

EDN: VVGDJP

УДК 678.686

Ю. С. КОЧЕРГИН, В. В. ЗОЛОТАРЁВА

ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г. Донецк

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ОТВЕРЖДЕННЫХ КАРДОВЫМ ПОЛИАРИЛАТОМ

Аннотация. В широком интервале концентраций исследованы физико-механические свойства смесей кардового полиарилата с эпоксидной смолой ЭД-20 и продуктами предварительной реакции этерификации ее с бутадиенакрилонитрильным каучуком с концевыми карбоксильными группами марки СКН-30 КТР. В качестве кардового полиарилата был использован полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина. Совмещение полиарилата с эпоксидными продуктами проводили через их совместный раствор в хлороформе с последующим испарением растворителя и сушкой полученных пленок в вакууме при 3 мм.рт.ст. при 353 К. Отверждение образцов проводили при 453 К в течение 8 ч. Установлено, что введение исходной смолы ЭД-20 и продуктов ее взаимодействия с каучуком (ПРЭ) в полиарилат приводит к увеличению прочности системы. При этом величина эффекта выше для композитов, содержащих ПРЭ, и она растет с увеличением содержания каучуковой компоненты в ПРЭ. Показано, что модификация полиарилата ПРЭ способствует увеличению работы разрушения материала примерно в 2 раза и повышению температуры стеклования на 15 К. Наблюдаемые эффекты связаны с формированием микрогетерофазных структур вследствие выделения каучука в частицы самостоятельной фазы. При этом сцепление между каучуковой фазой и полиарилатом осуществляется с помощью смоляной части продукта предварительной реакции этерификации, которая благодаря термодинамическому родству хорошо смешивается с полигетероариленом, образуя межфазный слой. Прогрев композиций при 453 К, приводящий к химическому взаимодействию эпоксидной смолы с полиарилатом, в еще большей степени усиливает это сцепление.

Ключевые слова: полиарилат, эпоксидная смола, бутадиенакрилонитрильный карбоксилатный каучук, прочность при растяжении, деформация при разрыве, работа разрушения, температура стеклования, электронная микроскопия.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В последнее время большое значение приобрели синтез и исследование свойств термо- и теплоустойчивых полимеров, что связано с развитием новых областей техники. К термостойким относят органические синтетические полимеры, изделия из которых выдерживают длительную эксплуатацию в воздушной среде при температурах, превышающих границы термической стабильности обычных полимеров (523...573 К). Температурная граница определяется началом деструкции полимера (термостойкостью) или ухудшением его физико-механических свойств (теплостойкостью). В поисках решения задачи создания полимерных материалов с рабочей температурой выше 500 К было установлено, что к повышению теплостойкости приводит насыщение полимерной цепи ароматическими ядрами и фрагментами лестничного типа, увеличивающими ее жесткость, образование трехмерной сетки, кристаллизация полимеров и др. [1–5]. К числу термостойких полимеров относятся некоторые карбоцепные полимеры (фторопласты, полифенилены, поли-п-ксилилены), гетероцепные и гетероциклич. ароматич. полимеры (полигетероарилены), многие представители полиарилатов, ароматич. полиамидов, полиимидов, полибензимидазолов, полибензоксазолов, поли(арилен-бисбензимидазолов) и некоторые элементоорганические полимеры. Особую группу термостойких полимеров составляют полимеры со сравнительно невысокой собственной термостойкостью, образующие при нагревании вторичные полимерные структуры, что обеспечивает эксплуатацию изделий на их основе при повышенных температурах (полимеры с карборановыми фрагментами).

© Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарёва, 2024



Получение значительного числа термостойких полимеров стало возможным благодаря разработке новых методов и способов синтеза полимеров, например полициклоконденсации, полициклотримеризации, низкотемпературной поликонденсации и др. Термостойкие полимеры получают указанными способами из термически стойких мономеров, а также термически нестабильных полимеров, напр. Внутримолекулярной циклизацией линейных полимеров или их сшиванием. Последнюю стадию часто, особенно в случае получения неплавких и нерастворимых термостойких полимеров, проводят непосредственно в тех или иных материалах или изделиях. Термостойкие полимеры и композиции их с другими материалами используют в машиностроении, электронике и электротехнике в виде пленок, пластмасс, лакокрасочных материалов, волокон, клеев и др. материалов.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

На определенном этапе развития химии и технологии высокотеплостойких полимеров широкое распространение получили исследования в области синтеза полимеров, содержащих в повторяющемся звене цепи, по крайней мере, один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки. Такие полимеры было предложено называть кардовыми (от латинского слова «cardo» – петля), поскольку циклические боковые группы можно рассматривать как петли в отношении основной цепи макромолекулы. Повышая жесткость основной цепи, кардовые полярные группировки способствуют усилению межмолекулярного взаимодействия с растворителем, что приводит к улучшению их растворимости. Особенности кардовых полимеров впервые были выявлены на примере полиарилатов, поэтому их свойства изучены весьма обстоятельно. В зависимости от природы растворителя, в котором проводится синтез полиарилатов, формируются свернутые и развернутые конформации, что приводит к образованию соответственно глобулярных (синтез в среде, не растворяющей полимер) или фибриллярных (синтез в среде, растворяющей полимер) форм надмолекулярных структур. Надмолекулярная структура полиарилатов оказывает существенное влияние на весь комплекс свойств. Исследование релаксационных свойств показало [6], что насыщение полимерной цепи ароматическими ядрами в повторяющемся звене способствует расширению не только температурного интервала механической работоспособности, но и расширению интервала самих рабочих напряжений. Особое внимание при этом следует уделять введению объемистых (полярных) группировок.

Изучение процессов старения полиарилатов при малых степенях превращения (523...623 К) показал, что при чисто термическом воздействии и термоокислении преобладают процессы структурирования [7]. В работе [8] исследовано радиационное старение полиарилатов под действием γ -облучения в вакууме и показана их высокая радиационная стойкость. Показано, что под действием γ -излучения происходят конкурирующие реакции, приводящие к деструкции и структурированию молекул, что в конечном итоге вызывает образование трехмерной сетки.

Большинство теплостойких ароматических полимеров могут быть сшиты просто при изотермическом выдержке при повышенной температуре. Регулированием времени и/или температуры можно менять плотность поперечного сшивания и, следовательно, физико-механические характеристики в широких пределах. Сетчатые системы могут быть получены также смешением линейных теплостойких полимеров, содержащих внутри цепи реакционноспособные группы, с реакционноспособными олигомерами с последующей термической обработкой смеси [9, 10].

В работах показана возможность использования полигетероариленов для модификации эпоксидных олигомеров, что обусловлено прежде всего химическим взаимодействием между ними [11–17]. Реакции идут при температурах 423...453 К и эффективно ускоряются введением каталитических добавок солей слабых кислот. Реакция с моноэпоксидами приводит к модификации линейных полигетероариленов, При реакции с олигомерными эпоксидами образуются пространственные шивки, а рассматриваемые полигетероарилены выступают в роли отвердителей.

Изучено [5] взаимодействие эпоксидных олигомеров на основе диэтиленгликоля (смола ДЭГ-1), 4,4'-дигидроксибензил-2,2-пропана (смола ЭД-20), 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (смола ЭХД) и м-аминобензойной кислоты (смола УП-682) с кардовым полиимидом на основе анилинфлуорена и диангида 3,3',4,4'-тетракарбокисбензофенона. Установлено, что при 423...443 К полиимид полностью растворяется в эпоксидных смолах. Реакционная смесь представляет собой однородную прозрачную массу, в которой при указанных температурах начинаются реакции взаимодействия компонентов. Гетерогенные вначале смеси образуют твердые прозрачные монолиты при 493 К за 6 ч для смесей полиимида с ДЭГ-1 и ЭД-20, и при 463 К за те же 6 ч для смесей со смолами ЭХД и УП-682. После нагревания в этих условиях системы утрачивают растворимость в хлороформе и тетрахлорэтаноле. При этом достигается наибольшая степень отверждения композиций, представляющих

смеси 30 масс. ч. полиимида и 100 масс.ч. эпоксидного олигомера. Выход гель-фракции равен 92 % для ДЭГ-1, 88 % для ЭД-20, 99 % для ЭХД и 100 % для смолы УП-682. Увеличение температуры или времени нагрева смесей не оказывает заметного влияния на степень отверждения. Существенно меняется и вид термомеханических кривых. Если до прогревания смеси размягчаются при температурах ниже 373 К, то после термообработки температуры начала течения лежат выше 523...573 К, причем 100 % -ная деформация не достигается даже при 873 К, соответствующей температуре их разложения.

Материалы на основе ЭС и полигетероариленов характеризуются высокими прочностью и жесткостью, очень малой ползучестью при действии весьма больших механических нагрузок, хорошими вибродемпфирующими свойствами [18, 19]. Вместе с тем их ударная прочность довольно низка, а температура стеклования убывает с увеличением концентрации ЭС. Повышение ударостойкости композиций введением традиционных отвердителей ЭС (например, полиангидридсебациновой кислоты УП-607) недостаточно эффективно, поскольку приводит к еще большему снижению теплостойкости. Известно [20, 21], что одним из наиболее эффективных путей повышения ударо- и трещиностойкости ЭП является модификация их низкомолекулярными каучуками с концевыми реакционноспособными группами. Хотя механизм упрочнения ЭП каучуками до настоящего времени в полной мере не установлен, эффект широко используется для повышения статической и динамической адгезионной прочности, ударо-, и вибростойкости эпоксидных материалов [20, 21].

Ранее [23] нами методом динамического механического анализа исследована кинетика отверждения полиарилатом эпоксидной смолы ЭД-20 и продукта предварительной реакции этерификации ее с бутадиенакрилонитрильным карбоксилатным каучуком СКН-30. В качестве полиарилата был использован полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина. На основе температурных зависимостей тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига определены границы интервала реакции отверждения за счет взаимодействия эпоксидных циклов со сложноэфирной группой, получена первичная информация о свойствах получаемого продукта.

Целью работы явилось исследование структуры и физико-механических свойств эпоксидно-каучуковых композиций, отвержденных теплостойким полигетероариленом -кардовым полиарилатом.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Объектами исследования являлись промышленная эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 (массовая доля эпоксидных групп 22,6 %, вязкость 12 Па·с при 298 К). В качестве каучука был использован жидкий сополимер олигобутадиена и акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами марки СКН-30КТР (молекулярная масса (ММ) 3200, содержание акрилонитрила 27,3 %, концентрация карбоксильных групп 2,97 %). Для усиления эффекта модифицирования совмещение каучука с эпоксидной смолой проводили при повышенной температуре (433 К) в течение 2-х часов. В этих условиях, как было показано ранее [20, 22], происходит химическое связывание молекул каучука и смолы за счет реакции этерификации карбоксильных групп каучука с эпоксигруппами смолы. Были использованы два продукта реакции этерификации (ПРЭ): ПРЭ-80/20, содержащий 80 масс. ч. ЭД-20 и 20 масс. ч. СКН-30 КТР, и ПРЭ-30/70, содержащий 30 масс. ч. смолы и 70 масс. ч. каучука. В качестве кардового полигетероарилена был использован полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-2) с ММ 40 тысяч. Совмещение полиарилата с эпоксидными продуктами проводили через их совместный раствор в хлороформе. Далее раствор выливался на гладкую подложку, растворитель испарялся и получалась пленка толщиной примерно 100 мкм. Затем пленки высушивали в вакуумном шкафу при 353 К и давлении 3 мм рт. ст. Таким образом получали исходные образцы. Для более полного отверждения образцов проводили их термообработку при 453 К в течение 8 ч.

Разрушающее напряжение при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) оценивали на приборе типа Поляни с использование пленочных образцов толщиной 100...150 мкм. Модуль упругости (Е) рассчитывали по наклону начального участка кривой $\sigma - \epsilon$. Работу разрушения (A_p) определяли по площади под кривой нагрузка-удлинение.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100К методом двухступенчатых реплик с хрупкого скола. В качестве первичной реплики использовали 2 % раствор желатины, на которую затем напылялась угольно-палладиевая реплика.

Параметр растворимости определяли расчетным путем по формуле [24]:

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

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.

Как следует из рис. 1, введение исходной смолы ЭД-20 и продуктов ее взаимодействия с каучуком в полиарилат приводит к увеличению прочности системы. При этом величина эффекта выше для композитов, содержащих продукт предварительной реакции этерификации, и она растет с увеличением содержания каучуковой компоненты в ПРЭ. Максимальное значение параметра σ_p для термообработанных композиций составляет 106 МПа при использовании немодифицированной смолы ЭД-20, 118 и 147 МПа при добавлении ПРЭ-80/20 и ПРЭ-30/70 соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что эффект упрочнения наблюдается и для образцов, не подвергнутых термообработке при 453 К. Хотя для таких образцов достигаются меньшие (по сравнению с термообработанными) значения прочности при растяжении, относительная величина эффекта больше. Так, при использовании ПРЭ-30/70 для нетермообработанных композитов удается повысить σ_p с 78 до 131 МПа (т. е. в 1,68 раза), тогда как для термообработанных только в 1,45 раза с 102 до 147 МПа.

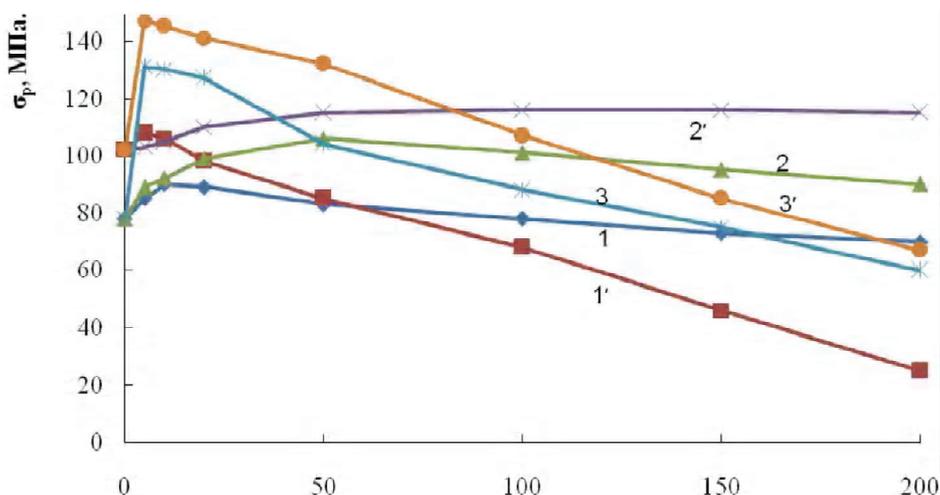


Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении σ_p от концентрации C смолы ЭД-20 (1, 1'), ПРЭ-80/20 (2, 2') и ПРЭ-30/70 (3, 3') для исходных (1–3) и термообработанных при 453 К в течение 8 ч (1'–3') композиций.

В случае модуля упругости наблюдается аналогичная тенденция (рис. 2). Максимальные величины E для нетермообработанных композиций достигаются при введении 100 масс. ч. немодифицированной смолы (1,19 ГПа, увеличение на 32 % по сравнению с исходным полиарилатом), 50 масс.ч. ПРЭ-80/20 (1,24ГПа, рост на 38 %) и 50 масс.ч. ПРЭ-30/70 (1,40 ГПа, увеличение на 56 %). Для термообработанных образцов достигаются большие значения модуля, но относительная величина эффекта ниже. Так, для смолы ЭД-20 при ее содержании 50 масс.ч. удается повысить E до 1,31 ГПа (на 17 %), для ПРЭ-80/20 до 1,48 (на 32 % при содержании добавки 100 масс. ч. на 100 масс. полиарилата) и для ПРЭ-30/70 до 1,58 (на 41 % при содержании модифицирующей добавки всего 10 масс.ч.). Отметим также, что положение максимумов для E и σ_p не совпадают. Особенно заметно это проявляется для композитов, содержащих исходную смолу ЭД-20 и ПРЭ-30/70. Для них достижение максимальных значений модуля упругости наблюдается при больших количествах модификатора, чем это нужно для максимального упрочнения материала.

Как видно из рис. 3, наличие в матрице теплостойкого полимера эпоксидно-каучукового олигомера не оказывает существенного влияния на деформационную способность композита. Более того, при значительных концентрациях ПРЭ, а следовательно и большем содержании каучука, деформация при разрыве начинает снижаться, точно так же, как это имеет место для немодифицированной смолы. Так, для нетермообработанных образцов, содержащих исходную смолу ЭД-20 величина ϵ_p возрастает с 22,1 до 23,5 % (рост на 6 %) при концентрации 5 масс.ч., после чего наблюдается монотонное снижение данного параметра до 7,8 % (уменьшение в 2,8 раза по сравнению с немодифицированным

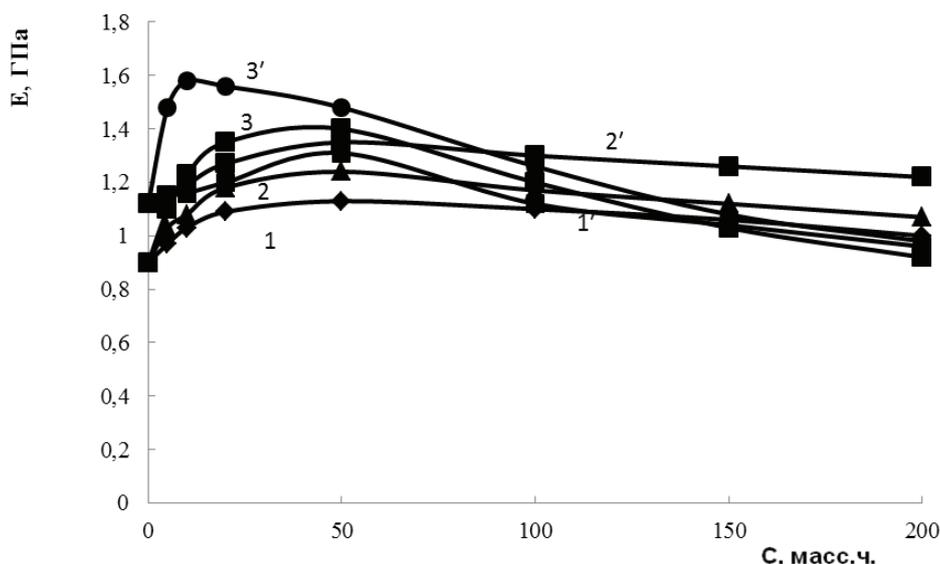


Рисунок 2 – Зависимость E от концентрации C смолы ЭД-20 (1, 1'), ПРЭ -80/20 (2, 2') и ПРЭ-30/70 (3, 3') для исходных (1–3) и термообработанных при 453 К в течение 8 ч (1'–3') композиций.

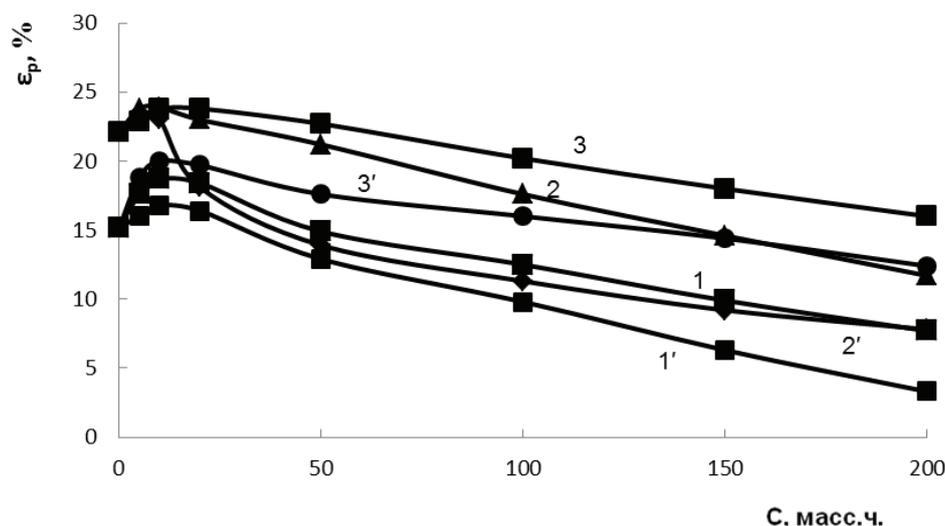


Рисунок 3 – Зависимость ϵ_p от концентрации C смолы ЭД-20 (1, 1'), ПРЭ -80/20 (2, 2') и ПРЭ-30/70 (3, 3') для исходных (1–3) и термообработанных при 453 К в течение 8 ч (1'–3') композиций.

полиарилатом) при содержании смолы 200 масс.ч. на 100 масс.ч. полиарилата. Если же композиция содержит ПРЭ-80/20 и ПРЭ-30/70, максимумы ϵ_p наблюдаются также при малом содержании модификатора (около 10 масс.ч.) и составляют одинаковую величину 23,9 % (т. е. деформация при разрыве увеличивается всего 8,1 %). Для термообработанных образцов абсолютные значения ϵ_p в точках максимума меньше, чем для композитов, не подвергнутых термообработке (16,8; 18,7 и 20,0 % соответственно для ЭД-20, ПРЭ-80/20 и ПРЭ-30/70), но из-за меньших значений деформационной способности термообратанного полиарилата (15,2 %) относительная величина эффекта выше (на 10,5; 23,0 и 31,5 % соответственно для ЭД-20, ПРЭ-80/20 и ПРЭ-30/70). Для термообработанных образцов после достижения максимума также имеет место монотонное снижение ϵ_p , тем большее, чем меньше содержание каучука в модификаторе.

Благодаря существенному увеличению параметра прочности, несмотря на малый рост (при малых концентрациях добавки модификатора) и даже снижение деформационной при $C \geq 10$ масс.ч., работа разрушения A_p материала возрастает (рис. 4), особенно существенно (примерно в 2 раза) для композиций, содержащих 10 масс. ч. ПРЭ-30/70 на 100 масс. ч. полиарилата.

Использование ПРЭ приводит к еще одному весьма важному результату. Если для композиций, содержащих исходную смолу ЭД-20, температура стеклования (рис. 5) довольно быстро убывает с

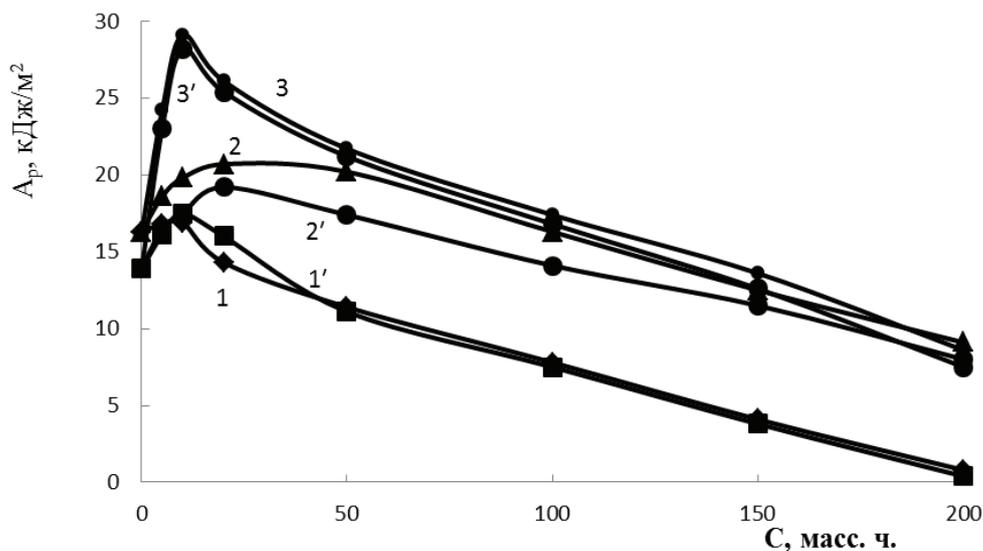


Рисунок 4 – Зависимость работы разрушения A_p от концентрации C смолы ЭД-20 (1, 1'), ПРЭ-80/20 (2, 2') и ПРЭ-30/70 (3, 3') для исходных (1–3) и термообработанных при 453 К в течение 8 ч (1'–3') композиций.

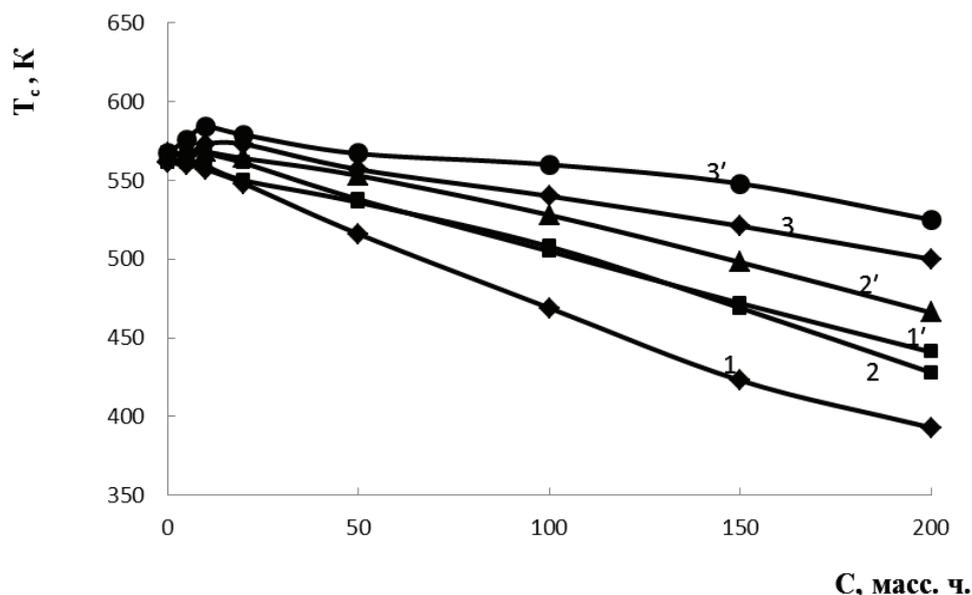


Рисунок 5 – Зависимость температуры стеклования T_g от концентрации C смолы ЭД-20 (1, 1'), ПРЭ-80/20 (2, 2') и ПРЭ-30/70 (3, 3') для исходных (1–3) и термообработанных при 453 К в течение 8 ч (1'–3') композиций.

увеличением ее содержания, то для систем на основе ПРЭ снижение теплостойкости выражено намного слабее, причем эффект сохранения T_g пропорционален концентрации каучука. При этом для композиций, содержащих ПРЭ-30/70 в диапазоне от 0 до 20 масс.ч., теплостойкость даже выше (на 12...17 К в зависимости от термической предыстории образцов), чем у исходного полиарилата.

Результаты проведенного исследования, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Уже в процессе формования пленок из раствора в силу значительного различия в значениях параметров растворимости полиарилата (21,9) и каучука (17,8 (Дж/см³)^{0,5}) происходит микрорасслоение системы с выделением каучука в виде частиц самостоятельной фазы. Данные электронной микроскопии подтверждают это предположение (рис. 6). Однако выделение каучука в самостоятельную фазу не является достаточным условием реализации эффекта упрочнения. При введении в полиарилат только одного каучука не наблюдается увеличения прочности и модуля упругости. Не проявляется эффект упрочнения и тогда, когда каучук и эпоксидная смола используются не как продукт предваритель-

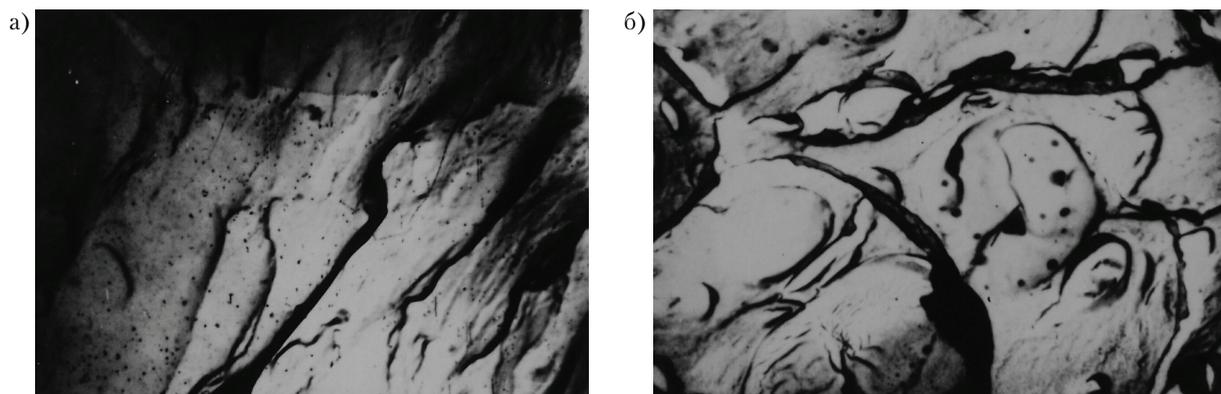


Рисунок 6 – Электронные микрофотографии композиций на основе смеси полиарилата и эпоксидной смолы ЭД-20 (а) и ПРЭ-30/70 (б). Соотношение компонентов смесей равно 100 масс.ч. : 100 масс.ч. Увеличение 6 000^x.

ной реакции этерификации, а в виде механической смеси. В случае эпоксидно-каучуковых смесей, полученных с использованием традиционных отвердителей, было показано, что необходимым условием обеспечения высокого модифицирующего эффекта, помимо выделения каучука в самостоятельную фазу, является химическое связывание молекул каучука и эпоксидной матрицы [20, 23]. Для исследуемых систем, по всей вероятности, сцепление между каучуковой фазой и полиарилатом осуществляется с помощью смоляной части продукта ПРЭ, которая благодаря термодинамическому средству хорошо смешивается с полигетероариленом, образуя межфазный слой. Прогрев композиций при 453 К, приводящий к химическому взаимодействию ЭС с полиарилатом, в еще большей степени усиливает это сцепление.

ВЫВОДЫ

Установлено, что смешение продуктов реакции этерификации эпоксидной смолы и карбоксилатного бутадиенакрилонитрильного каучука с кардовым полиарилатом способствует повышению прочности при растяжении (в 1,4÷1,68 раза), модуля упругости (в 1,2÷1,5 раза) и работы разрушения материала (в 1,2÷1,4 раза) при сохранении теплостойкости на уровне полигетероарилена.

Наблюдаемые эффекты связаны с формированием микрогетерофазных структур вследствие выделения каучука в частицы самостоятельной фазы. При этом сцепление между каучуковой фазой и полиарилатом осуществляется с помощью смоляной части продукта предварительной реакции этерификации, которая благодаря термодинамическому средству хорошо смешивается с полигетероариленом, образуя межфазный слой. Прогрев композиций при 453 К, приводящий к химическому взаимодействию эпоксидной смолы с полиарилатом, в еще большей степени усиливает это сцепление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова, С. В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Я. С. Выгодский. – Текст : непосредственный // Успехи химии. – 1996. – Том 65, № 3. – С. 266–295.
2. Komarova, L. Interaction of epoxy polymers with polyamides / L. I. Komarova, S. N. Salazkin, I. A. Bulgakova. – Текст : непосредственный // Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition. – 1978. – Volume 16, No 7. – P. 1643–1657.
3. Новые полимеры и полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и полигетероариленов (обзор) / Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1990. – Том 32, № 8. – С.1571–1592.
4. Аскадский, А. А. Лекции по физико-химии полимеров / А. А. Аскадский. – Москва : МГУ, 2001. – 220 с. – ISBN 5-8279-0014-1. – Текст : непосредственный.
5. Выгодский, Я. С. Новые полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и кардовых полиимидов / Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова, Ю. В. Антипов. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Том 39, № 2. – С. 197–205.
6. Свойства смесей эпоксидно-каучуковых олигомеров с кардовым полиамидом / Т. И. Григоренко, А. В. Пыриков, Т. А. Кулик [и др.]. – Текст : непосредственный // Пластические массы. – 2005. – № 9. – С. 6–9.
7. Synthesis and study of organosoluble aromatic cardo (co)polyamides and their application in the optical fibre primary coating technology / D. A. Sapozhnikov, V. A. Bayminov, N. A. Popova [et al.]. – Текст : непосредственный // Macromolecular Symposia. – 2017. – Volume 375, issue 1. – P. 1700028.

8. Наметкин, С. С. Гетероциклические соединения / С. С. Наметкин. – Москва : Химия, 1981. – 280 с. – Текст : непосредственный.
9. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – Москва : Энергия, 1973. – 416 с. – Текст : непосредственный.
10. Hartman, S. J. Mercaptanes: new dimensions for epoxy coatings / S. J. Hartman, R. P. Dallado. – Текст : непосредственный // *Modern Paint and Coatings*. – 1987. – Volume 77, № 11. – P. 50–56.
11. Модификация эпоксидных полимеров эпоксиэтирановым производным бензимидазолон-2 / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, М. А. Григоренко [и др.]. – Текст : непосредственный // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2009. – № 9. – С. 31–35.
12. Modification of Epoxy Polymers with Epoxy Thiirane Derivative of Benzimidazolone-2 / Yu. S. Kochergin, T. I. Grigorenko, M. A. Grigorenko [et al.]. – Текст : непосредственный // *Polymer Science. Seria D. Glues and Sealing Materials*. – 2010. – Volume 3, No 1. – P. 47–49.
13. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ / Р. Р. Мухаметов, К. Р. Ахмадиева, Л. В. Чурсова [и др.]. – Текст : непосредственный // *Авиационные материалы и технологии*. – 2011. – № 2 (19). – С. 38–42.
14. Полимерные композиционные материалы с низкой пористостью, получаемые по технологии пропитки пленочным связующим / М. И. Вавилова, И. И. Соколов, К. Р. Ахмадиева [и др.]. – Текст : непосредственный // *Вопросы материаловедения*. – 2017. – № 1 (89). – С. 140–1465.
15. Реакция гетеросвязей основных цепей ароматических полимеров с оксирановыми циклами эпоксиолигомеров / С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова [и др.]. – Текст : непосредственный // *Кинетика и механизм макромолекулярных реакций : тезисы всесоюзного совещания, Черногловка (Московская область), 10–12 января 1984 г. – Черногловка (Московская область) : ОИХФ АН СССР, 1983. – С. 64–65.*
16. Исследование реакций взаимодействия олигокарбодимидов с олигоэпоксидами и химической структуры образующихся сетчатых полимеров. / В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, А. М. Файнлейб [и др.]. – Текст : непосредственный // *Acta Polymerica*. – 1985. – Том 36, № 10. – С. 550–555.
17. Взаимодействие полигетероариленов с эпоксидными олигомерами. Реакция «внедрения» оксиранового кольца по бензоксазольному и оксадиазольному циклам / В. В. Коршак, Л. И. Комарова, Н. И. Бекасова [и др.]. – Текст : непосредственный // *Кинетика и механизм макромолекулярных реакций : тезисы всесоюзного совещания, Черногловка (Московская область), 10–12 января 1984 г. – Черногловка (Московская область) : ОИХФ АН СССР, 1983. – С. 65–66.*
18. Высокотемпературный 160–220 °С материал на основе термостойких ароматических полимеров / А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. С. Кочергин [и др.]. – Текст : непосредственный // *Вибропоглощающие материалы и покрытия и их применение в промышленности*. – Ленинград : издательство ЛДНТП, 1976. – С. 4–7.
19. Исследование эпоксидных вибродемпфирующих материалов, эффективных при повышенных температурах / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, И. Г. Манец [и др.]. – Текст : непосредственный // *Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение*. – Донецк : Друкинфо, 2004. – С. 44–50.
20. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с. – ISBN 5-12-001431-3. – Текст : непосредственный.
21. Бабаевский, П. Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П. Г. Бабаевский, С. Г. Кулик. – Москва : Химия, 1991. – 336 с. – ISBN 5-7245-0167-8. – Текст : непосредственный.
22. Кочергин, Ю. С. Высокопрочные эпоксидные клеи холодного отверждения / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Т. И. Григоренко. – Текст : непосредственный // *Пластические массы*. – 1993. – № 1. – С. 58–60.
23. Кочергин, Ю. С. Релаксационные свойства композитных материалов на основе эпоксино-каучуковых смесей, отвержденных кардовым полиарилатом / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева. – Текст : электронный // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. – 2022. – Выпуск 2022-1(153) *Современные строительные материалы*. – С. 55–62. – URL: [http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2022/2022-1\(153\)/st_07_kochergin_zolotareva.pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2022/2022-1(153)/st_07_kochergin_zolotareva.pdf) (дата публикации: 21.02.2022).
24. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – Москва : Химия, 1983. – 248 с. – Текст : непосредственный.
25. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – Москва : Химия, 1978. – 336 с. – Текст : непосредственный.

Получена 21.12.2023

Принята 26.01.2024

YURIY KOCHERGIN, VICTORIA ZOLOTAREVA
PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY-RUBBER COMPOSITIONS
CURED WITH CARDO POLYARYLATE

FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky», Russian Federation, Donetsk People's Republic, Donetsk

Abstract. The physico-mechanical properties of mixtures of cardo polyarylate with ED-20 epoxy resin and the products of its preliminary esterification reaction with butadiene acrylonitrile rubber with terminal carboxyl groups of the SKN-30 KTR brand were studied in a wide range of concentrations. Polyester of terephthalic acid and phenolphthalein was used as a cardo polyarylate. The combination of polyarylate with epoxy products was carried out through their joint solution in chloroform, followed by solvent evaporation and drying of the obtained films in vacuum at 3 mmHg at 353 K. The samples were cured at 453 K for 8h. It was found that the introduction of the initial resin ED-20 and the products of its interaction with rubber (PRE) into polyarylate leads to an increase in the strength of the system. At the same time, the magnitude of the effect is higher for composites containing PRE, and it increases with an increase in the content of the rubber component in the PRE. It is shown that the modification of the PRE polyarylate contributes to an increase in the destruction work of the material by about 2 times and an increase in the glass transition temperature by 15 K. The observed effects are associated with the formation of microheterophase structures due to the release of rubber into particles of an independent phase. In this case, the adhesion between the rubber phase and the polyarylate is carried out using the resin part of the product of the preliminary esterification reaction, which, due to thermodynamic affinity, mixes well with polyheteroarylene, forming an interfacial layer. Heating of the compositions at 453 K, which leads to the chemical interaction of the epoxy resin with the polyarylate, further enhances this adhesion.

Key words: polyarylate, epoxy resin, butadiene acrylonitrile carboxylate rubber, tensile strength, deformation at break, fracture work, glass transition temperature, electron microscopy.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: технология и физико-механика полимерных композиционных материалов.

Золотарёва Виктория Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: товароведение полимерных и композиционных материалов.

Kochergin Yuriy – D. Sc. (Eng.), Professor, Commodity Science Department, FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: chemistry, technology, physico-mechanics of polymer and composite materials.

Zolotareva Victoria – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Science Department, FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: merchandising of polymeric and composite materials.