

УДК 541.64:542.954

ИЗМЕНЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ

© 2005 г. Ю. А. Горбаткина*, И. Ю. Горбунова**, М. Л. Кербер**, М. В. Шустов**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.
Принята в печать 13.01.2005 г.

Проведено комплексное исследование изменения свойств композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отверждаемого диаминодифенилсульфоном; модификатором служил полисульфон марки ПСК-1. По мере увеличения времени прогревания адгезионная прочность τ в соединениях со стальной проволокой изменяется по кривой с максимумом. При этом глубина отверждения α , температура стеклования и динамический модуль упругости монотонно возрастают. На зависимости тангенса угла механических потерь наблюдаются два максимума. Остаточные напряжения также монотонно повышаются. Для отверженных композиций значения температуры стеклования и модуля упругости от количества введенного полисульфона зависят слабо, прочность при изгибе и ударная вязкость с повышением концентрации полисульфона растут, а адгезионная прочность изменяется по кривой с максимумом. Полученные данные использованы при обсуждении возможных механизмов, ответственных за немонотонное изменение прочности границы раздела в процессе изотермического отверждения и по мере увеличения количества полисульфона.

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные олигомеры широко применяются в промышленности. Однако известно, что отверженные эпоксиды, несмотря на их многие ценные качества, – вещества довольно хрупкие. Поэтому широкое распространение получили различные методы модификации эпоксидов, в частности введение в них каучуков с реакционноспособными группами. Такое модифицирование обычно эффективно для повышения ударной вязкости эпоксидных полимеров, однако при этом снижаются модуль упругости и температура стеклования. Чтобы избежать указанных недостатков, в последнее время для модификации начали использовать различные термопласти.

В качестве добавок применяют реакционноспособные и нереакционноспособные полисульфоны [1], полимииды [2–4], полиэфиримиды, со-полиэфиры, ПЭТФ [5, 6], ПММА, ПК [7, 8]. Оптимальное содержание термопласта меняется в

зависимости от химического строения исследуемых систем, однако обычно не превышает 20%.

В последнее время проводится большое количество исследований, посвященных изучению процесса отверждения модифицированных термопластами эпоксидных олигомеров, а также влиянию модификаторов на различные свойства реактопластов. Наименее изученным аспектом этой проблемы остается адгезия смесей полимеров к твердым телам.

Несколько лет назад было начато исследование адгезионной способности композиций реактопласт–термопласт (на основе эпоксидов, модифицированных теплостойкими термопластами) [9–13]. Была изучена прочность границы раздела с волокнами в соединениях эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном, полиэфиримидом и полиариленэфиркетоном. Ранее зависимость адгезионной прочности от количества введенного минорного компонента была исследована только для отверженных соединений. Настоящая работа является продолжением

E-mail: kerber@muctr.edu.ru (Кербер Михаил Леонидович).

этих исследований. В ней основное внимание уделено изучению изменения адгезионной прочности соединений волокно–эпоксиполисульфоновая смесь в процессе отверждения. Такие исследования необходимы как для выяснения механизма адгезии, так и для направленного регулирования межфазной прочности.

Изучено также влияние термостойкого полисульфона на кинетику процесса отверждения эпоксиполисульфоновых смесей, на изменение физико-механических свойств смесей в процессе отверждения и на зависимость свойств отверженных полимеров от количества введенного модификатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали композицию на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (70 мас. %), отверждаемого диаминодифенилсульфоном ДАДФС (30 мас. %); модификатором служил полисульфон марки ПСК-1 с $M = 6 \times 10^4$. Модификатор (5, 10, 15 и 20 мас. %) растворяли в эпоксидном олигомере (периодически перемешивая) при 120°C без добавления растворителей. Время совмещения (до полного растворения) изменялось от 2 ч при добавлении 5% ПСК-1 до 24 ч – при добавлении 20% ПСК-1. Полученные смеси при хранении в нормальных условиях не расслаиваются. По мере необходимости в них добавляли отвердитель и изготавливали образцы для всех видов измерений.

Процесс отверждения изучали методом динамического механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике МК-3 в режиме свободнозатухающих колебаний с определением тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и динамического модуля упругости G' , а также методом ДСК на дифференциальном калориметре “Mettler Toledo 822e” с определением теплового эффекта химической реакции. В данной работе этот метод использовали для изучения изменения степени превращения в процессе отверждения при 160, 170 и 180°C. Степень превращения β рассчитывали по формуле

$$\beta = Q/Q_{\max}, \quad (1)$$

где Q – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения, Q_{\max} – максимальная теплота

процесса в сканирующем режиме отверждения при скорости нагревания 1 град/мин.

Температуру стеклования T_g определяли методом ДМА по максимуму $\text{tg } \delta$ и на консистометре Хепплера. В последнем случае образец имел форму таблетки высотой 10 и диаметром 10 мм, скорость нагревания образца 1 град/мин.

Адгезионную прочность исследуемых композиций определяли методом выдергивания стального волокна ($d = 150$ мкм) из слоя адгезива. Для изготовления образцов в приготовленную, как описано выше, смесь смолы ЭД-20 и ПСК-1 добавляли отвердитель при 60–70°C, полученную композицию тщательно перемешивали и заливали в алюминиевые чашечки высотой 2–3 и диаметром 8 мм, в центр дна каждой из которых заранее вставляли отрезок проволоки. Формы с чашечками помещали в термошкаф и прогревали в течение различного времени при 160 или 180°C, а затем вынимали из шкафа и охлаждали до комнатной температуры на воздухе. Полученные образцы испытывали на адгезиометрах (микроразрывных машинах), разработанных в ИХФ РАН. Сдвиговую адгезионную прочность τ каждого испытанного образца определяли по выражению

$$\tau = F/S \quad (2)$$

Здесь F – сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя адгезива; S – площадь контакта адгезива с волокном, т.е. площадь адгезионного соединения $S = \pi dl$, где l – высота слоя связующего (длина адгезионного соединения), d – диаметр проволоки.

Методики изготовления адгезионных соединений, проведения испытаний и обработки результатов подробно описаны в работах [14–16].

В процессе отверждения измеряли также остаточные напряжения, возникающие на границе полимер–твердое тело. Оценку их уровня проводили консольным методом [17]. На стеклянную пластинку наносили исследуемую композицию, закрепляли конец пластиинки в зажим и, используя микроскоп МИР-12, следили за отклонением свободного конца пластиинки в процессе формирования соединения.

Остаточное напряжение рассчитывали по формуле

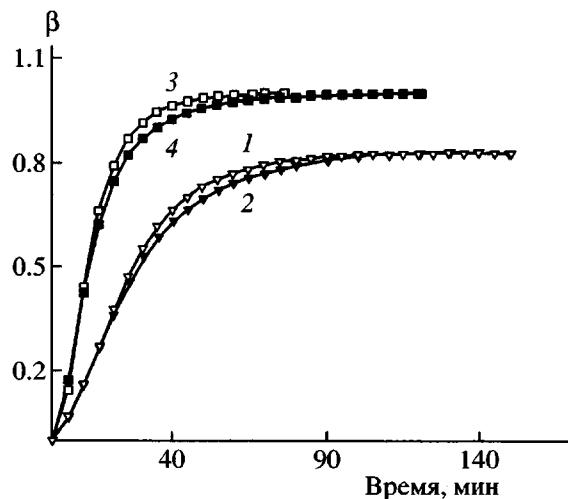


Рис. 1. Изменение β в процессе изотермического отверждения систем ЭД-20-ДАДФС-10% ПСК-1 (1, 3) и ЭД-20-ДАДФС (2, 4). Температуры отверждения 160 (1, 2) и 180°C (3, 4).

$$\sigma = \frac{hE\delta^3}{3l^2(1-\mu^2)(\delta + t_{\text{пл.св}})t_{\text{пл.св}}} \quad (3)$$

(E – модуль упругости стекла, δ – толщина стеклянной пластинки, $t_{\text{пл.св}}$ – толщина пленки связующего, μ – коэффициент Пуассона стекла, l – длина свободного конца образца, h – отклонение свободного конца пластиинки).

Ударную вязкость и прочность при изгибе отверженных композиций определяли по методам Динстата [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные кривые, отражающие кинетику процесса изотермического отверждения исследуемых композиций при 160–180°C. Кривые получены наиболее распространенным методом исследования процессов отверждения реакционноспособных олигомеров – методом калориметрии. Из рис. 2 видно, что введение ПСК-1 не меняет общего характера кинетики превращения, но несколько замедляет процесс отверждения.

Из рис. 1 также ясно, что метод ДСК практически перестает фиксировать изменения в системе через 40 мин при 180°C и через 80 мин при 160°C. В связи с этим процесс отверждения эпоксиаминных смесей исследован также с помощью метода DMA. Были получены зависимости G' и

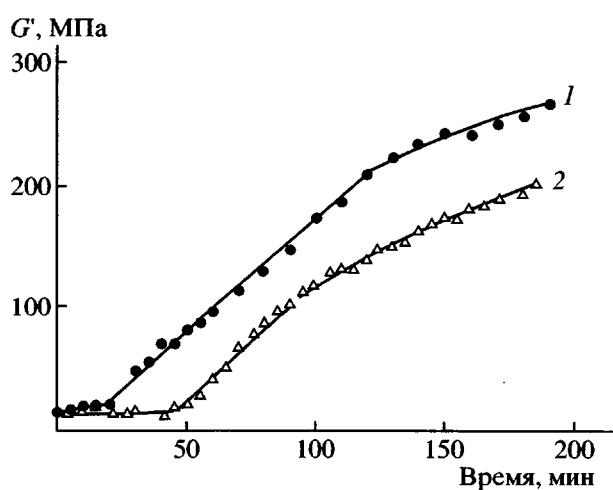


Рис. 2. Временная зависимость G' в процессе изотермического отверждения при 180°C композиций ЭД-20-ДАДФС (1) и ЭД-20-ДАДФС-10% ПСК-1 (2).

$\text{tg} \delta$ от времени отверждения при тех же температурах 160 и 180°C (рис. 2, 3).

Характер кривых $G' - t_{\text{отв}}$ (рис. 2) также свидетельствует о том, что введение полисульфона приводит к замедлению процесса отверждения, которое проявляется гораздо нагляднее, чем при изучении процесса отверждения методом ДСК (рис. 1).

Вероятно, уменьшение скорости отверждения обусловлено тем, что добавление термопластич-

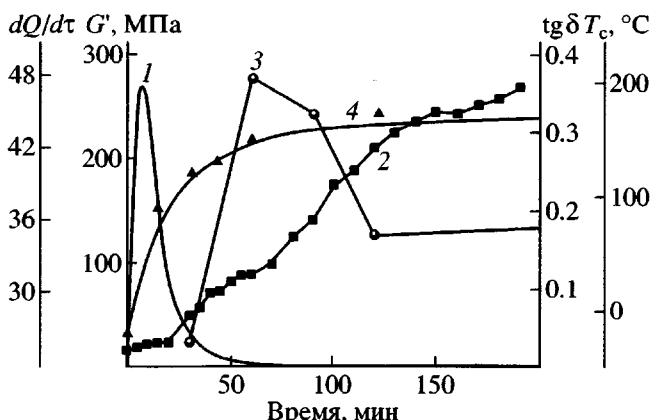


Рис. 3. Изменение физико-механических характеристик композиции ЭД-20-ДАДФС в процессе изотермического отверждения при 180°C: 1 – скорость тепловыделения, 2 – модуль сдвига, 3 – адгезионная прочность в соединениях со стальной проволокой диаметром 150 мкм, 4 – температура стекловидования.

Таблица 1. Температуры стеклования исследуемых композиций

Тип связующего	Значения T_c при температуре отверждения			
	160°C	170°C	180°C	190°C
ЭД-20 + ДАДФС	171/175	179/174	185/190	196/195
ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1	164/165	174/172	190/185	199/197

Примечание. В числителе – значения T_c , определенные методом ДМА, в знаменателе – термомеханическим методом.

ного компонента приводит к повышению вязкости реакционной смеси. Кроме того, уменьшается концентрация реакционных групп из-за разбавления отверждающейся композиции термопластом.

Типичная кривая изменения температуры стеклования эпоксиполисульфоновых смесей в процессе отверждения представлена на рис. 3, а в табл. 1 приведены значения температур стеклования исследуемых систем, отверженных при различных температурах до максимально возможной при каждой из этих температур глубины отверждения.

При повышении температуры отверждения композиции T_c возрастает. Вероятно, это объясняется большей глубиной протекания процесса отверждения. Также видно, что введение полисульфона незначительно снижает T_c композиции при температурах отверждения 160 и 170°C, в то время как при 180 и 190°C несколько повышается T_c . Согласно работам [19–21] значения T_c могут служить мерой степени отверждения материала. Однако из табл. 1 следует, что особенно при низких температурах отверждения T_c исходной и модифицированной композиций различаются достаточно сильно, а степени превращения, определенные методом ДСК, близки.

На температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ отверженных полимеров, содержащих ПСК-1, видны два максимума (рис. 4), что свидетельствует о фазовом разделении, произошедшем в системе. Значения T_c чистых компонентов и компонентов в смеси не совпадают. Это указывает на то, что фазовое разделение в системе произошло не полностью.

О характере установления адгезионной прочности в процессе отверждения можно судить по данным на рис. 5.

Из зависимостей, представленных на рис. 5а и 5б, видно, что адгезионная прочность τ уменьша-

ется при увеличении площади контакта между полимером и волокном. Особенно резко значения τ снижаются при малых S (малых значениях l/d ; $S \leq 0.5 \text{ мм}^2$; $l/d \leq 6$), но и при больших площадях ($S \leq 0.9 \text{ мм}^2$; $l/d \approx 12$) величина τ зависит от S . Подобные кривые наблюдаются для всех исследованных систем.

В работах [14, 15] показано, что основная причина падения τ с ростом S – температурные остаточные напряжения $\tau_{\text{ост}}$. Они возникают на границе раздела вследствие разных механических и тепловых характеристик пары (адгезива и волокна). Их значения максимальны на концах адгезионного соединения, проходят через нуль в его середине и зависят от длины склейки l , увеличиваясь с ростом l . При нагружении соединения максимальные напряжения возникают в области приложения внешней силы. Здесь величина напряжений, создаваемых приложенной силой, складывается с существующими остаточными напряжениями. Если принять, что представления, развиваемые в работах [14, 15], справедливы и что разрушение наступает тогда, когда сумма всех напряжений, действующих в месте их макси-

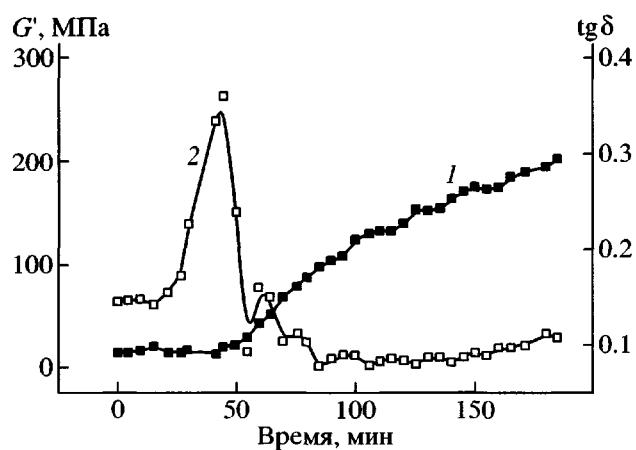


Рис. 4. Температурная зависимость G' (1) и $\text{tg}\delta$ (2) для композиции ЭД-20-ДАДФС-10% ПСК-1, отверженной в течение 30 мин при 180°C.

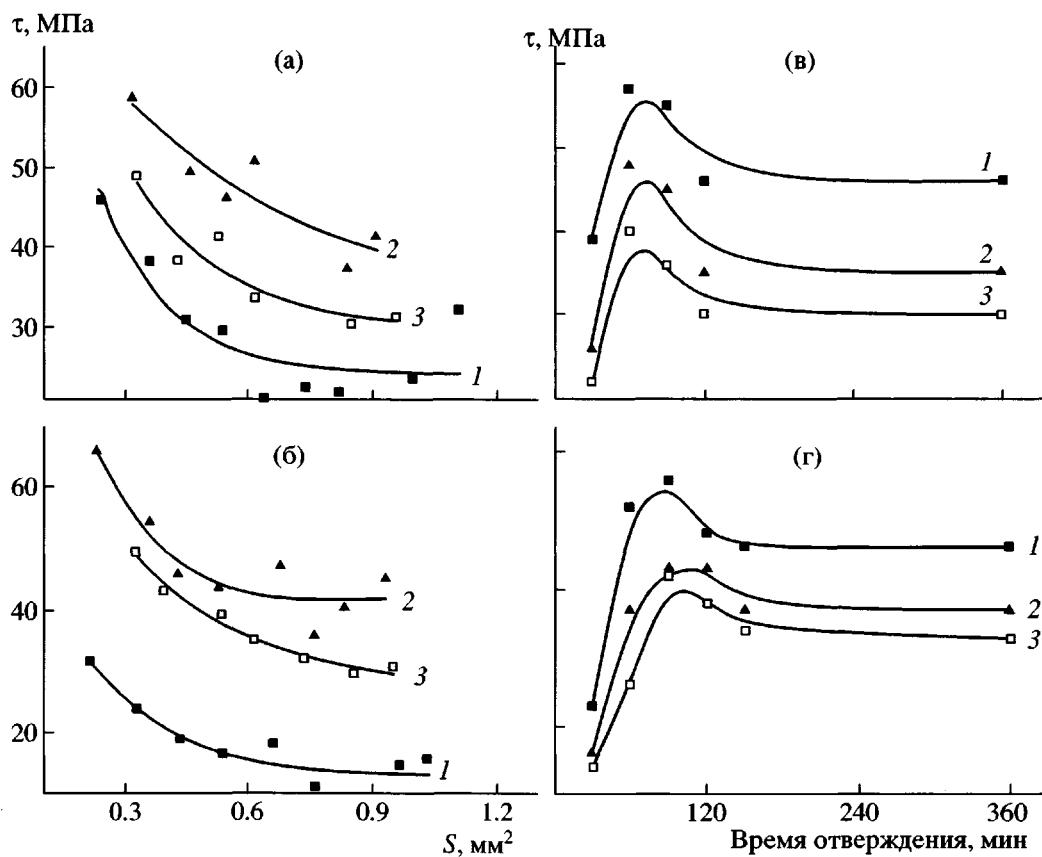


Рис. 5. Зависимость τ от площади контакта S (а, б) и от времени отверждения при 180°C (в, г) в системах ЭД-20-ДАДФС – стальная проволока диаметром 150 мкм (а, в) и ЭД-20-ДАДФС-15% ПСК-1 – стальная проволока диаметром 150 мкм (б, г). а, б – время отверждения 30 (1), 60 и 90 мин соответственно (2), 360 мин (3); в, г – $S = 0.35$ (1), 0.55 (2), 0.85 мм^2 (3).

мальной концентрации, превысит локальную адгезионную прочность $\tau_{\text{лок}}$, то условие разрушения можно записать в виде

$$\tau_{\text{эксп}} + \tau_{\text{ост}} = \tau_{\text{лок}} \quad (4)$$

Величина $\tau_{\text{лок}}$ определяется только физико-химическими взаимодействиями на границе раздела и не зависит от формы и размера образцов, условий его закрепления и т.д.

Из формулы (4) следует, что чем больше значения остаточных напряжений, тем при меньших нагрузках происходит разрушение по границе раздела. Как указывалось выше (при прочих равных условиях), значения $\tau_{\text{ост}}$ с увеличением S повышаются. В связи с этим измеряемые в опытах значения адгезионной прочности $\tau_{\text{эксп}}$ с ростом S уменьшаются.

Уже из данных, представленных на рис. 5а и 5б, следует, что адгезионная прочность в процессе отверждения меняется немонотонно. Это осо-

бенно четко видно на рис. 5в и 5г. Приведенные кривые типичны: для всех исследованных систем зависимости $\tau-t_{\text{отв}}$ описываются кривыми с максимумом. Чем выше температура отверждения, тем быстрее (при прочих равных условиях) адгезионная прочность достигает максимального значения. При времени отверждения большем, чем время, при котором появляется максимум на кривой, адгезионная прочность несколько уменьшается, а затем остается практически постоянной, даже при длительном прогревании. Значения адгезионной прочности композиций, отверженных до максимально возможной глубины при 160 и 180°C практически одинаковы.

Кривые $\tau-t_{\text{отв}}$, подобные представленным на рис. 5а и 5б, наблюдали ранее [14, 15] для различных эпоксидных смол: эпоксидаиновой, эпоксирезорциновой, эпоксианилиновой. Для соединений, в которых адгезив представляет собой смесь термореактивного и термопластичного полимеров, насколько нам известно, они получены впер-

вые. Так как характер кривых сохраняется и для этого класса материалов, это свидетельствует о том, что кинетика изменения адгезионной прочности соединений полимер–волокно в процессе отверждения в значительной степени контролируется физическими факторами (густотой сетки, остаточными напряжениями, процессами релаксации и т.д.) при отсутствии химического взаимодействия термопластичного модификатора с эпоксидным олигомером. Химическая природа компонентов адгезива, как и степень чистоты полимерных продуктов и типы проходящих реакций и т.д., определяет только значение прочности границы раздела, а не характер кривых $\tau-t_{\text{отв}}$.

В данной работе кинетика изменения прочности на границе раздела при формировании соединений между волокнами и эпоксиполисульфоновыми смесями исследована для систем, в которых субстратом служили стальные волокна. Однако в работах [14, 15] как упоминалось выше, зависимости $\tau-t_{\text{отв}}$ были изучены для целой гаммы эпоксидных связующих и показано, что характер закономерностей сохраняется, если использовать какие-либо другие волокна с высокой энергией поверхности. Поэтому можно предполагать, что установленные здесь закономерности также окажутся справедливыми при взаимодействии эпоксисульфоновых смесей с борными, стеклянными и иными волокнами.

Рассмотрим теперь причины, определяющие изменение адгезионной прочности в процессе отверждения и приводящие к появлению максимума на кривой $\tau-t_{\text{отв}}$.

Характер зависимостей, приведенных на рис. 5в и 5г, показывает что адгезионная прочность системы полимер–волокно не устанавливается мгновенно: это процесс, развивающийся во времени. Как видно, кинетика изменения адгезионной прочности определяется по крайней мере двумя процессами, один из которых ответствен за рост значений τ , другой – за их снижение; наложение этих процессов и приводит к существованию кривых с максимумом.

Как отмечалось выше, на начальном участке кривой $\tau-t_{\text{отв}}$ значения τ пренебрежимо малы. В работах [14, 15] развитие адгезионной прочности в процессе отверждения было подробно исследовано для соединений связующего ЭДТ-10 (на основе той же эпоксидаиновой смолы ЭД-20, модифицированной диэтиленгликолем). Было показа-

но, что существование индукционного периода – факт объективный. Он связан не с используемым методом измерения, а с тем, что кинетика образования связей на границе раздела не совпадает с кинетикой образования связей в объеме полимера. Весьма малые значения адгезионной прочности, измеряемые во время индукционного периода, отражают тот факт, что количество связей на границе раздела еще мало. По прошествии индукционного периода наблюдается быстрый рост значений адгезионной (межфазной) прочности; естественное всего его можно связать с увеличением числа связей, действующих на границе раздела волокно–связующее. Он наблюдается при тех же временах, при которых существенно возрастают глубина отверждения, температура стеклования и механические характеристики полимера (рис. 3).

Если причина роста адгезионной прочности – увеличение числа связей, формирующихся на границе раздела, то наиболее вероятная причина ее падения состоит в росте возникающих на этой границе остаточных напряжений.

Как было показано, в процессе отверждения композиции формируется трехмерная структура связующего, и по мере увеличения густоты образующейся сетки повышаются прочность и жесткость полимера и изменяется его T_c . Соответственно должны увеличиваться термоупругие напряжения, возникающие на границе раздела при охлаждении системы от температуры отверждения (160–180°C) до температуры, при которой измеряется адгезионная прочность (в нашем случае – до комнатной температуры). О характере изменения этих напряжений в процессе формирования сетки можно судить по результатам, представленным на рис. 6. Видно, что для всех исследованных систем остаточные напряжения монотонно растут. Время, при котором напряжения становятся постоянными, близко ко времени, при котором перестают изменяться значения адгезионной прочности. Установившиеся значения остаточных напряжений зависят от состава смеси. Они максимальны для немодифицированного связующего и уменьшаются на 27–33% для матриц, содержащих 15–10 мас. % полисульфона.

Данные, представленные на рис. 6, получены методом консольного изгиба. Соответственно они показывают лишь общий характер изменения остаточных напряжений в процессе отвержд-

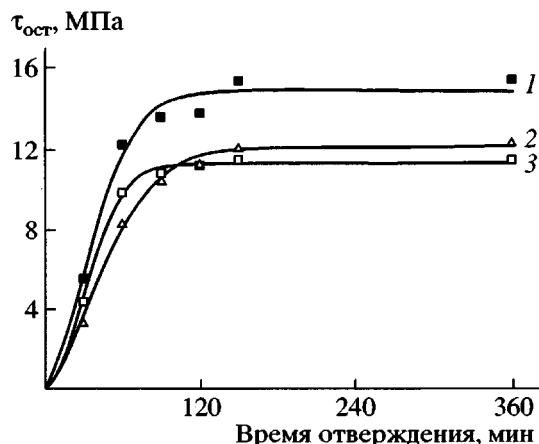


Рис. 6. Зависимость остаточных напряжений $\tau_{ост}$ от времени отверждения при температуре отверждения 180°C. 1 – ЭД-20-ДАДФС; 2 – ЭД-20-ДАДФС-10% ПСК-1; 3 – ЭД-20-ДАДФС-15% ПСК-1.

дения, так как получены на образцах, форма и размеры которых отличаются от тех, которыми обладают исследуемые в настоящей работе склейки полимеров с волокнами.

Таким образом, рост адгезионной прочности в процессе отверждения связан с увеличением числа связей на границе раздела полимер–волокно (полимер–твердое тело), ее падение – с повышением остаточных напряжений.

Рассмотрим теперь, как зависят свойства полностью отверженных эпоксиполисульфоновых матриц от количества введенного полисульфона.

Таблица 2. Значения прочности при изгибе и ударной вязкости ЭД-20-ДАДФС, модифицированной полисульфоном

Температура отверждения, °C	Содержание полисульфона, %	$\sigma_{изг}$, МПа	A, кДж/м ²
150	0	16	2
	5	17	6
	10	22	15
	20	34	17
160	0	23	8
	5	31	14
	10	33	20
	20	42	30
170	0	25	14
	5	33	17
	10	42	23
	20	50	33

Как уже отмечалось, глубина отверждения немодифицированной и модифицированных матриц различается мало (рис. 1). Температуры стеклования этих матриц, отверженных при 180–190°C, также весьма близки (табл. 1). Механические свойства отверженных композиций приведены в табл. 2. Видно, что прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ и ударная вязкость A монотонно растут при повышении температуры отверждения и количества модификатора. Вводя полисульфон, можно увеличить прочность при изгибе в ~2 раза. При этом относительный прирост значений $\sigma_{изг}$ у образцов, отверженных при 150–170°C, практически одинаков.

Еще более заметно введение полисульфона сказывается на росте ударной вязкости. Этот эффект зависит не только от количества полисульфона, но и от температуры формирования: при введении 20% модификатора образцы, отверженные при 150°C, увеличивают значения A в 8.5 раза, а отверженные при 170°C – только в 2.5 раза.

Проанализируем, как изменяются при модификации поверхность свойства исследуемых полимеров. Прежде всего отметим, что прочность сцепления в соединениях полисульфон–волокно меньше, чем у соединений ЭД-20–волокно. Поэтому введение полисульфона и соответственно замена на границе раздела одних взаимодействий другими должна (при прочих равных условиях) приводить к понижению адгезионной прочности. Однако опыт показывает (рис. 7), что зависимость адгезионной прочности от количества введенного полисульфона описывается кривой с максимумом. Характер кривых τ – c (c – концентрация) не меняется при изменении размеров соединений. Повышение адгезионной прочности в максимуме может достигать 110–115% (по сравнению с адгезионной прочностью немодифицированной смолы). Иными словами, при модификации эпоксидианового олигомера ЭД-20 теплостойким термопластом наблюдается синергический эффект.

Этот факт заслуживает пристального внимания, поскольку известно, что увеличение прочности границы раздела, как правило, вызывает рост механических характеристик таких однонаправленных волокнистых композитов, как стеклоборо- и углепластики [22, 23].

Как уже говорилось, измеряемое значение τ зависит от природы действующих на границе раздела связей, от их числа и от остаточных напряжений. Как видно (рис. 6), введение полисульфона уменьшает действующие на границе раздела напряжения. Это должно вести к увеличению измеряемых значений адгезионной прочности. Однако существует и другая причина, которая может, вообще говоря, вызывать изменение значений τ . И эта причина заключается в структуре полимера, сформированного на границе раздела (и в приповерхностных слоях вблизи нее).

В последние годы опубликовано множество работ, в которых исследована структура биполимерных матриц реактопласт–термопласт. В целом ряде из них [1, 11] изучали структуру матриц эпоксид–теплостойкий термопласт (полисульфон, полизэфирсульфон, полиариленкетон и т.д.). В частности, показано, что эти системы – однородные до отверждения, в процессе отверждения расслаиваются. Характер фазового расслоения зависит от соотношения компонентов и условий отверждения. При малых (~5–10 мас. %) концентрациях введенного термопласта могут возникать “островки” одного полимера в другом и так называемые сопротяженные структуры. Наличие таких структур ведет к изменению характера разрушения образовавшегося полимера. В присутствии термопласта изменяется характер зарождения, формирования и распространения опасного дефекта (трещины), а главное – изменяется область пластических деформаций (пластичности) в вершине растущей трещины. Это сказывается и на стандартных механических характеристиках, и на вязкости разрушения, и на постударных характеристиках.

В настоящей работе структуру образующихся биполимерных матриц специально не изучали. Однако (рис. 3, кривые $\text{tg} \delta - t_{\text{отв}}$) результаты, полученные методом ДМА, свидетельствуют о том, что исследуемые композиции – системы с неполным фазовым разделением. Соответственно, если принять, что механизмы, ответственные за рост и распространение трещин (дефектов), действуют и в приповерхностных слоях, и на границе раздела, то можно предположить, что наличие фазового расслоения должно вести к увеличению сдвиговой адгезионной прочности (и к повышению вязкости разрушения).

Фазовая структура эпоксидполисульфоновых матриц с теми же компонентами, что и использу-

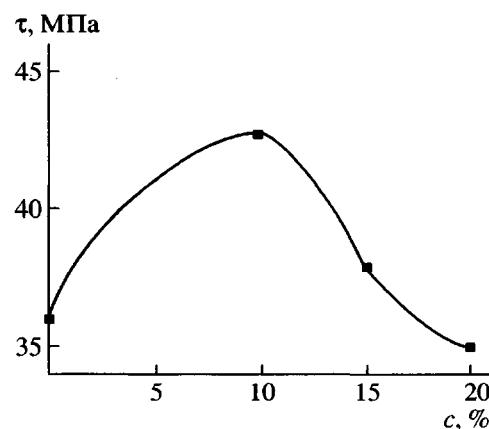


Рис. 7. Зависимость адгезионной прочности от количества с введенного полисульфона для системы ЭД-20-ДАДФС-10% ПСК-1 – стальная проволока диаметром 150 мкм. $S = 0.55 \text{ мм}^2$, температура отверждения 180°C, время отверждения 10 ч.

емые в данной работе, была исследована в работе [11]. Там было показано, что в приповерхностном слое происходит изменение концентрации отвердителя. Хотя в качестве отвердителя в работе [11] служил триэтаноламинититанат, а не диаминодифенилсульфон, это изменение природы отвердителя не меняет общих закономерностей развития фазово-расслоенной структуры.

Таким образом, немонотонное изменение адгезионной прочности при добавлении к эпоксидированному олигомеру полисульфона связано с действием нескольких факторов: рост значений τ – с уменьшением величины остаточных напряжений на границе раздела и с изменением механизма разрушения при переходе от однофазной к фазово-расслоенной системе; падение значений τ – с изменением соотношения между вкладами в τ компонентов бинарного адгезива.

В работе [11] изменение прочностных характеристик адгезионных соединений на основе смесей эпоксидного полимера и полисульфона объясняется образованием неоднородной структуры на границе раздела волокно–полимер и соответственно изменением характера разрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martinez M., Martin M.D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragon I. // Polymer. 2000. V. 41. № 8. P. 1027.
2. Gaw K., Suzuki H., Jikei M. // Macromol. Symp. 1977. V. 122. P. 173.

3. Frigione M.E., Mascia L., Acierno D. // Eur. Polym. J. 1995. V. 31. № 11. P. 1021.
4. Li S., Hsu B.-L., Li F., Li C.Y., Harris F.W., Cheng S.Z.D. // Thermochim. Acta. 1999. V. 340. № 1. P. 221.
5. Saalbrink A., Mureau M., Peijs T. // Proc. 11 Int. Conf. Composite Material (ICCM-11) / Ed. by Scott M.L. Sidney: Australian Composite Structures Soc., 1997. V. IV.
6. Ijima T., Miura S., Fujumaki M., Tagushi T. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 1. P. 193.
7. Wu I., Woo E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 3. P. 789.
8. Rong M., Zeng H. // Polymer. 1997. V. 38. № 2. P. 269.
9. Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. // Механика композитных материалов. 2001. Т. 37. № 1. С. 3.
10. Brantseva T.V., Antonov A.V., Gorbatkina Yu.A., Dutschk V., Mader E., Kerber M.L. // Proc. 10 Eur. Conf. Composite Materials (ECCM-10). Brugge, Belgium, 2002.
11. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148.
12. Калаев Д.В., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 779.
13. Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Kerber M.L. // Abstrs. a Merged Meeting of ICCI and IPCM. Balatonfured, Hungary, 2003. P. 10.
14. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер – волокно. М.: Химия, 1987.
15. Gorbatkina Yu.A. Adhesive Strength of Fibre-polymer systems. New York ; London; Toronto: Ellis Horwood, 1992.
16. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Соловьев А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2206.
17. Санжаровский А.Т., Епифанов Г.И. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1703.
18. Торопцева А.И., Белогородская В.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
19. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 293.
20. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Coatings Technol. 1990. V. 62. № 783. P. 35.
21. Wang X., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 10. P. 2127.
22. Горбаткина Ю.А. // Механика композитных материалов. 2000. Т. 36. № 3. С. 291 .
23. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 65. № 2. С. 56.

Change in the Adhesive Properties of Epoxy–Polysulfone Mixtures during the Cure Process

Yu. A. Gorbatkina*, I. Yu. Gorbunova**, M. L. Kerber**, and M. V. Shustov**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—A change in the properties of compositions based on the epoxy oligomer ED-20 cured with diaminodiphenylsulfone and modified with polysulfone of the PSK-1 brand was systematically studied. As the post-cure time increased, the adhesive strength τ in joints with steel wire varied to follow the pattern of a curve passing through a maximum. The degree of cure α , the glass transition temperature, and the dynamic modulus of elasticity monotonically increased in this case. The mechanical loss tangent curve displayed two peaks. The residual stress also monotonically increased. For cured compositions, the glass transition temperature and the elastic modulus slightly depended on the amount of polysulfone added, the flexural strength and the fracture toughness increased, and the adhesive strength passed through a maximum. The data obtained were used to discuss possible mechanisms responsible for the nonmonotonic behavior of the interface strength during isothermal cure and with an increase in the amount of polysulfone.