

УДК 678.4.074

Р. М. Долинская, вед. н. сотр.;
Е. И. Щербина, профессор;
С. С. Мигаль, ассистент;
В. В. Русецкий, директор по
технологии АО «Беларусьре-
зинотехника»

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ

Combinations of caoutchouc and plastic allow to create composite materials with various properties. Advantage of these materials is possibility to remake them many times without deterioration of their characteristics.

Одним из перспективных направлений развития резиновой промышленности является освоение производства резиновых технических изделий из термоэластопластов (ТЭП).

ТЭП - это полимерные материалы, сочетающие свойства сшитых каучуков со свойствами термопластов. Уникальные свойства термоэластопластов связаны с особенностями их структуры - образованием узлов за счет физических, а не химических взаимодействий [1]. Отсутствие химических сшивок между цепями полимеров позволяет перерабатывать их методами, используемыми при переработке термопластов. Термоэластопласты находят применение главным образом в производстве резинотехнических изделий. Конкурентоспособность ТЭП в последние годы все более возрастает в результате совершенствования полимеризации и техники приготовления смесей. Сочетая свойства каучуков и пластмасс, ТЭП имеют ряд преимуществ перед этими материалами с точки зрения гибкости переработки и использования, а также благодаря легкости вторичной переработки. В настоящее время до 60% выпускаемых резинотехнических изделий можно изготавливать из ТЭП [2]. Однако ТЭП не лишены и недостатков: они имеют высокую износостойкость и прочность, при многократном изгибе, повышенные показатели остаточной деформации сжатия и низкий температурный режим работоспособности.

В настоящее время существует несколько способов получения полимерных материалов со свойствами ТЭП, которые можно выделить в две большие группы. Первая группа - это синтез блоксополимеров, молекулы которых состоят из различных по химическому строению и свойствам блоков. Вторая группа объединяет способы

создания композиций со свойствами ТЭП на основе смесей полимеров, не обладающих такими свойствами.

Главная отличительная особенность всех видов ТЭП заключается в том, что поперечные связи приводят не только к сетчатой структуре, но и к созданию значительного эффекта усиления. Сочетание обратимого поперечного сшивания с усиливающей способностью и предопределяет специфические свойства ТЭП.

Морфологическую структуру блок-сополимеров (рис.1) можно представить следующим образом. В результате ассоциации жестких блоков образуются дисперсные домены, химически связанные с каучуковой матрицей и выполняющие функции поперечных связей и частиц усиливающего наполнителя. При температурах выше температуры стеклования и температуры плавления жесткого блока происходит их размягчение или плавление и, в отличие от вулканизованных эластомеров, возможна переработка материала через расплав. Свойства ТЭП зависят как от химической природы и молекулярной массы блоков, так и от соотношения размеров жестких и мягких блоков. Существующие в настоящее время способы синтеза блок-сополимеров позволяют синтезировать множество материалов с разнообразными свойствами.

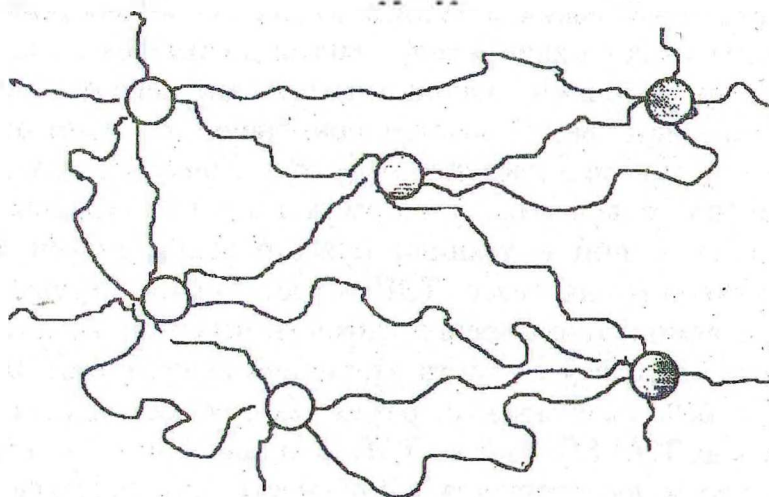


Рис. 1. Морфологическое строение термоэластопласта блок-сополимерной структуры:

○ — ассоциат жестких блоков полимерной цепи;
 ~ — гибкий блок полимерной цепи

ТЭП, получаемые смешением эластомера и жесткоцепного термопласта, являются наиболее перспективными материалами для практического использования (рис. 2). При правильно подобранном составе полимерных смесей получать материалы с необходимыми свойствами значительно легче, чем синтезировать новые полимеры. Кроме того, используя полимерные композиции определенного состава, можно достигнуть новых сочетаний свойств, отличных от свойств исходных полимеров.

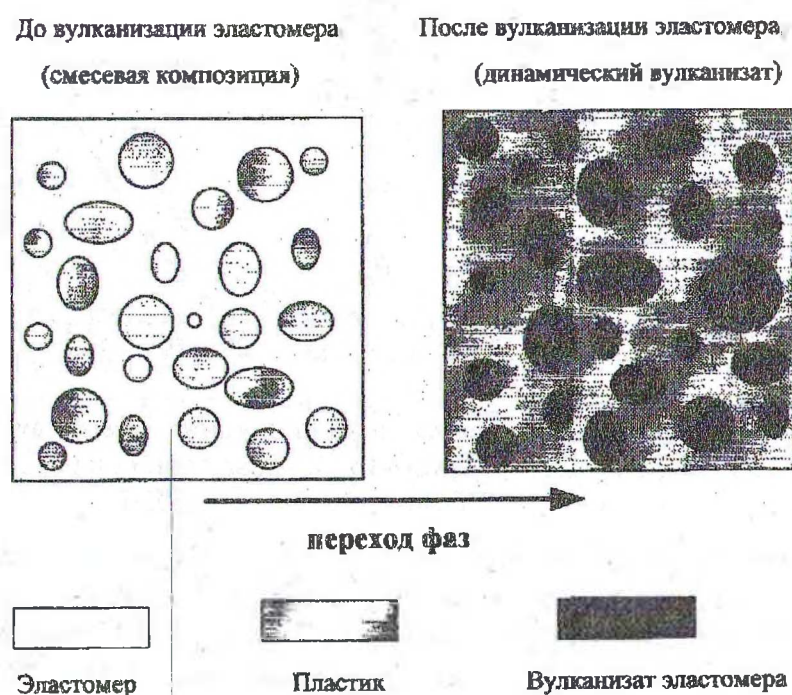


Рис. 2. Морфологическое строение смесевых термоэластопластов

Метод «динамической вулканизации» позволяет получать ТЭП на основе жесткоцепных термопластов с различными насыщенными и ненасыщенными вулканизуемыми каучуками.

Технология получения и переработки смесевых и динамически вулканизированных ТЭП успешно развивается за рубежом. Однако в странах СНГ этот процесс сдерживается отсутствием систематических исследований их структуры и свойств, недостаточной изученностью закономерностей процесса совмещения компонентов и методов улучшения эксплуатационных свойств. Анализ литературных данных [3-4] показал, что одним из важнейших факторов, определяющих свойства

термопластичных эластомерных материалов, является образование специфической гетерогенной структуры.

Целью проводимых нами исследований явилось изучение факторов, определяющих структуру и свойства смесевых и динамически вулканизованных ТЭП на основе каучуков и полиолефинов, и разработка составов и технологии производства изделий на их основе.

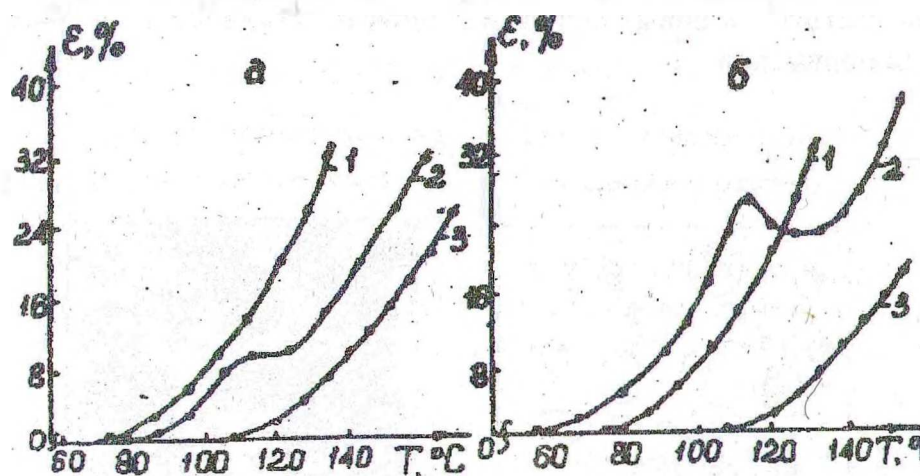


Рис. 3. Термомеханические кривые смесевых (а) и «динамически вулканизованных» ТЭП: 1 - каучук СКС-30-АРКМ-15; 2 - композиции на основе СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (45 мас. %); 3 - ПЭВД

Основной объем исследований выполнен при использовании каучуков: этиленпропиленового (СКЭПТ-60) (ТУ 38103252-79), бутадиенстирольного СКС-30-АРКМ-15 (ГОСТ 11138-78), изопренового СКИ-3 (ГОСТ 14925-79), бутадиеннитрильного БНКС-28А (ТУ 3830313-94) и полиэтилена высокого давления марки «Вилотерм» (ТУ 6-11-0203492-18-89). В отдельных экспериментах использовали также композицию каучуков изопренового СКИ-3 и бутадиенового СКД (ГОСТ 14924-75) в соотношении 75:25 мас.д. на 100 мас.д. каучука. При получении смесевых систем использовали также полиэтилен высокого давления марок 10803-020, 12003-200 (ГОСТ 16337-77) и изотактический полипропилен ИП (ГОСТ 26996-86).

Композиции изготавливали на обогреваемых вальцах ЛВ 320 160/160 П и в смесителе «Бенбери» при температурах, превышающих температуру текучести термопластов на 10-40°C. Скорость вращения роторов смесителя варьировали от 10 до 50 об/мин.

Затем образцы формовали методом прессования при температурах на 10-40°C выше температуры плавления пластиков в течение 10

мин под нагрузкой 10 МПа с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин.

Определялись следующие физико-механические характеристики: условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 270-75; сопротивление раздиру по ГОСТ 262-93; твердость по Шору А по ГОСТ 263-75; плотность по ГОСТ 267-73; эластичность по отскоку по СТ СЭВ 108-74); температурный предел хрупкости по ГОСТ 7912-74; вязкость на сдвиговом ротационном вискозиметре Муни по ГОСТ 10722-64; показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-73. Реологические и вулканизационные свойства термопластичных композиций определяли также на реометре «Monsanto-100» при начальной температуре смещения 143 °С и частоте колебаний ротора 1,7 МГц.

Для изучения структуры термопластичных композиций, процесса микрофазового разделения в них, закономерностей влияния различных факторов на свойства материалов использовали: рентгеноструктурный (ДРОН-2), дифференциально-термический (дериватограф ОД-102) и термомеханический (прибор УИП-70) анализы, динамическую сканирующую микрокалориметрию (ДСМ-3А) и электронную (УЭМ-100В) микроскопию. Степень сшивания вулканизатов и ТЭП оценивали по величине равновесной степени набухания в м-ксилоле. Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики с использованием ПЭВМ.

Проведенные исследования показали, что общей характерной особенностью исследованных смесевых и динамических вулканизованных ТЭП является изменение степени кристалличности термопласта по сравнению с аддитивными значениями, а также температур его плавления и кристаллизации. По всей вероятности, этот факт можно объяснить существованием морфологических изменений в контактных областях полимер-полимер и формированием в композициях граничных слоев различного строения [5-8].

Анализ термомеханических кривых композиций, представленных на рис. 3, показал, что температурная зависимость деформационных свойств смесевых материалов является наложением соответствующих зависимостей смешиваемых индивидуальных полимеров. При температурах, соответствующих температурам текучести индивидуальных полимеров, имеются перегибы (рис. 3, а). Это свидетельствует о том, что в исследованных композициях взаимное растворение компонентов крайне мало и осуществляется, по всей видимости, на уровне сегментов макромолекул.

Для ТЭП, полученных методом «динамической вулканизации», форма термомеханических кривых усложняется (рис. 3, б). Температура текучести (T_f) эластомерной фазы смещается в сторону меньших температур, что указывает на различие в формируемых структурах смесевых и «динамически вулканизованных» композиций и является косвенным подтверждением существования наряду с межфазным слоем сегментальной растворимости граничного слоя более сложного строения.

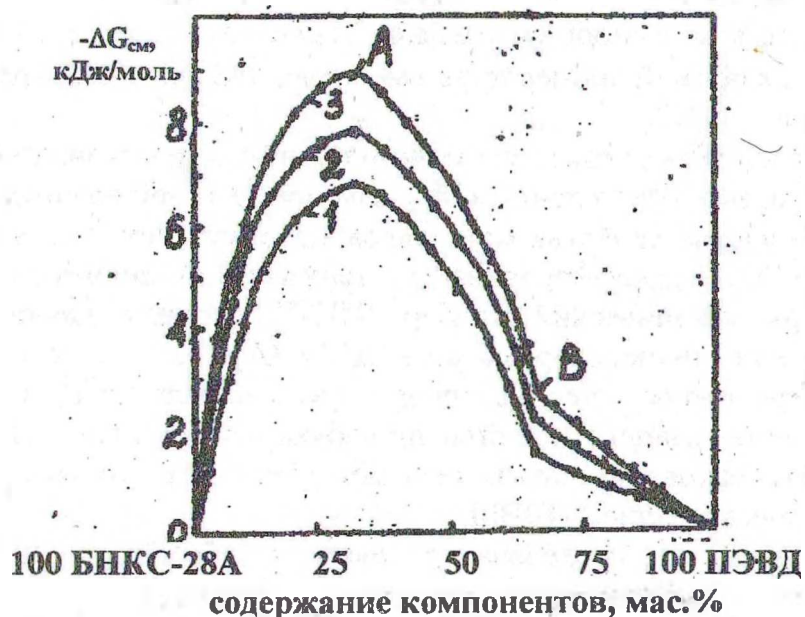


Рис. 4. Зависимость свободной энергии смешения от состава для смесевых композиций на основе БНКС-28А и ПЭВД: 1 - 100 °С, 2 - 150 °С, 3 - 200 °С

С целью оценки степени термодинамической устойчивости термопластичных эластомерных композиций нами на основании теории растворов Флори-Хаггинса проведены расчеты свободной энергии смешения в зависимости от температуры, количества и природы смешиваемых компонентов. Показано, что для всех изученных смесевых композиций концентрационная зависимость свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ изображается выпуклой кривой, расположенной в области отрицательных значений $\Delta G_{см}$ (рис. 4). Такой вид зависимости является геометрической интерпретацией условия термодинамической ус-

тойчивости системы совмещенных компонентов. Система в пределах концентраций, соответствующих отрезку АВ, характеризуется устойчивым сочетанием двух фаз, обладающих максимальной термодинамической стабильностью, что подтверждается данными структурного анализа бинарных систем.

Путем графического дифференцирования концентрационных зависимостей $\Delta G_{см}$ построены фазовые диаграммы для всех исследованных смесевых композиций, дающие представление о пределах взаимной растворимости системы в исследованной температурной области. Показано, что нижний температурный предел состояния термодинамической устойчивости изученных полимеров ограничен фазовым переходом пластика в вязкотекучее состояние, а верхний - началом протекания термоокислительных процессов в композициях. При этом также установлены концентрационные интервалы, в которых композиции характеризуются сосуществованием двух фаз, обладающих максимальной термодинамической устойчивостью (табл. 1).

Таблица 1

**Концентрационные интервалы термодинамической устойчивости
смесевых композиций каучук - полиолефин**

Композиция	СКЭПТ-60 ЛТЭВД	СКИ-3 ЛТЭВД	СКС-30- АРКМ-15 ЛТЭВД	(СКИ-3 и СКД)/ЛТЭВД	БНКС-28А ЛТЭВД
Интервал, мас. % полиолефина	30 ... 80	30 ... 70	35 ... 70	30 ... 65	35 ... 65

Результаты физико-механических испытаний ТЭП [9-12] показали, что совмещение эластомеров и пластиков в установленных концентрационных интервалах позволяет в достаточно широких пределах менять комплекс эксплуатационных свойств полимерных материалов. При этом установлено, что основные упруго-прочностные и реологические свойства определяются главным образом массовой долей термопласта, а эластичные и низкотемпературные свойства композиций связаны с фазой эластомера. По ряду основных прочностных показателей (в частности, по прочности, твердости, сопротивлению раздиру) ТЭП значительно превосходят традиционные ненаполненные вулканизаты (в 1,5-6 раз), представляя несомненный интерес для производства резинотехнических изделий различного назначения. Причем если

для смесевых композиций наблюдается монотонное улучшение физико-механических показателей и отклонение от аддитивности практически незаметно, то для динамически вулканизованных ТЭП характер зависимости свойств от состава - экстремальный (рис. 5).

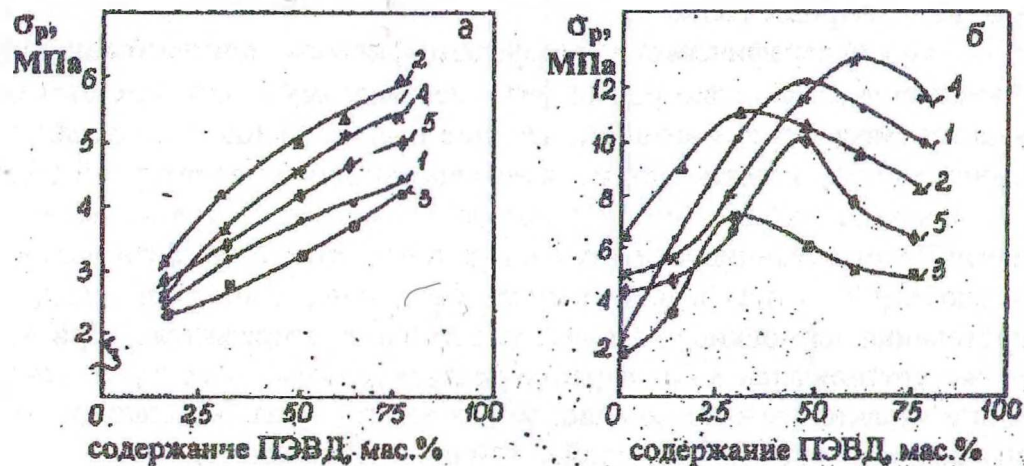


Рис. 5. Влияние содержания полиолефина на условную прочность при растяжении смесевых (а) и «динамически вулканизованных» ТЭП (б):

1 - СКЭПТ-60/ПЭВД; 2 - СКИ-3/ПЭВД; 3 - СКС-30-АРКМ-15/ПЭВД;
4 - (СКИ-3+СКД)/ПЭВД; 5 - БНКС-28А/ПЭВД

Максимальное отклонение от аддитивности наблюдается примерно при одном и том же составе ДТЭП (~30-45 мас.% пластика), что свидетельствует об общности процессов перестройки фазовых структур композиций с увеличением содержания в них полиолефина. Наиболее значительные отклонения прочностных характеристик от аддитивных значений (от 50 до 100%) наблюдаются в области концентраций, при которых композиции характеризуются максимальной термодинамической устойчивостью и, вероятно, являются следствием достижения оптимального баланса взаимовлияния каучука и пластика на характер их распределения в композициях, на структуру граничных слоев и межфазные взаимодействия.

При сопоставлении свойств смесевых и «динамически вулканизованных» композиций на основе одних полимеров отмечено влияние степени сшивания фазы каучука, что может быть использовано для создания эластичных полимерных материалов с более высокими прочностными показателями. При этом следует отметить, что введение вулканизирующих агентов не потребует изменения технологических режимов вулканизации, поскольку проведенные исследования подтвердили эффективность использования стандартных вулканизирующих агентов, характерных для каждого типа каучука.

Таблица 2

Технологические параметры получения ТЭП

ТЭП на основе ПЭВД и каучуков	СКЭПТ-60	СКС-30- АРКМ-15	СКИ-3	БНКС-28А	(СКИ-3 и СКД)
Температура смешения, °С	150 ± 2	150 ± 2	145 ± 2	145 ± 2	150 ± 2
Температура формования, °С	160 ± 2	160 ± 2	150 ± 2	155 ± 2	165 ± 2
Время получения ТЭП, мин	10 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	12 ± 1	10 ± 1

На основании изучения процесса смешения ТЭП на реометре «Monsanto-100» и оценки влияния на комплекс физико-механических показателей ТЭП температур смешения и формования композиций, а также порядка ввода ингредиентов определены оптимальные технологические параметры проведения процесса получения ТЭП (табл. 2).

Установлено [13-16], что введение пластика на первой стадии непосредственно в каучуковую фазу является наиболее эффективным. Вероятно, в этом случае до начала вулканизации удастся достичь получения смеси полимеров с определенной степенью диспергирования компонентов, а при последующей вулканизации с одновременным дополнительным смешением полимеров завершить процесс формирования структуры ТЭП, что подтверждают результаты электронной микроскопии.

На основании результатов проведенных нами исследований разработаны рецептуры и технологии изготовления резинотехнических изделий различного назначения: рулонный эластомерный кровельный материал [17, 18]; гидроизоляционный материал; термопластичные композиции для уплотнительных изделий [19] и другие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. - М.: Химия, 1985. - 184 с.
2. Legge N.R. Thermoplastic elastomer categories: a comparison of physical properties // *Elastomerics*. - 1991 - V. 123, N 9. - P. 14-20.
3. Полимерные смеси / Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена. - М.: Мир, 1981. - Т.1. - 550 с.
4. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. - М.: Лабиринт, 1994. - 368 с.

5. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Свойства и применение эластомерных материалов на основе полимерной композиции СКИ+СКД/полиолефин // Каучук и резина. - 1997. - № 5. - С. 7-10.
6. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Получение и свойства термопластичных резин на основе СКИ, СКД и ПВХ // Каучук и резина. - 1998. - № 2. - С. 10-13.
7. Мигаль С.С. Исследование термопластичных резин на основе бутадиеннитрильного каучука и полиэтилена // Каучук и резина. - 1999. - № 1. - С. 9-11.
8. Щербина Е.И., Долинская Р.М., Мигаль С.С. Термопластичные резины - новый композиционный материал // Труды БГТУ. Химия и технология органических веществ. - Мн.: БГТУ, 1994. - Вып. II. - С. 32-36.
9. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Ситнов А.А. и др. Термопластичные композиции на основе смесей каучуков и пластиков // Труды БГТУ. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1996. - Вып. III. - С. 88-93.
10. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Изучение свойств и структуры термопластичных резин на основе СКИ-3 и ПЭВД // Труды БГТУ. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1997. - Вып. IV. - С. 82-86.
11. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Изучение свойств и структуры термопластичных композиций на основе БНК-26 и ПЭВД // Труды БГТУ. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1997. - Вып. V. - С. 74-78.
12. Мигаль С.С. Исследование структуры смесевых термопластичных резин / Труды БГТУ. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1998. - Вып. VI. - С. 52-57.
13. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Свойства и применение эластомерных материалов на основе полимерной композиции СКИ+СКД - полиолефин // Новые каучуки: Сб. докл./ НИИШП. - М., 1996. - С. 99-109.
14. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Новый композиционный материал для комплектующих изделий // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Сб. докл. Междунар. научн.-технич. конф. / БГТУ. - Мн., 1997. - С. 52-54.
15. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Гидроизоляционный материал на основе смесевых термопластичных

- композиций // РЭЖнефтехим-1: Сб. докл. первой межд. научн.-практ. конф., Новополоцк, 29-30 окт. 1997 г. / ПГУ. - Новополоцк, 1998. - С. 95-99.
16. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Композиционный материал на основе каучуков общего назначения и ПЭВД // Полимерные композиты-98: Сб. докл. Межд. научн.-технич. конф. / ИММС им. В.А.Белого. - Гомель, 1998. - С. 156-160.
 17. ТУ РБ 00149438-111-97 Материал рулонный эластомерный кровельный «Дах».
 18. Способ получения эластомерного кровельного материала: Пат. № 2031208 РФ: МКИ⁵ С 08 L 9/00.
 19. Термопластичная композиция: Пат. 2373 С1 ВУ: МКИ⁴ С 08 L 9/00, С 08 L 23/06.

УДК 678.5.04

Е. Ю. Усачева, аспирантка;
М. М. Ревяко, профессор;
В. Я. Полуянович, доцент

ВСПЕНЕННЫЕ ПОЛИОЛЕФИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ

In order to make a prognosis as for the structure and properties of polyfoam, compositions on the basis of frothed ethylene and vinylacetate copolymer and polyethylene, containing nitrogenscarbamides and oxides of various metals have been investigated.

Изделия из вспененных термопластов находят все большее применение благодаря экономии сырья, легкости, сохранению механических показателей, низких звуко- и теплопроводности, малого водопоглощения. В настоящее время большое внимание уделяется расширению ассортимента интегральных пеноматериалов (плотность их уменьшается от поверхностной корки к сердцевине) на базе выпускаемых промышленностью полимеров, что позволяет получать материалы с уникальным сочетанием свойств исходного полимера и специфических качеств пенопласта.

Однако при получении пенопластов на основе полиолефинов не удается сохранить прочностные характеристики конечных изделий, особенно при уменьшении кажущейся плотности [1]. Перспективным методом модификации вспененных полиолефинов является введение в