

678
M74
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.5-036.074:541.64+539.3/5

МОЖЕЙКО Юрий Михайлович

**ПОЛИЭФИРНЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ
И КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

05.02.01 – Материаловедение (химическая промышленность)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2005



Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси»

- Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор **Песецкий С.С.**, ГНУ ИММС НАН Беларуси, заведующий отделом технологии полимерных композиционных материалов и изделий
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор **Ставров В.П.**, УО «Белорусский технологический государственный университет», профессор кафедры механики материалов и конструкций
- кандидат химических наук **Дубкова В.И.**, ГНУ ИОНХ НАН Беларуси, ведущий научный сотрудник отдела композиционных материалов
- Оппонирующая организация:** УО «Могилевский государственный университет продовольствия», кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений

Защита состоится « 30 » сентября 2005 г. в 14 » часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при УО «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова 13-а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корпус 4, тел. +10 375 (017) 227-63-54, факс +10 375 (017) 227-62-17; e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ.

Автореферат разослан « 12 » августа 2005 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
кандидат технических наук



Толкач О.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Совершенствование конструкций узлов машин и механизмов, повышение их технических характеристик и конкурентоспособности в ряде случаев невозможно без применения термопластичных эластомеров (термоэластопластов). К одному из перспективных типов последних относятся полиэфирные термоэластопласты (ПТЭП) – блок-сополимеры полиблочного типа, состоящие из жестких полибутилентерефталатных (ПБТ) и мягких политетраметиленоксидных (ПТМО) блоков. Мировое производство ПТЭП и композиционных материалов на их основе ежегодно возрастает на 6-8%.

Несмотря на наличие в странах дальнего зарубежья ряда эффективно действующих производств, исследования в области материаловедения, физикохимии и технологии ПТЭП ведутся весьма интенсивно. Имеются разнообразные технические решения, направленные на модифицирование ПТЭП с целью получения востребованных продуктов на их базе. Однако, несмотря на все расширяющееся применение композиционных материалов на основе ПТЭП в технике и большое разнообразие патентной литературы, информация о промышленных рецептурах и технологии получения как базовых ПТЭП, так и композиционных материалов на их основе, весьма ограничена. Кроме того, до момента начала настоящей работы в Республике Беларусь и других странах СНГ ПТЭП и эластомерные материалы, получаемые при их использовании, не выпускались. В то же время в ОАО «Могилевхимволокно», являющемся одним из крупнейших производителей полиэфирной продукции, имеются условия, необходимые для выпуска базовых ПТЭП, а с вводом в 2004 г. современной экструзионно-грануляционной линии – и для производства композиционных полиэфирных эластомерных материалов.

В связи с изложенным, актуальны исследования, направленные на создание разнообразных марок ПТЭП и новых типов композиционных материалов на их основе с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами для различных отраслей промышленности.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с государственными программами фундаментальных исследований в области естественных наук «Полимер 17» (№ гос. рег. 19941931, 1996-2000 г.г.), «Полимер 2.14» (№ гос. рег. 20013009, 2001-2005 г.г.), государственными научно-техническими программами «Малогонная химия» (задание 01.15, № гос. рег. 20023192, 2002-2004 г.г.), «Новые материалы и технологии» (задание 5.32, № гос. рег. 20033366, 2003-2005 г.г.).

Цель и задачи исследований. Целью работы является изучение особенностей структуры и свойств ПТЭП с различным соотношением гибких и жестких блоков в составе макромолекул, а также эластичных композиционных материалов на их основе, подготовка их опытно-промышленного производства и проведение испытаний на промышленных предприятиях.

795 ар

тэхналагічная ўніверсітэ

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие основные задачи:

- отработать технологию получения ПТЭП базовых марок с различным соотношением гибких и жёстких блоков в составе макромолекул;
- изучить возможности модифицирования ПТЭП на стадии их синтеза;
- исследовать особенности молекулярной и надмолекулярной структуры ПТЭП;
- отработать рецептуру композиционных материалов на базе ПТЭП, изучить их структуру и физико-механические свойства;
- осуществить опытно-промышленную проверку технических решений.

Объект и предмет исследования. Объекты исследования – ПТЭП с различным соотношением жестких и гибких блоков в структуре макромолекул и композиционные материалы на их основе, включая смеси с термопластами и каучуками. Предмет исследования – структура, реологические, релаксационные и другие физические свойства ПТЭП и композиций на их основе, совместимость полимерных компонентов в смесях, особенности технологии получения материалов.

Методология и методы проведения исследования. При экспериментальном исследовании влияния молекулярного строения на физическую структуру, механические и физико-химические свойства ПТЭП, путей направленного регулирования структуры и свойств ПТЭП и композиционных материалов на их основе применялись следующие физико-химические методы анализа: титрование, релаксационная и термомеханическая спектрометрия, ИК-спектроскопия, широкоуголовая рентгенография, термические методы анализа (ДСК и дериватография), капиллярная и ротационная вискозиметрия. Для прогнозирования взаимной растворимости и совместимости компонентов смесевых полимер-полимерных композиций использовали расчетные методы, основанные на учете аддитивных вкладов различных атомов, входящих в состав молекул, а также типов взаимодействий между ними. Механические свойства материалов определяли в соответствии с действующими в полимерном материаловедении стандартами.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Оптимизированы составы реакционных систем и технологические параметры синтеза политетраметиленоксид-полибуталентерефталатных блок-сополимеров полиблочного строения с концентрацией блоков ПТМО ($M = 1000$) от 10 до 65 мас.%. При этом выявлены и обоснованы дополнительные возможности направленного изменения их структуры и свойств: твердофазная дополиконденсация (для повышения молекулярной массы), синтез ПТЭП в присутствии малых (~ 1 мас.%) добавок многоатомных спиртов и кислот (для частичного сшивания и разветвления макромолекул), введение в структуру жесткого полибутилентерефталатного блока фрагментов низкомолекулярных гликолей или дикарбоновых кислот (для понижения температуры плавления). Установлено, что комплекс физико-химических и механических свойств ПТЭП

определяется, главным образом, соотношением гибких и жестких блоков в составе их макромолекул. Обращение фаз в микроструктуре ПТЭП происходит при содержании блоков ПТМО 40-50 мас.%. Установлено, что совместимость в аморфной фазе ПТЭП реализуется на сегментальном уровне и отсутствует на уровне структурных элементов, ответственных за β -релаксацию. В интервале концентраций ПТМО от 10 до 70 мас.% блок-сополимеры имеют трехблочную молекулярно-топологическую структуру с изменяющимися в зависимости от содержания гибкого блока молекулярно-массовыми, структурными и температурными параметрами. Показано, что при смешении в расплаве ПТЭП с полиалкилентерефталатами, поликарбонатом, поливинилхлоридом и бутадиеннитрильным эластомером возможно получение частично совместимых композиций с прогнозируемым изменением их структуры, а также релаксационных, механических и реологических свойств. Новизна разработанных способов синтеза ПТЭП и составов смесевых полимерных композиций на их основе защищена двумя патентами Республики Беларусь.

Практическая и экономическая значимость полученных результатов. Отработана технология синтеза полиэфирных термоэластопластов на основе ПБТ и ПТМО (патент РБ №5757). Потенциальная мощность опытно-промышленного производства ПТЭП, освоенного ОАО «Могилевхимволокно», составляет до 300 т в год. Разработан марочный ассортимент ПТЭП под торговой маркой «Беласт».

Разработаны рецептура и технология получения смесевых композиций на основе ПТЭП и ряда термопластов (патент РБ №5593), предназначенных для применения в нефтехимической промышленности, машиностроении при производстве ТНП и изделий общетехнического назначения. Материалы прошли производственные испытания на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации: РУП «Минский тракторный завод», ОАО «Белгазтехника» (Минск), предприятиях г. Гомеля - ОАО «Гомельский подшипниковый завод», РОУП «Труд», ОАО «Стройматериалы», РУП «Гомельский завод «Гидропривод», ЗАО «ПО «Трек» (Миасс, Россия) и др.

На ПТЭП и композиционные материалы на их основе разработана следующая нормативно-техническая документация: ТУ РБ 00204079.171-2000, ТУ РБ 400084698.168-2004, опытно-промышленный технологический регламент ОАО «Могилевхимволокно» №1-11-100/1-2000.

Объем выпуска ПТЭП в цехе опытных установок ОАО «Могилевхимволокно» за 1997-2005 г.г. составил более 30 т. В перспективе объем производства полиэфирных эластомеров на ОАО «Могилевхимволокно» может быть доведен до 4000 т в год.

Использование ПТЭП и смесевых композиций на их базе взамен дорогостоящих импортных полиэфирных термоэластопластов, а также импортируемых в РБ полиуретановых ТЭП позволяет снизить стоимость продукции на 10% - 50% при существенном расширении ассортимента композиционных материалов и улучшении их технологических и эксплуатационных характе-

ристик. В частности, при стоимости 10 долл. США за 1 кг полиуретанового ТЭП экономический эффект от использования 1 т отечественного ПТЭП (ориентировочная цена ПТЭП 4-6 долл. США за 1 кг) взамен полиуретана составляет от 4000 до 6000 долл. США.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Составы, технология получения и результаты освоения производства ПТЭП.
2. Особенности структуры, механических и релаксационных свойств, реологического поведения расплавов ПТЭП в зависимости от соотношения жестких и гибких блоков в составе макромолекул.
3. Результаты анализа физико-механических, реологических свойств и релаксационных переходов в смесевых композициях ПТЭП с термопластами и каучуками.
4. Составы и технология получения эластичных композиционных материалов новых типов и результаты их испытаний и применения на промышленных предприятиях.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов [1-4], обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций [1-10], разработке составов и технологии получения ПТЭП и смесевых композиций [14, 15, 18, 19], обсуждении отдельных этапов работы в кругах специалистов на конференциях и семинарах [5-15]. Им были проанализированы и обобщены полученные результаты [2, 6, 9, 14-17].

Апробация результатов диссертации. Основные результаты научных исследований и практического использования разработок были представлены на следующих научно-технических конференциях: III научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Гродно, 1998), III Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии НОМАТЕХ» (Минск, 1998), международной научно-технической конференции «ПОЛИКОМ» (Гомель, 1998, 2000, 2003, 2005), международной конференции по химическим волокнам «Химволокна 2000» (Тверь, 2000), международном симпозиуме «О природе трения твёрдых тел» (Гомель, 1999), региональной конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2001), II научно-практической конференции «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси» (Могилев, 2001), научно-технической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (Минск, 2002).

Опубликованность результатов. По результатам исследований опубликовано 19 научных работ, в том числе 4 статьи в научных журналах (2 за рубежом), 6 полных текстов докладов в материалах конференций, 7 тезисов докладов, получены 2 патента Республики Беларусь. Общий объём публикаций составляет 66 с.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Содержание работы изложено на 215 с., из которых 43 с. занимают 61 иллюстрация и 28 таблиц, 12 с. – список использованных литературных источников, включающий 194 наименования и приложения на 69 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы обоснованы актуальность и новизна выбранного направления исследований, указаны цель и задачи, практическая значимость, научные результаты, основные положения, предъявляемые к защите.

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области ПТЭП и практического применения композиционных материалов на их основе. Показано, что современный период характеризуется ускоренными темпами освоения сравнительно нового типа полимерных материалов – композиций на базе ПТЭП, которые предназначаются, главным образом, для технического применения. Исходя из литературных данных о составе и структуре ПТЭП, свойствах и областях применения подобных материалов, а также результатов сравнительного рассмотрения влияния рецептурных и технологических факторов на их свойства, сделан вывод о перспективности исследований в области многокомпонентных (в т. ч. полимер-полимерных) композиционных материалов на основе полиэфирных термоэластопластов, основными областями применения которых являются машиностроение, нефтегазовая промышленность, электротехника.

На основании изложенного приводятся данные о влиянии различных рецептурных и технологических факторов на свойства ПТЭП, а также рассматривается возможность получения блок-сополимеров с новыми свойствами путем химического модифицирования жестких или эластичных блоков в составе макромолекул.

Во второй главе описаны объекты и методы экспериментального исследования, приведены данные об используемых материалах и оборудовании.

При получении ПТЭП в качестве основных сырьевых компонентов применяли: диметиловый эфир терефталевой кислоты, 1,4-бутандиол, политетраметиленоксид (ПТМО) с молекулярной массой 1000 и 2000, катализатор - тетрабутоксититан, органические стабилизаторы – пентаэритритол тетраakis (3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил) пропионат) (ирганокс 1010) и трис(2,4-ди-*трет*-бутилфенил) фосфит (иргафос 168).

При компаундировании смесевых композиций в качестве второго полимерного компонента использовали полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, поликарбонат дифлон, поливинилхлорид, нитрильный каучук.

Для отработки рецептур и технологических режимов получения ПТЭП использовали лабораторную установку, основным элементом которой являл-

ся реактор из нержавеющей стали вместимостью 0,5 дм³, снабжённый лопастной мешалкой, соединённой с электродвигателем через электромагнитную муфту с частотой вращения до 60 об/мин. На первой стадии при атмосферном давлении и температуре от 140°C до 200°C осуществляли дистилляцию метанола. На второй стадии производили вакуумирование реактора до остаточного давления 10-50 Па, температуру увеличивали до 245-250°C и удерживали на этом уровне до завершения процесса поликонденсации.

Определяли характеристическую вязкость полученных образцов ПТЭП в орто-хлорфеноле и содержание концевых карбоксильных групп методом неводного титрования.

Смесевые полимер-полимерные композиции получали путем экструзионного совмещения компонентов в одношнековом пластикаторе (диаметр шнека 36 мм, соотношение L:D = 17), с последующей грануляцией полученного композита. Для приготовления смесевых систем с каучуками одношnekовый пластикатор снабжали статическим смесителем оригинальной конструкции.

Образцы в виде лопаток (тип 2) для испытания на растяжение (ГОСТ 11262-80), брусков 80x10x4 мм для определения твердости по Шору А (ГОСТ 263-75) и теплостойкости по Вика (ГОСТ 15088-83), цилиндров (диаметр 10 мм, высота 15 мм) для оценки износа по абразивной бумаге в соответствии с ГОСТ 18616-80, дисков (диаметр 50 мм, толщина 3 мм) для измерения технологической усадки (ГОСТ 18616-80) изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате ДГ3121-16П. Остаточную деформацию определяли при испытаниях лопаток на растяжение (ГОСТ 11262-80). Показатель текучести расплава измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на приборе ИИРТ-АМ.

Для структурных исследований использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (микрокалориметр DSM-3А, Россия), широкоуголовую рентгенографию (дифрактометр ДРОН-3, Россия, рентгеновская трубка типа БСВ, CuK_α – излучение, Ni-фильтр), а также растровую электронную микроскопию (микроскоп JSM-50А, Япония). Для релаксационных измерений использовали образцы в виде пластин размером 50x5x1 мм. Испытания проводили на релаксометре конструкции ИММС НАН Беларуси, работающем по принципу обратного крутильного маятника. Термографический анализ ПТЭП осуществляли на дериватографе OD-102 (Венгрия). Реологические свойства расплавов ПТЭП и смесевых композиций исследовали методом капиллярной вискозиметрии при различных скоростях сдвига на универсальной машине «Instron 1115» (Великобритания) и методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре «Rheomat 115» (Швейцария). Молекулярно-топологическую структуру ПТЭП исследовали методом термомеханической спектроскопии на приборе УИП-70М конструкции Института проблем химической физики РАН.

Проведены также эксплуатационные испытания изделий из композиционных материалов на основе ПТЭП: подвижных уплотнений (уплотнительные кольца, манжеты, грязесъемники), элементов гибкого привода (зубчатые ремни), защитных чехлов шарниров легковых автомобилей, демпфирующих прокладок, а также защитных теплостойких оболочек кабелей на промышленных предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации.

Обработку экспериментальных результатов осуществляли методами математической статистики.

Третья глава посвящена получению и исследованию свойств полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных блок-сополимеров.

Блок-сополимеры получали методом двухстадийной равновесной поликонденсации в расплаве при молярном соотношении диметилтерефталата (ДМТ) и смеси 1,4-бутандиола с политетраметиленоксидом, равном 1:1,5, взятом с таким расчетом, чтобы концентрация блоков ПТМО варьировалась в пределах от 10 до 80 мас. %.

В качестве катализатора переэтерификации и поликонденсации использовали тетрабутоксититан в количестве 0,7 г на 1 кг ДМТ. Стабилизатор – синергическую смесь ирганокса 1010 и иргафоса 168 вводили в количестве 0,4% от массы полимера. Указанные вещества добавляли в реакционную смесь в начале первой стадии процесса.

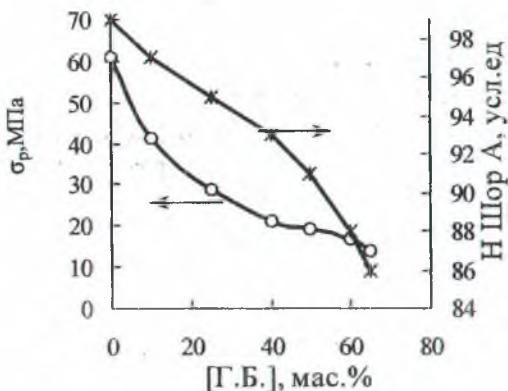
Таблица 1
Влияние концентрации гибкого блока (ПТМО, $M = 1000$) на свойства ПТЭП

| Показатель | Концентрация гибкого блока, мас. % | | | | | | |
|--|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|------------|
| | 65 | 60 | 50 | 40 | 25 | 10 | 0 (ПБТ) |
| Характеристическая вязкость, дл/г | 0,75 | 0,78 | 0,79 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,90 |
| Содержание концевых СООН групп, ммоль/кг | 21,6 | 37,2 | 48,0 | 49,2 | 51,0 | 54,3 | 61,2 |
| Температура плавления, °С | 152 | 169 | 186 | 202 | 210 | 217 | 222 |
| Степень кристалличности, % | 8 | 16 | 25 | 35 | 42 | 48 | 44 |
| Температура стеклования, °С | -63 | -61 | -55 | -49 | -38 | 12 | 45 |
| Температура β -релаксации, °С | -95 и -133 | -95 и -132 | -95 и -130 | -95 и -132 | -100 и -120 | -100 и -120 | -100 |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин (21,6 Н) | 16,9* | 15,7* | 17,4* | 12,0 | 14,6 | 15,5 | 9,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 370 | 480 | 380 | 390 | 330 | 310 | 90 |
| Теплостойкость по Вика, °С | 90 | 120 | 160 | 180 | 195 | 210 | 215 |

* ПТР определен при температуре 190°С, для остальных материалов – при 230°С.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, изменение соотношения жестких и гибких блоков в составе макромолекул существенно сказывается на параметрах, характеризующих структуру, физико-механические свойства и реологическое

поведение расплавов ПТЭП. Введение блоков ПТМО в состав макромолекул ПБТ приводит к «пластификации» этого полимера, суть которой выражается в снижении прочности при растяжении, увеличении относительного удлинения при разрыве и уменьшении твердости по мере повышения концентрации гибкого блока. В области ~ 40 мас.% содержания гибких блоков характер концентрационных зависимостей показателей физико-механических свойств претерпевает изменения, что объясняется фазово-структурными превращениями в блок-сополимерах (табл. 1, рис. 1).



Из рис. 1 видно, что при содержании блоков ПТМО ~40 мас.% наблюдаются перегибы на концентрационных зависимостях свойств. Кроме того, для блок-сополимеров, содержащих до 40 мас.% блоков ПТМО, характерно незначительное по сравнению с ПБТ снижение теплостойкости по Вика, температур плавления и кристаллизации (см. табл. 1).

Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении и твердости по Шору А ПТЭП от содержания гибких блоков (Г.Б.) ПТМО в составе макромолекул

Очевидно, что при концентрации блоков ПТМО менее 40 мас.% непрерывная фаза в ПБТ-ПТМО блок-сополимерах образуется жесткими блоками ПБТ, пластифицированными той частью блоков ПТМО, которые не выделились в отдельную микрофазу. Данный факт подтверждается сравнительно высокой степенью кристалличности таких материалов, близкой к ПБТ, значениями температур плавления, кристаллизации и теплостойкости (см. табл. 1).

Блок-сополимеры с концентрацией блоков ПТМО 50-65 мас.% характеризуются низкой степенью кристалличности (8-25%), более низкими значениями температур плавления, кристаллизации и теплостойкости. Для подобных ПТЭП характерны также относительно низкие величины прочности при растяжении, твердости и теплостойкости по Вика (см. табл. 1).

На основании полученных данных можно полагать, что в интервале от 40 до 50 мас.% содержания блоков ПТМО в ПТЭП происходит процесс обращения фаз и дисперсионной средой в блок-сополимерах становится также фаза, состоящая из блоков ПТМО. Жесткие аморфные и кристаллические домены, образованные блоками ПБТ, при этом выполняют функцию «усили-

вающего наполнителя» и представляют собой узлы термически обратимой физической сетки, определяющие показатели механических свойств материала.

Следует отметить, что твердость ПТЭП, при варьировании в их составе соотношения компонентов в широких пределах (рис.1) изменяется в сравнительно узком интервале (от 86 до 99 усл. ед.). Причиной этому является, видимо, ограничение подвижности гибких блоков жесткими блоками за счет сил взаимодействия физической природы.

Следовательно, гибкие и жесткие блоки, несмотря на термодинамическую несовместимость, оказывают взаимное влияние на их структуру и, как следствие, на свойства материала. Подтверждением этому являются результаты анализа ПТЭП методом релаксационной спектроскопии. Найдены значения температур основных релаксационных переходов в термоэластопластах (α - и β -процессы релаксации) (см. табл.1), определяющие температурный интервал эксплуатации ПТЭП. Установлено, что полного микрофазового разделения блоков ПТМО и ПБТ в блок-сополимерах не происходит: блок-сополимеры характеризуются наличием одной температуры стеклования, что свидетельствует о совместности в аморфной фазе блоков ПТМО и ПБТ на сегментальном уровне, и двух температур, характерных для β -процесса релаксации мелкомасштабных структурных элементов, входящих в состав жестких и гибких фрагментов термоэластопластов. Следовательно, совместимость на уровне кинетических единиц, ответственных за β -релаксацию в ПТЭП, отсутствует.

Таким образом, введение гибких фрагментов ПТМО в макромолекулы ПБТ приводит к созданию аморфно-кристаллических ПТЭП с существенно пониженной по сравнению с ПБТ температурой стеклования аморфной фазы и сравнительно высокой механической прочностью.

Увеличение молекулярной массы блоков ПТМО с 1000 до 2000 сопровождается снижением механической прочности, твердости и абразивной стойкости, повышением относительного и остаточного удлинений, что обуславливается «пластифицирующим» влиянием гибкого блока.

Методом термомеханической спектроскопии при использовании современных представлений о блочном (топологическом) строении полимеров исследованы изменения молекулярно-топологической структуры полиэфирных блок-сополимеров при варьировании их состава. Топологические блоки, являющиеся по существу ассоциатами в полимерном материале, соединяются между собой сеткой физических или химических связей. Типичная термомеханическая кривая ПТЭП показана на рис.2. Установлено, что блок-сополимеры имеют в интервале концентраций блоков ПТМО от 10 до 70 мас.% трехблочную топологическую структуру. Они состоят из низкотемпературного блока (температура стеклования, T_g , изменяется от -27°C до -79°C), промежуточного аморфного блока (T_g изменяется в пределах от 94°C до 18°C) и высокотемпературного аморфного блока (T_g изменяется в пределах от 27°C до 193°C). При кон-

центрации ПТМО в блок-сополимере, равной 75 мас.%, трехблочная структура трансформируется в двухблочную, характеризующуюся полным совмещением цепей низкотемпературного и промежуточного блоков. Практически полная взаимная растворимость блоков и образование моноблочного полимера происходит при концентрации ПТМО 80 мас.%.
 Определена оптимальная концентрация блоков ПТМО в ПТЭП (65 мас.%), при которой стабилизируется большинство физико-химических,

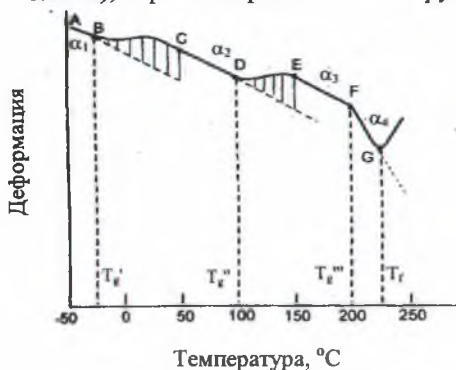


Рис. 2. Термомеханическая кривая ПТЭП, содержащего 10 мас.% ПТМО

структурных и молекулярно-весовых характеристик блок-сополимеров. На основании полученных экспериментальных данных высказано предположение о протекании реакции макроциклизации в процессе каталитической поликонденсации ПТЭП помимо основной реакции роста цепи.
 Исследованы реологические свойства расплавов ПТЭП в диапазоне градиентов скоростей сдвига от 0 до 20 с^{-1} при температуре в интервале 160-260°C. Установлено, что расплавы эластомеров ведут себя как типичные неньютоновские жидкости, причем аномалия вязкости увеличивается с повышением концентрации гибких блоков ПТМО в составе макромолекул ПТЭП. Определена энергия активации вязкого течения расплавов ПТЭП с различным соотношением гибких и жестких блоков. Температурная зависимость вязкости расплавов с увеличением содержания блоков ПТМО ослабляется: эффективная энергия активации вязкого течения при повышении концентрации ПТМО с 10 до 65 мас.% снижается с 32 до 20 кДж/моль.

С целью оптимизации химической структуры ПТЭП на стадии получения они были модифицированы многофункциональными спиртами (глицерин, пентаэритрит) и тримеллитовой кислотой. Определено оптимальное количество модификатора (1% от массы жесткого блока в ПТЭП), при котором образующийся полимер с разветвленными и частично сшитыми макромолекулами пригоден к дальнейшей переработке по технологиям, характерным для термопластов.

Подтверждена возможность увеличения молекулярной массы ПТЭП в процессе твердофазной дополиконденсации в вакууме. Твердофазная дополиконденсация и введение в реакцию систему разветвляющих и сшивающих агентов могут быть использованы на практике для управления вязкостью расплавов, а также механическими и другими свойствами получаемых материалов.

Синтезированы модифицированные ПТЭП с нарушенной регулярностью химической структуры жесткого блока за счет введения в их состав фрагментов низкомолекулярных гликолей и дикарбоновых кислот (пат. РБ № 5757). Данные материалы характеризуются пониженными температурами плавления и кристаллизации, что позволяет использовать их для приготовления смесевых композиций с нетермостабильными полимерами, перерабатываемыми при пониженной температуре, например, пластифицированным поливинилхлоридом (ПВХ) и каучуками.

В четвертой главе приводятся результаты исследований совместимости, вязкости расплава, а также комплекса механических, теплофизических и релаксационных свойств смесевых материалов на основе ПТЭП и термопластов – поликарбоната (ПК), полиалкилентерефталатов (ПАТ) – ПБТ и ПЭТФ, ПВХ, а также бутадиеннитрильного каучука.

Установлено, что концентрационная зависимость термодинамического параметра взаимодействия χ_{12} для смесей ПТЭП/ПК и ПТЭП/ПВХ имеет параболический вид, характерный для смесей, образующих «окна совместимости». Учитывая уровень критических значений термодинамического параметра взаимодействия $\chi_{12кр}$, можно ожидать проявления совместимости при его значениях для смесей ПТЭП/ПК $\leq 0,02$ и ПТЭП/ПВХ $\leq 0,01$. Расчётные значения $\chi_{12} \leq \chi_{12кр}$ характерны для смесей ПК/ПТЭП с концентрацией жесткого блока в ПТЭП $\geq 0,65$ мас. долей, а ПТЭП/ПВХ – с концентрацией жесткого блока, равной 0,65-0,95 мас. долей.

Для смесей ПТЭП/ПБТ и ПТЭП/ПЭТФ зависимость χ_{12} имеет вид кривой, асимптотически приближающейся к нулю при массовой доле жестких блоков в ПТЭП, равной 1. Область совместимости приходится на концентрацию жесткого блока от 0,85 до 1 мас. долей. Поскольку в работе при проведении серии экспериментов, связанных с получением смесевых систем, использовался преимущественно блок-сополимер с массовой долей жестких блоков 0,5, то он не должен образовывать с ПБТ термодинамически совместимые смеси.

Показано, что добавление «мягких» марок ПТЭП (концентрация гибкого блока ≥ 50 мас.%) к ПБТ позволяет управлять плотностью, твердостью, механической прочностью, ударной вязкостью смесей ПТЭП/ПБТ, а также реологическим поведением их расплавов (табл.2).

Значения плотности смесей лежат ниже аддитивных. Следовательно, плотность упаковки в смеси ниже, чем ее компонентов. Данный факт обусловлен, видимо, термодинамической несовместимостью гибких блоков ПТЭП с ПБТ и микрофазовым распадом в структуре ПТЭП.

Твердость композиций в широком интервале составов (0-40 мас.% ПТЭП) близка к уровню твердости ПБТ и лишь при большем содержании блок-сополимера плавно снижается (см. табл. 2). Можно полагать, что в этой области происходит обращение фаз.

Свойства смесей ПТЭП/ПБТ

| Показатель, ед.изм. | Значение показателя в зависимости от содержания ПТЭП в смеси, мас.% | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| ρ , г/см ³ | 1,32 | 1,23 | 1,20 | 1,19 | 1,17 | 1,16 | 1,15 | 1,14 | 1,13 | 1,13 |
| H, усл.ед. | 99 | 98 | 97 | 96 | 94 | 93 | 92 | 92 | 91 | 91 |
| σ_p , МПа | 38 | 32 | 28 | 25 | 23 | 22 | 22 | 22 | 20 | 19 |
| a, кДж/м ² : при 23 °С | 7,0 | 9,0 | 12,0 | 25,0 | 28,5 | 32,0 | н/р | н/р | н/р | н/р |
| | -40 °С | 6,5 | 7,8 | 9,1 | 12,2 | 18,3 | 25,8 | н/р | н/р | н/р |

Обозначения: ρ – плотность; σ_p – разрушающее напряжение при растяжении; a – ударная вязкость по Шарпи на образцах с острым надрезом (н/р – при ударе не разрушается); H – твердость по Шору (шкала А).

Отсутствие полной взаимной растворимости компонентов приводит к формированию микрогетерогенной структуры в смесях и является одной из причин повышения ударной вязкости материалов при введении ПТЭП в ПЭТФ и ПБТ. Следует отметить, что независимо от типа полиалкилентерефталата значения ударной вязкости по Шарпи, характерные для ударопрочных пластиков, достигаются при концентрации ПТЭП в смеси более 20 мас.%. В интервале концентраций ПТЭП (20-30) мас.% наблюдается более заметный притер ударной вязкости (см. табл. 2). Очевидной причиной этого является образование фазой ПТЭП непрерывной среды в смесях.

При использовании данных ДСК подтвержден тот факт, что, несмотря на близость химической структуры ПТЭП и ПБТ, термодинамическая совместимость при их смешении в расплаве отсутствует. Для смесей ПБТ/ПТЭП характерно наличие двух пиков плавления. Смещение значений температуры плавления ($T_{пл}$) ПБТ в смеси в область более низких температур по сравнению с исходным полимером и $T_{пл}$ ПТЭП в область более высоких температур по сравнению с исходным ПТЭП свидетельствует о межфазном взаимодействии кинетических единиц, входящих в состав кристаллических фаз компонентов, способствующем совместимости. Данный факт свидетельствует о реализации частичной совместимости в данной смеси.

Отсутствие термодинамической совместимости подтверждается также данными, полученными методом релаксационной спектроскопии (рис.3).

На температурной зависимости тангенса угла механических потерь ($\tan\delta$) ПБТ обнаруживаются два максимума: при температуре 50 °С (температура стеклования аморфной фазы) и при температуре -96 °С (температура β -релаксации, T_β).

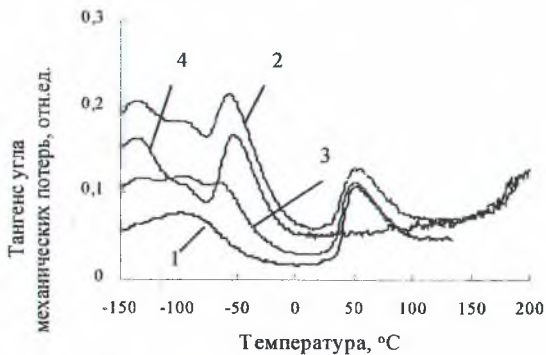


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ПБТ(1), ПТЭП (4) и смесей ПТЭП/ПБТ, содержащих 50 (2) и 75 мас.% (3) ПТЭП.

Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПТЭП характеризуется наличием двух максимумов при $T_g = -52^\circ\text{C}$ и $T_\beta = -136^\circ\text{C}$. В смесях ПБТ/ПТЭП проявляется четыре выраженных максимума потерь при $T_{g\text{ПБТ}} = 50^\circ\text{C}$ и $T_{g\text{ПТЭП}} \approx -56 \dots -58^\circ\text{C}$, $T_{\beta\text{ПБТ}} = -96^\circ\text{C}$ и $T_{\beta\text{ПТЭП}} = -136^\circ\text{C}$. Смещение значений $T_{g\text{ПТЭП}}$ в область более низких температур по сравнению с исходным ПТЭП свидетельствует о межфазном взаимодействии кинетических единиц, входящих в состав аморфных фаз, способствующем совместимости. В связи с этим при смешении достигается частичная совместимость, препятствующая расслоению и обеспечивающая устойчивость смесей в широком диапазоне варьирования соотношения компонентов и температур.

На основании данных по эксплуатационным и технологическим свойствам для практического использования рекомендованы композиции ПБТ и ПЭТФ с 20-50 мас.% ПТЭП. Композиции таких составов имеют повышенную по сравнению с полиалкилентерефталатами в 2-3 раза ударную вязкость, высокие прочностные свойства. Они рекомендуются для использования в качестве конструкционных и электроизоляционных материалов в химической, автомобильной, приборостроительной, радиотехнической, электротехнической и других отраслях промышленности.

Показано, что малые добавки ПТЭП с концентрацией гибкого блока 50 мас.% способствуют повышению ударопрочности поликарбонатных материалов и их формуемости при переработке из расплава. Введение добавок ПК в ПТЭП позволяет управлять вязкостью их расплавов и механической прочностью композиций. Компоненты удовлетворительно совместимы в сравнительно широкой области их концентраций в смеси.

Из данных капиллярной вискозиметрии следует, что смеси ПТЭП/ПК обладают достаточно высокой текучестью при температуре 190°C (лишь на 5°C выше $T_{\text{пл}}$ ПТЭП) при концентрации ПК в смеси до 40 мас.% (чистый ПК в этих условиях с очень высокой вязкостью расплава проходит через капилляр лишь при температуре 240°C).

Таким образом, при варьировании соотношения компонентов в смесях ПТЭП/ПК удаётся снизить температуру переработки ПК и повышать вязкость расплавов ПТЭП.

Установлено, что смеси ПТЭП/ПВХ оптически прозрачны (совместимы) вплоть до концентрации ПТЭП 30 мас.%. Методом капиллярной вискозиметрии исследованы зависимости вязкости расплавов смесей пластифицированного ПВХ с ПТЭП от температуры и скорости сдвига. Удовлетворительная совместимость компонентов в смеси способствует тому, что исходный ПТЭП, имеющий $T_{пл}=186^{\circ}\text{C}$, в смеси плавится при значительно более низкой температуре. При температуре 160°C вязкость расплава смеси ПТЭП/ПВХ – 20 мас.% в 8-13 раз (в зависимости от скорости сдвига) превышает вязкость исходного ПВХ и в 1,8-2,6 раз – вязкость исходного ПТЭП при 190°C . Этот результат предопределяет более высокую стабильность показателей свойств изделий из смесевых композиций, зависящих от реологии расплава материала на стадии его переработки. Введение ПТЭП в ПВХ, пластифицированный сложноэфирным пластификатором, приводит к повышению механической прочности материала на 30-50%.

Показано, что смешением ПТЭП с бутадиеннитрильным каучуком (БНК) могут быть получены композиционные материалы с регулируемой в широких пределах твердостью (от 60 до 90 усл.ед. по Шору А). Сшивание смесей (например, с помощью органических пероксидов) приводит к получению динамических вулканизатов, способных к переработке по технологиям, характерным для термопластов (литье под давлением, непрерывная экструзия, экструзия с раздувом).

В пятой главе описываются новые технические решения, полученные на основании выполненных исследований и результаты их опытно-промышленной проверки.

Разработан новый способ синтеза полиэфирных термоэластопластов (пат. РБ № 5757), позволяющий получать ПТЭП с регулируемой температурой плавления и молекулярной массой. Представлено новое техническое решение (пат. РБ № 5593), позволяющее получать разнообразные материалы на основе ПТЭП путем смешивания его с другими полимерами. На основе упомянутых патентов разработаны и внедрены на промышленных предприятиях новые композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами по сравнению с исходными ПТЭП. Сопоставление свойств новых композиционных материалов с зарубежными аналогами свидетельствует об их конкурентоспособности и о возможности успешного использования для технических целей (производства элементов подвижных уплотнений, защитных чехлов шарниров автотракторной техники, элементов гибкого привода, демпфирующих композиций, материалов для защитных теплостойких оболочек кабелей и т.д.), что позволяет ограничить импорт полимерного сырья.

Производство базовых марок ПТЭП по ТУ РБ 00204079.171-2000 с концентрацией блоков ПТМО ($M = 1000$) от 10 до 60 мас.% под торговой маркой «Беласт» (белорусский эластомер) освоено в цехе опытных установок ОАО «Могилевхимволокно». Потенциально возможный объем производства ПТЭП на данном предприятии составляет до 4000 т в год. Технология производства изложена в опытно-промышленном технологическом регламенте № 1-11-100/1-2000. Объем выпуска ПТЭП в ОАО «Могилевхимволокно» с 1997 года составил более 30 т.

Смесевые композиции (пат. РБ № 5593), а также композиции, дополнительно содержащие в своем составе твердые смазки, стабилизаторы и другие модификаторы, успешно прошли испытания и используются при изготовлении деталей для ОАО «Белгазтехника» (уплотнения шаровых кранов магистральных газопроводов), на РУП «Минский тракторный завод» (защитные чехлы шарниров, теплостойкие уплотнения заднего моста трактора «Беларус»), на Гомельских предприятиях: «Гомельский завод «Гидропривод» (уплотнения гидрораспределителя трактора «Беларус»), «Стройматериалы» (манжетные уплотнения гидроцилиндров двухсторонних прессов), «Труд» (упругие элементы оснастки для получения обуви), «Гомельский подшипниковый завод» (грязеъемники) и ряде других предприятий.

В приложении приводятся документы, подтверждающие объемы выпуска ПТЭП, результаты опытно-промышленной проверки композиционных материалов на их основе на промышленных предприятиях, а также сведения о разработанной НТД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и освоен в опытно-промышленных условиях технологический процесс получения полиэфирных термозластопластов, представляющих собой полиблочные полибутилтерефталат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры. Оптимизированы составы реакционных систем и технологические параметры синтеза блок-сополимеров, содержащих 10, 25, 40, 50, 60 и 65 мас.% блоков ПТМО ($M=1000$) [3, 12, 14-16, 18].

2. Установлено, что определяющее влияние на структуру блок-сополимеров и их свойства оказывает соотношение концентраций гибких и жестких блоков в составе макромолекул. В области ~ 40 мас.% содержания гибких ПТМО блоков ($M = 1000$) характер концентрационных зависимостей показателей физико-механических свойств претерпевает изменения (наблюдается перегиб на концентрационной кривой), что объясняется фазово-структурными превращениями в блок-сополимерах. Показано, что полного микрофазового разделения блоков ПТМО и ПБТ в блок-сополимерах не происходит [1-3, 5].

3. Увеличение молекулярной массы блоков ПТМО с 1000 до 2000 сопровождается снижением механической прочности, твердости, повышением

относительного удлинения, что объясняется «пластифицирующим действием» гибкого блока [6, 9, 16].

4. Экспериментально обоснованы методы направленного изменения структуры и свойства ПТЭП на стадии их получения: твердофазная дополиконденсация (для повышения молекулярной массы); синтез блок-сополимеров в присутствии малых (~ 1 мас.%) добавок многоатомных спиртов или кислот (для частичного сшивания и разветвления макромолекул); введение в структуру жесткого полибутилентерефталатного блока фрагментов низкомолекулярных гликолей или дикарбоновых кислот (для снижения температуры плавления) [2, 6, 9].

5. Показано, что при смешении ПТЭП с полиалкилентерефталатами, поликарбонатом, поливинилхлоридом и бутадиеннитрильным каучуком в расплаве возможно получение частично совместимых композиций с прогнозируемым изменением их структуры, вязкости расплавов, релаксационных и механических свойств. Микрогетерогенный характер смесей с термопластами обуславливает возможность повышения ударной вязкости по сравнению с гомополимерами. Данный эффект наиболее ярко выражен для составов, в которых ПТЭП образует непрерывную среду (при его концентрации в смеси ≥ 30 мас.%) [4, 7, 8, 10-13, 17, 18].

6. На основании выполненных исследований разработаны и запатентованы новые способы синтеза полиэфирных термоэластопластов и получения композиционных материалов на их основе [18, 19]. Подготовлена техническая документация (технические условия ТУ РБ 00704079.171-2000 и опытно-промышленный технологический регламент № 1-11-100/1-2000) на производство ПТЭП заданного качества. В ОАО «Могилевхимволокно» выпущено более 30 т ПТЭП различных составов.

ПТЭП и композиционные материалы на их основе успешно прошли испытания и используются в ОАО «Белгазтехника» (г. Минск), на РУП «Минский тракторный завод», на Гомельских предприятиях: «Гидропривод», «Подшипниковый завод», «Стройматериалы», «Труд», а также на ряде других предприятий [7, 8, 10, 17].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научных журналах

1. Molecular and topological structures in polyester block copolymers / S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, Yu.A. Olkhov, O.M. Olkhova, I.P. Storozhuk, Yu.M. Mozheiko // *Europ. Polym. J.* – 2001. – Vol. 31. – P. 2187-2199.
2. Можейко Ю.М. Свойства блок-сополимеров полибутилентерефталата и политетраметиленоксидгликоля // *Хим. волокна.* – 2002. – №4. – С.18-22.

3. Можейко Ю.М., Сторожук И.П., Песецкий С.С. Получение и свойства полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных блок-сополимеров // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2003. – Т. 8, № 2. – С. 35-40.
4. Смеси полиалкилентерефталатов с полиэфирными термоэластопластами: особенности релаксационного поведения, механических и реологических свойств / Ю.М. Можейко, И.И. Жмыхов, С.Н. Храмцов, С.С. Песецкий, И.П. Сторожук // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2003. – Т. 8, № 3. – С. 73-76.

Статьи в сборниках материалов конференций:

5. Получение, структура, физико-химические и триботехнические свойства композиционных материалов на основе полиэфирных термоэластопластов / С.С. Песецкий, И.П. Сторожук, Н.В. Шевлик, И.Н. Жмыхов, Ю.М. Можейко, Н.Д. Полосмак, А.П. Горбатенко // *Полимерные композиты-98: Материалы межд. науч.-техн. конф. / ИММС НАН Б.* – Гомель, 1998. – С.113-115.
6. Можейко Ю.М. Химическая модификация полиэфирных термоэластопластов // *Полимерные композиты-2000: Материалы межд. науч.-техн. конф. / ИММС НАН Б.* – Гомель, 2000. – С. 37-40.
7. Смеси полиэфирный термоэластопласт/термопласт: получение и свойства / С.С. Песецкий, И.П. Сторожук, Ю.М. Можейко, Н.В. Шевлик, И.Н. Жмыхов, Н.В. Юхимен, В.Н. Коваль // *Полимерные композиты-2000: Материалы межд. науч.-техн. конф. / ИММС НАН Б.* – Гомель, 2000. – С. 152-154.
8. Смеси волокнообразующих термопластов с полиэфирными термоэластопластами: исследование структуры и механических свойств / Можейко Ю.М., Жмыхов И.Н., Сторожук И.П., Песецкий С.С. // *Химволокна-2000: Материалы межд. науч.-техн. конф. / Российская инженерная Академия.* – Тверь, 2000. – Т.2. – С. 212-215.
9. Можейко Ю.М. Исследование свойств блок-сополимеров полибутилентерефталата-политетраметиленоксидгликоля // *Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: Материалы научн.-практ. конф. / – Могилев, 2002.* – С. 222-231.
10. Можейко Ю.М., Сторожук И.П., Песецкий С.С. Смеси полиэфирных термоэластопластов и термопластов: анализ совместимости, реологические и механические свойства // *Новые технологии в химической промышленности: Материалы межд. науч.-техн. конф. / – Минск, 2002.* – С. 21-24.

Тезисы докладов:

11. Получение, исследование и рециклинг полиэфирных композиционных материалов / В.В. Челышков, И.Н. Жмыхов, Н.В. Юхимец, С.С. Песец-

- кий, В.Д. Федоров, Н.В. Шевлик, А.П. Горбатенко, Ю.М. Можейко, В.В. Козельская // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф. / – Гродно, 1998. – С. 102.
12. Получение и свойства полиэфирных термоэластопластов и композиционных материалов на их основе / С.С. Песецкий, И.П. Сторожук, И.Н. Жмыхов, Н.В. Юхимец, Н.В. Шевлик, Н.Д. Полосмак, Ю.М. Можейко // Новые материалы и технологии НОМАТЕХ-98: Тез. докл. науч.-техн. конф., Минск / Материалы, технологии, инструменты. – Гомель, 1998. – Т.3, № 2. – С. 84.
 13. Влияние состава и модифицирования на триботехнические характеристики полиэфирных термоэластопластов / С.С. Песецкий, Ю.М. Можейко, И.П. Сторожук, М.Б. Каплан, Н.Д. Полосмак // О природе трения твёрдых тел: Тез. докл. межд. симп., Гомель / – Гомель, 1999. – С. 102-103.
 14. Новые типы полиэфирных термоэластопластов и композиционные материалы на их основе / Н.В. Шевлик, Ю.М. Можейко, Н.В. Юхимец, И.П. Сторожук, С.С. Песецкий // Новые полимерные композиционные материалы: Тез. докл. науч.-практ. конф., Москва / – М., 2000. – С. 82.
 15. Mozheiko Yu. M., Pesetskii S.S., Storozhuk I.P. Structure and properties of polyester block-copolymers and composites their base // Polymer Processing Society PP3-16 / – Shanghai, China, 2000. – P. 244 -245.
 16. Можейко Ю.М. Синтез и свойства блок-сополимеров полибутилентерефталата-политетраметиленоксидгликоля // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: Тез. докл. Гомельской регион. конф. молодых ученых / – Гомель, 2001. – С. 33-35.
 17. Смеси полиалкилентерефталатов с полиэфирными термоэластопластами: особенности релаксационного поведения, механических и реологических свойств / Ю.М. Можейко, И.Н. Жмыхов, С.Н. Храпцов, С.С. Песецкий // Полимерные композиты-2003: Тез. докл. межд. науч.-техн. конф., Гомель / ИММС НАН Б им. В.А. Белого. – Гомель, 2003. – С. 50-51.

Патенты:

18. Пат. 5757 ВУ, МПК⁷ С 08 G 81/00, 63/85, 63/183. Способ синтеза полиэфирных термоэластопластов / Жмыхов И.Н., Можейко Ю.М., Песецкий С.С., Полосмак Н.Д., Сторожук И.П., Шевлик Н.В., Челышков В.В., Юхимец Н.В.; Заявл. 5.01.1999; Опубл. 30.12.2003 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2003. – № 4. – С. 167.
19. Пат. 5593 ВУ, МПК⁷ С 08 L 67/02. Способ получения композиционного материала на основе полиэфирного термоэластопласта / Песецкий С.С., Каплан М.Б., Полосмак Н.Д., Можейко Ю.М., Сторожук И.П.; Заявл. 23.12.1998; Опубл. 30.12.2003 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2003. – № 4. – С. 169.

РЭЗЮМЭ

МАЖЭЙКА Юрый Міхайлавіч

ПОЛІЭФІРНЫЯ ТЭРМАЭЛАСТАПЛАСТЫ І
КАНСТРУКЦЫЙНЫЯ МАТЭРЫЯЛЫ НА ІХ АСНОВЕ:
АТРЫМАННЕ, СТРУКТУРА, УЛАСЦІВАСЦІ, СКАРЫСТАННЕ

Ключавыя словы: поліэфірны тэрмаэластпласт (ПТЭП), блок-сапалімер, полібутылентэрафталат (ПБТ), сінтэз, кампазіцыйны матэрыял, рэлаксацыйная і тэрма механічная спектраметрыя, фізіка-механічныя ўласцівасці, гібкі (політэтраметрыленаксідны) блок (ПТМО), цвёрды (полібутылентэрафталатны) блок.

Аб'екты даследавання: блок-сапалімеры полібутылентэрафталата і політэтраметрыленаксіда, а таксама кампазіцыйныя матэрыялы на іх аснове.

Мэта работы: распрацоўка тэхналогіі і засваенне вопытна-прамысловай вытворчасці поліэфірных тэрмаэластпластаў, вывучэнне асаблівасцей структуры і ўласцівасцей ПТЭП, а таксама сумесевых кампазіцыйных матэрыялаў на іх аснове.

Метады даследавання і апаратура: ўласцівасці сінтэзаваных ПТЭП і атрыманых кампазіцыйных матэрыялаў вывучаліся пры дапамозе рэлаксацыйнай і тэрма механічнай спектраметрыі, дыферэнцыяльнай сканіруючай каларыметрыі, дрэватаграфіі, капілярнай і ратацыйнай вісказіметрыі. Механічныя ўласцівасці матэрыялаў вызначалі ў адпаведнасці з дзеючымі стандартамі.

Распрацавана і засвоена тэхналогія атрымання ПТЭП, якія прадстаўляюць сабой блок-сапалімеры полікандэнсацыйнага тыпу, што складаюцца з цвёрдых блокаў ПБТ і эластычных блокаў простага поліэфіру – ПТМО. Вывучаны комплекс паказчыкаў фізіка-механічных ўласцівасцей дадзеных матэрыялаў у залежнасці ад суадносін цвёрдых і гібкіх блокаў у складзе ПТЭП. Вызначана, што параметры, якія характарызуюць надмалекулярную структуру, фізіка-механічныя ўласцівасці і рэалагічныя паводзіны расплаваў ПТЭП, у значнай ступені вызначаюцца тым, які з блокаў (цвёрды або гібкі) утварае бесперапынную фазу ў структуры блок-сапалімера.

Абагульнены вынікі тэарэтычнага аналізу сумяшчальнасці і эксперыментальнай адзнакі комплекса механічных, цеплафізічных, рэлаксацыйных і рэалагічных ўласцівасцей сумесевых сістэм ПТЭП с поліалкілентэрафталатамі, полікарбанатам, полівінілхларыдам, бутадыеннітрыльным каучукам.

Распрацаваны сумесевыя кампазіцыі на аснове ПТЭП, вобласцямі выкарыстання якіх з'яўляюцца ўшчыльняльнікі, ахоўныя чахлы шарніраў, дэмпфіруючыя матэрыялы, ахоўныя цепла- і масластойкія абалонкі кабеляў. Навізна саставаў і тэхналогіі сумесевых кампазіцый абаронены двума патэнтамі РБ.

РЕЗЮМЕ

МОЖЕЙКО Юрий Михайлович

**ПОЛИЭФИРНЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ И
КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Ключевые слова: полиэфирный термоэластопласт (ПТЭП), блок-сополимер, полибутилентерефталат (ПБТ), синтез, композиционный материал, релаксационная и термомеханическая спектрометрия, физико-механические свойства, гибкий (политетраметиленоксидный) блок (ПТМО), жесткий (полибутилентерефталатный) блок.

Объекты исследования: блок-сополимеры полибутилентерефталата и политетраметиленоксида, а также композиционные материалы на их основе.

Цель работы: разработка технологии и освоение опытно-промышленного производства полиэфирных термоэластопластов, изучение особенностей структуры и свойств ПТЭП, а также смесевых композиционных материалов на их основе.

Методы исследования и аппаратура: Свойства синтезированных ПТЭП и полученных композиционных материалов изучались при помощи релаксационной и термомеханической спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, дериватографии, капиллярной и ротационной вискозиметрии. Механические свойства материалов определяли в соответствии с действующими стандартами.

Разработана и освоена технология получения ПТЭП, представляющих собой блок-сополимеры поликонденсационного типа, состоящие из жестких блоков ПБТ и эластичных блоков простого полиэфира – ПТМО. Исследован комплекс показателей физико-механических свойств данных материалов в зависимости от соотношения жестких и гибких блоков в составе ПТЭП. Установлено, что параметры, характеризующие надмолекулярную структуру, физико-механические свойства и реологическое поведение расплавов ПТЭП, в значительной степени определяются тем, какой из блоков (жесткий или гибкий) образует непрерывную фазу в структуре блок-сополимера.

Обобщены результаты теоретического анализа совместимости и экспериментальной оценки комплекса механических, теплофизических, релаксационных и реологических свойств смесевых систем ПТЭП с полиалкилентерефталатами, поликарбонатом, поливинилхлоридом, бутадиеннитрильным каучуком.

Разработаны смесевые композиции на основе ПТЭП, областями применения которых являются уплотнения, защитные чехлы шарниров, демпфирующие материалы, защитные тепло- и маслостойкие оболочки кабелей. Новизна составов и технология смесевых композиций защищены двумя патентами РБ.

SUMMARY

MOZHEIKO Yury Mikhailovich
POLYESTER THERMOPLASTIC ELASTOMERS AND
ENGINEERING MATERIALS BASED ON THESE:
PRODUCTION, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION

Key words: polyester thermoplastic elastomers (TPE), block co-polymer, polybutylene terephthalate (PBT), synthesis method, composite material, relaxational and thermomechanical spectrometry, physical-and-mechanical properties, flexible (polytetramethylene oxide) block (PTMO), rigid (polybutylene terephthalate) block.

Subjects of investigation: polybutylene terephthalate and polytetramethylene oxide block co-polymers and composite materials based on them.

Object of the work: Development of a process technology and mastering a pilot production of polyester thermoplastic elastomers, investigation of the TPE structural features and properties as well as of blended composite materials based on them.

Methods of investigation and apparatuses: Properties of synthesized TPE and composite materials produced were investigated using a relaxational and thermomechanical spectrometry, differential scanning calorimetry, derivatography, capillary and rotational viscosimetry. Mechanical properties of the materials were determined in accordance with the operating standards.

The process of production of TPE which represent a polycondensation type of block co-polymers composed of rigid PBT blocks and elastic polyether blocks, PTMO, was developed and brought to a commercial level. A complex of physical and mechanical indices of these materials' properties depending on the ratio of the rigid and flexible blocks in the TPE formulation was investigated. It was established that the parameters characterizing the supramolecular structure, physical and mechanical properties and rheologic behaviour of TPE melts are to a considerable degree determined by the nature of the blocks (either rigid or flexible) which form the continuous phase in the block co-polymer structure.

The results of theoretical analysis of compatibility and the results of experimental evaluation of a complex of mechanical, thermophysical, relaxational and rheological properties of mixture systems of TPE and polyalkylene terephthalates, polycarbonate, polyvinyl chloride, butane diene nitrile rubber were generalized.

Mixture compositions based on TPE, which application fields involve packing, joint protection covers, damping materials, protective thermo- and oil-resistant cable sheathing, were developed. The novelty of mixture compounds, composition and their production process technology have been protected by two patents of the Republic of Belarus.

Научное издание

МОЖЕЙКО Юрий Михайлович

**Полиэфирные термозластопласты
и конструкционные материалы на их основе:
получение, структура, свойства, применение**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 01.07.2005 г. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная № 1.
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 1,39. Тираж 100 экз. Зак. № 1608 .

Типография УО «БелГУТ», 246022, г. Гомель, ул. Кирова, 34.
Лицензия № 02330/0148780 от 30.04.2004 г.