УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОЛИГОЭФИРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

***Н. Г. Шалкаускене, Г. Ю. Шапошникова, Н. Ю. Ефимова, Т. А. Ларичкин, Н. Ю. Ефимов**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013

**Российский научный центр «Прикладная химия», ул. Профессора Попова, 26, Санкт-Петербург, 197376*

**e-mail:vicyul@rambler.ru*

Аннотация. Исследовано влияние природы олигоэфирного пластификатора на термомеханические свойства эпоксидных связующих. Показано, что введение пластификатора приводит к снижению температуры стеклования и повышению ударной вязкости. Наиболее эффективным пластификатором является олигоэфир, полученный на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля.

Пластификация эпоксидных связующих является одним из наиболее распространенных способов повышения их ударной вязкости и трещиностойкости. Для пластификации эпоксидных связующих используют различные соединения, в том числе олигоэфиры [1–4]. Целью данной работы является исследование влияния природы олигоэфирного пластификатора на термомеханические свойства эпоксидных связующих.

В качестве эпоксидного связующего использовали смесь эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и отвердителя Ровалене 697 (ТУ 2226-001-05766801-97) в соотношении 70:30, содержащую 1:1 по массе олигоэфирный пластификатор. Для получения олигоэфирных пластификаторов использовали адипиновую кислоту (ГОСТ 10558-80), диэтиленгликоль (ГОСТ 6353-52) и 15803-020 (ТУ 6-09-5428-88). Синтез олигоэфиров проводили в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, обратным холодильником и насадкой Дина–Старка, при температуре 276-73. Кислотное число полученных олигоэфиров составляло 100 мг КОН/г (ГОСТ 5480-59): для олигоэфира 1.5, для олигоэфира 5.0, для олигоэфира 3.0, для олигоэфира 1.05, для олигоэфира 0.5.

Термомеханические испытания проводили на приборе АУТОГРАФ АГС-Н по методике «Шимадзу». Испытания проводили при скорости 50 мм/мин. Для испытаний использовали образцы размером 10×15×120 мм, которые отверждали по режиму: 20 ч при 40 °С + 2 ч при 120 °С. Ударную вязкость по Шарпи определяли на маятниковом копре DMA 242 C фирмы NETZSCH по ГОСТ 4647-80 на образцах размером 10×15×120 мм, которые отверждали по режиму: 20 ч при 40 °С + 2 ч при 120 °С. Перед испытанием образцы выдерживали в течение 30 мин при 20 °С.

Влияние природы олигоэфирного пластификатора на термомеханические свойства эпоксидных связующих

Для исследования влияния природы олигоэфирного пластификатора на термомеханические свойства эпоксидных связующих были получены олигоэфиры на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (ОЭ-1), адипиновой кислоты и этиленгликоля (ОЭ-2), адипиновой кислоты и 1,2-пропиленгликоля (ОЭ-3), адипиновой кислоты и 1,3-бутиленгликоля (ОЭ-4), адипиновой кислоты и 1,4-бутиленгликоля (ОЭ-5), адипиновой кислоты и 1,6-гександиола (ОЭ-6), адипиновой кислоты и неопентилгликоля (ОЭ-7), адипиновой кислоты и 1,4-циклогександиметанола (ОЭ-8), адипиновой кислоты и 2,2,4-триметил-1,3-пентандиола (ОЭ-9), адипиновой кислоты и 2-этил-1,3-гександиола (ОЭ-10). Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, введение олигоэфирных пластификаторов приводит к снижению температуры стеклования и повышению ударной вязкости. Наиболее эффективным пластификатором является олигоэфир, полученный на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля.

Влияние молекулярной массы олигоэфирного пластификатора

Для исследования влияния молекулярной массы олигоэфирного пластификатора на термомеханические свойства эпоксидных связующих были получены олигоэфиры на основе адипиновой кислоты и диэтиленгликоля с различной молекулярной массой. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, с увеличением молекулярной массы олигоэфирного пластификатора температура стеклования снижается, а ударная вязкость повышается.

дифференциальной сканирующей калориметрии DTAS-1300 в интервале 20 – 170°С. Скорость нагревания/охлаждения составляла 16 град/мин, точность измерения температуры ±0.5°С.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от температуры для исследованных образцов. Видно, что для всех образцов наблюдается увеличение tgδ с ростом температуры. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС (рис. 1) при температуре выше 0°С наблюдается резкое увеличение tgδ, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС (рис. 2) такое увеличение наблюдается при температуре выше -13.8°С. Это различие, по-видимому, связано с тем, что в образце ПВС-ПЭГ-ПВС кристаллизация происходит при более низкой температуре, чем в образце ПВС-ПЭГ-ПВС, что может быть обусловлено различием в их структуре и молекулярной массе [4, 7, 8].

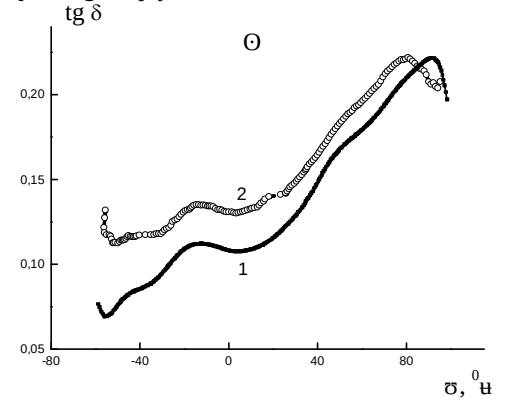

Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для образца ПВС-ПЭГ-ПВС: 1 – данные, полученные при нагревании; 2 – при охлаждении. Скорость сканирования: 60 град/мин; концентрация ПЭГ 40 мас%

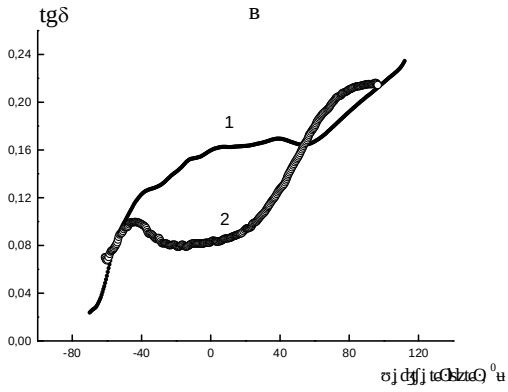

Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для образца ПВС-ПЭГ-ПВС: 1 – данные, полученные при нагревании; 2 – при охлаждении. Скорость сканирования: 60 град/мин; концентрация ПЭГ 40 мас%

Анализ результатов показывает, что tgδ = f(T) для образца ПВС-ПЭГ-ПВС имеет более сложный характер, чем для образца ПВС-ПЭГ-ПВС. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается один четкий максимум при температуре около -10°С, который, вероятно, соответствует стеклованию аморфной фазы. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается два максимума: один при температуре около -10°С, аналогичный максимуму для ПВС-ПЭГ-ПВС, и второй, более широкий, при температуре около 20°С. Второй максимум, по-видимому, связан с плавлением кристаллической фазы ПЭГ. Наличие двух максимумов свидетельствует о том, что в образце ПВС-ПЭГ-ПВС существуют две различные аморфные фазы, одна из которых обогащена ПЭГ, а другая – ПВС [9, 10]. Это согласуется с данными ДСК, которые показывают, что для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается только одна температура стеклования, в то время как для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдаются две температуры стеклования, что также свидетельствует о наличии двух аморфных фаз [11]. Такое различие в структуре может быть обусловлено различием в молекулярной массе ПЭГ, используемого для получения образцов. Известно, что ПЭГ с более высокой молекулярной массой склонен к образованию более совершенных кристаллических структур, что может приводить к разделению фаз в процессе кристаллизации [12].

Таким образом, можно сделать вывод, что введение ПЭГ в ПВС приводит к изменению его диэлектрических свойств, причем характер этого изменения зависит от молекулярной массы ПЭГ. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается один четкий максимум при температуре около -10°С, который, вероятно, соответствует стеклованию аморфной фазы. Для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается два максимума: один при температуре около -10°С, аналогичный максимуму для ПВС-ПЭГ-ПВС, и второй, более широкий, при температуре около 20°С. Второй максимум, по-видимому, связан с плавлением кристаллической фазы ПЭГ. Наличие двух максимумов свидетельствует о том, что в образце ПВС-ПЭГ-ПВС существуют две различные аморфные фазы, одна из которых обогащена ПЭГ, а другая – ПВС [9, 10]. Это согласуется с данными ДСК, которые показывают, что для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдается только одна температура стеклования, в то время как для образца ПВС-ПЭГ-ПВС наблюдаются две температуры стеклования, что также свидетельствует о наличии двух аморфных фаз [11]. Такое различие в структуре может быть обусловлено различием в молекулярной массе ПЭГ, используемого для получения образцов. Известно, что ПЭГ с более высокой молекулярной массой склонен к образованию более совершенных кристаллических структур, что может приводить к разделению фаз в процессе кристаллизации [12].

[illegible] 1. [illegible]

[illegible]	[illegible], °[illegible]	[illegible], [illegible]	[illegible], %
[illegible]	106	85	31
[illegible]	106	79	31
[illegible] = 60 : 40	103	61	22
[illegible] = 60 : 40	104	67	24
[illegible]	133	187	67
[illegible]	131	181	64
[illegible] = 60 : 40	128	166	59
[illegible] = 60 : 40	127	165	59

[illegible] 2. [illegible]

[illegible]	[illegible], %	[illegible]	[illegible], %
[illegible]	0	14	330
	20	9	360
	30	8	400
	40	6	270
[illegible]	0	35	1350
	20	18	550
	30	19	680
	40	17	400

[illegible]:

1. [illegible] // [illegible]. 2001. [illegible]. 70. [illegible] 1. [illegible]. 72–87.
2. [illegible], 2004. 160 [illegible]
3. [illegible], 2011. 720 [illegible]
4. [illegible]. 2. [illegible], 2009. 606 [illegible]
5. Nakason C., Nuansomsri K., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blen ratio and curin system // Polymer Testing. 2006. V. 25. P. 782–796.
6. [illegible] // [illegible]. 2003. [illegible]. 45. [illegible] 12. [illegible]. 2032–2039.
7. [illegible] // [illegible] 2010. [illegible] 3. [illegible]. 8–11.
8. [illegible] // [illegible]. 2011. [illegible] 7. [illegible]. 9–12.
9. George S., Neelakantan N.R., Varughese K.T., Thomas S. Dynamic mechanical properties of isotactic Polypropylene/nitrile rubber Blends: effect of Blend ratio, reactive compatibilization and Dynamic vulcanization // J. Polymer Sci. Part B. Polymer Phys. 1997. V. 35. P. 2309–2327.
10. [illegible] // [illegible]. 2009. [illegible]. 51. [illegible] 2. [illegible]. 275–285.
11. [illegible], 1995. 528 [illegible]
12. [illegible] // [illegible]. 2008. [illegible]. 50. [illegible] 6. [illegible]. 998–1008.

Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 1

THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF DYNAMIC THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON POLYETHYLENE AND ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER

T.V. Zaderenko, R.G. Satvalov, V.D. Yulovskaya[@], O.A. Serenko*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia
**N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

[@]*Corresponding author e-mail: vicyul@rambler.ru*

Composites based on LDPE, HDPE and oil-extended EPDM were investigated. It is shown that the matrix polymer predetermines the depth of completion of phase segregation and the structure of dynamic thermoplastics formed by reactionary blending during dynamic vulcanization of the thermoplastic-rubber blend.

Key words: *polymer blends, dynamic vulcanization, phase structure.*