

DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-11-101-111

Кочергин Ю.С., *Золотарева В.В.*Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского**Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31***E-mail: viktoria802@gmail.com*

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОСУЛЬФОНОВ. ЧАСТЬ 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация. Исследовано влияние модифицирующих добавок олигосульфонов различной молекулярной массы с концевыми карбоксильными и фенольными группами на физико-механические свойства эпоксидных полимеров. Установлено, что модификация позволяет повысить прочность при растяжении на 32, деформацию при разрыве на 85, модуль упругости на 47 и работу разрушения на 123 %. Максимальный комплекс свойств реализуется при введении в состав эпоксидного полимера 3–5 масс. ч. олигосульфона с молекулярной массой 4700. Показано, что величина эффекта существенно зависит от количества введенного модификатора и его молекулярной массы. Химическая природа концевых групп слабо влияет на основные деформационно-прочностные свойства. Результаты работы позволяют рекомендовать исследованные олигосульфоны для получения на основе эпоксидных смол композиционных полимерных материалов конструкционного назначения с улучшенными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отвердитель, модификация, олигосульфون, молекулярная масса, концевые карбоксильные и фенольные группы, физико-механические свойства.

Введение. Как известно [1–3], отвержденные эпоксидные смолы (ЭС) характеризуются относительно невысокими ударопрочностью и трещиностойкостью, что в значительной мере ограничивает их применение в условиях воздействия ударных и вибрационных нагрузок и термоциклирования. Одним из наиболее эффективных путей устранения данных недостатков является модификация эпоксиполимеров низкомолекулярными каучуками с концевыми реакционноспособными группами и термопластами [2, 4–10]. Среди термопластов значительный научный и практический интерес представляют соединения, содержащие дифенилсульфоновые фрагменты – $C_6H_4-SO_2-C_6H_4$ [11–14], которые 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. Наглядным примером этого могут служить ароматические полисульфоны (ПЭС), полисульфоксиды, полисульфонарилаты, полисульфонкарбонаты, полисульфонимиды и ряд других полимеров [11,12].

Хорошую совместимость ПЭС с эпоксидными смолами и отвердителями связывают с близостью их параметров растворимости [15]. 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 [15–20].

Установлено [21], что введение полиэфирсульфона не изменяет механических свойств эпоксидных композиций при низких температурах, но несколько снижает модуль упругости при высоких температурах. Это обусловлено, как полагают, частичным совмещением эпоксидной смолы и полиэфирсульфона и уменьшением за счет этого густоты поперечных связей. Величина сопротивления изгибу не изменяется существенно при введении полиэфирсульфона из-за, как предполагают, невысокой адгезии между частицами модификатора и матрицей и отсутствия вследствие этого факторов, замедляющих скорость роста трещин.

В противоположность данным [21] имеется значительное число патентов [22–27] и ряд публикаций [28, 29], в которых описан эффект повышения за счет добавок полиэфирсульфонов ударной вязкостью эпоксидных полимеров. Например, эпоксидные композиционные материалы с повышенной ударопрочностью, адгезией, механической прочностью и пониженным влагопоглощением получены из ЭС, отвердителей аминного типа, полисульфона и ускорителя отверждения.

Авторы [26] утверждают, что для совмещения полисульфона на основе бисфенола А с молекулярной массой 40 – 50 тыс. и ЭС требуются достаточно высокие температуры. Образующийся продукт совмещения существенно превосходит вязкость исходной смолы. Низкомолекулярные полисульфоны (олигосульфоны) совмещаются с ЭС гораздо легче. При этом их введение не приводит к существенному возрастанию

вязкости системы [30]. Вместе с тем такие модификаторы не обеспечивают нужного повышения стойкости отвержденной композиции к ударным и вибрационным нагрузкам.

В [31] изучена модификация эпоксидной матрицы добавками 4, 8 и 12 % полисульфона на основе бисфенола-А совместно с тремя типами бисмалеимидов, а именно [Н,Н'-бисмалеимидо-4,4'-дифенилметандиизоцианат (БМИ-1), 1,3-бис (малеимидо) бензол (БМИ-2) и 1,1'-бис (4-малеимидофенил) циклогексан (БМИ-3)]. Данные, полученные в результате механических исследований, свидетельствуют о том, что введение полисульфона с концевыми гидроксильными группами в ЭС повышает значение ударной прочности до 48 % за счет формирования гибких графт-структур, а также увеличивает прочность при растяжении и изгибе. Наилучшие механические свойства получены для эпоксидной смолы, модифицированной 8 вес. % полисульфона и 8 вес. % бисмалеимида БМИ-2.

Таким образом, исследованию структуры и свойств смесей ЭС и полисульфонов, а также расширению областей их применения в настоящее время уделяется большое внимание. Вместе с тем в литературе мало освещены вопросы о зависимости механических, релаксационных и адгезионных свойств эпоксидов от молекулярной массы, химической природы концевых групп вводимых олигосульфонов, температурного и временного режимов отверждения, включая отверждение без подвода тепла извне, что особенно важно для оценки работоспособности таких композиций в качестве клеевых материалов, герметиков и компаундов холодного отверждения.

В связи с этим нами была предпринята попытка восполнить указанные пробелы. Ранее [32,

33] нами описано влияние олигосульфонов на термомеханические, статические и динамические релаксационные свойства эпоксидных полимеров. В развитие данного направления целью настоящей работы явилось исследование влияния молекулярной массы олигосульфонов, химической природы их концевых групп, температурного и временного режимов отверждения на физико-механические 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 диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д.

В качестве модификаторов были использованы олигосульфоны (ОСФ) с концевыми карбоксильными и фенольными группами (таблица). Синтез олигосульфонов осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в среде диметилсульфоксида. 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 изопропилиденных 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.

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	427–432	436
Б-30-Ф	13500	20,66	–	463
Б-100-Ф	44500	20,46	–	478

*) Определяли расчетным путем по формуле (1) [34]:

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

где ΔE_i – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину эффектив-

ной мольной энергии когезии; N_A – число Авогадро; ΔV_i – вандерваальсовый объем молекулы, складывающийся из вандерваальсовых объемов атомов.

Совмещение олигосульфонов с эпоксидной смолой проводили при 393К. 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).

Механические свойства при одноосном растяжении (разрушающее напряжение σ_p и деформация при разрыве ε_p) определяли на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [35]. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой $\sigma - \varepsilon$. Мерой работы разрушения (A_p) служила площадь под кривой напряжение – деформация.

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

Тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ определяли 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.

Ударную вязкость определяли в соответствии с ГОСТ 4647-80;

Основная часть. Модификация олигосульфонами дает возможность существенно улучшить деформационно-прочностные характеристики эпоксидных полимеров. При этом, как видно из рис. 1 и 2, параметр σ_p довольно сложным образом зависит от концентрации ОСФ. В области малых добавок он резко возрастает с образованием максимума, величина которого, зависит от молекулярной массы (ММ) олигосульфонов (причем наибольшую прочность имеет образец, содержащий Б-10-К). Далее при увеличении концентрации олигосульфона σ_p уменьшается (с тем большей скоростью, чем выше ММ), после чего для ОСФ с $ММ \leq 4700$ прочность несколько возрастает (особенно ощутимо для Б-10-К), а для Б-50-К остается практически на одном уровне. Примерно такой же характер имеют концентрационные зависимости модуля упругости (рис. 3 и 4), с той лишь разницей, что в диапазоне больших содержаний ОСФ увеличение E наблюдается только для Б-10-К. Для других олигосульфонов E либо мало изменяется (Б-6-К), либо уменьшается (Б-3-К и Б-50-К), однако это происходит с меньшей скоростью, чем в области промежуточных концентраций. Зависимости ε_p и A_p также имеют экстремальный характер, причем и для этих показателей концентрация, при которой они максимальны, определяется молекулярной массой олигосульфона (рис. 5–8). По абсолютной величине наибольший эффект достигается при использовании Б-10-К. Как следует из полученных данных, оптимуму различных свойств соответствует несколько отличающееся содержание ОСФ. Так, при использовании Б-10-К в случае отверждения без подвода тепла, максимумы σ_p , ε_p , E и A_p наблюдаются при 5, 7, 3 и 5 масс. ч соответственно. При указанных концентрациях удается

повысить прочность при растяжении на 32, ε_p – на 85, E – на 47, A_p – на 123 %. Для прогретых пленок величина эффекта несколько ниже и оптимальные свойства достигаются при меньших, по сравнению с отверждением без термообработки, концентрациях.

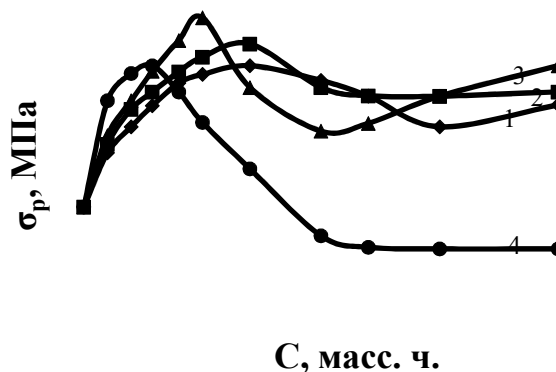


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении (σ_p) пленочных образцов от количества введенного модификатора: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-50-К (4)
Образцы отверждены по режиму I

Эффект значительного увеличения A_p для смесей эпоксидных полимеров с олигосульфонами дает основание предположить, что введение ОСФ должно способствовать повышению ударной прочности. Результаты прямого измерения удельной ударной вязкости подтверждают это предположение (рис. 9). Вместе с тем известно [2, 36, 37], что высокой ударной прочностью характеризуются материалы, имеющие интенсивный вторичный переход при температурах ниже комнатной. Однако, как свидетельствуют данные динамической механической спектроскопии исследуемых систем (рис. 10), введение ОСФ не только не усиливает, но наоборот, даже несколько ослабляет интенсивность β -перехода, наблюдаемого в эпоксидной смоле при температуре 215 К. Отметим, что подобное явление наблюдалось также в работе [15], однако при этом не происходило и повышение ударной вязкости. Таким образом, выявленный нами эффект увеличения динамической прочности эпоксидных полимеров при модификации их олигосульфонами не может быть объяснен поглощением энергии за счет коротковременных релаксационных процессов. Вместе с тем, отсутствие корреляции между ударной прочностью и интенсивностью релаксационных переходов в стеклообразном состоянии, хотя и является исключением из общепринятого положения, однако оно не единственно. Примером может служить поли-2,5-диметил-1,4-фениленоксид, который имеет очень слабый переход вблизи 273 К, однако сохраняет высокие свойства вплоть до 173 К [15].

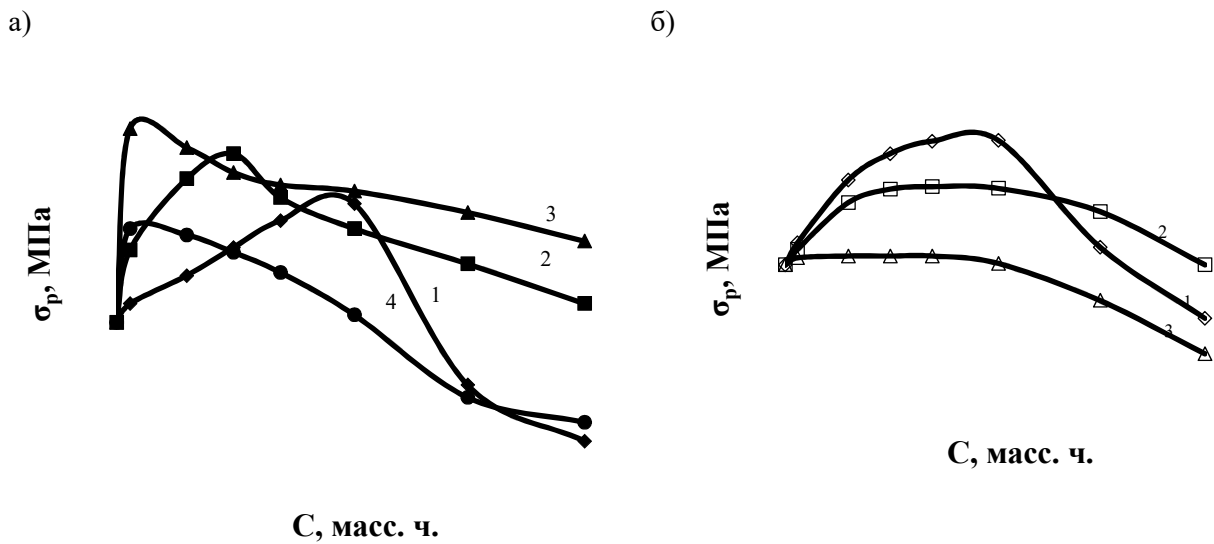


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении (σ_p) пленочных образцов от количества олигосульфона с концевыми карбоксильными (а) и фенольными (б) группами: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-3-Ф (1); Б-30-Ф (2); Б-100-Ф (3)
Образцы отверждены по режиму II

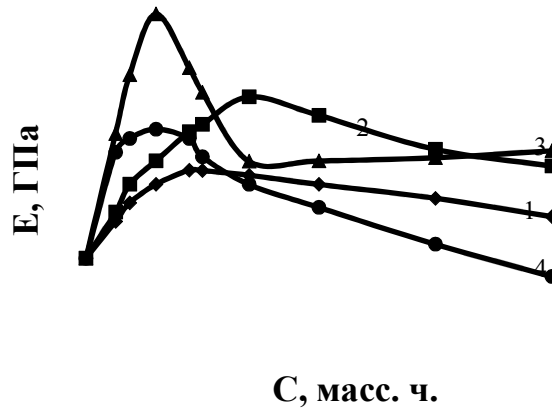


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (E) пленочных образцов от количества, введенного олигосульфона: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-50-К (4)
Образцы отверждены по режиму I

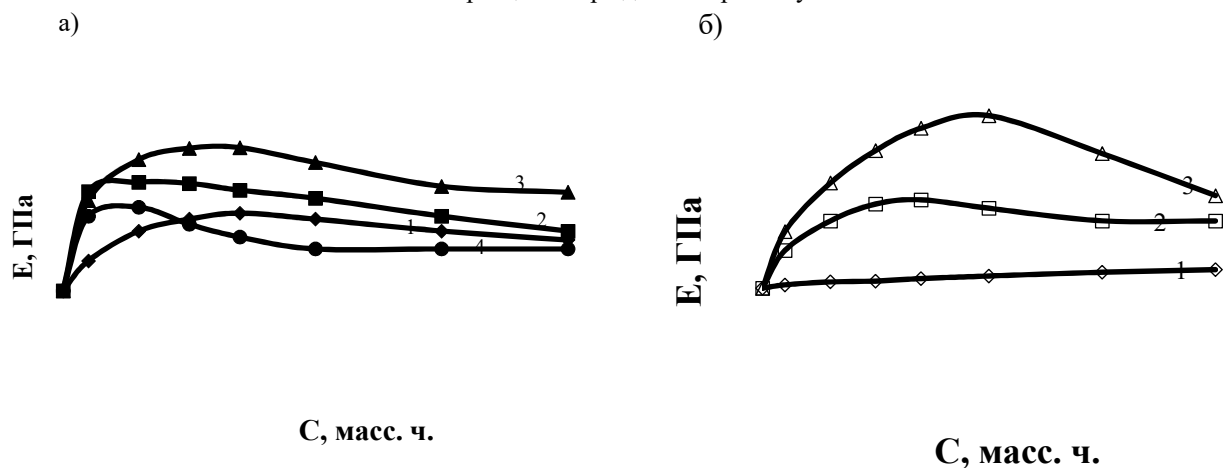


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (E) пленочных образцов от количества олигосульфона с концевыми карбоксильными (а) и фенольными (б) группами: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-3-Ф (1); Б-30-Ф (2); Б-100-Ф (3)
Образцы отверждены по режиму II

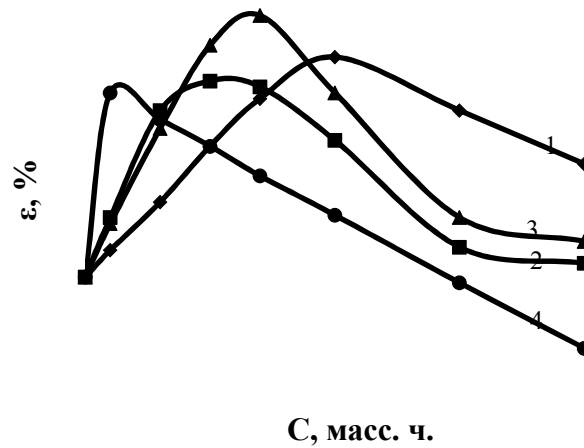


Рис. 5. Зависимость деформации при разрыве (ϵ_p) пленочных образцов от количества введенного олигосульфона: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-50-К (4)
Образцы отверждены по режиму I

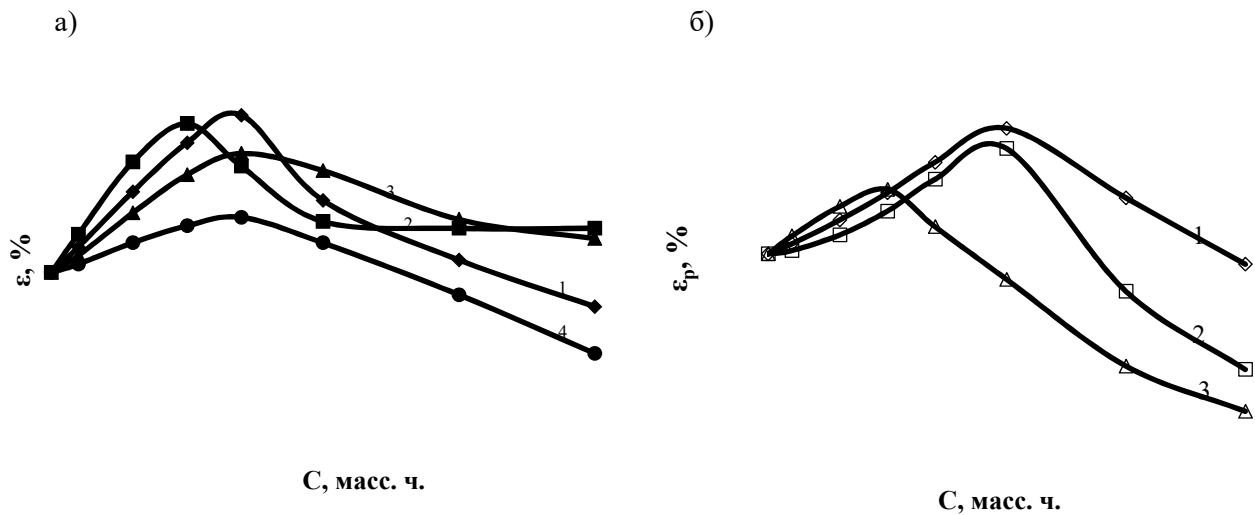


Рис. 6. Зависимость деформации при разрыве (ϵ_p) пленочных образцов от количества олигосульфона с концевыми карбоксильными (а) и фенольными (б) группами:
Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-3-Ф (1); Б-30-Ф (2); Б-100-Ф (3).
Образцы отверждены по режиму II

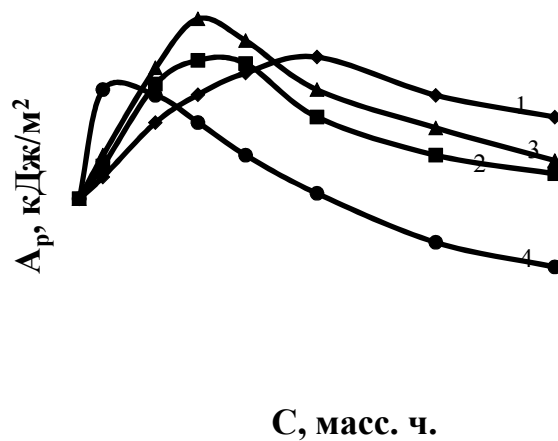


Рис. 7. Зависимость работы разрушения (A_p) пленочных образцов от количества введенного олигосульфона: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-50-К (4).
Образцы отверждены по режиму I

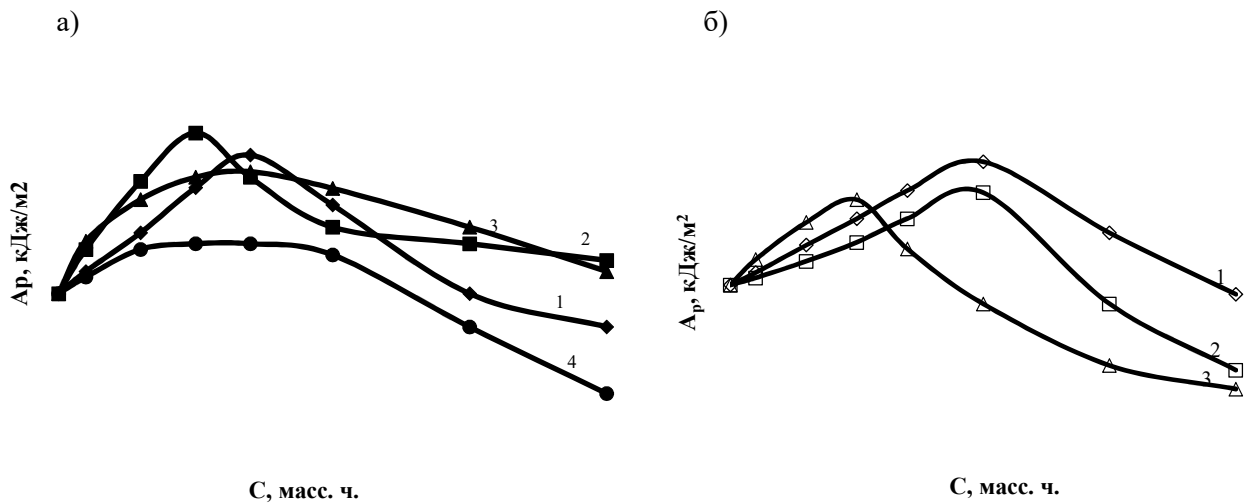


Рис. 8. Зависимость работы разрушения (A_p) пленочных образцов от количества олигосульфона с концевыми карбоксильными (а) и фенольными (б) группами: Б-3-К (1); Б-6-К (2); Б-10-К (3); Б-3-Ф (1); Б-30-Ф (2); Б-100-Ф (3).
Образцы отверждены по режиму II

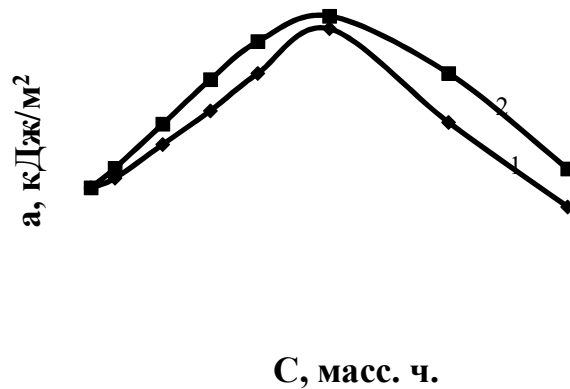


Рис. 9. Зависимость ударной вязкости (а) от содержания олигосульфона: Б-3-К (1), Б-10-К (2).
Образцы отверждены по режиму II

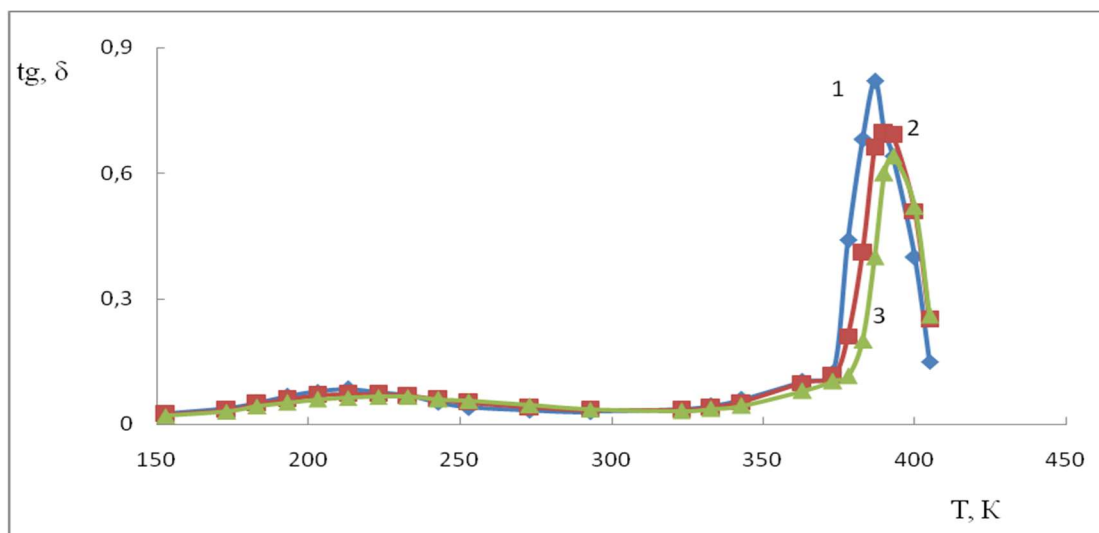


Рис. 10. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $tg \delta$ для исходного эпоксидного полимера (1) и модифицированного 10 масс. ч. Б-6-К (2) и Б-10-К (3)

Представленные данные свидетельствуют, что природа концевых групп олигосульфонов не оказывает существенного влияния на величину модифицирующего эффекта. Некоторое отличие наблюдается только в значениях модуля упругости (рис. 4). Увеличение же ММ добавок свыше 20 000 неблагоприятно сказывается на свойствах эпоксидных полимеров. Наблюдаемое улучшение комплекса свойств эпоксидных полимеров, модифицированных олигосульфонами, может быть связано (как и в случае исследования термомеханических свойств данных систем [32]) с наложением нескольких эффектов: увеличением плотности химической сетки эпоксидной матрицы при введении модификаторов, насыщением ее компонентом с более высокими жесткостью и теплостойкостью, а также с образованием дополнительных межмолекулярных связей между компонентами системы.

Выводы. Таким образом, модификация эпоксидных смол олигосульфонами приводит к формированию систем с повышенными физико-механическими свойствами. Величина эффекта в большей степени зависит от количества введенного модификатора и его молекулярной массы и в значительно меньшей мере – от природы концевых групп. Максимальный комплекс свойств реализуется для олигосульфона с молекулярной массой 4700 при его концентрации 3 – 5 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование олигосульфонов в качестве модификаторов эпоксидных смол позволяет получать полимеры с высокими физико-механическими свойствами, которые могут применяться как композиционные полимерные материалы конструкционного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
2. 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. 618 с.
3. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г. Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 1. С. 117–141.
4. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Шологон В.В. Эпоксидные клеи: свойства и опыт применения // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2006. Вип. 5 (61). С. 161–169.

5. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пластмассы. 2005. № 10. С. 9–16.
6. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Кулик Т.А. Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол // Клеи, герметики, технологии. 2005. № 12. С. 5–9.
7. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И. Эпоксидные клеи специального назначения // Клеи, герметики, технологии. 2006. № 3. С. 3–7.
8. 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.
9. Alessi S., Conduruta D., Pitarresi G. Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin – polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behavior // Polym. Degrad. Stab. 2011. Vol. 96. P. 642–648.
10. Горбаткина Ю.А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть 2. Эпоксидиановые олигомеры (окончание) // Клеи. Герметики. Технологии. 2004. № 5. С. 24–24.
11. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. М.: Химия, 1984. 1056 с.
12. Сторожук И.П., Валецкий П.М. Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 12. С. 127–176.
13. 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.
14. Tullo A.H. Engineering polymers // Chem. and Eng. News. 2003. Vol. 81, № 22. Pp. 21–25.
15. 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. P. 367 – 373.
16. Buckall C.B., Partridge I.K. Addition of polyethersulphone to epoxy resins // Brit. Polym. J. 1983. Vol. 15. No. 1. P. 71–75.
17. 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.
18. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // Пластические массы. 2003. № 12. С. 38–41.
19. Alig I., Holst M., Weber M. Modifizierte Epoxidharze. Pat. Germany, no. 10155157, 2003.

20. 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

21. Raghava R.S. Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Part B. 1987. Vol.25, №5. Pp. 1017–1031.

22. Gardner H.C., Michno M.L., Brode G.L., Cotter R.J. Impact resistant matrix resins for advanced composites. Pat. USA, no. 4661550, 1987.

23. Заявка 62-36422 Япония, МКИ С 08 G 59/50, С 08 J 5/54. Армированные волокнами препреги / Судзуэ С., Моримото Х., Оура А. Оpubл. 17.02.1987.

24. Заявка 62-148533 Япония, МКИ С 08 F 5/24, С 08 G 59/50. Препрег на основе волокнистого наполнителя / Судзуэ С., Моримото Х., Оура А. Оpubл. 02.07.1987.

25. Заявка 62-20555 Япония, МКИ С 08 L 63/00, С 08 G 59/62. Эпоксидная композиция / Ясуда К., Андо Т., Итабаси И. Оpubл. 29.01.1987

26. Saito Y., Morii A., Nakamura H. Epoxy resin composition. Pat. USA, no. 4663401, 1987

27. Пат. 2592597 Ru, МПК С08L 81/06, С08F 29/18, Фотополимеризующая композиция для покрытий защитного назначения / Сидоренко Н.В., Широкова В.В., Новаков И.А. Оpubл. 27.07.2016.

28. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфурилацетоновой смолой // Инженерный журнал: наука и инновации. 2016. Вып.12. С.1–9.

29. Котомин С.В., Гусев С.А., Копицын Д.С., Бессонов И.В., Копицына М.Н., Кирейнов А.В.,

Солодилов В.И. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных фурановой смолой и полисульфоном // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2018. Т.60. №3. С. 211–220.

30. Беседнов К.Л., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Ткачук А.И., Плешаков Д.В. Исследование процесса растворения полисульфоноэпоксидных смолах // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. №8. С.15–17.

31. Rajaswkaram R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices // Int.J. Polym. Mater. 2007. Vol. 5. №9. P. 911–927.

32. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В. Свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов. Часть 1. Термомеханические свойства // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. № 5. С. 66–77.

33. 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. № 6. С. 140–146.

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

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

36. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.

37. Матсуока С., Ишида И. Множественные переходы в поликарбонате // Переходы и релаксационные явления в полимерах. Под ред. Р.Ф. Бойера. М.: Мир, 1968. С. 285–299.

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.

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 октябре 2019 г.

© Кочергин Ю.С., Золотарева В.В., 2019

Kochergin Y.S., *Zolotareva V.V.

*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 MIXTURE OF EPOXY POLYMERS AND OLIGOSULFONES. PART 3. PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Abstract. *The influence of modifying additives of oligosulfones of different molecular weight with terminal carboxyl and phenolic groups on the physical and mechanical properties of epoxy polymers is investigated. It is found that the modification allows to increase the tensile strength by 32, the deformation at break by 85, the modulus of elasticity by 47 and the failure rate by 123 %. The maximum set of properties is realized when the epoxy polymer is introduced into the composition of 3–5 wt. c. of oligosulfone with a molecular weight of 4700. It is shown that the magnitude of the effect depends significantly on the amount of the modifier introduced and its molecular weight. The chemical nature of the end groups has little effect on the basic deformation and strength properties. The results of the work allow to recommend the studied oligosulfones for the production of composite polymer materials of structural purpose with improved physical and mechanical properties on the basis of epoxy resins.*

Keywords: *epoxy resin, curing agent, modification, oligosulfone, terminal carboxyl and phenolic groups, physico-mechanical properties.*

REFERENCES

1. Lee H., Neville K. Handbook of epoxy resins. [Spravochnoe rukovodstvo po ehpoksidnym smolam]. Moscow: Energy, 1973. 415 p. (rus).
2. Polymer blends. Vol. 1: Taxonomy [Polimernye smesi. Tom 1: sistematika]. edited by D. R. Paul, C. B. Bucknell. Trans. from English under the editorship of V. N. Kulezneva., SPb.: Scientific bases and technologies, 2009. 618p. (rus)
3. Trostyanskaya E.B., Babaevsky P.G. Formation of polymeric networks [Formirovanie setchatyh polimerov]. Uspehi khimii, 1971. Vol. 40, No. 1. Pp. 117–141. (rus).
4. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Shologon V.V. Epoxy adhesives: properties and application experience [Ehpoksidnye klei svoystva i opyt primeneniya]. Visnyk Donbasskoy national Akademii budiwnictva i architektury. 2006. Vol. 5 (61). Pp. 161–169. (rus)
5. Kochergin Yu. S., Kulik T.A., Grigorenko T.I. The Adhesive composition based on modified epoxy resin [Kleevye kompozicii na osnove modifitsirovannyh ehpoksidnyh smol]. Plastic massy. 2005. No. 10. Pp. 9–16. (rus)
6. Kochergin Yu., Grigorenko T.I., Kulik T.A. Adhesives based on rubber-modified epoxy resins [Klei na osnove modifitsirovannyh kauchukami ehpoksidnyh smol]. Glues, sealants, technology. 2005. No. 12. Pp. 5–9. (rus)
7. Kochergin Yu.S., Kulik T.A., Grigorenko T.I. Special-Purpose Epoxy Adhesives [Ehpoksidnye klei specialnogo naznacheniya]. Glues, sealants, technologies. 2006. No. 3. Pp. 3–7. (rus)
8. Paluvai 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.
9. Alessi S., Conduruta D., Pitarresi G. Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin – polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behavior. Polym. Degrad. Stab., 2011. Vol. 96. Pp. 642–648.
10. Gorbatkina Yu.A. Influence of modifiers on the adhesive properties of polymer compositions. Part 2. Epoxy oligomers (ending) [Vliyanie modifikatorov na adgezionnye svoystva polimernykh kompozitsiy. Chast 2. Epoksidianovyenoligomery (okonchanie)]. Glues. Sealants. Technologies, 2004. No. 5. Pp. 24–24. (rus)
11. Büller K. U. Spezialplaste [Teplo i termostojkie polimery]. Trans. with German. M.: Chemistry, 1984. 1056 p. (rus)
12. Storozhuk I.P., Valetsky P.M. Chemistry and technology of high molecular compounds: Results of science and technology [Himiya i tekhnologiya vysokomolekulyarnykh soedinenij: Itogi nauki i tekhniki]. Moskva: VINITI, 1978. Vol. 12. Pp. 127–176. (rus)
13. Butaeva V.I., Nikulina E.P. High-Temperature structural thermoplastics abroad [Vysokoternostojkie konstruktsionnye termoplasty za rubezhom]. Himicheskaya promyshlennost za

- rubezhom: obzornaya informaciya. Moskva: NIITEKHIM. 1988. Vol. 6. Pp. 30–63. (rus)
14. Tullo A.H. Engineering polymers. Chem. and Eng. News. 2003. Vol. 81. No. 22. Pp. 21–25.
 15. Raghava R.S. Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Part B, 1987. Vol. 25, №5. Pp. 1017–1031.
 16. Buckall C.B., Partridge I.K. Addition of polyethersulphone to epoxy resins. Brit. Polym. J., 1983. Vol. 15, No. 1. Pp. 71 – 75.
 17. 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.
 18. Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Shustov M.V. Peculiarities of behavior of epoxy binders modified with a thermoplastic [Osobennosti povedeniya ehpoksidnyh svyazuyushchih modifitsirovannyh termoplastom]. Plasticheskiye massy, 2003. No. 12. Pp. 38–41. (rus)
 19. Alig I., Holst M., Weber M. Modifizierte Epoxidharze. Pat. Germany, no. 10155157, 2003.
 20. Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Shustov M.V. Modification of the heat-resistant binder for composite materials [Modifikaciya teplostojkih svyazuyushchih dlya kompozitsionnyh materialov]. Doklady mezhdun. konf. "Kompozit-2004". Saratov: izd-vo SGTU, 2004. Pp. 27–30. (rus)
 21. Raghava R.S. Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Part B. 1987. Vol.25. No.5. Pp. 1017–1031.
 22. Gardner H.C., Michno M.L., Brode G.L., Cotter R.J. Pat. USA, no. 4661550, 1987
 23. Suzue S., Morimoto H., Aura A. Fiber-reinforced prepregs. Application Japan, no. 62–36422, 1987
 24. Suzue S., Morimoto H., Aura A. Prepreg-based fibrous filler. Application Japan, no. 62–148533, 1987
 25. Yasuda K., Ando T., Itabasi I. Epoxy composition. Application Japan, no. 62-20555, 1987.
 26. Saito Y., Morii A., Nakamura H. Epoxy resin composition. Pat. USA, no. 4663401, 1987
 27. Sidorenko N.V., Shirokova V.V., Novakov I.A. Photopolymerizing composition for protective coatings Pat. RF, no. 2592597, 2016
 28. Kopitsyna M.N., Bessonov I.V., Kotomin S. V. Crack resistance of epoxy binders modified with thermoplastic polysulfone resin and furfuryl alcohol [Treshchinostojkost' epoksidnyh svyazuyushchih, modifitsirovannyh termoplastichnym poli-sul'fonom i furfuralacetonoj smoloy]. Inzhenernyj zhurnal: nauka i innovacii. 2016. Vol. 12. Pp. 1–9. (rus)
 29. Kotomin S.V., Gusev S. ., Kopitsyn D.S., Bessonov I.V., Kopitsyna M.N., Kireinov A.V., Solodilov V.I. The properties of epoxy resin modified furan resin and polysulfone / [Svoystva ehpoksidnyh svyazuyushchih modifitsirovannyh furanovoj smoloy i polisulfonom]. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. B, 2018. Vol. 60, No. 3. Pp. 211–220. (rus)
 30. Besednov K.L., Babin A.N., Grebneva T.A., Tkachuk A.I., Pleshakov V.D. The study of the processes of dissolution of polysulfones in the epoxy resin [Issledovanie processov rastvoreniya polisulfonov v ehpoksidnyh smolah] Advances in chemistry and chemical technology. 2016. Vol. 30, No. 8. Pp. 15–17. (rus)
 31. Rajaswkaram R., Alagar M. Mechanical Properties of Bismaleimides Modified Polysulfone Epoxy Matrices. Int.J. Polym. Mater, 2007. Vol. 56, No. 9. Pp. 911–927.
 32. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Zolotareva V.V. Properties of composite on the basis of mixtures of epoxy polymers and oligosulfones. Part 1. Thermomechanical properties [Svoystva kompozitsionnyh materialov na osnove smesej ehpoksidnyh polimerov i oligosulfonov. Chast 1. Termomekhanicheskie svoystva]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov, 2018. No. 5. Pp. 66–77. (rus)
 33. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Zolotareva V.V. Properties of composite on the basis of mixtures of epoxy polymers and oligosulfones. Part 2. Static and dynamic relaxation properties [Svoystva kompozitsionnyh materialov na osnove smesej ehpoksidnyh polimerov i oligosulfonov. Chast 2. Sticheskie i dinamicheskie relaksatsionnye svoystva]. Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov, 2019. No. 6. Pp. 140–146. (rus)
 34. Askadsky A.A., Matveev Yu.I. Chemical structure and physical properties of polymers [Himicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov]. Moskva: Himiya, 1983. 248p. (rus)
 35. Malkin A.Y., Askadsky A.A., Kovriga V.V. Methods of measurement of mechanical properties of polymers [Metody izmereniya mekhanicheskikh svoystv polimerov]. Moskva: Himiya, 1978. 336 p. (rus)
 36. Babaevsky P.G., Kulik S.G. Fracture resistance of cured polymer compositions [Treshchinostojkost otverzhdennyh polimernyh kompozitsij]. M.: Chemistry, 1991, 336 p. (rus)

37. Matsuoka S., Ishida I. Multiple transitions in polycarbonate [Mnozhestvennyye perekhody v polikarbonate]. Transitions and relaxation phenomena in polymers. Edited by R. F. Boyer, Moscow: Mir, 1968, Pp. 285–299. (rus)

Information about the authors

Kochergin, Yuri S. 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

Zolotareva, Victoriya V. 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 October 2019

Для цитирования:

Кочергин Ю.С., Золотарева В.В. Свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов. Часть 3. Физико–механические свойства // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 11. С. 101–111. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-11-101-111

For citation:

Kochergin Y. S., Zolotareva V.V. Properties of compositional materials based on the mixture of epoxy polymers and oligosulfones. Part 3. Physico-mechanical properties. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 11. Pp. 101–111. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-11-101-111