряжения. Величина эффекта в большей степени зависит от количества введенного модификатора и его молекулярной массы и в значительно меньшей мере – от природы концевых групп. Улучшение комплекса свойств модифицированных полимеров может быть связано с наложением нескольких эффектов: увеличением плотности химической сетки эпоксидной матрицы при введении модификаторов, насыщением ее компонентом с более высокими жесткостью и теплостойкостью, а также образованием дополнительных межмолекулярных связей между компонентами системы. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование олигосульфонов в качестве модификаторов эпоксидных смол позволяет получать композиционные полимерные материалы конструкционного назначения с более высокой работоспособностью в условиях развития статических релаксационных процессов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина, М.: Химия, 1976. 415 с.
3. 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. P. 1723–1758.
4. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наук.думка, 1990. 200 с.
5. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. Пер. с нем. М.: Химия, 1984. 1056 с.
6. Сторожук И.П., Валецкий П.М. Закономерности образования и свойства полиарилсульфоноксидов // Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1978. Т.12. С. 127–176.
7. 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.
8. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. / The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers // J. Adhes. 2010. Vol. 86. Pp. 726–741.
9. Rajaswkaram R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices // Int. J. Polym. Mater. 2007. Vol. 56. №9. P. 911–927.
10. 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.
11. 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.
12. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
13. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.
14. Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Салазкин С.Н. и др. Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 880–887.
15. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.

#### Информация об авторах

**Кочергин Юрий Сергеевич**, доктор технических наук, профессор кафедры общинженерных 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, старший научный сотрудник. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

**Золотарева Виктория Владимировна**, кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров. E-mail: viktoria802@gmail.com. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

Поступила в март 2019 г.

© Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В., 2019

<sup>1</sup>Kochergin Y.S., <sup>1,\*</sup>Grigorenko T.I., <sup>1</sup>Zolotareva V.V.<sup>1</sup>Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky  
Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31

\*E-mail: viktoria802@gmail.com

## PROPERTIES OF COMPOSITIONAL MATERIALS BASED ON THE MIXTURES OF EPOXY POLYMERS AND OLIGOSULPHONES. PART 2. STATIC AND DYNAMIC RELAXATION PROPERTIES

**Abstract.** The effect of low-molecular polysulfones (oligosulfones) on the static and dynamic relaxation properties of epoxy polymers based on industrial resin ED-20 is studied. It is established that the modification of oligosulfones with terminal carboxyl, phenolic groups and a molecular weight from 1200 to 44500 leads to the formation of epoxy systems with higher performance in terms of development of static processes of creep and stress relaxation. It is demonstrated that the dynamic shear modulus increases with the introduction of the modifier. The magnitude of this effect is proportional to the molecular weight of oligosulfones. The intensities of the high-temperature  $\alpha$ -transition at 390 K and the low-temperature  $\beta$ -transition at 208 K decrease with the introduction of the modifier. The improvement of the relaxation properties is associated with an increase in the density of the chemical grid of the epoxy matrix with the introduction of modifiers, its saturation with more rigid and heat-resistant component and the formation of additional intermolecular bonds between the components of the system.

**Keywords:** epoxy resin, hardener, oligosulfones, end carboxyl and phenolic groups, creep, stress relaxation, dynamic shear modulus, mechanical loss tangent.

### REFERENCES

1. Lee H., Neville K. Handbook of epoxy resins [*Spravocnoe rukovodstvo po epoksidnym smolam*]. Moscow: Energy, 1973, 415 p. (rus)
2. Van Krevelen D. V. Properties of polymers correlations with chemical structure [*Svoystva i himicheskoe stroenie polimerov*]. Trans. from English. Edited by A. Y. Malkin. M.: Chemistry, 1976, 415 p. (rus)
3. 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.
4. Zaitsev Yu.S., Kochergin Yu.S., Pakter M.K., Kucher R.V. Epoxy oligomers and adhesive compositions [*Epoksidnye oligomery i klevyve kompozicii*]. Kiev: Nauk.Dumka. 1990, 200 p. (rus)
5. Büller K.U. Spezialplaste [*Teplo- i termostojkie polimery*] Trans. with German. M.: Chemistry. 1984. 1056 p. (rus)
6. Storozhuk I.P., Valetsky P.M. Chemistry and technology of high molecular compounds [*Zakonovernosti obrazovaniya i svoystva poliarilensulfonoksidov*]. Results of science and technology. M.: VINITI, 1978. Vol. 12. Pp. 127–176. (rus)
7. 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.
8. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. The morphology and fracture properties of thermo-plastic-toughened epoxy polymers. *J. Adhes.* 2010. Vol. 86. Pp. 726–741.
9. Rajaswkaram R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices. *Int. J. Polym. Mater.* 2007. Vol. 56. No. 9. Pp. 911–927.
10. 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.
11. 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.
12. Askadsky A.A., Matveev Yu.I. Chemical structure and physical properties of polymers [*Himicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov*]. M.: Chemistry. 1983, 248 p. (rus)
13. Malkin A.Y., Askadsky A.A., Kovriga V.V. Methods of measurement of mechanical properties of polymers. M.: Chemistry, 1978, 336 p. (rus)
14. Kochergin Yu.S., Askadsky A.A., Salazkin S.N. et al. The study of creep of linear and reticulated polymers based polyarylates and epoxy polymers [*Issledovanie polzuchesti linejnyh i setchatyh polimerov na osnove poliarilatov i epoksidnyh polimerov*]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, 1978. Vol. 20. No. 4. Pp. 880–887. (rus)
15. Perepechko I. I. Acoustic methods of polymer research [*Akusticheskie metody issledovaniya polimerov*]. M.: Chemistry. 1973, 296 p. (rus)

*Information about the authors*

**Kochergin, Yuri S.** PhD, Professor Department of General Engineering Disciplines. E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua. Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky. Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

**Grigorenko, Tatyana I.** PhD, Senior Researcher. Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky. Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

**Zolotareva, Victoriya V.** PhD, Assistant professor Department of Commodity Science and Expertise of Non-Food Products. E-mail: viktor802@gmail.com. Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky. Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

---

*Received in March 2019*

**Для цитирования:**

Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В. Свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов. Часть 2. Статические и динамические релаксационные свойства // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №5. С. 140–146. DOI: 10.34031/article\_5ce292ca4e3828.69724445

**For citation:**

Kochergin Y.S., Grigorenko T.I., Zolotareva V.V. Properties of compositional materials based on the mixtures of epoxy polymers and oligosulphones. Part 2. Static and dynamic relaxation properties. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 5. Pp. 140–146. DOI: 10.34031/article\_5ce292ca4e3828.69724445