

УДК 678.028.2

В. А. Седых, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
О. В. Карманова, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. С. Москалёв, аспирант (ВГУИТ)

БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Рассмотрена структура и реология термоэластопластов с жесткими звеньями стирола в полибутадиеновом блоке. Приведены молекулярные и структурные особенности термоэластопласта с высоким содержанием винильных звеньев полибутадиена. Сопоставлена структура, технологические и технические свойства модифицированных на стадии синтеза термоэластопластов.

Structure and rheology of thermoplastic elastomers with stiff links of styrene in polybutadiene unit are examined. Molecular and structural characteristics TPE with the high vinyl links of polybutadiene are shown. Structure and technological properties of the thermoplastic elastomers modified in the synthesis stage are compared.

Введение. Трехблочные сополимеры, в которых средний блок обладает достаточно высокой гибкостью полимерных цепей, а концевые блоки являются жесткоцепными, проявляют свойства термоэластопластов (ТЭП) [1].

Полимерные материалы на основе блок-сополимеров стирола и бутадиена типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) занимают около 50% мирового рынка термоэластопластов [2]. В качестве полимерной основы используются ТЭП, содержащий 15–50% связанного стирола.

Модификация свойств ТЭП на стадии синтеза развивается преимущественно по трем направлениям: изменение природы звеньев гибких (полибутадиен, полиизопрен или полипиперилен) [3] и жестких (полистирол или поли-альфа-метилстирол) блоков; введение жестких звеньев стирола в гибкий полибутадиеновый блок [4, 5]; увеличение содержания 1,2-звеньев бутадиена в полибутадиеновом блоке.

Изменение структуры гибкого блока позволяет существенно влиять на технические свойства термоэластопластов.

Интерес представляют материалы на основе и с использованием ТЭП, содержащих более 50% связанного стирола. Убедительно свидетельствует об этом серия продуктов STYROLUX компании BASF – The Chemical Company [4], содержащих около 75% связанного стирола, перерабатываемых литьем под давлением, экструзией и термоформованием в ударопрочные прозрачные изделия. Особенно важны и результаты применения данных продуктов для модификации полистирола без заметного ухудшения его прозрачности.

Основная часть. *СтироТЭП.* В последнее время на российском рынке появился отечественный высокостирольный ТЭП марки Стиро-

ТЭП-70, содержащий около 70% связанного стирола [4].

Согласно данным дериватографии [6], СтироТЭП-70 устойчив к воздействию теплового потока в условиях динамического нагрева до 260°C. Анализ хода кривых ТГА и ДТА в интервале 260–320°C свидетельствует о развитии процесса термоокислительной деструкции ТЭП. Последующий ход кривой ДТА на преимущественное протекание процесса термической деполимеризации его макромолекул в интервале температур 320–410°C.

Проведенные исследования [6] позволили установить молекулярные характеристики СтироТЭП-70, идентифицировать их морфологическую и надмолекулярную структуру и трактовать их как полистирол-статистический-сополи(бутадиен/стирол/-1,2-бутадиен)-полистирол.

Структура СтироТЭП-65 (смесь 95% мас. СтироТЭП-70 и 5% ДСТ-30-01) позволяет подвергать его дальнейшей химической модификации.

Так, кратковременный нагрев ТЭП в присутствии структурирующего агента – бромированного винилциклогексена (Вг-ВЦГ) существенно меняет его упруго-прочностные показатели.

Установлено, что с ростом содержания Вг-ВЦГ от 2 до 10% мас. в СтироТЭП-65 после кратковременного прогрева при 190°C, наблюдается снижение как прочности при разрыве с 16,8 до 4,3 МПа, так и относительного удлинения при разрыве с 770% до 30%. Повидимому, продукт распада Вг-ВЦГ химически взаимодействует с бутадиеновыми звеньями СтироТЭП-65. Это объясняется протеканием в полимере двух параллельных процессов – деструкции и структурирования. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние содержания Вг-ВЦГ на упруго-прочностные показатели СтироТЭП-65, подвергнутого прогреву до 190°C

Показатель	Содержание Вг-ВЦГ (% мас.) в СтироТЭП-65			
	Без добавки	2%	5%	10%
Прочность при растяжении, МПа	16,8	14,6	13,2	4,2
Относительное удлинение при разрыве, %	770	750	650	30

При выборе метода и температуры переработки СтироТЭП-70 важным является выявление влияния температуры и времени воздействия теплового потока на его текучесть (ПТР). Установлено, что при ожидаемой общей зависимости ПТР от температуры обнаружены две температурные области с различной интенсивностью изменения ПТР [6–8].

Основным направлением процесса деструкции полистирола является деполимеризация. Следовательно, повышение вязкости расплава СтироТЭП-70 обусловлено химическими процессами в полибутадиеновой составляющей его макромолекул и, скорее всего, реакциями сшивок его макромолекул по данным блокам.

Расплав ТЭП является псевдопластичной жидкостью, причем явление аномалии вязкости проявляется при достаточно малой интенсивности его деформирования. Течение расплава ТЭП в интервале скоростей сдвига 40–110 с⁻¹ описывается уравнением $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, где $K = 17,8 \text{ кПа} \cdot \text{с}^{0,37}$.

Исследования были проведены [9] на реометре SmartRheo-1000 с программным обеспечением «Ceast VIEW 5.94-4D». Гранулы СтироТЭП-65 прогревались в камере прибора при 190 и 200°C. Расплав термоэластопласта выдавливали через калиброванные капилляры диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм с нарастающей скоростью.

Установлено, что с ростом скорости сдвига от 100 до 400 с⁻¹ напряжение сдвига $\dot{\gamma}$ возрастало по линейной зависимости. Увеличение температуры на 10°C приводило к снижению уровня напряжения сдвига (B , Па) и показателя кратности его изменения (A , Па · с) при длине капилляра 5 мм в 1,1 раза, а при длине капилляра 30 мм – в 1,3 раза. Отмечено, что увеличение длины капилляра в 6 раз при 200°C приводило к снижению показателя A в 1,2 раза, при 190°C он практически не изменялся (табл. 2).

Увеличение скорости сдвига приводило к снижению вязкости расплава (табл. 3). Подтверждается, что характер течения расплава СтироТЭП-65 соответствует псевдопластичным жидкостям. Увеличение температуры на 10°C приводило к снижению вязкости и показателя кратности ее изменения K (Па · с²) при длине капилляра 5 мм в 1,7 раза, а при 30 мм – в 1,3 раза. Увеличение длины капилляра в 6 раз

при 190°C приводило к снижению K в 1,4 раза, а при 200°C показатель K не зависел от изменения длины капилляра.

Таблица 2

Влияние скорости сдвига τ (с⁻¹), температуры расплава и длины капилляра на показатель кратности изменения напряжения сдвига расплава A (Па · с)

Температура испытания (длина капилляра)	Коэффициенты уравнения регрессии $Y = A \cdot \tau + B$	
	A , Па · с	B , Па
190°C (5 мм)	136,5	25 177
190°C (30 мм)	132,0	18 271
200°C (5 мм)	124,8	14 759
200°C (30 мм)	104,2	14 019

Таблица 3

Влияние скорости сдвига τ (с⁻¹), температуры расплава и длины капилляра на показатель кратности изменения вязкости расплава K (Па · с²)

Температура испытания (длина капилляра)	Коэффициенты уравнения регрессии $Y = C \cdot \tau + D$	
	K , Па · с ²	D , Па · с
190°C (5 мм)	-0,53	391
190°C (30 мм)	-0,39	319
200°C (5 мм)	-0,31	274
200°C (30 мм)	-0,31	249

Линейный ДСТ-30-01В с повышенным содержанием винильных звеньев. Увеличение содержания 1,2-звеньев бутадиена в полибутадиеновом блоке до 30–40% в ДСТ-30-01В (опытная партия ОАО «Воронежсинтезкаучук») привело к изменению микроструктуры и упруго-прочностных показателей ТЭП.

Известно, что бутадиен-стирольные сополимеры, имеющие повышенное содержание 1,2-звеньев бутадиена, придают шинам (на основе ДССК) уникальную комбинацию свойств хорошего сцепления с дорожным покрытием и низким сопротивлением качению [10–14].

Можно предположить, что присутствие в дорожных покрытиях линейного ДСТ-30-01В с повышенным содержанием 1,2-звеньев бутадиена, так же должно повышать сцепление покрышек с дорогой.

Следует отметить высокие показатели по микроструктуре – содержание винильных звеньев составляло 36–39%, связанного стирола 29–30%. По данным ГПХ, среднемассовая молекулярная масса M_w ДСТ-30-01В изменялась для различных партий в интервале $80 \cdot 10^3$ – $90 \cdot 10^3$, что соответствовало значениям характеристической вязкости 1,0–1,1 дл/г, оптимальным для получения полимерно-битумных вяжущих (табл. 4). Полидисперсность $M_w/M_n = 1,15$ – $1,19$, содержание двублочника – около 10%, как и для промышленного линейного ТЭП ДСТ-30-01 (табл. 5).

Для ДСТ-30-01В были определены физико-механические показатели (табл. 6).

Закключение. Введение звеньев стирола в гибкий полибутадиеновый блок СтироТЭП-65

позволило увеличить твердость и прочность при снижении эластичности по отскоку и относительного удлинения при разрыве по сравнению с ДСТ-30-01. Увеличение содержания 1,2-звеньев бутадиена в полибутадиеновом блоке до 30–40% в ДСТ-30-01В привело к еще большему увеличению прочности при растяжении и относительном удлинении при разрыве (табл. 7).

Бутадиен-стирольные ТЭПы нашли широкое применение не только как добавки, улучшающие свойства кровельных и дорожных покрытий, но и как материалы для прецизионных и сложных деталей, компонентов медицинских приборов и упаковок. Легкость переработки позволяет использовать их в производстве игрушек, рекламного оформления, прозрачных пленок и деталей офисных приспособлений.

Таблица 4

Микроструктура и свойства линейного ДСТ-30-01В

Показатели	Характеристическая вязкость, дл/г	Массовая доля, %				рН водной вытяжки ТЭП
		1,2-звеньев бутадиена	связанного стирола	зола	антиоксиданта Агидол-1	
Максимальный	1,1	39,0	31,5	0,3	0,38	9,6
Минимальный	0,9	29,4	27,0	0,2	0,24	1,3
Средний	1,0	36,8	29,8	0,26	0,35	7,4

Таблица 5

Молекулярно-массовые характеристики линейного ДСТ-30-01В

Значения	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание двублочника, % мас.	Содержание гомополистирола, % мас.
Максимальное	77	91	1,19	11,3	1,8
Минимальное	66	78	1,15	10,0	1,1
Среднее	69,7	81,9	1,2	10,6	1,6

Таблица 6

Физико-механические показатели ДСТ-30-01В

Наименование показателя	Показатели		
	средний	максимальный	минимальный
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	4,0	4,4	3,2
Условная прочность при растяжении, МПа	29,6	26,1	32,8
Относительное удлинение при разрыве, %	939	1027	800
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	14	25	9
Эластичность по отскоку, %	52	56	48
Твердость по Шору А, усл.ед.	76	78	74

Таблица 7

Упруго-прочностные показатели модифицированных ТЭП

Наименование показателей	ДСТ-30-01 ТУ 38.103257-99	СтироТЭП-65 (опытная партия)	ДСТ-30-01В (опытная партия)
Условная прочность при растяжении, МПа	Не менее 19,6	26	29
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 650	520	860
Относительная остаточная деформация, %	Не более 25	–	12
Эластичность по отскоку, %	Не менее 50	30	50
Твердость по Шору А, усл. ед.	Не менее 65	90	77

Литература

1. Термоэластопласты / В. Н. Вострякова [и др.]; под ред. В. В. Моисеева. М.: Химия, 1985. 184 с.
2. Ашпина, О., Салихов И. Перерабатываем шины // The Chemical Journal. 2011. № 1–2, С. 58–61.
3. Термоэластопласты на основе бутадиена, пиперилена и стирола / В. С. Глуховская [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. 2008. № 4. С. 13–15.
4. Стиролюкс общая презентация. / BASF в РФ [Электронный ресурс] // ООО «БАСФ». – Москва, 2013. URL: <http://www.basf.ru>. (дата обращения: 25.03.2013).
5. Продукция. СтироТЭП-70 // Воронежский филиал ФГУП «НИИ синтетического каучука». Воронеж, 2013. URL: <http://www.niisk.vrn.ru>. (дата обращения: 25.03.2013).
6. Свойства высокостирольного бутадиен-стирольного блок-сополимера / А. А. Алексеев [и др.] // Пластические массы. 2013. № 3. С. 12–15.
7. Свойства блок-сополимера стирола и бутадиена марки «СтироТЭП-70» / А. В. Лобанов [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI. № 4. С. 23–36.
8. Свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров / А. В. Лобанов [и др.] // Успехи в химии и химической технологии, 2013. Т. XXVII. № 3. С. 82–86.
9. Изучение технических и технологических свойств СтироТЭП-65 / В. А. Седых [и др.] // Вестник воронежского государственного университета инженерных технологий. 2013. № 4. С. 175–178.
10. Влияние содержания винильных звеньев на свойства статистических бутадиен стирольных сополимеров с аминными группами на концах цепи / А. В. Гусев [и др.] // Международная конференция по каучуку и резине IRC'04, Москва. 2004. С. 10–12.
11. Джибера С. Дж. Технология и очерки будущего наших полимеров // Гудиер Тайр энд Раббер Ко: Доклад на 38-м заседании Совета директоров ИИСПП. 1997. 8 с.
12. Куперман Ф. Е. Состояние и перспективы работ по новым каучукам для шин // Производство и использование эластомеров. 1997. № 10, 11. С. 5–19.
13. Свойства шин, получаемых с применением бутадиен-стирольного каучука с повышенным содержанием бутадиена структуры 1,2 / Ф. Е. Куперман [и др.] // Каучук и резина. 1994. № 2. С. 12–14.
14. Свойства и применение растворного БСК в шинной промышленности / Ф. Е. Куперман [и др.] // Производство шин: тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 60 с.

Поступила 26.02.2014