

Пазников Евгений Александрович

канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой

Петреков Павел Васильевич

канд. техн. наук, доцент

Бийский технологический
институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»

г. Бийск, Алтайский край

ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ

Аннотация: в работе методами вискозиметрии и динамического механического анализа показано образование взаимопроникающей пространственной структуры при модификации тетразолсодержащего полимера полиэфируретановым каучуком, проводимой для повышения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: физико-механические характеристики, модификация, полимер, полимерные композиционные материалы, отверждение.

В процессе пространственного структурирования полимерной основы происходят сложные химические превращения в макромолекулах полимера [227]. Для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными физико-механическими характеристиками (ФХМ) широко используют полимерную модификацию. Данный способ, конкурирует со многими физическими и химическими методами и позволяет увеличить удлинение до разрушения, ударную прочность, податливость или усиление склонности к текучести, а также ряд других свойств исходных полимеров [1].

В качестве объекта исследования рассматривается тетразолсодержащий полимер поли-N-метилаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А) в сочетании с низкотемпературным динитрилоксидным отверждающим агентом ТОН-2 [2]. При отверждении ТОН-2 МПВТ-А по своему фазовому состоянию находятся в жестком стеклообразном состоянии, что повышает вероятность образования микро- и макротрещин. Также при использовании ТОН-2 характерно низкое время жизни исходного полимера. Задача исследования заключалась в разработке способа модификации исследуемого полимера. В качестве модификатора выбран полиэфируретановый каучук.

Наилучшие результаты ФМХ определенные в соответствии со стандартом [3] получены с массовой долей каучука 3% (рисунок 1).

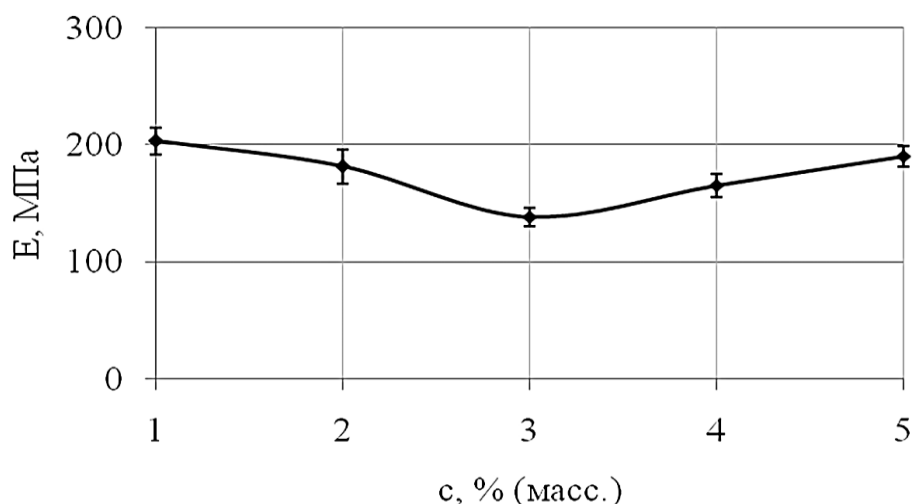


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от содержания каучука в связующем тетразолсодержащего полимера

При сравнении ФМХ исходного и модифицированного полимеров (таблица 1) видно, что последний имеет меньшую жесткость и прочность, чем исходный полимер и обладает высоким значением удлинения.

Таблица 1

Сравнительные характеристики ФМХ исходного и модифицированного полимеров

Наименование показателя	Значения показателей	
	Полимер	Полимер с 3% (масс.) каучука
Прочность при разрыве, МПа	0,092	0,075

Относительное удлинение при разрыве, %	39,2	73,2
Модуль упругости, МПа	1,66	0,83

Для исследования диапазона температурных переходов и совместимости компонентов в исследуемой полимерной системе использован динамический механический метод анализа [4]. Существенные изменения динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь на температурных зависимостях (рисунок 2) в области от 40 °С до 80 °С указывают на главный релаксационный переход в этой области (α -релаксация), связанный с изменением сегментальной подвижности свободных сегментов.

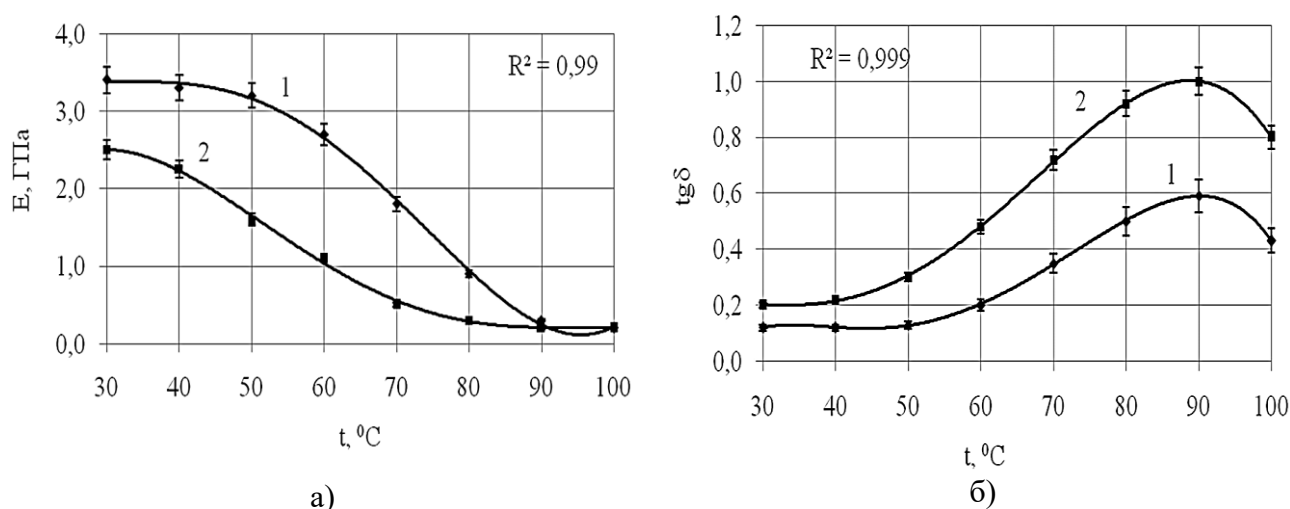


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости E (а) и $\text{tg } \delta$ (б) для исходного (1) и модифицированного (2) полимеров

При повышении температуры амплитуда деформации полимера возрастает, а модуль упругости уменьшается до весьма низкого значения, соответствующего модулю высокоэластичности, что и подтверждается экспериментально. Определяемая эффективными размерами микрообъемов, в которых реализуется движение, молекулярная подвижность вызывает макроскопические эффекты – изменение $\text{tg } \delta$, которое указывает на изменение структурообразующих процессов в полимере при введении полиэфируретанового каучука. Наличие одного максимума тангенса угла механических потерь модифицированного полимера говорит о полной совместимости каучука с полимером и об образовании взаимопроникающей трехмерной сетки, обладающей большей демпфирующей способностью.

Проведенные исследования изменения эффективной вязкости в процессе отверждения и последующие сравнения энергий активации [5] показали, что индукционный период исходного тетразолсодержащего полимера при 60 °С составляет примерно 25 минут. Для модифицированного полимера, при той же температуре, индукционный период составляет 8–9 ч. Что свидетельствует об образовании двух взаимопроникающих пространственных структур [6]. Первая структура обусловлена взаимодействием функциональных фрагментов полимера с отвердителем. Вторая трехмерная структура формируется при взаимодействии функциональных групп каучука с функциональными группами отвердителя. В обоих случаях реакции отвердителя с полимером и каучуком идентичны и протекают по схеме 1,3-циклоприсоединения с образованием изоксазолиновых колец [7; 8].

Сопоставление энергий активации процесса отверждения модифицированного полимера, с энергиями активации исходного полимера и каучуком, подтверждает предположение о реакции отвердителя как с полимером, так и каучуком с образованием взаимопроникающей пространственной структуры [6].

Список литературы

1. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
2. Пат. 2379274 РФ: МПК С06D5/06, С06В35/00. Твердый пиротехнический газогенерирующий элемент / А.М. Белоусов, Е.А. Пазников, Г.Я. Петрова, П.В. Петреков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – №2008127950/02; заявл. 08.07.2008; опубл. 20.01.2010. – Бюл. №2.
3. ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
4. Официальный сайт компании NETZSCH [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.netzsch.ru/
5. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 302 с.

6. Полимерные смеси / Д. Пол, С. Ньюман; пер. с англ. Ю.К. Годовского, В.С. Папкова. – В 2 т. – М.: Мир, 1981. – 547 с.

7. Пазников Е.А. Модификация тетразолсодержащего полимера полиэфируретановым каучуком [Текст] / Е.А. Пазников, П.В. Петреков, И.С. Кононов, В.Е. Редькин, А.А. Иваненко // Современные проблемы технической химии: материалы докладов всероссийской научно-технической и методической конференции. – Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2009. – С. 190–191.

8. Насонов, А.Д. Влияние химического строения модификаторов на вязкоупругие свойства тетразолсодержащего полимера NETZSCH / А.Д. Насонов, Е.А. Пазников, П.В. Петреков, М.А. Калинин, П.Д. Голубь // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2010. – Вып. 3 (15). – Ч. 1. – С. 11–14 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=15>