

678  
M57

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.074.678.762.2-622.3:678.028

МИГАЛЬ Светлана Степановна

**ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ**

05.17.06. - Технология и переработка пластических масс,  
эластомеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

**Минск - 1999**

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ)

**Научные руководители:**

доктор технических наук,  
профессор Щербина Е.И.;

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Долинская Р.М.

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук,  
старший научный сотрудник  
Песецкий С.С.;

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Машуленко А.Ф.

**Оппонирующая организация**

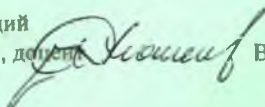
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (АО НИИЭМИ), г. Москва

Защита состоится «8» июня 1999 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04. в Белорусском государственном технологическом университете (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а; тел. (017) 227-73-50).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 29 апреля 1999 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент



В.Б.Снопков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Интенсивное развитие современной техники требует создания новых полимерных композитов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, получаемых по доступным технологиям.

В этом отношении значительный интерес представляют термопластичные композиции (ТПК), которые могут использоваться в различных отраслях промышленности, заменяя традиционные резины и пластмассы и часто превосходя их по свойствам.

Из существующих в настоящее время технологических процессов получения термопластичных композиций наиболее перспективным и экономически целесообразным представляется высокотемпературное смешение эластомеров и пластиков с целью создания смесевых и «динамически вулканизованных» полимерных композиций. В первую очередь это обусловлено возможностью использования крупнотоннажных и относительно недорогих исходных полимеров. Кроме того, разнообразие молекулярной структуры используемых полимеров, возможные комбинации составов и морфологии композиций позволяют получать материалы с заданным комплексом свойств, что доступнее, чем синтезировать новые полимеры.

Технология получения и переработки ТПК на основе эластомеров и пластиков успешно развивается за рубежом. Применение термопластичных композиций в странах СНГ сдерживается отсутствием систематических исследований их структуры и свойств, недостаточной изученностью закономерностей процесса совмещения компонентов и методов улучшения эксплуатационных свойств.

В этой связи интенсификация работ в области технологии производства ТПК на основе смесей каучуков и пластиков является весьма актуальной задачей.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Настоящая работа выполнена в соответствии с планом Республиканской научно-технической программы 72.01 «Новые материалы и технологии их переработки», задание 03 (номер гос. регистрации 1994830, 1993-1995 гг.); в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Полимер» (1996-2000 гг.), раздел программы «Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластмасс с улучшенными эксплуатационными свойствами» (распоряжение Президиума НАНБ № 190 от 02.12.96.) и по заданию концерна Белнефтехим (номер гос. регистрации 1995468, 1995-1997 г.).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является изучение факторов, определяющих структуру и свойства термопластичных композиций на основе каучуков и полиолефинов, и разработка составов и технологии производства изделий на их основе.

43 ар

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследования:

- исследовать связь между структурой, эксплуатационной совместимостью и физико-механическими характеристиками ТПК на основе каучуков и пластиков с различными энергиями когезии;
- изучить влияние технологических факторов на структуру и свойства термопластичных композиций;
- разработать рецептуры термопластичных композиций и технологии изготовления гидроизоляционного материала на основе смесевых ТПК и длиномерных уплотнительных изделий на основе «динамически вулканизованных» ТПК.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются термопластичные композиции, полученные на основе многотоннажных каучуков и полиолефинов методами механического смешения и «динамической вулканизации», предметом исследования - их структурные характеристики, комплекс физико-механических показателей и технологические аспекты их изготовления.

**Методология и методы проведенного исследования.** Анализ термодинамической совместимости в смесевых композициях каучук - пластик выполнен на основании теории растворов Флори-Хаггинса.

Экспериментальные исследования выполнены с использованием методов равновесного набухания, рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-2,0), дифференциально-термического (дерииватограф OD-102), термо-механического анализов (УИП-70), дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (ДСМ-3А), электронной микроскопии (УЭМ-100В) и ряда методик ГОСТ определения физико-механических показателей.

#### **Научная новизна и значимость полученных результатов.**

Установлено, что ТПК на основе полимеров с различными энергиями когезии (смесевые и «динамически вулканизованные») являются гетерогенными системами типа «полимер в полимере», взаимодействие между фазами в которых осуществляется благодаря наличию граничных слоев с измененными конформациями макромолекул.

Показано, что сложный характер изменения физико-механических свойств термопластичных композиций в зависимости от их концентрационного состава обусловлен, главным образом, изменением фазовой структуры смесей. Максимальные величины физико-механических показателей характерны для композиций в области концентраций, характеризующихся инверсией фаз и образованием полиолефином дисперсионной среды.

Расчетным путем показано, что термодинамическая устойчивость термопластичных композиций определяется параметрами взаимодействия  $\chi_{12}$  и величиной свободной энергии смешения  $\Delta G_{см}$  и зависит от температуры, состава и природы смешиваемых компонентов. Определены концентрационные интервалы, при которых термодинамическая устойчивость ТПК максимальна.

**Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов.** Отработаны значения технологических параметров и рецептурные составы термопластичных композиций на основе полимеров с различными энергиями когезии.

Разработана технология производства на их основе резинотехнических изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

Осуществлен выпуск опытных образцов уплотнительных резинотехнических изделий для машиностроительного комплекса РБ на основе «динамически вулканизованных» термопластичных композиций.

Серийно освоено промышленное производство полимерного материала для изоляции магистральных газо- и нефтепроводов на основе смесевых термопластичных композиций. С 1995 по 1997 гг. выпущено 1036246 кв.м гидроизоляционного материала по новой рецептуре. Экономический эффект за указанный период составил 1170957900 (один миллиард сто семьдесят миллионов девятьсот пятьдесят семь тысяч девятьсот) рублей (в ценах на 1.01.1998 г.).

Приоритет разработанной «динамически вулканизованной» термопластичной композиции защищен патентом Республики Беларусь.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.** Результаты исследования структуры термопластичных композиций, полученных механическим смешением компонентов и методом «динамической вулканизации», на основе термодинамически несовместимых полимерных систем.

Оценка термодинамической устойчивости термопластичных композиций.

Закономерности влияния состава и технологии производства термопластичных композиций на их физико-механические свойства.

Технология получения термопластичных композиций и некоторых видов резинотехнических изделий на их основе.

**Личный вклад соискателя.** Автором лично выполнен анализ литературных данных по теме диссертации и основная часть экспериментальной работы. Совместно с руководителями проведено теоретическое и практическое обсуждение полученных результатов. Основные результаты исследований опубликованы в совместных статьях. Опытно-промышленное опробование термопластичных композиций, выпуск опытных образцов длиномерных профильных уплотнительных изделий и промышленное освоение гидроизоляционного материала типа «бризол» проходили при непосредственном и активном участии автора.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований и опыт практического использования разработок были доложены и обсуждены на: II<sup>08</sup> – V<sup>08</sup> Российских научно-практических конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее» (г. Москва, 1995-1998 г.); международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты-95» и «Полимерные композиты-98» (г. Солигорск, 1995 г. и г.Гомель, 1998 г.); I<sup>08</sup> и II<sup>08</sup> Украинских научно-технических конференциях «Пути повышения работоспособности и эффективности произ-

водства шин и резиновых изделий” (г. Днепропетровск, 1995 и 1998 гг.); международной научной конференции “Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства” (г. Витебск, 1995 г.); на республиканских научно-технических конференциях “Новые материалы и технологии” (г. Минск, 1996 и 1998 гг.); на международной научно-технической конференции “Интеграция высшей школы, науки и производства” (г. Днепропетровск, 1996 г.), на международной научно-технической конференции “Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химиколесном комплексе” (г. Минск, 1997 г.), на I<sup>ой</sup> международной научно-практической конференции “РЭКнефтехим-1” (г. Новополоцк, 1997 г.), на пяти научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (г. Минск, 1994-1998 гг.).

**Опубликованность результатов.** По результатам выполненных исследований опубликовано 21 печатных работ, в том числе 10 статей в научных журналах и сборниках, 2 статьи в материалах конференций, 8 тезисов, получен патент Республики Беларусь № 2373.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Изложена на 198 страницах, содержит 74 иллюстрации, 42 таблицы на 98 страницах, 5 приложений на 11 страницах и список цитированной литературы, включающей 201 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во *введении* обоснована актуальность работы.

*Первая глава* посвящена рассмотрению современных представлений о структуре и свойствах термопластичных композиций, анализу физико-химических и технологических особенностей процесса их производства.

Анализ литературных данных показал, что одним из важнейших факторов, определяющих свойства термопластичных композиций, является образование специфической гетерогенной структуры. Работы по созданию термопластичных композиций в настоящее время ведутся за рубежом и в России очень интенсивно, поток информации о ТПК достаточно велик. Однако несмотря на накопленный к настоящему времени опыт, вопросам изучения и получения термопластичных композиций на основе несовместимых полимеров не уделялось должного внимания, особенно в теоретическом плане. Поэтому продолжение исследований в этой области является наиболее перспективным и целесообразным для получения новых типов ТПК.

На основании обобщения литературных источников сформулированы основные направления работы.

Во *второй главе* описаны объекты и методы исследования материалов.

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 ПП (ГОСТ 26996-86).

В качестве наполнителей использовали активный технический углерод марки П 514 и малоактивный - П 803, а также мел и каолин. В качестве пластификаторов использовали наиболее широко применяемые в промышленности ПТИ пластификаторы парафино-нафтенного (стабилпласт-62, вазелиновое масло) и нафрено-ароматического (пластификатор ПН-6ш) рядов.

Термопластичные композиции изготавливали на обогреваемых вальцах ЛВ 320 160/160 П и в смесителе «Бенбери» при температурах, превышающих температуру текучести термопластов на 10-40 °С. 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 минут под нагрузкой 10 МПа с последующим охлаждением под давлением в течение 10 минут.

Исследования проводили с невулканизованными механическими смесями на основе комбинаций каучуков и пластиков, а также ТПК, получаемыми высокотемпературным смешением перечисленных полимеров с одновременной вулканизацией эластомерной фазы (так называемый метод «динамической вулканизации»). Для вулканизации использовали вулканизирующие системы, характерные для каждого типа каучука.

Старение образцов ТПК осуществляли в термощкафу в свободном состоянии в течение 0, 24, 72, 120 и 240 часов в соответствии с ГОСТ 9.024-74. Температуру старения варьировали от 70 °С до 150 °С в зависимости от типа каучука.

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 сдвиге в 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 смешения 143 °С и частоте колебаний ротора 1,7 Гц.

Для изучения структуры термопластичных композиций, процесса микрофазового разделения в композициях, закономерностей влияния различных фак-

горов на свойства материалов использовали: рентгеноструктурный (ДРОН-2), дифференциально-термический (дериватограф OD-102) и термомеханический (прибор УИП-70) анализы, динамическую сканирующую микрокалориметрию (ДСМ-3А) и электронную (УЭМ-100В) микроскопию. Степень сшивания вулканизатов и ТПК оценивали по величине равновесной степени набухания в м-силоле.

Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики с использованием ПЭВМ и представлены в виде графиков и таблиц.

*Третья глава* посвящена изучению структуры смесевых и «динамически вулканизованных» термопластичных композиций на основе каучуков и полиолефинов с различными энергиями когезии, оценке степени их термодинамической устойчивости, а также исследованию влияния рецептурно-технологических факторов на структуру и физико-механические показатели ТПК.

Для смесевых и «динамически вулканизованных» термопластичных композиций методами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов установлено, что характер влияния на процессы кристаллизации термопластов определяется природой и соотношением компонентов. Угловое положение максимумов дифракционных рефлексов ПЭВД и ПП в смесевых ТПК практически не изменяется независимо от соотношения концентраций компонентов, что свидетельствует о выделении кристаллической фазы термопласта без включения макромолекул каучуков в состав кристаллитов (рис. 1, а). Кроме того, наблюдается снижение степени кристалличности, что позволяет предполагать, что скорость кристаллизации термопластов в смесевых ТПК замедляется по сравнению с гомополимерами. Особенно резкое замедление процесса кристаллизации наблюдается в области концентраций полиолефинов от 15 до 45 мас.%, когда экспериментально установленные значения степени кристалличности составляют лишь 15-65 % от аддитивных значений.

Оценка результатов дифференциально-термического анализа показала, что разность между температурами плавления и кристаллизации ( $\Delta T$ ) в смесевых ТПК ниже (на 5-8 °С), чем  $\Delta T$  у индивидуальных полиолефинов. Снижение  $\Delta T$  в термопластичных смесях, вероятно, указывает на более упорядоченное состояние молекулярной структуры в смеси по сравнению с исходным полимером.

По данным широкоугольной рентгенографии (рис. 1, б) для «динамически вулканизованных» ТПК угловое положение максимумов дифракционных рефлексов несколько смещается в сторону меньших углов, что указывает на ориентацию макромолекул термопласта в ДТПК, а наблюдаемое расширение рефлексов, видимо, свидетельствуют об уменьшении размеров кристаллитов. Высказанное предположение подтверждается результатами дифференциально-термического анализа ДТПК, согласно которым наблюдается уменьшение температуры плавления и раздвоение эндотермического пика плавления ПЭВД при его содержании 20-50 мас. д. на 100 мас. д. каучука (15-30 мас.%).



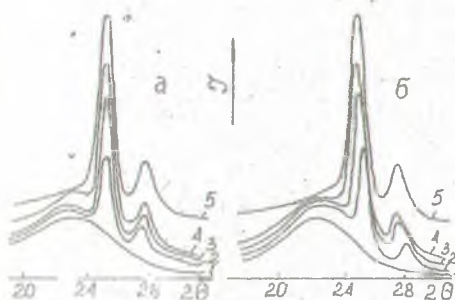


Рис. 1. Рентгенограммы смешевых (а) и «динамически вулканизованных» (б) ТПК: 1 - каучук СКИ-3; 2 - композиции на основе СКИ-3, содержащие 15 мас.% ПЭВД; 3 - композиции на основе СКИ-3, содержащие 45 мас.% ПЭВД; 4 - композиции на основе СКИ-3, содержащие 60 мас.% ПЭВД; 5 - ПЭВД

Проведенные исследования показали, что общей характерной особенностью исследованных смешевых и «динамически вулканизованных» ТПК 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.

Анализ термомеханических кривых ТПК, представленных на рис. 2, показал, что температурная зависимость деформационных свойств смешевых ТПК является наложением соответствующих зависимостей смешиваемых индивидуальных полимеров. При температурах, соответствующих температурам текучести индивидуальных полимеров, имеются перегибы (рис. 2, а). Это свидетельствует о том, что в исследованных композициях взаимное растворение компонентов крайне мало и осуществляется, по всей видимости, на уровне сегментов макромолекул.

Для ТПК, полученных методом «динамической вулканизации», форма термомеханических кривых усложняется (рис. 2, б). Температура текучести ( $T_f$ ) эластомерной фазы смещается в сторону меньших температур, что указывает на различие в формируемых структурах смешевых и «динамически вулканизованных» ТПК и является косвенным подтверждением существования наряду с межфазным слоем сегментальной растворимости граничного слоя более сложного строения.

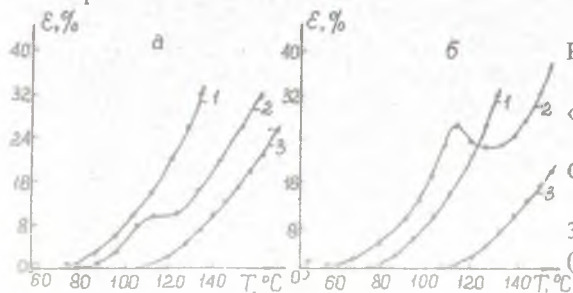


Рис. 2. Термомеханические кривые смешевых (а) и «динамически вулканизованных» ТПК: 1 - каучук СКС-30-АРКМ-15; 2 - композиции на основе СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (45 мас.%); 3 - ПЭВД

Приведенные на рис. 3 электронные микрофотографии тонких срезов термопластичных композиций также указывают на особенности формируемых структур в смесевых и «динамически вулканизованных» ТПК. Установлено, что для смесевых композиций в области изученных составов (30-75 мас.% полиолефина) сосуществуют непрерывные фазы термопласта и каучука с примерно одинаковыми размерами фазовых образований от 0,1 до 4 мкм (рис. 3, а), а для «динамически вулканизованных» ТПК характерна структура, состоящая из непрерывной матрицы пластика и диспергированных в ней микрогелевых частиц сшитого каучука с поперечными размерами до 10 мкм (рис. 3, б). Изучение вулканизационной структуры ДТПК методом равновесного набухания в м-ксилоле показало, что для данных материалов характерно значительное физическое взаимодействие между фазами, осуществляемое, вероятнее всего, в граничном слое благодаря взаимной сегментальной растворимости и диффузии каучука и термопласта.



Рис. 3. Электронные микрофотографии тонких срезов смесевых (а) и «динамически вулканизованных» (б) ТПК на основе СКЭПТ-60/ПЭВД. Содержание ПЭВД в композициях составляет 50 мас. %.

С целью оценки степени термодинамической устойчивости ТПК 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 композиций смесевых ТПК 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 устойчивости 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.

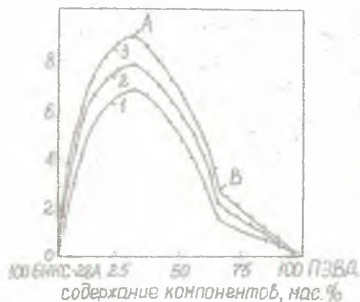


Рис. 4. Зависимость свободной энергии смешения от состава для смесевых ТПК на основе БНКС-28А и ПЭВД: 1 - 100°C, 2 - 150°C, 3 - 200°C

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 модельных смесевых композиций каучук – полиолефин

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

Результаты физико-механических испытаний ТПК 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, прочности, твердости, сопротивлению раздиру) ТПК значительно превосходят традиционные ненаполненные вулканизаты (в 1,5-6 раз), представляя несомненный интерес для производства резинотехнических изделий различного назначения. Причем, если для смесевых ТПК наблюдается практически монотонное улучшение физико-механических показателей и от-

клонение от аддитивности практически не заметно, то для ДТПК характер зависимости свойств от состава - экстремальный (рис. 5).

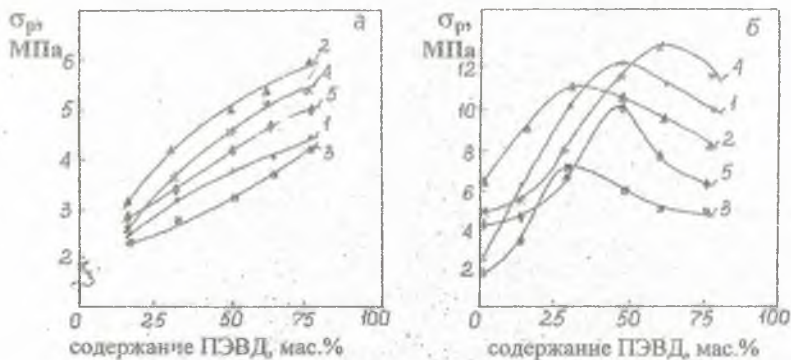


Рис. 5. Влияние содержания полиолефина на условную прочность при растяжении смесевых (а) и «динамически» вулканизированных ТПК (б): 1 - СКЭПТ-60/ПЭВД; 2 - СКИ-3/ПЭВД; 3 - СКС-30-АРКМ-15/ПЭВД; 4 - (СКИ-3+СКД)/ПЭВД 5 - БНКС-28А/ПЭВД

Как видно из рис.5, б, максимальное отклонение от аддитивности наблюдается примерно при одном и том же составе ДТПК (~ 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 вулканизированных» термопластичных композиций на основе одних полимеров отмечено влияние степени шивания 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 требует изменения технологических режимов вулканизации, поскольку проведенные исследования подтвердили эффективность использования стандартных вулканизирующих агентов, характерных для каждого типа каучука.

Для описания концентрационных зависимостей прочностных свойств ТПК, полученных методами механического смешения и «динамической вулканизации», найдены обобщающие формы интерполяционных уравнений, кото-

рые представляют собой зависимости  $Y = B_0 + BX$  (для смесевых ТПК) и  $Y = A + BX + CX^2$  (для "динамически вулканизованных" ТПК).

Изучено влияние широко применяемых в производстве резинотехнических изделий наполнителей (техуглерода, мела и каолина) и пластификаторов (вазелинового масла, масла ПН-6ш и стабилпласта-62) на физико-механические показатели термопластичных композиций. Установлено, что введение пластификаторов в ТПК существенным образом улучшает их эластичные и технологические свойства, снижая при этом прочностные показатели композиции, что соответствует общепринятым представлениям о влиянии этих целевых добавок на свойства резин. Введение всех исследованных нами наполнителей не приводит к существенному усилению ТПК, как этого следовало ожидать, вероятно, вследствие препятствий формированию развитых межфазных слоев из-за ограничения подвижности макромолекул в зонах контакта полимер-наполнитель и кинетических затруднений формирования сетки межмолекулярных зацеплений. Причем прочностные свойства ухудшаются тем в большей степени, чем меньше активность наполнителя, а относительное удлинение понижается тем больше, чем выше активность наполнителя, т.е. в обратном порядке. Показано, что наиболее целесообразным является совместное введение наполнителя и пластификатора в количестве, не превышающем 40 мас.%. Этот прием позволяет максимально сократить содержание полимерной фазы в ТПК, улучшить технологические свойства композиций, поддерживая комплекс эксплуатационных свойств на достаточно высоком уровне и не изменяя технологических режимов изготовления и переработки, что весьма благоприятно с экономической точки зрения.

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

Таблица 2

## Технологические параметры получения ТПК

Термопластичные композиции	СКЭПТ-60/ ПЭВД	СКС-30-АРКМ-15/ ПЭВД	СКИ-3/ ПЭВД	БНКС-28А/ ПЭВД	(СКИ-3 и СКД)/ ПЭВД
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 композиции, мин	10±1	8±1	8±1	12±1	10±1

Установлено, что введение пластика на первой стадии непосредственно в каучуковую фазу является наиболее эффективным. Вероятно, в этом случае до начала вулканизации достигается получение смеси полимеров с определенной степенью диспергирования компонентов, а при последующей вулканизации с одновременным дополнительным смещением полимеров завершается процесс формирования структуры ТПК, что подтверждают результаты электронной микроскопии.

Изучено поведение ТПК в условиях теплового старения. Установлено, что все изученные термопластичные композиции проявляют значительный антиокислительный эффект в условиях теплового старения полимеров по сравнению с традиционными вулканизатами. С увеличением температуры и продолжительности старения происходит падение прочностных показателей всех изученных ТПК. Наблюдаемые при этом изменения энергии активации термоокислительной деструкции  $U_0$ , рассчитанные на основе данных динамической термогравиметрии по методике Бройдо, вероятно, свидетельствуют о происходящих структурных изменениях в термопластичных композициях. Сравнительная оценка равновесного набухания в м-ксилоле ТПК и традиционных вулканизатов на основе соответствующих каучуков показала, что стойкость эластомерной фазы ТПК к термическому старению возрастает по сравнению с вулканизатами. Следовательно, можно полагать, что изменения прочностных свойств ТПК в условиях старения в большей степени связаны с изменениями, происходящими в фазе полиолефина и граничном слое. Высказанное предположение подтверждено результатами физико-механических испытаний и структурных исследований композиций с различной степенью старения.

По результатам динамической термогравиметрии установлено, что в термопластичных композициях наблюдается сильное взаимовлияние компонентов на их термодеструкцию, зависящее в значительной степени от совместимости и фазовой структуры. Отмечено, что важнейшей особенностью термопластичных композиций на основе СКЭПТ-60/ПЭ, СКИ-3/ПЭ и (СКИ-3 + СКД)/ПЭ является повышение термостабильности по сравнению с гомополимерами, что гарантирует получение качественных изделий из них в широком интервале переработки.

*Четвертая глава* посвящена описанию технологии производства термопластичных композиций и резинотехнических изделий, полученных на их основе.

Разработан технологический процесс получения длиномерных профильных уплотнительных изделий на основе «динамически вулканизованных» ТПК. Технологическая схема производства данных резинотехнических изделий, включающая стадии получения гранулированных ТПК и собственно уплотнителей, представлена на рис. 6. Получение ТПК осуществляется в скоростном резиносмесителе ( $n = 40$  об/мин), обеспечивающем равномерное распределение

ингредиентов и частичную вулканизацию в течение короткого времени (6-8 мин).\*

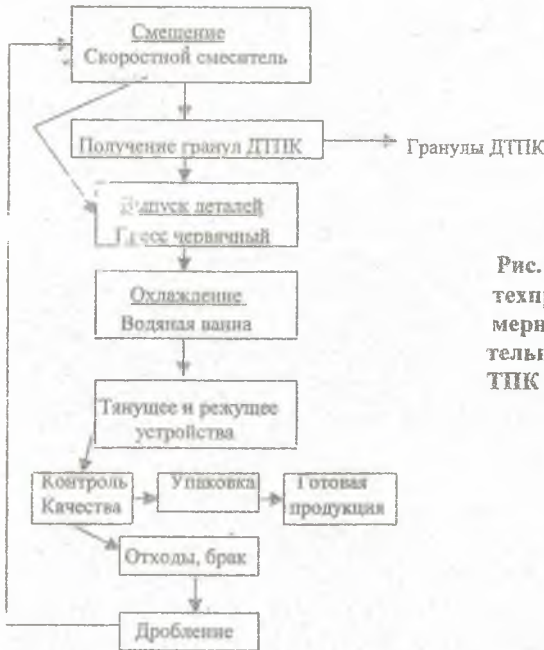


Рис. 6. Схема предлагаемого техпроцесса получения длиномерных профильных уплотнительных изделий на основе ТПК

Далее гранулы ДТПК подаются на формование в червячный пресс, водяную ванну для охлаждения и в тянущее устройство. Поточная линия, кроме того, комплектуется устройством для подсушки материала и дисковыми ножами для резки на мерные длины.

Важнейшими преимуществами предлагаемого техпроцесса получения длиномерных уплотнительных изделий по сравнению с традиционным являются: исключение наиболее энергоемкой и дорогостоящей стадии вулканизации, ликвидация отходов за счет возможности возврата их в переработку и улучшение экологии производства.

Уплотнители, полученные на основе предложенной композиции, можно сваривать, что позволяет получать цельнопрофильный образец как при производстве изделий, так и у потребителя их, материалоемкость их ~ на 30% меньше, чем у резиновых уплотнителей.

Основываясь на разработанном нами техпроцессе получения композиций ТПК, на ОАО «Беларусьрезинотехника» (г.Бобруйск) наработана опытная партия гранул композиции ДТПК, из которой изготовлены опытные образцы дли-

номерных профильных уплотнителей, которые предназначены для комплектации зеркал автомобилей и тракторов.

Наряду с этим нами разработана рецептура и технология изготовления нового гидроизоляционного материала, основой которого являются смесевые термопластичные резины. Использование новой рецептуры позволило улучшить качество материала и технологическое поведение смесей на всех этапах производства, улучшить диэлектрические свойства гидроизоляционного материала, сохраняя при этом уровень физико-механических показателей, предусмотренных технической документацией. Кроме того, преимуществом предлагаемой композиции является отсутствие в рецептуре канцерогенного наполнителя асбеста, что делает ее экологически более чистым материалом. Композиция обладает повышенной гнило-, водо- и морозостойкостью, может применяться в различных климатических зонах и позволяет сократить сезонность строительных работ.

На ОАО «Беларусьрезинотехника» с 1995 г. освоено серийное производство нового рулонного гидроизоляционного материала бризла по схеме, приведенной на рис.7.

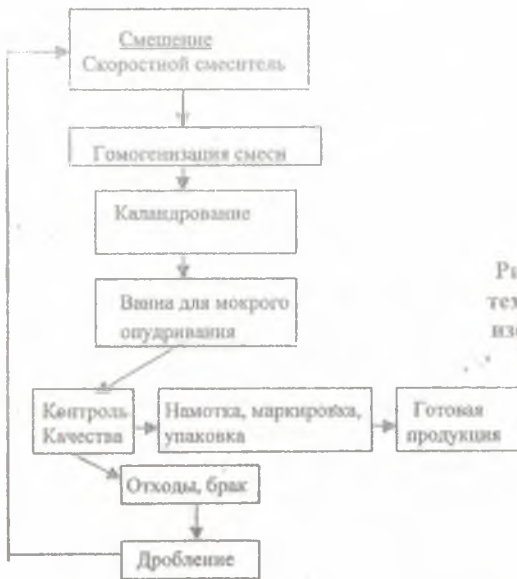


Рис. 7. Схема предлагаемого техпроцесса получения гидро-изоляционного материала

Рулонный гидроизоляционный материал, полученный на основе разработанной рецептуры и технологии изготовления, экологически чист, технологичен, надежен в эксплуатации, его материалоемкость в 2-3 раза ниже, чем у бризола старой марки. Долговечность материала (по ГОСТ 9.713-86) составляет ~15-20 лет.



Внедрение новой рецептуры снизило стоимость одного м<sup>2</sup> бризола на 1130 рублей. Всего за время внедрения рецепта (с 1995 по 1997 г.) в промышленных условиях выпущено 1036246 м<sup>2</sup> нового гидроизоляционного материала бризол. Экономический эффект составил 1170957900 рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в смесевых и полученных «динамической вулканизацией» термопластичных композициях на основе каучуков и кристаллизующихся полиолефинов скорость процесса кристаллизации термопласта и его кристалличность определяются фазовой структурой смеси. Во всех изученных термопластичных композициях наблюдается замедление кристаллизации термопласта, а также смещение пика кристаллизации в низкотемпературную область. Подтверждено, что ТПК являются коллоидными системами, в которых взаимодействие между фазами осуществляется благодаря наличию развитых граничных слоев переменного состава, с условиями образования и перестройки которых связаны особенности поведения и свойства ТПК [1-3, 5-9, 19, 20].

2. Показано, что наиболее существенное влияние на физико-механические свойства термопластичных композиций оказывает их фазовая структура. Обнаруженные отклонения физико-механических показателей от их аддитивных значений на концентрационных зависимостях объяснены протеканием в композициях процессов фазового распада и образованием развитых граничных слоев [1-3, 5, 8-10, 12-15].

3. Произведен расчет термодинамического параметра взаимодействия и энергии смешения в смесевых ТПК на основе различных полимерных пар и определены значения концентраций, при которых термодинамическая устойчивость композиций максимальна [12].

4. Показано, что в условиях теплового старения изменение основных физико-механических показателей ТПК на основе различных полимерных пар, главным образом, связано с процессами, протекающими в фазе термопласта и граничном слое. Повышение температуры приводит к ослаблению межфазного взаимодействия в ТПК, в результате чего увеличивается вероятность расслоения полимеров. Установлено, что в термопластичных композициях наблюдается сильное взаимовлияние компонентов на их термодеструкцию, зависящее в значительной степени от совместимости и фазовой структуры. Несмотря на некоторое снижение термостабильности отдельных композиций, она остается достаточно высокой и существенно превышает интервал температур переработки полимеров, что гарантирует получение качественных изделий из них [18].

5. Отработаны показатели технологических параметров и рецептурные составы термопластичных композиций на основе различных полимерных пар,

позволяющие получать на их основе резинотехнические изделия с высокими эксплуатационными характеристиками. Разработана технология производства на основе термопластичных композиций ряда резинотехнических изделий. Запатентован состав износостойкой и эластичной термопластичной композиции. Осуществлен выпуск опытных образцов уплотнительных резинотехнических изделий для машиностроительного комплекса РБ на основе «динамически вулканизированных» термопластичных композиций. Серийно освоен выпуск полимерного покрытия для изоляции магистральных газо- и нефтепроводов на основе смесевых термопластичных композиций [1, 4, 6, 7, 9-12, 16, 17, 19, 21].

#### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. 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.
2. 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.
3. Мигаль С.С. Исследование термопластичных резин на основе бутадиеннитрильного каучука и полиэтилена // Каучук и резина. - 1999. - №1. - С. 9-11.
4. Щербина Е.И., Долинская Р.М., Мигаль С.С. Термопластичные резины - новый композиционный материал // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и технология органических веществ. - Мн.: БГТУ, 1994. - Вып. II. - С. 32-36.
5. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Ситнов А.А. и др. Термопластичные композиции на основе смесей каучуков и пластиков // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1996. - Вып. III. - С. 88-93.
6. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Изучение свойств и структуры термопластичных резин на основе СКИ-3 и ПЭВД // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1997. - Вып. IV. - С. 82-86.
7. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Изучение свойств и структуры термопластичных композиций на основе БНК-26 и ПЭВД // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1997. - Вып. V. - С. 74-78.
8. Мигаль С.С. Исследование структуры смесевых термопластичных резин // Сб. Труды БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. - Мн.: БГТУ, 1998. - Вып. VI. - С. 52-57.
9. 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.

10. 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.

11. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Гидроизоляционный материал на основе смесевых термопластичных композиций // РЭКнефтехим-1: Сб. докл. первой межд. научн.-практ. конф., Новополоцк, 29-30 окт. 1997 г. / ПГУ. - Новополоцк, 1998. - С. 95-99.

12. 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.

13. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Термопластичные композиции на основе бутадиенстирольного каучука и полиэтилена // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. научн.-технич. конф., Солигорск, 12-13 сент. 1995. /ИММС им. В.А.Белого. - Солигорск, 1995. - С. 38-39.

14. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Термопластичные композиции на основе смесей каучуков и термопластов // Пути повышения работоспособности и эффективности производства шин и резиновых изделий: Тез. докл. Первой Украинской научн.-технич. конф., Днепропетровск, 20-24 сент. 1995. / УГХТУ. - Днепропетровск, 1995. - С. 87.

15. Мигаль С.С., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Использование утильной резины в качестве основы композиционных материалов // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: Тез. докл. Междунар. научн. конф., Витебск, 3-4 окт. 1995 г. / Отдел проблем ресурсосбережения АНБ. - Витебск, 1995. - С. 125.

16. Русецкий В.В., Долинская Р.М., Мигаль С.С., Щербина Е.И. Новый гидроизоляционный материал на основе полимерной композиции // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: Тез. докл. III Российской научно-практ. конф. резинщиков, Москва, 13-17 мая 1996 г. / НИИШП. - М., 1996. - С. 213.

17. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Щербина Е.И., Русецкий В.В. Разработка нового композиционного материала на основе каучука и пластика для изготовления комплектующих изделий // Новые материалы и технологии: Тез. докл. II респ. начн.-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1996 г. / Материалы. Технологии. Инструмент. - Гомель, 1996. - № 2. - С. 61.

18. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Изучение теплового старения термопластичных резин на основе СКС-30-АРКМ-15/ПЭВД // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и

будущее: Тез. докл. V Российской научно-практ. конф. резинщиков, Москва, 11-15 мая 1998 г. / НИИШП. - М., 1998. - С. 296-297.

19. Мигаль С.С. Исследование термопластичных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и полиэтилена // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: Тез. докл. V Российской научно-практ. конф. резинщиков, Москва, 11-15 мая 1998 г. / НИИШП. - М., 1998. - С. 296-297.

20. Мигаль С.С. Исследование термопластичных резин на основе каучуков общего назначения и полиолефинов // Новые материалы и технологии: Тез. докл. III респ. научн.-техн. конф., Минск, 21-22 мая 1998 г. / Материалы. Технологий. Инструмент. - Гомель, 1998. - Т.3, № 2. - С. 88.

21. Пат. 2373 С1 ВУ, МКИ<sup>6</sup> С 08 L 9/00, С 08 L 23/06. Термопластичная композиция / Р.М.Долинская, С.С.Мигаль, Е.И.Родионова, В.В.Русецкий, Е.И.Щербина - № 960052; Заявл. 13.02.96; Опубл. 15.04.98 // Афицыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. - 1998. - № 3. - С. 170.



Мигаль Светлана Степановна

## ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ

КАУЧУКИ, ПОЛИОЛЕФИНЫ, ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, «ДИНАМИЧЕСКАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ», ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, СВОЙСТВА

Объекты исследования – термопластичные композиции, полученные на основе многотоннажных каучуков и полиолефинов методами механического смешения и «динамической вулканизации».

Цель работы - изучение факторов, определяющих структуру и свойства термопластичных композиций на основе каучуков и полиолефинов и разработка составов и технологии производства изделий на их основе.

Установлено, что общей характерной особенностью исследованных смесевых и «динамически вулканизированных» термопластичных композиций является замедление процесса кристаллизации, изменение степени кристалличности термопласта по сравнению с аддитивными значениями, а также температур его плавления и кристаллизации. Этот факт объяснен формированием в композициях граничных слоев различного строения, с условиями образования и перестройки которых связаны особенности поведения и свойства ТПК.

Проведена термодинамическая оценка совместимости в смесевых композициях в зависимости от температуры, количества и природы смешиваемых компонентов и определены интервалы концентраций, при которых термодинамическая устойчивость композиций максимальна.

Установлено влияние полимерной фазы, вулканизирующих агентов, наполнителей и пластификаторов на физико-механические показатели ТПК.

Отработаны значения технологических параметров и рецептурные составы термопластичных композиций на основе полимеров с различными энергиями когезии.

Изучено поведение ТПК в условиях теплового старения и определены температурные интервалы их эксплуатации.

Разработаны составы и технологии производства некоторых видов резинотехнических изделий на основе ТПК.

## ТЭХНАЛОГІЯ І ЎЛАСЦІВАСЦІ ТЭРМАПЛАСТЫЧНЫХ КАМПАЗІЦЫЙ НА АСНОВЕ КАЎЧУКАЎ І ПОЛІАЛЕФІНАЎ

КАЎЧУКІ, ПОЛІАЛЕФІНЫ, ТЭРМАПЛАСТЫЧНЫЯ КАМПАЗІЦЫ  
«ДЫНАМІЧНАЯ ВУЛКАНІЗАЦЫЯ», ТЭХНАЛОГІЯ АТРЫМАННЯ  
СТРУКТУРА, ТЭРМАДЫНАМІЧНАЯ ЎСТОЙЛІВАСЦЬ, УЛАСЦІВАСЦІ.

Аб'екты даследавання – тэрмапластычныя кампазіцыі (ТПК), атрыманыя на аснове многатанажных каўчукаў і поліалефінаў метадамі механічнага змешвання і «дынамічнай вулканізацыі».

Мэта работы – даследаванне фактараў, якія вызначаюць структуру і ўласцівасці тэрмапластычных кампазіцый на аснове каўчукаў і поліалефінаў і распацоўка саставаў і тэхналогіі атрымання вырабаў на іх аснове.

Выяўлена, што агульнай характэрнай асаблівасцю змешаных і «дынамічна вулканізаваных» тэрмапластычных кампазіцый з'яўляецца запавольванне працэсу крышталізацыі, змяненне ступені крышталічнасці тэрмапласту ў параўнанні з адытыўнымі значэннямі, а таксама тэмператур яго длаўлення і крышталізацыі. Гэты факт растлумачаны фарміраваннем у кампазіцыях гранічных слаёў рознай будовы, з умовамі ўтварэння і перабудовы якіх звязаны асаблівасці паводзін і ўласцівасці ТПК.

Праведзена тэрмадынамічная ацэнка сумяшчальнасці ў змешаных кампазіцыях у залежнасці ад тэмпературы, колькасці і прыроды змешваемых кампанентаў і вызначаны інтэрвалы канцэнтрацый, пры якіх тэрмадынамічная ўстойлівасць кампазіцый максімальная.

Вызначаны ўплыў палімернай фазы, вулканізуючых агентаў, напаяльнікаў і пластыфікатараў на фізіка-механічныя ўласцівасці ТПК.

Адпрацаваны значэнні тэхналагічных параметраў і рэцэптурныя саставы ТПК на аснове палімераў з рознымі энергіямі кагезіі.

Вывучаны паводзіны ТПК ва ўмовах цеплавога старэння і вызначаны тэмпературныя інтэрвалы іх эксплуатацыі.

Распрацаваны саставы і тэхналогіі атрымання некаторых відаў гума-тэхнічных вырабаў на аснове ТПК.

Migal Svetlana Stepanovna

## THE TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF THERMOPLASTIC COMPOSITIONS BASED ON RUBBERS AND POLYOLEFINS

RUBBERS, POLYOLEFINS, THERMOPLASTIC COMPOSITIONS, «DYNAMIC VULCANIZATION», PRODUCTION TECHNOLOGY, STRUCTURE, THERMODYNAMIC STABILITY, PROPERTIES

The objects of research were thermoplastic compositions produced on the basis of multitonnage rubbers and polyolefins using the methods of mechanical mixing and "dynamic vulcanization".

The purpose of the work was to investigate the factors influencing the structure and the properties of thermoplastic compositions on the basis of rubbers and polyolefins as well as to develop compositions and technology of production of a range of products on their basis.

It was found, that the common characteristic of the blended and dynamically vulcanized thermoplastic compositions under research was the slowing down of the crystallization process, the change in the degree of thermoplast crystallinity as compared to the additive values, as well as in the temperatures of melting and crystallization. The explanation of this fact lies in the formation of border layers of different structure in the composition, with the conditions of formation and restructuring of which are the peculiarities of behaviour and the properties of thermoplastic compositions closely connected.

A thermodynamic estimation of compatibility in the blend compositions was performed depending on the temperature, content and the nature of the blended components, and the values of concentration at which the thermodynamic stability of the compositions was at its maximum was defined.

The influence of the polymer phase, the vulcanizing agents, fillers and plastifiers on the compositions was investigated.

The values of the technological parameters and the recipes of the compositions based on polymers with various quantities of energy of cohesion were arrived at.

The behaviour of the compositions under the conditions of thermal aging was researched and the temperature intervals of their operation were defined.

The compositions and the technology of production of some kinds of rubber products on the basis of thermoplastic compositions were developed.

43 ар

Мигаль Светлана Степановна

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ

Подписано в печать 28.04.99. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Усл. кр.-отт. 1,5. Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 80 экз. Заказ 232.

Белорусский государственный технологический университет  
220050, Минск, Свердлова, 13а

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного  
технологического университета.  
220050, Минск, Свердлова, 13.