

ВЛИЯНИЕ УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Шевченко В. В., Песецкий С. С.

*ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси»,
Гомель, Беларусь,
otdel5mpri@tut.by*

Полибутилентерефталат (ПБТ) – широко применяемый полиэфирный материал конструкционного назначения, перерабатываемый главным образом методом литья под давлением [1-2]. Одной из основных проблем, возникающих при его переработке из расплава, является термоокислительная и гидролитическая деструкция макромолекул под действием высоких температур и в присутствии влаги [3]. Предотвратить негативное влияние деструкции на свойства полимера можно путем введения в объем полиэфира удлинителей цепи (УЦ), имеющих две (и более) функциональные группы, способные химически взаимодействовать с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами макромолекул, связывая их между собой. Согласно литературным данным в качестве УЦ могут быть использованы диизоцианатные соединения [4-5]. Одним из недостатков ПБТ является низкая ударная вязкость и высокая чувствительность к механическим надразам. Одним из приемов, повышающих ударную вязкость ПБТ, является смешение его с полиэфирными термоэластопластами (ПТЭП). Последние представляют собой полибутилентерефталат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры, состоящие из чередующихся жестких олигомерных блоков ПБТ и мягких блоков политетраметиленоксида (ПТМО).

Цель настоящей работы – установление важнейших закономерностей, характеризующих влияние добавок изоцианатного УЦ на изменение молекулярно-структурных характеристик в смесях ПБТ/ПТЭП различной фазовой структуры.

В экспериментах использовали полиэфиры, произведенные ОАО «Могилевхимволокно» по ТУ РБ 700117487.171-2000: ПБТ марки Б-О (характеристическая вязкость раствора в дихлоруксусной кислоте $[\eta] = 0,912$ дл/г, температура плавления 222°C , температура кристаллизации из расплава 189°C , температура стеклования 48°C), а также ПТЭП марки беласт Б-4М общей структурной формулы $(\text{AB})_n$, где А – жесткий блок из олигомерного ПБТ, В – мягкий блок политетраметиленоксида с молекулярной массой 2000 ($[\eta] = 1,4$ дл/г, $T_{\text{пл}} = 172^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кр}} = 134^{\circ}\text{C}$).

УЦ служил жидкофазный диизоцианатный продукт марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265-2014), содержащий в своем составе смесевой стабилизатор термоокислительной деструкции насыщенных полиэфиров марки В-561 производства ф. «Bayer», ФРГ. Компаундирование осуществляли методом реакционной экструзии на экструзионно-грануляционной линии, смонтированной на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, L:D = 40).

Из полученных материалов литьем под давлением изготавливали лопатки для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262-80) на машине Instron 5657 (Великобритания). О реологическом поведении расплавов анализируемых материалов судили по значениям показателя текучести ПТР, определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645-73 при температуре 240°C и нагрузке 21,6 Н. Вязкость растворов исходных полиэфиров и их смесей определяли вискозиметрическим методом при использовании вискозиметра Убеллоде с диаметром капилляра 0,73 мм и дихлоруксусной кислоты в качестве растворителя. О кристаллической структуре материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); прибор Diamond DSC (ф. «Perkin Elmer», США).

Установлено, что степень изменения реологических свойств расплавов определяется как концентрацией УЦ, так и фазовой структурой смеси ПБТ/ПТЭП. Так при concentra-

ции УЦ 0,9-1,2 мас.% значение ПТР для чистого ПБТ снижается с 17,4 г/10мин до 0,4 г/10 мин, а для смеси ПБТ/ПТЭП-25% – с 18,9 г/10мин (исходная смесь) до 0,2 г/10мин (табл. 1). Резкое снижение ПТР обуславливается не только протеканием реакций взаимодействия УЦ с концевыми функциональными группами макромолекул полиэфиров, но и частичным межмолекулярным сшиванием.

Таблица 1. Влияние концентрации УЦ на значения ПТР гомополиэфиров и смесей ПБТ/ПТЭП

[УЦ], мас. %	Значения ПТР, г/10 мин, для полиэфирных материалов				
	ПБТ	ПБТ/ПТЭП-25%	ПБТ/ПТЭП-50%	ПБТ/ПТЭП-75%	ПТЭП
0	17,4	18,9	23	25	21
0,2	10	8,7	8,1	9,7	12
0,5	3,1	2,6	2,5	3,7	4,6
0,9	0,5	0,3	0,6	1	1,6
1,25	0,4	0,2	0,5	0,6	0,5

Как видно из рис. 1, увеличение [УЦ] в пределах от 0,2 до 1,25% сопровождается практически линейным ростом значений $[\eta]$, что однозначно указывает на увеличение молекулярного веса макромолекул полиэфиров.

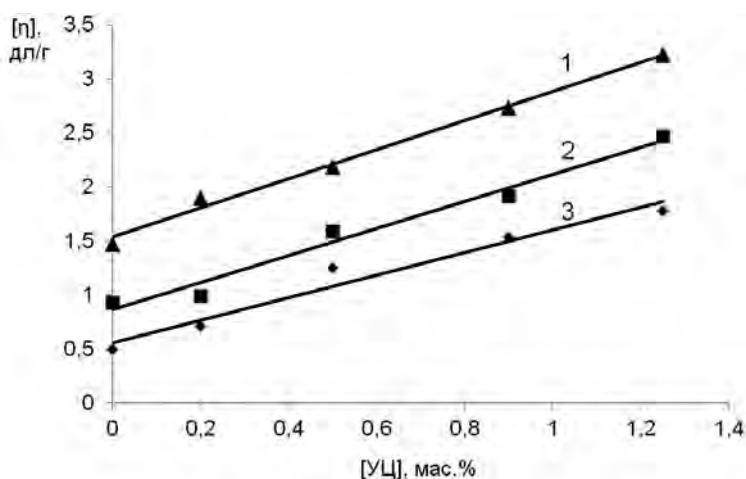


Рис. 1. Влияние концентрации УЦ на характеристическую вязкость материалов на основе 1 – ПТЭП, 2 – ПБТ, 3 – ПБТ/ПТЭП-50%

Для чистого ПБТ при увеличении [УЦ] наблюдается заметное повышение верхнего и нижнего пределов текучести при одновременно резком до 3,3 раз повышении относительного удлинения при растяжении (рис. 2). Для смесей с преобладанием фазы ПБТ (содержат 25% ПТЭП), а также смесей с сосуществующими непрерывными фазами обоих компонентов (содержат по 50% обоих компонентов) при увеличении [УЦ] снижается различие в значениях верхнего ($\sigma_{тв}$) и нижнего ($\sigma_{тн}$) пределов текучести (рис. 2), то есть зуб текучести постепенно вырождается при увеличении

концентрации УЦ. Очевидной причиной этого является интенсификация межмолекулярного и межфазного взаимодействия, обусловленного, видимо, как ростом молекулярного веса так и образованием межмолекулярных сшивок при взаимодействии с УЦ.

Представленные результаты подтверждают, что реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в расплаве как чистого ПБТ, так и его смесей с ПТЭП, а степень изменения реологических свойств расплавов определяется как концентрацией УЦ, так и фазовой структурой смеси ПБТ/ПТЭП. Применение подобных модификаторов позволяет управлять показателями механических и технологических свойств полиэфирных материалов.

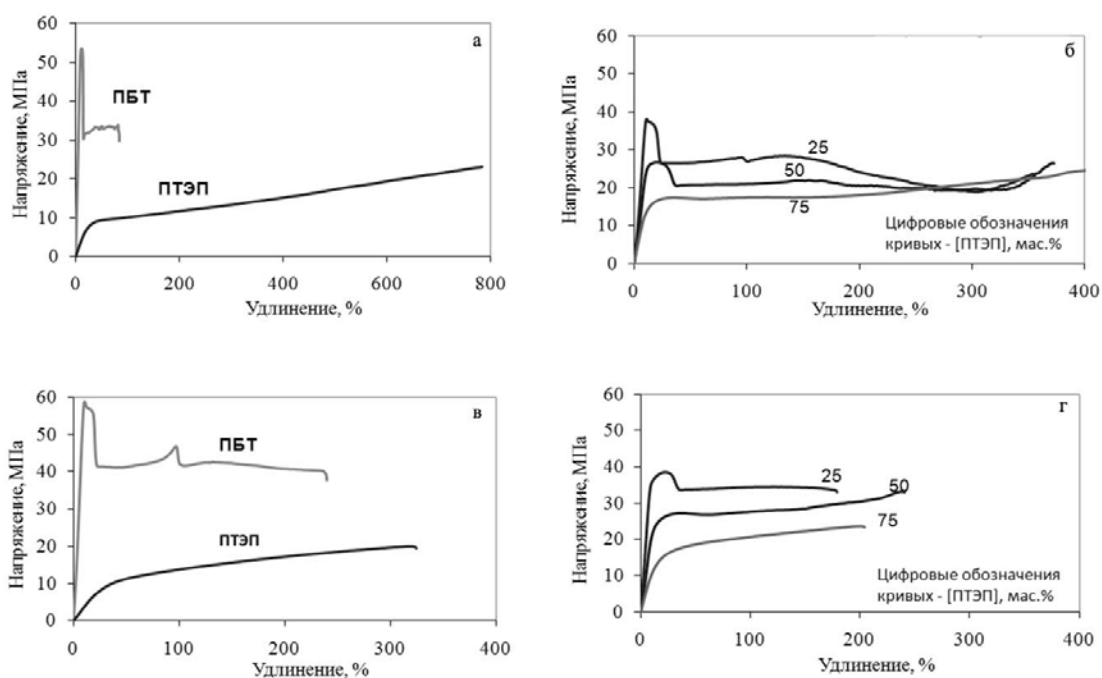


Рис.2. Деформационные кривые исходных полиэфигов (а), их смесей (б), а также полиэфигов (в) и смесей (г), содержащих УЦ.

Список литературы

1. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия: В 5 т. / И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл. – 1992.
2. Maik, H.F. Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed. / H.F. Maik, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges // John Wiley & Sons Inc., New York. – 1988. – Vol. 12.
3. Bikiaris, N. Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT / N. Bikiaris, P. Karayannidis // Polymer Degradation and Stability. – 1999. – Vol. 63. – P. 213–218.
4. United States Patent 4165307A. S. Mizuno, T. Sugie /Isocyanate prepolymer and low molecular weight polybutylene terephthalate with reinforcing filler; heating, kneading, extruding. – 1979.
5. Шевченко, В. В. Влияние изоцианатных удлинительных цепей на молекулярную структуру и механические свойства полибутилентерефталата / В. В. Шевченко / Материалы. Технологии. Инструменты. – 2014. – Т.19. – №3. – С. 40-44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

¹Гусев В.М., ¹Буклаков А.Г., ²Мордынский В.Б., ²Спектор Н.О.

¹Российский Государственный университет нефти и газа им И.М. Губкина, Москва,

²Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН), г. Москва

gusevwm@vail.ru

Приведены экспериментальные данные по теплопроводности плазменных керамических покрытий из композиционных порошков на основе оксидов алюминия и циркония, плакированных никелем и алюминием. Измерения коэффициента теплопроводности проводили на оригинальном стенде, в основу которого положен метод электротепловой аналогии.

Для повышения ресурса работы лопаток газовых турбин, деталей форсированных дизелей, фурм и многих других деталей в первую очередь требуется создание надежной