

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-85-95

Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В.Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского***E-mail: viktoria802@gmail.com*

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Аннотация. Исследовано влияние термоэластопластов, представляющих собой двухблочные статистические блок-сополимеры на основе полибутилентерефталата и политетраметиленоксида с различным соотношением жестких и эластичных блоков, на статические и динамические механические свойства эпоксидных полимеров. Исходными соединениями для синтеза блок-сополимеров являлись диметилтерефталат, 1,4-бутандиол и политетраметиленоксид с молекулярной массой 2000. В качестве катализатора реакции использовали тетрабутоксититан. Процесс взаимодействия исходных компонентов осуществляли в две стадии, последовательно проводя реакцию переэтерификации и сополиконденсации. Состав БСП задавали соотношением исходных реагентов. Общая молекулярная масса блок-сополимеров составляла 30–40 тысяч. Методом динамического механического анализа показано, что введение модификаторов приводит к уменьшению молекулярной подвижности в широком температурном диапазоне от низкотемпературного (при 220К) до высокотемпературного (при 380К) релаксационных переходов. Величина эффекта зависит от соотношения жесткого и гибкого блоков в блок-сополимере. Предположено, что уменьшение тангенса угла механических потерь при температурах ниже температуры стеклования и особенно в области β -перехода, может быть связана с замедлением релаксационных процессов на границе раздела эпоксидной матрицы с жесткими блоками термоэластопласта. Наблюдаемые эффекты в области высокотемпературного перехода могут быть связаны с ограничением свободы конформационных перегруппировок вблизи поверхностей раздела эпоксидного полимера с блоками полибутилентерефталата и политетраметиленоксида и увеличением плотности поперечного сшивания эпоксиды. Установлено заметное снижение величины и скорости ползучести эпоксидных композитов при введении в них термоэластопласта.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, термоэластопласт, блок-сополимер полибутилентерефталат-политетраметиленоксид, релаксационные переходы, ползучесть

Введение. До настоящего времени не теряет актуальности поиск модификаторов, способствующих эффективному повышению ударопрочности эпоксидных композитов при сохранении их теплостойкости и жесткости. В этом плане большой интерес представляют термопластичные каучуки, так называемые термоэластопласты (ТЭП) [1–6]. ТЭП представляют собой блок-сополимеры строения (АВА) и (АВ)_n, где А – жесткие блоки термопластов, В – гибкие эластомерные блоки, отличающиеся тем, что ниже температуры стеклования жесткого компонента эти материалы обладают очень хорошей прочностью и эластичностью, а при более высоких температурах – текучестью, свойственной линейным полимерам. При отсутствии обычных химических сшивок это явление можно понять, рассматривая домены жесткой фазы как полифункциональные узлы пространственной сетки. Двухблочные сополимеры не способны образовывать физическую сетку, поскольку только один конец эластичного блока химически связан с жестким доменом. Поэтому только для блок-сополимеров типа (АВА)

и (АВ)_n реализуются высокие прочности и хорошая эластичность, тогда как БСП (АВ) ведут себя подобно невулканизированным каучукам.

Существуют четыре основных класса ТЭП [5]: полиолефины (обычно на основе смесей полипропилена с этиленпропиленовыми каучуками), полиуретаны, сополимеры простых и сложных эфиров и полистиролы.

Основным недостатком диен-стирольных ТЭП является их низкое сопротивление тепловому воздействию, действию масел и других жидкостей.

Специфическим недостатком ТЭП на основе полиуретанов является их чувствительность к действию влаги при переработке и эксплуатации, а преимуществом – износостойкость и стойкость к воздействию органических сред.

Полиолефиновые ТЭП превосходят по физико-механическим показателям все другие ТЭП, они совместимы с различными полимерами и имеют хорошую адгезию, но малоэластичны.

Полиэфирные ТЭП имеют высокую прочность (30–50 МПа), отличные масло- и атмосферостойкость, они стабильны в широком температурном интервале (от 223 до 433 К), хорошо перерабатываются экструзией, литьем и формованием под давлением. Применяются они в изделиях, работающих в среде горячих масел, для изготовления шлангов, пневмошин, прокладок.

Основными методами синтеза блок-сополимеров, в том числе и термоэластопластов, являются полимеризация по механизму «живущих» цепей и ступенчатая полимеризация (поликонденсация) [7–13]. Блок-сополимеры типа (АВА) обычно синтезируют методом анионной полимеризации по механизму «живущих» цепей, а БСП структуры (АВ)_n получают различными поликонденсационными методами.

Термоэластопласты представляют собой двухфазные блок-сополимеры, где каждый из блоков выполняет определенную функцию. Эластичный блок определяет гибкую эластомерную природу сополимера, а жесткий играет роль узлов физической сетки и наполнителя. Такое поведение является следствием двухфазности этих систем. Из-за микрофазового разделения жесткие блоки ассоциируют друг с другом, образуя маленькие дисперсные домены (0,01–0,02 мкм), которые химически связаны с каучуковой матрицей. Эти домены выполняют ту же функцию, что и химическая сетка в вулканизированных эластомерах [14].

Домены сетки ТЭП размягчаются или плавятся при температурах выше их температуры стеклования или плавления жесткого блока, и, таким образом, возможна переработка материалов через расплав. Другая функция жестких доменов заключается в повышении прочности путем усиления каучуковой матрицы. Это возможно из-за дискретной природы жестких доменов, их малых размеров и идеальной однородности по размеру, отличной адгезии между фазами, обусловленной наличием химических связей между блоками.

Свойства ТЭП зависят от молекулярной массы и объемной доли эластичных и жестких блоков [15–17]. Блоки должны быть достаточной длины, чтобы возникла двухфазная структура, однако не слишком длинными, чтобы при этом сохранялась термопластичность. Изменение соотношения жесткого и эластичного блоков влияет на модуль упругости и деформационно-прочностные свойства.

Термопластичные эластомерные свойства ТЭП делают их уникальными для многих областей промышленности – в производстве автомобилей и механизмов, в электротехнике и электронике, в производстве уплотнителей, уплотняю-

щих составов, клеев, обуви, искусственных органов и протезов, полупроницаемых мембран [18–22].

Полиэфирные термоэластопласты представляют собой сегментально-фрагментально-полиблочные блок-сополимеры поликонденсационного типа [22], состоящие из жестких блоков сложного полиэфира и эластичных блоков алифатического простого полиэфира. Жесткие блоки ТЭП представляют собой кристаллизующиеся жирноароматические (полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат и т.д.) сложные полиэфиры. В качестве эластичных блоков наряду с простыми алифатическими полиэфирами могут использоваться и сложные алифатические полиэфиры.

Наибольшее практическое значение среди полиэфирных ТЭП имеют блок-сополимеры на основе полибутилентерефталата и политетраметиленаоксида. Эти термоэластопласты весьма удачно сочетают в себе свойства полибутилентерефталата и политетраметиленаоксида, имеющих самостоятельное значение [23–30].

Как известно, полибутилентерефталат (ПБТ) является высококристаллическим термопластичным полимером конструкционного назначения с температурой плавления $496 \div 500$ К и температурой стеклования $309 \div 322$ К [31–33]. Степень кристалличности ПБТ составляет 50 %. Кристаллизация ПБТ из расплава протекает очень быстро, что позволяет проводить его переработку с коротким циклом. Высокая текучесть полимера дает возможность получить литьевые изделия с длинными или сложными литьевыми каналами. Плотность полимера равна $1270 \div 1310$ кг/м³. Известно использование ПБТ в качестве модификатора эпоксидных смол с целью повышения ударной вязкости [34]. Установлено, что ПБТ оказался в 2 раза более эффективным, чем ранее применяемые термопласты (ПА-6, поливинилиденфторид и др.).

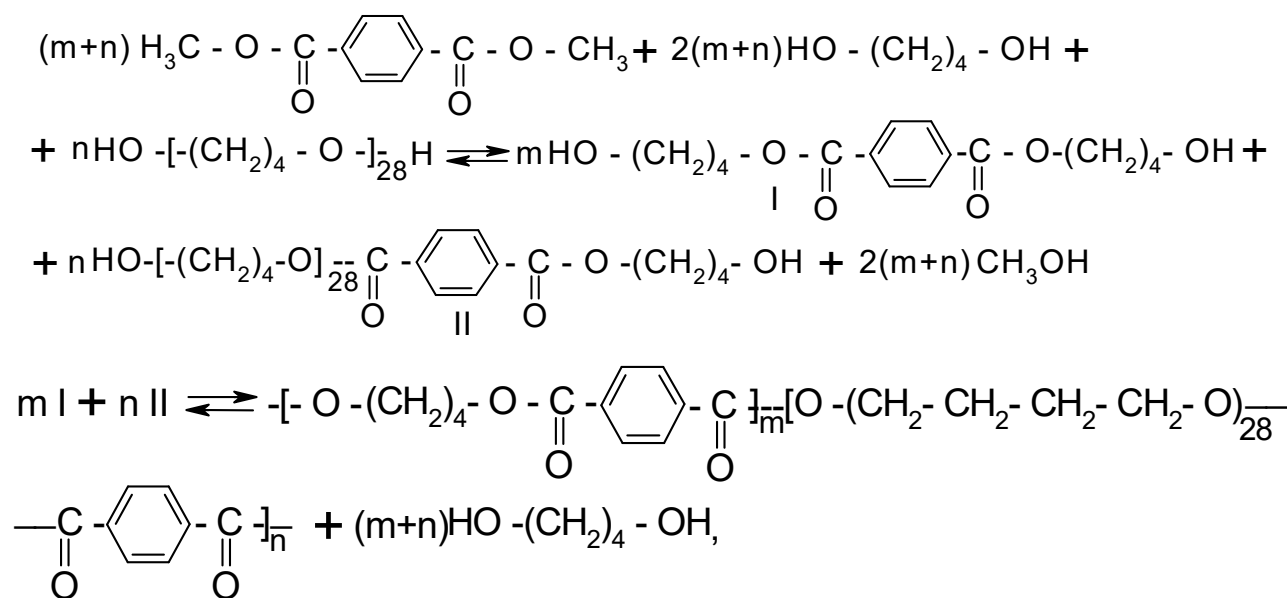
Политетраметиленаксид (ПТМО) – простой эфир, который в зависимости от молекулярной массы представляет собой бесцветную вязкую жидкость или твердое бесцветное кристаллическое вещество со степенью кристалличности $33 \div 80$ %, температурой плавления $314 \div 328$ К, температурой стеклования 187 К и плотностью от 990 до 1180 кг/м³ [35].

Области применения полиэфирных ТЭП постоянно расширяются. Методом литья под давлением из них изготовлены шестерни программирующих машин, сепараторы подшипников электромоторов, подошвы спортивной обуви [36–40]. Методом экструзии получены различные при-

водные ремни, обладающие высоким коэффициентом трения, стойкостью к химическим продуктам, маслам и смазкам.

В связи с изложенным исследование термозластопластов в качестве модификаторов эпоксидных полимеров представляет несомненный интерес, так как благодаря наличию эластичного блока в их составе можно ожидать увеличения ударостойкости и адгезионной прочности. Одновременное насыщение эпоксидной матрицы жесткими блоками БСП с высокой температурой размягчения позволяет рассчитывать на сохранение теплостойкости и модуля упругости.

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирующих добавок блок-сополимеров полибутилентерефталат-политетраметиленоксид на статические и динамические релаксационные свойства эпоксидных композиционных материалов.



где m и n – коэффициенты уравнения.

В ходе реакции из расплава удаляется вначале метанол, а затем 1,4-бутандиол. Через 4 – 6 ч расплав выливали в воду для охлаждения. Далее полимер сушили при 373 К в течение 3 ч.

Состав БСП задавали соотношением исходных реагентов. Общая молекулярная масса БСП составляла 30–40 тысяч. Строение и состав ПБТ-ПТМО блок-сополимеров подтверждены данными элементного анализа, турбидиметрического титрования, гель-проникающей хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Подтверждением того факта, что в ходе реакции образуются БСП, а не смесь гомополимеров, является унимодальный характер кривых турбидиметрического титрования и гель-проникающей хроматографии. Состав и свойства ПБТ-ПТМО блок-сополимеров приведены в табл. 1.

Методология. В качестве объектов исследования выбраны эпоксидные полимеры (ЭП) на основе диглицидилового эфира бисфенола А, которые получали отверждением промышленной смолы марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп менее 21,4 % и молекулярной массой 410. Отвердителем служил диэтилентриаминометилфенол марки УП-583Д.

В качестве модификаторов ЭП использовали блок-сополимеры полибутилентерефталат-политетраметиленоксид (ПБТ-ПТМО), синтез которых осуществляли в расплаве при 483–523 К в течение 4–6 ч. Исходными соединениями являлись диметилтерефталат, 1,4-бутандиол и политетраметиленоксид с молекулярной массой 2000. В качестве катализатора реакции использовали тетрабутоксититан. Процесс взаимодействия исходных компонентов осуществляли в две стадии, последовательно проводя реакцию переэтерификации и сополиконденсации.

Совмещение БСП с эпоксидной смолой осуществляли при 393 К. Отверждение продуктов совмещения проводили по режиму 293 К / 240 ч + 393 К / 3 ч.

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

Запись кривых ползучести пленочных образцов проводили на установке [41] при постоянной растягивающей нагрузке 30 МПа. Динамические механические свойства (тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и динамический модуль упругости E') измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900.

Таблица 1

Состав и свойства блок-сополимеров

Шифр образца	Содержание блоков, масс. %		Приведенная вязкость, $\eta_{пр}^{1)}$, дл/г	Температура 5 % потери массы на воздухе ²⁾ , К	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве ³⁾ , %	Модуль упругости, МПа
	ПБТ	ПТМО					
БТЭ-45	55	45	1,5	563	-	-	-
БТЭ-55	45	55	1,7	553	7,8	384	17
БТЭ-70	30	70	1,7	523	9,5	818	13
БТЭ-80	20	80	1,9	483	6,6	850	6,5

Примечания: ¹⁾ приведенная вязкость растворов БСП в смеси тетрагидрофуран: фенол (50 : 50 об. %); ²⁾ данные термогравиметрического анализа; ³⁾ измерено на пленочных образцах, полученных методом полива растворов БСП в хлороформе на целлофановую подложку. БТЭ-45 не обладает пленкообразующими свойствами.

Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) определяли по величине равновесного динамического модуля упругости E' , измеренного при температуре $T = T_c + 50$ °С, по формуле [42]:

$$M_c = 3\rho RT/E_{в.э.}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки n_c рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho / M_c$$

Основная часть. На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь, из которых следует, что при введении блок-сополимеров ПБТ-ПТМО значительно снижается интенсивность как β -, так и α -переходов, что не является тривиальным фактом, поскольку сами БСП проявляют в очень широком диапазоне температур интенсивную молекулярную подвижность (рис. 1, кривая 5). При этом в случае β -релаксации большее снижение пика потерь имеет место для композиции, содержащей БТЭ-55, т. е. БСП с меньшей концентрацией эластомерного блока, тогда как интенсивность α -пика снижается пропорционально содержанию блока ПТМО в БСП (табл.2). Отметим, что использование одного ПТМО (рис. 1, кривая 4) приводит к еще большему, по сравнению с БСП, уменьшению β -перехода. Подобное явление может быть объяснено образованием при модификации ПТМО физической сетки за счет водородных связей концевых гидроксильных групп политетраметиленаоксида и эпоксидного полимера, которая резко ограничивает подвижность оксифирного фрагмента цепи ЭП, вращением которого по механизму кренкшафта, обусловлено проявление β -релаксационного процесса [42]. При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое в области α -перехода эта

физическая сетка разрушается и снимаются налагаемые ею ограничения на молекулярную подвижность. Вследствие этого интенсивность α -пика для образцов, содержащих ПТМО, выше, чем у модифицированных БСП.

Понижение интенсивности β -пика при введении БСП может быть связано с уменьшением доли оксифирных элементов. Вместе с тем, очевидно, что такое снижение должно определяться только количеством добавки, но не ее химическим строением. Поскольку эксперимент свидетельствует о зависимости эффекта от соотношения жесткого и гибкого блоков, то большее уменьшение $\tan \delta$ при температурах ниже T_c , и, в частности, в области β -перехода, для композиций, модифицированных БСП с большим содержанием жесткого блока ПБТ, можно объяснить исходя из представлений о влиянии дисперсных наполнителей на релаксационные свойства ЭП. Как известно [43], наполнение приводит к уменьшению механических потерь пропорционально объемному содержанию наполнителя в полимере. Тогда, если рассматривать жесткие блоки ПБТ в качестве наполнителя ЭП, становится понятным наблюдаемая тенденция к большему снижению интенсивности β -перехода при увеличении концентрации жестких блоков в блок-сополимерах ПБТ-ПТМО.

Что касается механических потерь в области α -перехода, то их довольно значительное снижение (табл.2) при введении БСП (в 1,45 и 1,65 соответственно для БТЭ-55 и БТЭ-80) может быть объяснено суммированием ряда эффектов, а именно: 1) уменьшением доли эпоксидной составляющей; 2) ограничением свободы конформационных перегруппировок вблизи поверхностей раздела эпоксидный полимер – блоки ПБТ и ПТМО; 3) увеличением плотности поперечного сшивания (n_c) ЭП (табл. 3). Следует отметить, что в случае определения полноты отверждения ЭП

методом экстракции имеет место обратная картина: доля экстрагируемых веществ возрастает при введении БСП (а также ПТМО), что, по-

видимому, обусловлено вымыванием модифицирующих добавок при выдержке образцов в ацетоне (табл. 3).

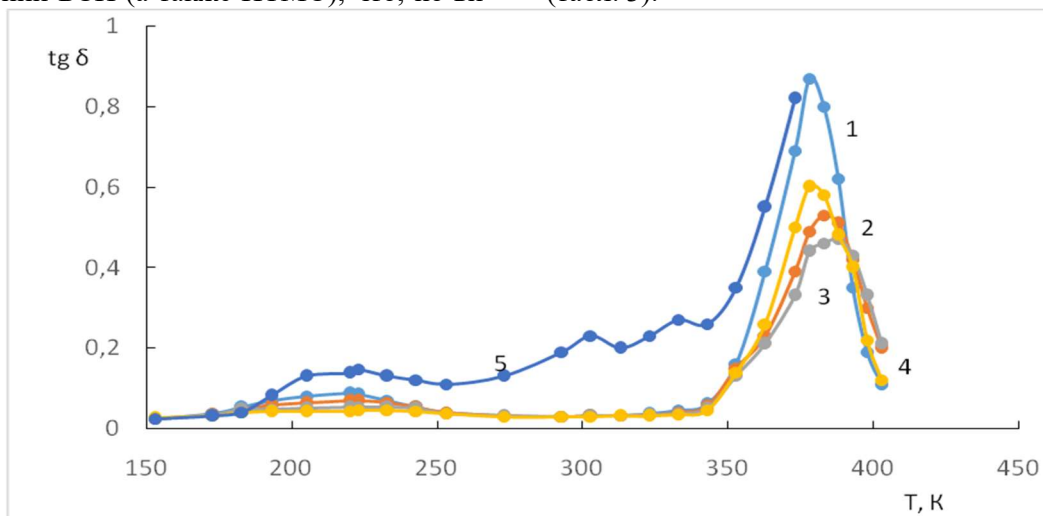


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для исходного эпоксидного полимера (1), модифицированного 10 масс.ч. БТЭ-55 (2), БТЭ-80 (3), ПТМО (4) и исходного блок-сополимера БТЭ-80 (5)

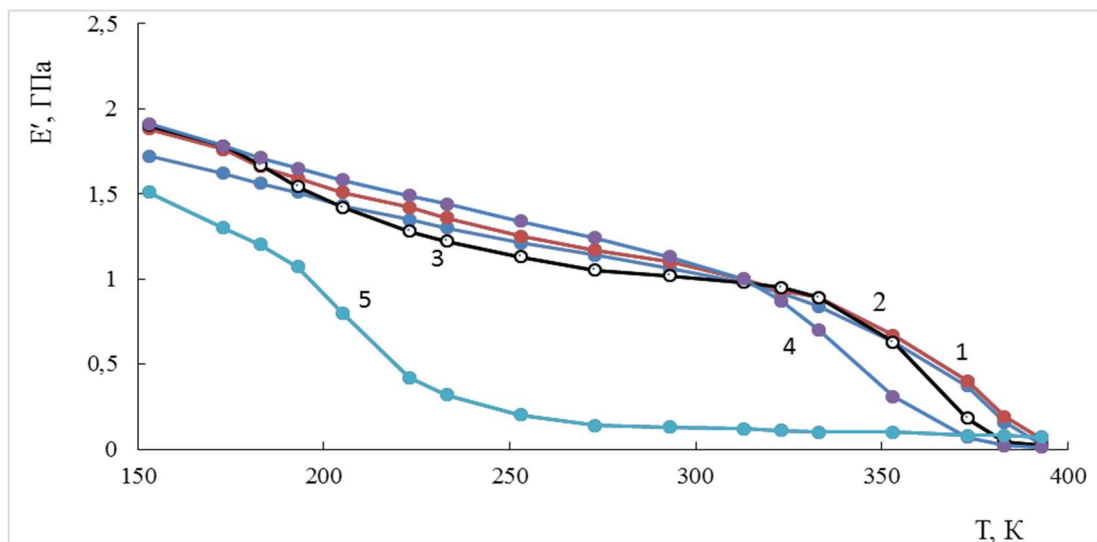


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости для исходного эпоксидного полимера (1), модифицированного 10 масс.ч. БТЭ-55 (2), БТЭ-80 (3), ПТМО (4) и исходного блок-сополимера БТЭ-80 (5)

Таблица 2

Влияние модификаторов на релаксационные переходы в эпоксидном полимере

Параметры	Исходный ЭП	Исходный БТЭ-80	ЭП, модифицированные 10 масс. ч.		
			БТЭ-55	БТЭ-80	ПТМО
Максимальное значение тангенса угла механических потерь в области β-перехода $tg \delta_\beta$	0,087	0,147	0,068	0,054	0,046
Температура $tg \delta_\beta$, К	220	223	223	222	227
Максимальное значение тангенса угла механических потерь в области α-перехода $tg \delta_\alpha$	0,87	-	0,47	0,53	0,60
Температура $tg \delta_\alpha$, К	378	-	388	383	378

Как следует из рис.2, исходный термоэластопласт характеризуется существенно меньшим значением динамического модуля упругости, особенно в температурном диапазоне 220-350 К,

по сравнению с исходным ЭП. В то же время введение БСП в эпоксидную матрицу способствует увеличению E' . Наиболее отчетливо это проявляется при температурах ниже 200К. При $T > 200К$

для всех модификаторов, кроме БТЭ-80, также имеет место эффект увеличения E' .

Представляло интерес оценить также влияние добавок ПБТ-ПТМО на статические релаксационные свойства. С этой целью при механическом напряжении 30 МПа и температурах 293 и 338 К исследовали ползучесть образцов, содержащих 10 масс. ч. модификатора на 100 масс. ч. эпоксидной смолы. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что введение модифицирующих

добавок ПБТ-ПТМО уменьшает величину и скорость ползучести. Особенно значителен этот эффект при повышенной температуре испытания (338 К), что позволяет сделать вывод о расширении температурного интервала работоспособности при модификации эпоксидных полимеров термоэластопластом, представляющим блок-сополимер полибутилентерефталата с политетраметиленоксидом.

Таблица 3

Влияние модификаторов на полноту отверждения эпоксидных полимеров

Шифр образца	Концентрация, масс.ч., на 100 масс. ч.эпоксидной смолы	Плотность узлов химической сетки пс, моль/м ³	Экстракция в ацетоне, %
БТЭ-45	0	0,81	1,42
	3	1,07	-
	5	1,16	-
	10	1,16	6,48
	15	1,16	-
БТЭ-55	10	1,18	7,50
БТЭ-70	10	1,19	5,84
БТЭ-80	3	1,08	-
	7	1,36	-
	10	1,23	6,16
	15	1,22	-
ПТМО	3	1,35	-
	10	0,68	8,1

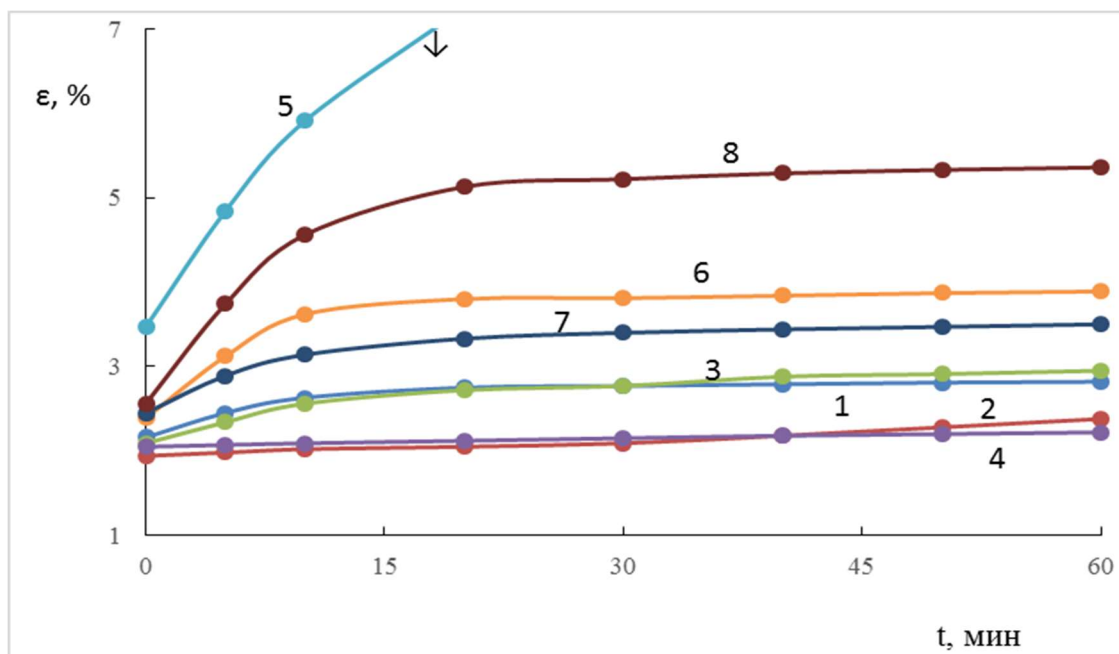


Рис. 3. Кривые ползучести исходного эпоксидного полимера (1, 5) и модифицированного 10 масс. ч. БТЭ-55 (2, 6), БТЭ-70 (3, 7), БТЭ-80 (4, 8). 1–4 – температура испытания 293 К. 5–8 – температура испытания 338 К. Приложенное напряжение 30 МПа.

Выводы. В результате проведенного исследования установлено, что введение блок-сополимеров ПБТ-ПТМО приводит к значительному

снижению интенсивности как β -, так и α -переходов, что не является тривиальным фактом, поскольку сами БСП проявляют в очень широком

диапазоне температур интенсивную молекулярную подвижность. При этом в случае β -релаксации большее снижение пика потерь имеет место для композиции, содержащей БСП с меньшей концентрацией эластомерного блока, тогда как интенсивность α -пика снижается пропорционально содержанию эластичного блока в термоэластопласте. Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены суммированием ряда эффектов, а именно: 1) уменьшением доли эпоксидной составляющей; 2) ограничением свободы конформационных перегруппировок вблизи поверхностей раздела эпоксидный полимер – блоки ПБТ и ПТМО; 3) увеличением плотности поперечного сшивания ЭП.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вольфсон С.И. ТЭП – конструкционные материалы нового поколения // Химия и бизнес. 2001. № 1. С. 30–31.
2. Вольфсон С.И. Структура, свойства, применение термоэластопластов для композиционных материалов нового поколения // Вестник КГТУ. 2001. Спецвыпуск. С. 26–46.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 480 с.
4. Коврига В.В. Композиционные материалы в промышленности. Часть 3 // Пласт. массы. 2003. № 1. С. 4–14.
5. Development in Block Copolymers / Ed by J. Goodman. – London: Appl. Sci. Pub., 1982. 358 p.
6. Глуховской В.С., Попова Г.И., Сторожук И.П. Термоэластопласты с полярными блоками. – М: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 43 с.
7. Southwick J.G., Vonk W. For rigidity plus elasticity: styrenic block copolymers. Chem. Eng. 2002. Vol. 109, № 11. Pp. 50–53
8. Фирсова А.В., Карманова О.В., Ситникова В.В., Блинов Е.В. Бутадиен- α -метилстирольный термоэластоплат, синтез и свойства // Вестник ВГУИТ, 2016. №2. С.219–223.
9. Канаузова А.А., Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Термопластичные эластомеры для резинотехнической промышленности: получение свойства и перспективы применения // Материалы междунаучно-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия». Ярославль: Изд-во Ярославского гос. техн. ун-та. 2002. С. 135.
10. Huang H., Yang J.L., Liu X., Zhang Y. Dinamicall vulcanized ethylene propylene diene terpolymer / nylon thermoplastic elastomers // Eur. Polym. J. 2003. Vol. 38, № 5. Pp. 857–861.
11. Liu F. Synthesis of poly (tret-butylacrilate) block-polystyrene-block- poly (4-vinilpyridine) by living anionic polymerization // Eisenberg Adi. Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 42, № 12. Pp. 1404 – 1407.
12. Storey R.F., Baygh D.W., Choate K.R. Poly (styrene-b- isobutylene-b-styrene) block copolymers produced by living cationic polymerization // Polymer. 1999. Vol. 40, № 11. Pp. 3083–3090
13. Lu Z., Huang X., Hauang J. Synthesis, characterization and hydrolysis of PVA_c-PS-PVA_c via charge transfer polymerization // J. Polym. Sci. Ser. A. 1999. Vol. 37, № 14. Pp. 2595–2600.
14. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Малышева Т.В. Зависимость свойств смесевых термоэластопластов от характеристик исходных полиолефинов // Химия и технология элементарноорганических соединений и полимеров. Межвуз. сборник научных трудов. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2002. С. 136–139.
15. Вольфсон С.И. Влияние рецептурно-технологических параметров на молекулярную структуру динамически вулканизированных ТЭП // Каучук и резина. 2003. № 6. С. 16–17.
16. Зеленев Ю.В. Исследование взаимосвязи состава, строения, структуры и физических свойств блок-сополимеров на основе гибко- и жесткоцепных компонентов // Пласт. массы. 2002. № 3. С. 11–18.
17. Liu B., Liu F., Luo N., Ying S.-K., Liu Q. Synthesis of block copolymer by internated living cationic polymerization (ATRP) // J. Polym. Sci. 2000. Vol. 18, № 1. Pp. 39 – 43.
18. Пат. 6500900 США, МПК⁷ С 08 L 23/26. Olefin thermoplastic elastomer, composition and use there of / Itoh Y.; Mitsui Chemicals, Inc.; заявл. 25.10.2000; опублик. 31.10.2002.
19. Пат. 6576699 США, МПК⁷ С 08 L 53/00. Damping resin composition and molded article using the same / Nakagawa H., Mizutani H., Koizumi J.; Toyota Gosei Co., Ltd.; заявл. 26.11.1997; опублик. 10.06.2003.
20. Пат. 6184290 США, МПК⁷ С 08 L 47/00. Block copolymer compositions containing substantially inert thermoelastic extenders / Ahmed Wasif K., Batistini A., Betso S.R., Guest M.J.; The Dow Chemical Co.; заявл. 16.12.1997; опублик. 06.02.2001.
21. Schmalz H., Abetz V., Stalder R., Lange R., Schmidt A. Thermoplastic elastomers based on ABA triblock copolymers and a polyester // 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw, 9 – 14 July, 2000. Book Abstr. Vol. 3. P. 989.
22. Валецкий П.М., Сторожук И.П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 1. С. 75–114.
23. Пат. 6268438 США, МПК⁷ С 08 L 23/00. Thermoplastic elastomeric compositions / Ellul M.D., Hazelton D.A., Cozewith C., Mehta A.K.;

Exxon Mobil Chemical Patents Inc.; Publ. 31.07.2001.

24. Гусева Л.Р. Выставка Химия-97: новые материалы – новые возможности // Пласт. массы. 1997. № 4. С. 47–50.

25. Lloyd I.R. Polyester elastomers // Dev. Rubber Technol. Vol. 3. London, New York, 1982. Pp. 183–201.

26. Walker B.M. Thermoplastic elastomers – overview and trends // J. Elastom. And Plast. 1982. Vol. 14, № 3. Pp. 139–147.

27. Алакаева З.Т., Микитаев М.А., Леднев О.Б. Термические свойства нанокompозитных блок-сополимеров на основе полибутилентерефталата и политетраметилепоксида // Современные наукоемкие технологии. 2012. №10. С. 12–15.

28. Микитаев А.К., Сторожук И.П. Полибутилентерефталат, полиэфирные термоэластопласты, композиционные материалы на их основе // Пласт. массы. 1999. №1. С. 30.

29. Патент 2389743 Россия МПК C08L63/00, C08L71/02 Эпоксидные смолы, упрочненные амфильными блок-сополимерами, и порошковые покрытия, выполненные на их основе / Верхгесе К.И., Франка М; Дау глобал технолоджиз инк. (US). №2007121664; заявл. 11.12.2005; опублик. 20.05.2010, Бюл. №14. 21с.

30. Сторожук И.П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа на основе полиэфиров и ряда других полимеров. Дис. д-ра хим. наук. М., 2002. 541с.

31. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Ломакин С.М. и др. К вопросу о термостабильности полибутилентерефталата // Пласт. массы. 2002, № 3. С. 29–32.

32. Сторожук И.П., Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Алакаева З.Т. Разработка отечественного полибутилентерефталата с улучшенными характеристиками // Пласт. массы. 2002. № 2. С. 23–27.

33. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288с.

34. Kim Junkyung, Robertson R. E. Possible phase transformation toughening of thermoset polymers by poly (butulene terephthalate) // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 24, № 17. Pp. 3000–3009

35. Розенберг Б.А. Тетрагидрофурановые полимеры // Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 1. С. 641–643

36. Henderson J.L. Polyester elastomer: The designer's link between rubber and plastics // Plast. Eng. 1983. Vol. 39, № 6. Pp. 31–37.

37. Михайлов А.М., Галкин А.А. Изготовление изделий из термоэластопластов методами экструзии и литья под давлением // Материалы междунаучно-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия». Ярославль: Изд-во Ярославского гос. техн. ун-та. 2002. С. 137–138.

38. Пат. 6384123 США, МПК⁷ C 08 K 3/34. Thermoplastic elastomer film composition / Young R.E.; RJF International Corp.; заявл. 14.07.2000; опублик. 07.05.2002.

39. Пат. 6384123 США, МПК⁷ C 08 F 210/3400. Thermoplastic crosslinked product and heat-sensitive elastic adhesive / Chiba M., Takase J.; Kaneka Corp.; заявл. 30.05.2000; опублик. 30.07.2002

40. Пат. 6521704 США, МПК⁷ C 08 L 51/00. Vibration dampening compositions and methods thereof / Hubbard S.F., Ting Sai-Pei.; General Electric Co.; заявл. 06.08.2002; Опублик. 18.02.2003

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

42. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 296 с.

43. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты: Пер. с англ. Под ред. Ю.К. Годовского. М.: Химия, 1979. 440 с.

Информация об авторах

Кочергин Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры общинженерных дисциплин. E-mail: ivano.tanya2011@yandex.ua. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

Григоренко Татьяна Ильинишна. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Украина, 83117, Донецк, ул. Щорса, 31.

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

Поступила в ноябрь 2019 г.

© Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В., 2020

Kochergin Y.S., Grigorenko T.I., Zolotareva V.V.

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky Ukraine

*E-mail: yuriev_ag@mail.ru

RELAXATION PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON MIXTURES OF EPOXY POLYMERS AND THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Abstract. The influence of thermoplastic elastomers, which are two-block statistical block copolymers based on polybutylene terephthalate and polytetramethylene oxide with a different ratio of rigid and elastic blocks, on the static and dynamic mechanical properties of epoxy polymers is studied. The initial compounds for the synthesis of block copolymers are dimethyl terephthalate, 1,4-butanediol and polytetramethylenoxide with a molecular weight of 2000. The tetrabutoxide is used as catalyst. The process of interaction of the initial components is carried out in two stages, the reaction of transesterification and copolycondensation is consistently carried out. The composition of BSP is set by the ratio of initial reagents. The total molecular weight of block copolymers is 30–40 thousand. The method of dynamic mechanical analysis shows that the introduction of modifiers leads to a decrease in molecular mobility in a wide temperature range from low-temperature (at 220K) to high-temperature (at 380K) relaxation transitions. The magnitude of the effect depends on the ratio of rigid and flexible blocks in the block copolymer. It is assumed that the decrease in the tangent of the angle of mechanical losses at temperatures below the glass transition temperature and especially in the region of the β -transition, may be associated with the slowdown of relaxation processes at the interface of the epoxide matrix with rigid blocks of thermoplastic elastomer. The observed effects in the region of high-temperature transition may be associated with the restriction of freedom of conformational rearrangements near the interface of the epoxy polymer with polybutylene terephthalate and polytetramethylene oxide blocks and an increase in the cross-linking density of the epoxy. A noticeable decrease in the magnitude and creep rate of epoxy composites is found when thermoelastoplast is introduced.

Keywords: epoxy polymer, thermoplastic elastomer, block copolymer polybutylene terephthalate-polytetramethylene oxide, relaxation transitions, creep.

REFERENCES

1. Wolfson S.I. TEP-constructional materials of new generation [TEP – konstrukcionnye materialy novogo pokoleniya]. Chemistry and business. 2001. No. 1. Pp. 30–31. (rus)
2. Wolfson S.I. Structure, properties and applications of thermoplastic elastomers for composite materials of new generation Bulletin of KSTU [Struktura, svojstva, primeneniye termoelastoplastov dlya kompozicionnykh materialov novogo pokoleniya]. 2001. Special issue. Pp. 26–46. (rus)
3. Burden A., McGrath J. Block copolymers [Blok-sopolimery]. Moscow: Mir, 1980. 480 p. (rus)
4. Kovriga V. V. Composite materials in the industry. Part 3 [Kompozicionnye materialy v promyshlennosti. CHast' 3]. Plast. Masses. 2003. No. 1. Pp. 4–14. (rus)
5. Development in Block Copolymers. Ed by J. Goodman. – London: Appl. Sci. Pub., 1982. 358 p.
6. Glukhov V.S., Popov G.I., Storozhuk I.P. thermoplastic Elastomers with polar blocks [Termoelastoplasty s polyarnymi blokami]. -M: Tsniteneftkhim, 1985. 43 p. (rus)
7. Southwick, J. G., Von Willem. For rigidity plus elasticity: styrenic block copolymers. Chem. Eng. 2002. Vol. 109, No. 11. Pp. 50 – 53
8. Firsova A.V., Karmanova O.V., Sitnikova V.V., Blinov E. V. Synthesis and properties of butadiene- α -methylstyrene thermoplastic elastomer [Butadien- α -metilstirol'nyj termoelastoplast, sintez i svojstva]. Proceeding of VSUET, 2016. No. 2. Pp. 219–223. (rus)
9. Kanauzova A.A., Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. Thermoplastic elastomers for rubber industry: obtaining properties and prospects of application [Termoplastichnye elastomery dlya rezinotekhnicheskoy promyshlennosti: poluchenie svojstva i perspektivy primeneniya]. Materials international. science and technology. Conf. "Polymer composite materials and coatings". Yaroslavl: Publishing house of Yaroslavl state technical University. UN-TA. 2002. Pp. 135. (rus).
10. Huang H., Yang J.L., Liu X., Zhang Y. Dinamicalli vulcanized ethylene propylene diene termpolymer/nylon thermoplastic elastomers. Eur. Polym. J. 2003. Vol. 38, No. 5. Pp. 857–861.
11. Liu F. Synthesis of poly(tret-butylacrilate) block-polystyrene-block- poly(4-vinilpyridine) by living anionic polymerization. EisenbergAdi. Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 42, No. 12. Pp. 1404–1407.
12. Storey R.F., Baygh D.W., Choate K.R. Poly(styrene-b- isobutylene-b-styrene) block copolymers produced by living cationic polymerization. Polymer. 1999. Vol. 40, No 11. Pp. 3083 – 3090
13. Lu Z., Huang X. Huanag J. Synthesis, characterization and hydrolysis of PVA_c-PS-PVA_c via charge transfer polymerization. J. Polym. Sci. Ser. A. 1999. Vol. 37, No. 14. Pp. 2595–2600

14. Kimelblat V. I., Wolfson S. I., Malysheva T. V. Dependence of properties of mixed thermoplastic elastomers on characteristics of initial polyolefins [Zavisimost' svoystv smesevykh termoelastoplastov ot harakteristik iskhodnykh poliolefinov]. Chemistry and technology of Organoelement compounds and polymers. Intercollegiate. collection of proceedings. - Kazan: Kazan publishing House. state technol. UN-TA, 2002. Pp. 136–139. (rus)
15. Wolfson S.I. The impact of prescription-technological parameters on the molecular structure of dynamically vulcanised thermoplastic elastomers [Vliyanie recepturno-tekhnologicheskikh parametrov na molekulyarnuyu strukturu dinamicheskii vulkanizovannykh TEP]. Kauchuk i Rezina, 2003. No. 6. Pp. 16–17. (rus)
16. Zelenev Yu.V. Study of the relationship between the composition, structure, structure and physical properties of block copolymers based on flexible and rigid-chain components [Issledovanie vzaimosvyazi sostava, stroeniya, struktury i fizicheskikh svoystv blok-sopolimerov na osnove gibko- i zhestkocepnykh komponentov]. Plast. Masses, 2002. No. 3. Pp. 11–18. (rus)
17. Liu B., Liu F., Luo N., Ying S.-K., Liu Q. Synthesis of block copolymer by internated living cellular polymerization (ATRP). J. Polym. Sci., 2000. Vol. 18, No 1. Pp. 39–43
18. Itoh Y. Olefin thermoplastic elastomer, composition and use of there. Pat. USA, no.6500900, 2002
19. Nakagawa H., Mizutani H., Koizumi J. Damping resin composition and molded article using the same. Pat. USA, no.6576699, 2003.
20. Ahmed W.K., Batistini A., Betso S.R., Guest M.J. Block copolymer compositions containing substantially inert thermoelastic extenders Pat. USA, no. 6184290, 2001
21. Schmalz H., Abetz V., Stalder R., Lange R., Schmidt A. Thermoplastic elastomers based on ABA triblock copolymers and a polyester. 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw. Book Abstr., 2000. Vol. 3. P. 989
22. Valetsky P. M., Storozhuk I. P. Block copolymers of polycondensation type [Blok-sopolimery polikondensacionnogo tipa]. Uspekhi khimii, 1979. Vol. 48, No. 1. Pp. 75-114. (rus)
23. Ellul M. D., Hazelton D. A., Cozewith C., Mehta A. K. Thermoplastic elastomeric compositions. Pat. USA, no. 6268438, 2001
24. Guseva L.R. Exhibition Chemistry-97: new materials-new opportunities [Vystavka Himiya-97: novye materialy – novye vozmozhnosti]. Plast. Masses, 1997. No. 4. Pp. 47–50. (rus)
25. Lloyd I.R. Polyester elastomers. Dev. Rubber Technol. Vol. 3. London, New York, 1982. Pp. 183–201
26. Walker B. M. Thermoplastic elastomers-overview and trends. J. Elastom. and Plast., 1982. Vol. 14, No 3. Pp. 139–147
27. Alakaeva Z. T., Mikitaev M. A., Lednev O. B. Thermal properties of nanocomposite block copolymers based on polybutylene terephthalate and polytetramethylene oxide [Termicheskie svoystva nanokompozitnykh blok-sopolimerov na osnove polibutilentereftalata i politetrametilenoksida]. Modern science-intensive technologies. 2012. No. 10. Pp. 12–15. (rus)
28. Mikitaev A. K., Storozhuk I. P. Polybutylene-terephthalate, polyester thermoplastic elastomers, composite materials based on them [Polibutilentereftalat, poliefirnye termoelastoplasty, kompozicionnye materialy na ih osnove]. Plast. Masses, 1999. No. 1. P. 30. (rus)
29. Verhges K.I., Franka M.Z. Epoxy resins reinforced with amphiphilic block copolymers and powder coatings made on their basis. Patent RF, no. 2389743, 2010. (rus)
30. Storozhuk I.P. Block copolymers of polycondensation type based on polyesters and a number of other polymers [Blok-sopolimery polikondensacionnogo tipa na osnove poliefirov i ryada drugih polimerov]. Dissertation for the degree of doctor of chemistry sciences. Moscow, 2002. 541 p. (rus)
31. Sergeev V.N., Mikitaev A.K., Lomakin S.M. The question of the thermal stability of the polybutylene terephthalate [K voprosu o termostabil'nosti polibutilentereftalata]. Plast. Masses, 2002. No. 3. Pp. 29–32. (rus)
32. Storozhuk I.P., Sergeev V.N., Mikitaev A.K., Alakaeva Z.T. The development of polybutyleneterephthalate with improved performance [Razrabotka otechestvennogo polibutilentereftalata s uluchshennymi harakteristikami]. Plast. Masses. 2002. No. 2. Pp. 23–27. (rus)
33. Kalinchev E.L., Sakovtseva M.B. Properties and processing of thermoplastics [Svoystva i pererabotka termoplastov]. L.: Chemistry, 1983. 288 p. (rus)
34. Kim Junkyung, Robertson R. E. Possible phase transformation toughening of thermoset polymers by poly (butylene terephthalate). J. Mater. Sci. 1992. Vol. 24, No. 17. Pp. 3000–3009.
35. Rosenberg B.A. Tetrahydrofuran polymers [Tetragidrofuranovy polymery] encyclopedia of polymers: In 3 Vols. M.: Soviet encyclopedia, 1977. Vol. 1. Pp. 641–643. (rus)
36. Henderson J.L. Polyester elastomer: the designer's link between rubber and plastics. Plast. Eng. 1983. Vol. 39, No. 6. Pp. 31–37
37. Mikhailov A.M., Galkin A.A. The manufacture of products from thermoplastic elastomers by extrusion and injection molding [Izgotovlenie izdelij iz termoelastoplastov metodami ekstruzii i lit'ya pod

давleniem]. Proceedings of the international. science and technology. Conf. "Polymer composite materials and coatings". - Yaroslavl: Publishing house of Yaroslavl state technical University. UN-TA., 2002. Pp. 137–138. (rus)

38. Young R.E. Thermoplastic elastomer film composition. Pat. USA, no. 6384123, 2002.

39. Kaneka Corp., Chiba M., Takase J. Thermoplastic crosslinked product and heat-sensitive elastic adhesive. Pat. USA, no. 6384123, 2002.

40. Hubbard S.F., Ting Sai-Pei. Vibration dampening compositions and methods thereof. Pat. USA, no. 6521704, 2003.

41. Malkin A.Ya., Askadsky A.A., Kovriga V.V. Methods of measurement of mechanical properties of polymers [Metody izmereniya mekhanicheskikh svoystv polimerov]. M.: Chemistry, 1978. 336 p. (rus)

42. Perepechko I.I. Acoustic methods of polymer research [Akusticheskie metody issledovaniya polimerov]. M.: Chemistry, 1973. 296 p. (rus)

43. Manson G., Sperling L. Polymer mixtures and composites [Polimernye smesi i kompozity]: Trans. Edited by Y. K. Godovsky. M.: Chemistry, 1979. 440 p. (rus)

Information about the authors

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

Grigorenko, Tat'yana I. Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

Zolotareva, Victoriya V. PhD, Assistant professor. E-mail: viktoria802@gmail.com Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky Ukraine, 83117, Donetsk, st. Shchorsa 31.

Received in November 2019

Для цитирования:

Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Золотарева В.В. Релаксационные свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и термоэластопластов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 2. С. 85–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-85-95

For citation:

Kochergin Y.S., Grigorenko T.I., Zolotareva V.V. Relaxation properties of composite materials based on mixtures of epoxy polymers and thermoplastic elastomers. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 2. Pp. 85–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-85-95