

# СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ

---

## STRUCTURE AND PROPERTIES



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.172>  
УДК 678.686

### **К.М. СУХИЙ,**

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
8, просп. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,  
e-mail: ksukhyu@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-4585-8268

### **А.М. НОСОВА,**

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
8, просп. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,  
e-mail: ikichemistry@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-0595-5290

### **О.А. БЕЛЯНОВСЬКА,**

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
8, просп. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,  
e-mail: belyanovskaya@voliacable.com  
ORCID: 0000-0003-1873-4574

### **І.В. СУХА,**

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”,  
8, просп. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна,  
ORCID: 0000-0002-5579-2047

### **WU YIQI,**

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China,  
ORCID: 0000-0002-9743-4133

### **YU. KOCHERHIN,**

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China,  
ORCID: 0000-0002-0073-7622

### **T. HRYHORENKO,**

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China,  
e-mail: grigorencot@rambler.ru  
ORCID: 0000-0003-4583-575X

## **ВПЛИВ РОЗРІДЖУВАЧІВ І ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСУЛЬФІДНИХ КОМПОЗИТІВ**

---

*Встановлено, що для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей композицій на основі епоксидної смоли ті полісульфідного каучуку, які тверднуть без теплової обробки, необхідно перед введенням отверджувача проводити попередню реакцію тіоетерифікації (ПРЕ) за рахунок взаємодії меркаптанових груп каучуку й оксиранових циклів епоксидної смоли за підвищеної температури, а потім використовувати продукт цієї реакції для отверднення за кімнатної температури. Композиційні матеріали на основі продуктів реакції тіоетерифікації істотно перевершують аналоги на основі механічних сумішей епоксидної смоли та тіоколу за величиною когезійної і адгезійної міцності, деформаційної здатності, роботи руйнування і питомої ударної в'язкості. Показано, що введення як розріджувачів, так і пластифікаторів у продукти попередньої реакції*

---

Цитування: Сухий К.М., Носова А.М., Беляновська О.А., Суха І.В., Yiqi Wu, Kocherhin Yu., Hryhorenko T. Вплив розріджувачів і пластифікаторів на властивості епоксидно-полісульфідних композитів. *Полімерний журнал*. 2020. № 1. С. 172—179. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.03.172>

тіоетерифікації епоксидної смоли полісульфідним каучуком сприяє підвищенню параметрів міцності при розтягуванні і деформаційної здатності. Встановлено, що введення пластифікаторів забезпечує деяке підвищення адгезійної міцності, однак набагато менше в порівнянні з когезійною міцністю. При цьому адгезійні і когезійні характеристики змінюються антибатно. Методом динамічної механічної спектроскопії показано, що наявність в епоксидно-полісульфідному композиційному матеріалі розріджувачів і пластифікаторів сприяє зниженню температур максимальних значень тангенса кута механічних втрат, модуля втрат, початкової і кінцевої ділянок переходу матеріалу зі склоподібного у високоеластичний стан, а також щільності хімічної сітки в епоксидній матриці.

**Ключові слова:** епоксидна смола, полісульфідний каучук, попередня реакція тіоетерифікації, розріджувачі, пластифікатори.

## Вступ

На сьогодні епоксидні полімери (ЕП) набули значення особливого класу матеріалів з надзвичайно широкими можливостями застосування, що зумовлено їхніми специфічними і, одночасно, майже універсальними властивостями.

Незважаючи на численні переваги ЕП, їх істотними недоліками є низькі удари, вібро- і тріщиностійкість, у в тому числі і в клейових з'єднаннях, що різко обмежує їх застосування при дії динамічних навантажень і термоциклів.

Один із основних підходів до регулювання і підвищення експлуатаційних характеристик композицій ЕС – їх модифікація олігомерами (каучуками), які містять у своєму складі реакційноздатні групи (стосовно оксиранових і гідроксильних груп ЕС), а також полярні фрагменти різної хімічної природи. Найчастіше використовуються карбоксил-, гідроксил-, ізоціанатвмісні та інші реакційноздатні олігомери, уретанові, епоксиуретанові, елементоорганічні та інші каучуки [1–4]. В той же час зростаючі потреби і виклики сучасних технологій роблять актуальними пошук нових типів модифікаторів або більш повної реалізації можливостей існуючих модифікаторів, а також нових способів їх використання при розробці композитів на основі ЕС у класичних і нових варіантах. У цьому аспекті недооцінені з нашого погляду полісульфідні каучуки – тіоколи загальної формули  $HS-(R-S-S)_n-R-SH$ . Перш за все привертає увагу їх поліфункціональність у хімічному і фізико-хімічному аспектах. Вона закладена наявністю в їх складі реакційноздатних до оксиранів сульфгідрильних кінцевих груп і реалізацією ковалентного зв'язування з епоксидною матрицею. Наявність дисульфідних фрагментів  $-S-S-$  забезпечують такі

характеристики як хімічна стійкість, волого- і газонепроникність, стійкість до дії олів, бензинів, окисників і термостаріння.

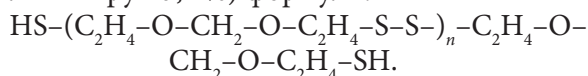
Останнім часом з'явилися публікації [5, 6], присвячені дослідженням модифікувальної дії тіоколу на властивості ЕП у порівнянні з карбоксилатними олігобутадієновими каучуками. Встановлено, що ефект підвищення адгезійної міцності і роботи руйнування для тіоколу виражений набагато слабше, ніж для карбоксилатних каучуків. Слід, однак, мати на увазі, що в роботах [5, 6] суміші епоксидних олігомерів з карбоксилатними каучуками використовували як продукти попередньої реакції тіоетерифікації (ПРТЕ), а композиції епоксидних смол з тіоколом представляли собою механічні суміші.

Раніше нами було показано [7], що для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей композицій на основі епоксидної смоли та полісульфідного каучуку (тіоколу), які тверднуть без теплової обробки, необхідно перед введенням отверджувача проводити ПРТЕ за рахунок взаємодії меркаптанових груп каучуку і оксиранових циклів епоксидної смоли за підвищеної температури, а потім використовувати продукт цієї реакції для отвердження за кімнатної температури. Показано, що композиційні матеріали на основі продуктів ПРТЕ істотно перевершують аналоги на основі механічних сумішей епоксидної смоли та тіоколу за величиною когезійної й адгезійної міцності, деформаційної здатності, роботи руйнування та питомої ударної в'язкості.

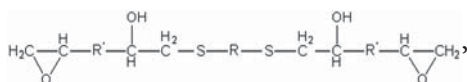
Мета цієї роботи – вивчення можливості регулювання деформаційно-міцнісних, адгезійних і динамічних механічних властивостей епоксидно-тіоколових композитів на основі продуктів ПРТЕ за допомогою розріджувачів і пластифікаторів.

## Експериментальна частина

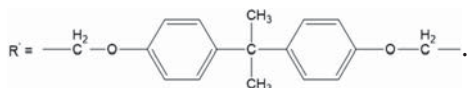
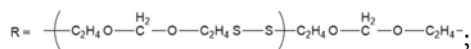
Об'єктами дослідження були епоксидна смола марки Епікоте-828 (масова частка епоксидних груп (ЕГ) 22,6 %, в'язкість за  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  12 Па·с) і полісульфідний каучук (рідкий тіокол марки І, в'язкість 28 Па·с за  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , вміст сульфід-рильних груп 3,1 %) формули:



Реакцію тіоетерифікації проводили за  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год при ретельному перемішуванні (співвідношення епоксидна смола : тіокол дорівнює 100:20 мас.ч. Отриманий продукт ПРТЕ містить 18,3 % ЕГ (за теоретичним розрахунком 18,7 %) і може бути поданий формулою:



де:



Як розріджувачі використовували моноепоксидні смоли: 2-(вінілоксі) етоксиметилоксиран (вінілокс) і крезилгліцидний етер УП-616; діепоксидні смоли: ді[1-(2-гліцидилоксиетокси) етиловий] етер дифенілолпропану (смола ЕП-6) і гліцидиловий етер діетиленгліколю (смола ДЕГ-1). Як пластифікатори використовували ди(2-етилгексил)себацінат (ЕДОС) і продукт конденсації матакрилової кислоти, фталевого ангідриду та триетиленгліколю (олігоестеракрилат МГФ-9). Вміст розріджувачів і пластифікаторів становив 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ПРТЕ. Отвердвали композиції стехіометричною кількістю діетилентриаміну (ДЕТА) за такими режимами:

- холодне отверднення:  $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}/240$  год. (режим І);

- отвердження з термообробкою:  $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}/24$  год. +  $120\text{ }^\circ\text{C}/3$  год. (режим ІІ).

Механічні властивості при одноосьовому розтягуванні (руйнівна напруга ( $\sigma_p$ ) і деформація при розриві ( $\epsilon_p$ )) визначали на приладі типу Полянї з жорстким динамометром і автоматичною реєстрацією вимірюваних

величин [8]. Швидкість деформування становила  $3,83 \cdot 10^{-5}$  м/с. Модуль пружності ( $E$ ) розраховували за нахилом початкової ділянки кривої  $\sigma - \epsilon$ . Мірою роботи руйнування ( $A_p$ ) слугувала площа під кривою  $\sigma - \epsilon$ .

Адгезійну міцність при зсуві ( $\tau_b$ ) і відриві ( $\sigma_{\text{відр.}}$ ) визначали за ГОСТ 14759 і 14760 відповідно. Поверхні під склеювання сталевих зразків (Ст. 3) обробляли на шліфувальній плиті за допомогою електрокорунда до рівномірної шорсткості, після чого знежирювали ацетоном.

Динамічні механічні характеристики (динамічний модуль пружності ( $E'$ ), модуль втрат ( $E''$ ) і тангенс кута механічних втрат ( $\text{tg } \delta$ )) зразків розмірами 25x4x2 мм при нагріванні за швидкості  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  вимірювали на приладі ДМА 983 термоаналітичного комплексу DuPont 9900. Модуль високоеластичності ( $E_{\text{вс}}$ ) визначали за температури, яка дорівнює  $T_c + 50\text{ }^\circ\text{C}$ , де  $T_c$  – температура склування полімеру.

Молекулярну масу ділянки ланцюга між вузлами хімічної сітки ( $M_c$ ) розраховували за формулою:

$$M_c = 3\rho RT / E_{\text{вс}},$$

де:  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $\rho$  – густина полімеру.

Щільність вузлів хімічної сітки ( $n_c$ ) розраховували за формулою:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c}$$

Густину зразків вимірювали методом градієнтної колонки відповідно до ДСТУ Б EN 1555-1:2012.

## Результати дослідження та їх обговорення

В технології синтезу епоксидних композицій розріджувачі застосовуються головним чином для зниження в'язкості систем. При цьому деякі типи розріджувачів в отвердненій композиції як модифікатори в певних межах регулюють їхні фізико-механічні та експлуатаційні властивості [1, 9–11].

За хімічною будовою і активністю щодо епоксидних смол і отверджувачів розріджувачі можна розділити на три типи [9]: нерекційноздатні; реакційноздатні, що містять епоксидні групи; реакційноздатні, що містять неепоксидні функціональні групи.

Зазвичай, нереакційноздатні (наприклад, дибутилфталат) розріджувачі за низьких концентрацій мають незначний вплив на фізико-механічні властивості. У міру підвищення концентрації розріджувача зазвичай погіршуються властивості отвердненої системи. При цьому частина розріджувача може виділятися в процесі отверднення, що призводить до збільшення усадки і погіршення адгезії.

Реакційноздатні неепоксидні розріджувачі  $\epsilon$ , зокрема, низьков'язкими отверджувачами, а також сполуками, які можуть реагувати з отверджувачами, а не з епоксидними смолами.

З метою регулювання в'язкості та фізичних властивостей полімерів можуть бути використані ді- або поліепоксидні реакційноздатні розріджувачі. При цьому такі розріджувачі зазвичай знижують температуру теплової деформації отверджених систем.

Найбільшу розріджувальну здатність мають моноепоксидні розріджувачі. Крім того, вони, як правило, підвищують життєздатність композицій, покращують їх змочувальну здатність і дають можливість збільшити кількість введеного наповнювача.

З метою підвищення ударо- і тріщиностійкості до складу епоксидних композицій вводять добавки, що надають їм певну гнучкість. При цьому існують два способи надання епоксидному полімеру гнучкості: або шляхом введення у структуру молекул із довгими ланцюгами, які залишаються такими, що не прореагували після отверднення, або шляхом введення в епоксидну смолу елементів з довгими ланцюгами, які вступають у реакцію під час отверднення. Перші належать до пластифікаторів, а другі – до флексибілізаторів [9, 12–14].

Фізична суть пластифікації полягає в підвищенні рухливості макромолекул полімерів,

внаслідок послаблення міжмолекулярних фізичних зв'язків, що обмежують кінетичну гнучкість ланцюгів блокуванням полярних груп молекулами пластифікатора [8], або внаслідок поділу ними ланцюгів або агрегатів макромолекул [10]. Тому пластифікатори, як правило, знижують модуль пружності, механічну міцність і дещо збільшують розривне подовження полімерів у склоподібному стані. Зворотний ефект зміни цих показників при введенні значної кількості (10–30 %) пластифікаторів отримав назву «антипластифікація» [14].

Дослідження впливу пластифікаторів на властивості ПРТЕ представляє безперечний інтерес.

На рис. 1 подані залежності  $\sigma_p$  та  $\epsilon_p$  для продуктів ПРТЕ, що містять 20 мас. ч. тіоколу на 100 мас. ч. смоли Епікоте-828, від хімічної природи розріджувачів і пластифікаторів. Видно, що введення модифікаторів сприяє зростанню параметрів  $\sigma_p$  і  $\epsilon_p$ . Найкращий ефект зміцнення досягається при використанні продуктів МГФ-9 і ДЕГ-1 (зростання  $\sigma_p$  у порівнянні з базовим зразком становить 30 і 22 % відповідно), найменший – ЕДОС (зростання становить 16 %). У разі деформації при розриві найбільше зростання параметра  $\epsilon_p$  спостерігається при використанні тих же пластифікаторів (на 115 і 98 % для МГФ-9 і ДЕГ-1 відповідно). Завдяки одночасному зростанню  $\sigma_p$  і  $\epsilon_p$ , істотно зростає  $A_p$  композиційних матеріалів (рис. 2 а) на основі продуктів ПРТЕ, які містять пластифікатори (130, 96 і 67 % для МГФ-9, ДЕГ-1 і ЕДОС відповідно). З урахуванням виявленої раніше хорошої кореляції між величинами  $A_p$  і питомою ударною в'язкістю [1, 9], а також між  $A_p$  і показником ударного зсуву [16], який характеризує працездатність композиту безпосередньо в клейовому з'єднанні під дією динамічних

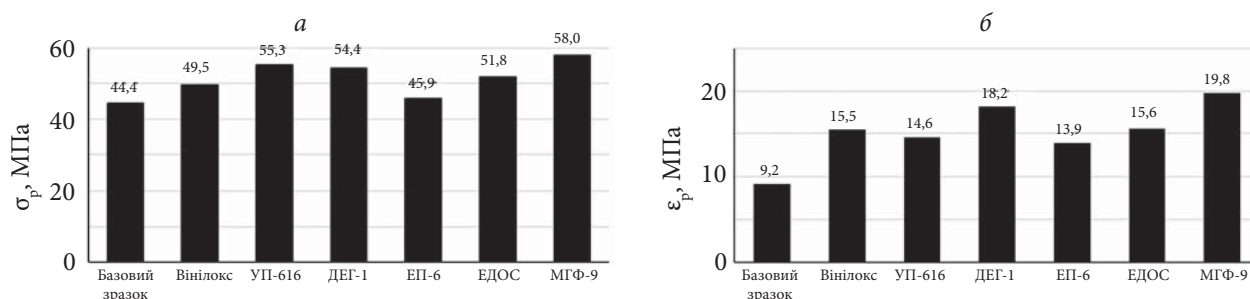


Рис. 1. Залежності  $\sigma_p$  (а) і  $\epsilon_p$  (б) від хімічної природи пластифікаторів. (Вміст розріджувачів і пластифікаторів становить 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ПРТЕ (базовий зразок) для рис. 1–7). Зразки отвердвали за режимом I



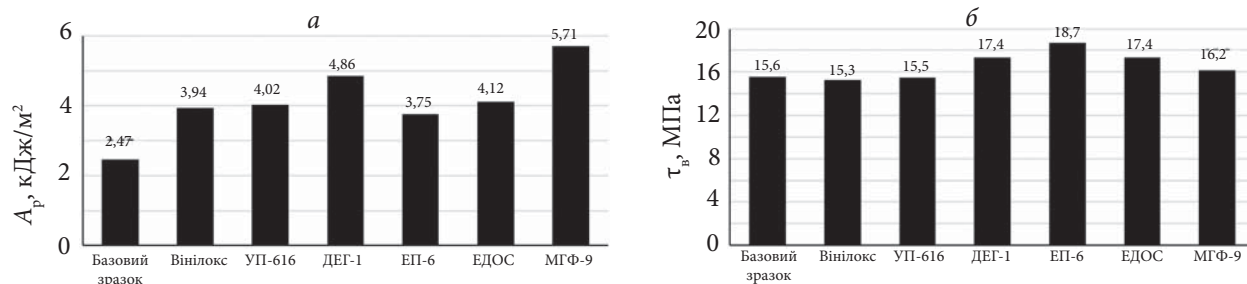


Рис. 2. Залежності  $A_p$  (а) і  $\tau_b$  (б) від хімічної природи пластифікаторів. Зразки отвердівали за режимом I

навантажень, можна припустити, що введення пластифікаторів в епоксидно-тіоколові суміші на основі ПРТЕ сприятиме підвищенню їхніх ударо-, вібро- і тріщиностійкості при експлуатації як у блокових зразках, так і в адгезійних з'єднаннях.

Ще до адгезійної міцності (рис. 2 б) картина змінюється практично на зворотну: найбільший (причому досить істотний) приріст  $\tau_b$  спостерігається при введенні в базову композицію ЕП-6, а найменший – при використанні розріджувачів вінілокса, УП-616 і МГФ-9. Ці ефекти можна пояснити таким чином. Можливо, як і в разі використання надлишкової кількості отверджувача, розріджувач частково виходить на поверхню епоксидно-тіоколового

полімеру, і це не погіршує властивості матеріалу в його об'ємі. У той же час для адгезійних характеристик цей вплив має велике значення. Так, наявність на кордоні розділу субстрат-полімер моноепоксидів (вінілокса і УП-616) призводить до зменшення  $\tau_b$  у порівнянні з базовим зразком. Найкращі адгезійні властивості забезпечують діепоксиди ЕП-6 і ДЕГ-1, які самі проявляють високу адгезію до металів. З урахуванням того, що вони ще зміцнені епоксидною смолою Епикот-828, це посилення може бути істотним.

Відзначимо, що в разі використання як розріджувача МГФ-9, значно зростає величина  $E'$  зразків у високоеластичному стані (рис. 3 б), а також пов'язані з цим параметром значення

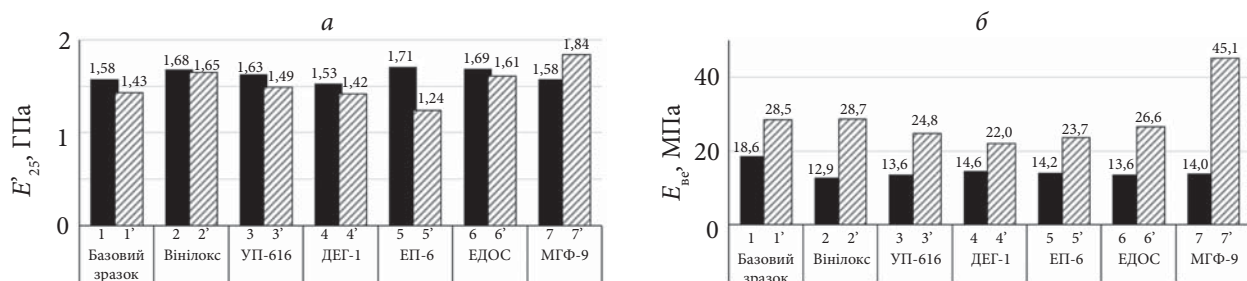


Рис. 3. Значення  $E'$  за  $T = 25\text{ °C}$  (а) і  $E'_{ve}$  за  $T = T_c + 50\text{ °C}$  (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, які містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки отвердівали за режимами I (1 – 7) і II (1' – 7')

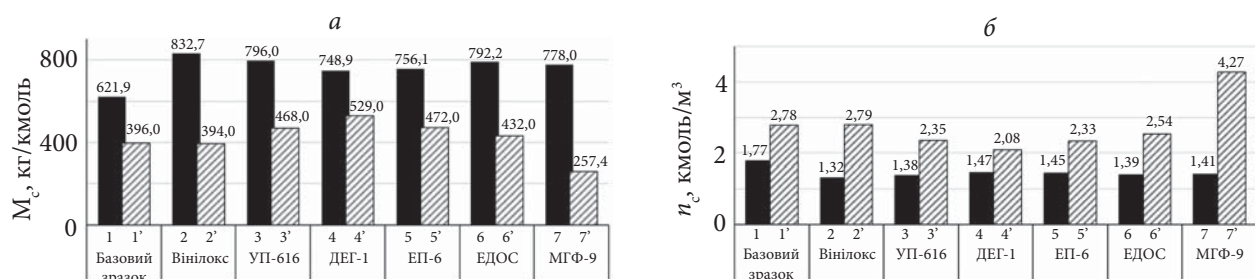


Рис. 4. Залежності  $M_c$  (а) та  $n_c$  (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, які містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки отвердівали за режимами I (1 – 7) і II (1' – 7')

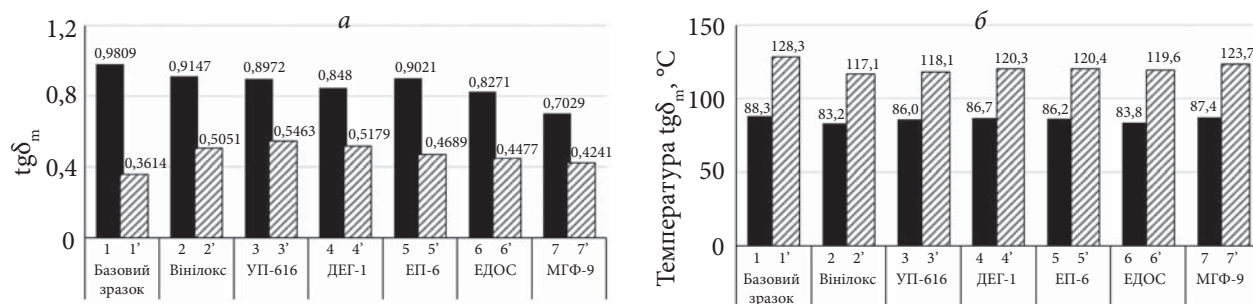


Рис. 5. Залежності максимального значення  $tg \delta_m$  (а) і температури  $tg \delta_m$  (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, які містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки отвердівали за режимами I (1-7) і II (1'-7')

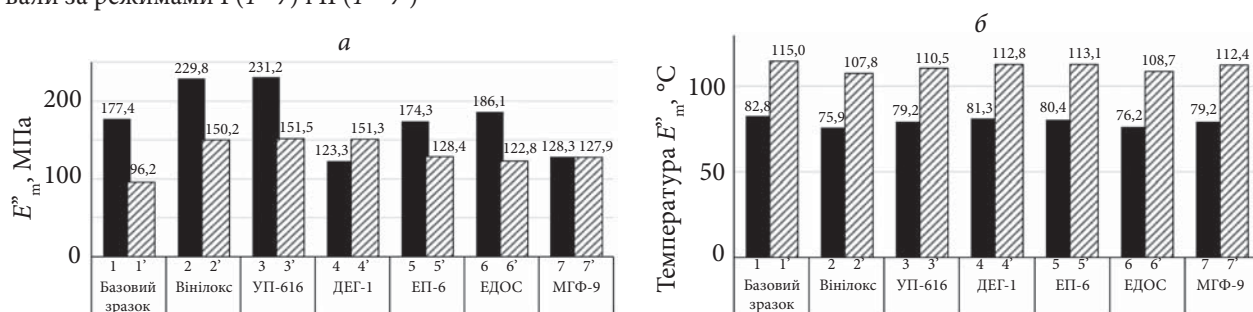


Рис. 6. Залежності максимального значення  $E''_m$  (а) і температури  $E''_m$  (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, які містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5'), ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки отвердівали за режимами I (1-7) і II (1'-7')

$M_c$  (рис. 4 а) і  $n_c$  (рис. 4 б). Видно, що введення олігоестеракрилатів сприяє формуванню більш щільно зшитої сітчастої структури (про що свідчать приблизно в 2 рази більші величини  $E_{ve}$  і  $n_c$  у порівнянні з іншими пластифікаторами). Це, мабуть, сприяє зростанню залишкових напружень, і, як наслідок, зумовлює менше зростання адгезійної міцності.

Наявність в епоксидно-тіоколовому композиті пластифікаторів має відчутний вплив і на інші його характеристики, які визначені методом динамічної механічної спектроскопії. Так,

динамічний модуль пружності ( $E'$ ), виміряний за  $T = 25^\circ C$  (тобто в склоподібному стані композиту), зростає (рис. 3 а) при введенні МГФ-9 (на  $\sim 11\%$  відносно базового зразка). У той же час при пластифікації композиції ДЕГ-1 і ЕДОС величина  $E'$  зменшується в порівнянні з базовим зразком, як у склоподібному (рис. 3 а), так і у високоеластичному стані (рис. 3 б). Величина параметра  $n_c$  при введенні пластифікаторів ДЕГ-1 і ЕДОС також знижується (рис. 4 б), а  $M_c$ , навпаки, зростає (рис. 4 а). Максимальне значення тангенса кута механічних втрат

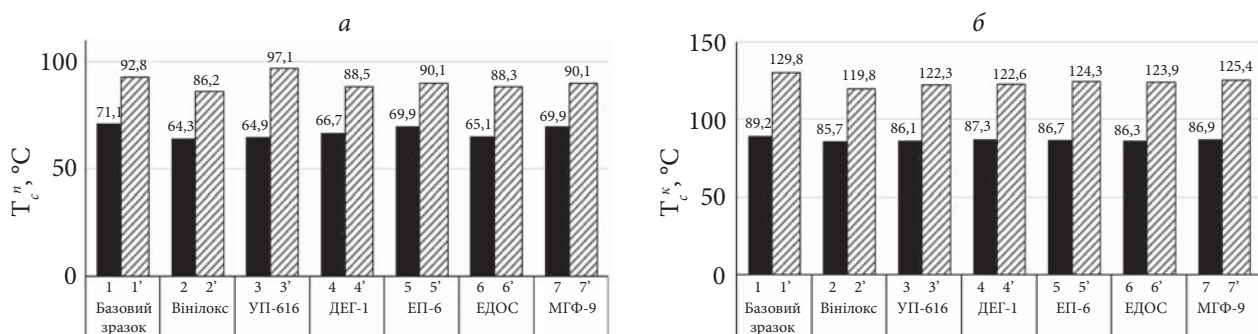


Рис. 7. Залежності  $T_c^n$  (а) і  $T_c^\kappa$  (б) для базового зразка (1, 1') і зразків, які містять вінілокс (2, 2'), УП-616 (3, 3'), ДЕГ-1 (4, 4'), ЕП-6 (5, 5') ЕДОС (6, 6') і МГФ-9 (7, 7'). Зразки отвердівали за режимами I (1-7) і II (1'-7')

( $\text{tg } \delta_m$ ) для всіх пластифікованих композитів вище, ніж у базового зразка (рис. 5 а), що свідчить про вищу інтенсивність конформаційних перегрупувань сегментів макромолекул за наявності пластифікатора. Максимальне значення модуля втрат ( $E''_m$ ) при введенні пластифікаторів також зростає (рис. 6 а). Температури максимуму тангенса кута механічних втрат (рис. 5 б) і максимуму модуля втрат (рис. 6 б) при пластифікації композицій закономірно зменшуються, що зумовлено збагаченням композиції менш теплостійким компонентом.

Як видно з рис. 7, введення розріджувачів в епоксидно-тіолову композицію сприяє зниженню температури початкової ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний ( $T_c^n$ ) і температури кінцевої ділянки переходу зі склоподібного стану в високоеластичний ( $T_c^k$ ) як для зразків, отверднених за кімнатної температури, так і підданих термообробці.

## Висновки

1. Проведені дослідження показали високий ефект регулювання комплексу деформаційно-міцнісних, динамічних механічних і адгезійних властивостей епоксидно-полісульфідних композитів за допомогою розріджувачів і пластифікаторів.

2. Показано, що введення як розріджувачів, так і пластифікаторів забезпечує зростання параметрів міцності при розтягуванні

і деформаційної здатності. Найвищий ефект зміцнення досягається при використанні олігоестеракрилату МГФ-9 і гліцидилового етеру діетиленгліколю ДЕГ-1, найменший – при введенні пластифікатора ЕДОС. У разі деформації при розриві найбільше зростання параметра деформації при розриві спостерігається при використанні тих же модифікаторів. Завдяки одночасному підвищенню параметрів міцності і деформації при розриві, істотно зростає робота руйнування композиційних матеріалів на основі продуктів ПРТЕ, які містять розріджувачі і пластифікатори.

3. Встановлено, що введення пластифікаторів сприяє деякому підвищенню адгезійної міцності, однак набагато меншому в порівнянні з когезійною міцністю. При цьому адгезійні і когезійні характеристики змінюються антибатно, тобто найменше зростання адгезійної міцності спостерігається для модифікаторів, при введенні яких забезпечується максимальне зростання когезійної міцності.

4. Показано методом динамічної механічної спектроскопії, що наявність в епоксидно-полісульфідних композитах розріджувачів і пластифікаторів сприяє зниженню температур максимальних значень тангенса кута механічних втрат, модуля втрат, початкової і кінцевої ділянок переходу матеріалу зі склоподібного у високоеластичний стан, а також щільності хімічної сітки в епоксидній матриці.

## REFERENCES

1. Zaytsev Yu. S., Kochergin Yu. S., Pakter M. K., Kucher R. V. Epoxy oligomers and adhesive compositions. Kiev: Nauk. dumka. (Ukr.), 1990: 200. ISBN 5-12-001431-3.
2. Babayevskiy P. G. Treshchinostoykost otverzhdennykh polimernykh kompozitsiy. M.: Khimiya. 1991: 336. ISBN 5-7245-0167-8.
3. Kochergin Yu. S., Kulik T. A., Grigorenko T. I. Special-Purpose Epoxy Adhesives. Polymer Sci. Ser. C, 2007, **49**, no. 1: 17–21. <https://doi.org/10.1134/S1811238207010043>.
4. Kochergin Yu. S., Grigorenko T. I., Shologon V. V., Loyko D. P. Epoksidnyye klei so spetsialnym kompleksom svoystv. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. (Rus.), 2007, no. 5: 92–98.
5. Kochergin Yu. S., Grigorenko T. I., Zolotareva V. V. Vliyaniye tiokola i karboksilatnykh oligobutadiyenovykh kauchukov na svoystva epoksidnykh polimerov. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, (Rus.), 2006, no. 5: 162–166.
6. Pyrikov A. V., Loiko D. P., Kochergin Yu. S. Modification of Epoxy resins with liquid polysulfide and carboxylated butadiene rubbers. Polymer Science. Ser. D, 2010, **3**, no. 3: 185–189. <https://doi.org/10.1134/S1995421210030068>.
7. Sukhyi K.M., Belyanovskaya E.A., Nosova A.N., Sukhyi M.K., Huang Y., Kocherhin Yu., Hryhorenko T. Properties of epoxy-thiokol materials based on the products of the preliminary reaction of thioetherification. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2021, no. 3: 128–136. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-136-3-128-136>.
8. Malkin A.Ya., Askadskiy A.A., Kovriga V.V. Metody izmereniya mekhanicheskikh svoystv polimerov. M.: Khimiya (Rus.), 1978: 336.
9. Li Kh., Nevill K. Spravochnoye rukovodstvo po epoksidnym smolam. M.: Energiya. (Rus.), 1973: 416.

10. Eselev A.D., Bobylev V.A. Syryevaya baza kleyev i lakokrasochnykh materialov. Klei. Germetiki. Tekhnologii (Rus.), 2012, no. 4: 25–31.
11. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Nedolya N.A., Samoylova E.E. Issledovaniye viniloksa v kachestve razbavitelya epoksidnykh kompozitsiy. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Rus.), 2010, no. 4: 80–84.
12. Mostovoy A.S. Retsepturnaya modifikatsiya epoksidnykh smol s ispolzovaniyem novykh vysokoeffektivnykh plastifikatorov. Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii (Rus.), 2015, no. 7: 66–70.
13. Barshteyn R.S., Kirillovich V.I., Nosovskiy Yu.E. Plastifikatory dlya polimerov. M.: Khimiya (Rus.), 1982: 216.
14. Khozin V.G. Usileniye epoksidnykh polimerov. Kazan: Izd-vo PIK «Dom pečhati» (Rus.), 2004: 446.
15. Kozlov V.P., Papkov S.P. Fiziko-khimicheskiye osnovy plastifikatsii polimerov. M.: Khimiya (Rus.), 1981: 224.
16. Kochergin Yu.S., Grigorenko T.I., Shologon V.V., Loyko D.P. Epoksidnyye klei so spetsialnym kompleksom svoystv. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Rus.), 2007, no. 5: 92–98.

Received 02.07.2021

*K.M. Sukhyy,*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005,  
e-mail: ksukhyy@gmail.com

*A.N. Nosova,*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005,  
e-mail: ikichemisty@gmail.com

*O.A. Belyanovskaya,*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005,  
e-mail: belyanovskaya@voliacable.com

*I.V. Sukha,*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005,

*Wu Yiqi,*

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China

*Yu. Kocherhin,*

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China

*T. Hryhorenko,*

Harbin Institute of Technology, Harbin, People's Republic of China,  
e-mail: grigorencot@rambler.ru

#### INFLUENCE OF DILUENTS AND PLASTICIZERS ON THE PROPERTIES OF EPOXY-POLYSULFIDE COMPOSITES

*It was found that to increase the adhesive and physicommechanical properties of compositions based on epoxy resin and polysulfide rubber (thiokol), cured without heat treatment, it is necessary to carry out a preliminary thioetherification reaction (PRTE) due to the interaction of rubber mercaptan groups and oxirane cycles of epoxy resin at elevated temperatures and then use the product of this reaction to cure at room temperature. Composite materials based on the products of the thioetherification reaction significantly surpass analogs based on mechanical mixtures of epoxy resin and thiokol in terms of cohesive and adhesive strength, deformation capacity, fracture work, and specific impact strength.*

*It is shown that the introduction of both diluents and plasticizers into the products of the preliminary thioetherification reaction of epoxy resins and polysulfide rubbers leads to an increase in the parameters of tensile strength and deformation capacity. The greatest strengthening effect is achieved with the use of oligoesteracrylate MGF-9 and glycidyl ether of diethylene glycol DEG-1, the smallest - with the introduction of the plasticizer EDOS. It was found that the introduction of plasticizers promotes some increase in the adhesive strength, but much less in comparison with the cohesive strength. In this case, the adhesion and cohesive characteristics change antipatically. It has been shown by dynamic mechanical spectrometry that the presence of diluents and plasticizers in epoxy-polysulfide composites leads to a decrease in the temperatures of the maximum values of the tangent of the angle of mechanical losses, loss modulus, the initial and final sections of the transition of the material from the glassy to the highly elastic state, as well as the density of the chemical network in the epoxy matrix.*

**Key words:** epoxy resin, polysulfide rubber, preliminary thioetherification reaction, diluents, plasticizers.