

Э. Т. Крутько, профессор; Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник;
Е. И. Щербина, профессор; Т. С. Марусова, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Receiving of thermoplastic elastomers by the method of “dynamic vulcanization” is one of the perspectives way of creation new materials for rubber products. Their further use are connected with improved of the complex physical-mechanical properties.

The purpose of the given work is the research of the thermoelastoplastic compositions on the basis of the functional polyethylene. In this work as the objects of research was used the thermoelastoplastic, got from isoprene-butadiene rubber and high pressure polyethylene composition, modifying with m-phenylene-bis-maleamidacid. The paper demonstrates that isoprene-butadiene rubber compounds can be modified with functional polyethelene by m-phenylene-bis-maleamidacid. It was achived as a result of the conducted researches, that the modifying by functional ethylene thermoelastoplastic rubber product excel vulcanizates from rubber mixture on the level of physical-mechanical properties.

Введение. Композиционные материалы на основе смесей каучуков и термопластов, полученные методом «динамической вулканизации» (термопластичные вулканизаты – ТПВ), являются одними из наиболее перспективных полимерных материалов [1–3].

Производство и потребление термопластичных композиций в настоящее время наиболее динамично по сравнению с другими полимерными материалами. Так, уже сейчас их потребление за рубежом составляет более 15% мирового потребления каучуков и оценивается примерно в 560 тыс. т в год [4].

Необычное сочетание свойств ТПВ обусловлено наличием специфической двухфазной структуры (микродисперсионные частицы сшитого каучука диспергированы в термопласте), в которой взаимодействие между фазами осуществляется за счет физических связей с образованием развитого граничного слоя переменного состава [5].

Размеры и строение граничного слоя определяют технологические и физико-механические свойства ТПВ и воспроизводимость свойств при повторной переработке [5].

Известно, что в смесях полимеров для взаимодействия фаз на межфазной границе возможно использование различных технологических добавок [6]. Среди таких добавок особый интерес представляют имидосодержащие соединения, например бис-малеинимиды, обладающие высокой реакционной способностью при повышенных температурах, что способствует формированию густосшитой сетчатой структуры в системе вулканизирующей группы, а также увеличению адгезионного взаимодействия между компонентами за счет наличия как непердельной связи, так и активных функциональных групп.

Промежуточными продуктами при синтезе бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот путем низкотемпературного ацилирования

ароматических диаминов в диметилформамиде по методике, описанной в работе [6], являются бис-амидокислоты. Наличие в их структуре карбоксильных групп является предпосылкой более высокой реакционной способности по сравнению с бис-имидами и в соответствии с этим большей эффективности модифицирования.

Основная часть. Целью проводимой работы является разработка и исследование свойств термопластичной композиции на основе изопренового каучука с целью улучшения физико-механических показателей исследуемых композиций, а именно: снижения времени вулканизации, повышения сопротивления истиранию, сопротивления расслоению известной термопластичной композиции [7, 8] при сохранении на уровне других ее физико-технических показателей.

При проведении данного исследования разработана термопластичная композиция (табл. 1) на основе изопренового каучука, полиолефина и оксида цинка, которая в качестве полиолефина содержит полиэтилен высокого давления и низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой, и дополнительно бутадиеновый каучук, серу, тиурам, каптакс и синтетические жирные кислоты фракции C₁₇–C₂₁. Рецепт термопластичной композиции представлена в табл. 1.

Получение термопластичной композиции осуществляли на обогреваемых лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160П следующим образом. Смешивали изопреновый (46,9% мас.) и бутадиеновый (15,6% мас.) каучуки с полиэтиленом высокого давления (15,6% мас.) и низкомолекулярным полиэтиленом, модифицированным 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой (15,7% мас.) в вязкотекучем состоянии в течение 5 мин. В полученную смесь последовательно вводили оксид цинка (3,1% мас.) и синтетические жирные кислоты фракций C₁₇–C₂₁ (0,6% мас.).

Таблица 1

Рецептура термопластичной композиции

Компонент	Содержание, % мас.
Изопреновый каучук	24,2–46,9
Бутадиеновый каучук	8,1–15,6
Полиэтилен высокого давления	15,6–32,3
Низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой	15,7–32,2
Оксид цинка	1,6–3,1
Сера	0,6–1,3
Тиурам (тетраметилтиурамдисульфид)	0,5–0,9
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	0,2–0,3
Синтетические жирные кислоты фракции C ₁₇ –C ₂₁	0,3–0,6

Смесь подвергали динамической вулканизации с помощью серной вулканизирующей системы, содержащей 0,9% мас. тиурама, 0,3% мас. каптакса и 1,3% мас. серы, при температуре 140–150°C в течение 8–9 мин.

Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при температуре 160–170°C и давлении 10–15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением.

Физико-механические показатели термопластичной композиции:

– условную прочность при разрыве, относительное удлинение при растяжении, остаточную деформацию после разрыва определяли по ГОСТ 270–75;

– сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–73;

– твердость – по ГОСТ 263–75;

– эластичность по отскоку – по СТ СЭВ 108–74;

– истираемость – по ГОСТ 426–66.

Составы композиций и результаты их испытаний представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Состав композиции

Ингредиент	Композиция для сравнения [8], % мас.	Предлагаемая композиция, % мас.		
		1	2	3
Изопреновый каучук	10,0	46,9	28,8	24,2
Бутадиеновый каучук	–	15,6	9,6	8,1
Полиэтилен высокого давления	–	15,6	28,8	32,3
Низкомолекулярный полиэтилен, модифицированный 5% мас. мета-фенилен-бис-малеамидокислотой (плотностью 645 кг/м ³)	–	15,7	28,9	32,2
Полипропилен	83,6	–	–	–
Оксид магния	0,04	–	–	–
Синтетические жирные кислоты фр. C ₁₇ –C ₂₁	–	0,6	0,4	0,3
Оксид цинка	1,0	3,1	1,9	1,6
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	–	0,3	0,25	0,2
Тиурам (тетраметилтиурамдисульфид)	–	0,9	0,6	0,5
Сера	–	1,3	0,75	0,6
Zn-диэтилдитиокарбомат	0,3	–	–	–
Тальк	5,0	–	–	–
Антиоксидант фенольного типа	0,07	–	–	–

Физико-механические показатели композиции

Физико-механические показатели	Композиция для сравнения [8], % мас.	Предлагаемая композиция, % мас.		
		1	2	3
Относительное удлинение при растяжении, %	540	420	470	450
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	15	16	15	15
Сопrotивление раздиру, кН/м	28,0	78,0	82,0	84,0
Твердость по Шор А, усл. ед.	80,0	87,0	88,0	88,0
Эластичность по отскоку, %	26,0	42,0	44,0	46,0
Истираемость $n \times 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$	180,2	132,4	128,2	127,2
Сопrotивление расслоению, Н/м	10,0	16,8	17,6	18,0
Оптимальное время вулканизации, мин, при температуре 143°C	20	10	13	14

Из данных табл. 2, 3 видно, что полученная термопластичная композиция обладает улучшенными физико-механическими показателями:

– сопротивление раздиру – 78–84 кН/м (у известной композиции 28,0 кН/м);

– эластичность по отскоку – 42–46% (у известной композиции – 26,0%);

– истираемость $(127,2–132,4) \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$ (у известной композиции $180,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3/\text{Дж}$).

Таким образом, в результате исследований было установлено, что введение в состав композиции низкомолекулярного полиэтилена (ПЭВД), модифицированного бис-амидокислотой, вероятно, способствует повышению физического и химического взаимодействия компонентов на границе раздела фаз, обуславливая образование специфических структур в композициях, что приводит к улучшению физико-механических показателей материала на основе композитов каучук – термопласт.

Кроме того, при введении в состав композита ПЭВД низкой молекулярной массы, модифицированного реакционноспособным компонентом, содержащим реакционноспособные карбоксильные группы и непредельные связи, улучшаются технологические показатели, в частности наблюдается снижение почти вдвое оптимального времени подвулканизации при температуре 143°C с 20 до 10–14 мин.

Заключение. Таким образом, очевидно, что метод модификации на стадии переработки полимеров в готовые изделия имеет немало достоинств, основными из которых являются возможность введения модификатора требуемого

состава в количестве, необходимом в каждом конкретном случае, и возможность модификации смеси каучуков.

К модифицирующим добавкам предъявляется ряд требований: многофункциональность; промышленная доступность; высокая реакционная способность, позволяющая осуществлять процесс в сравнительно мягких условиях; малая токсичность; большая модифицирующая активность.

Литература

1. Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
2. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; под ред. Ю. К. Гудовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
3. Ван-дер-Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван-дер-Кревелен. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
4. Велан, Т. Литье под давлением термопластичных эластомеров / Т. Велан, Дж. Гофф // Полимеры и резина. – Т. 2, вып. 3. – 1991. – С. 32–40.
5. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
6. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]. – Минск: БГТУ, 2002. – 320 с.
7. Термопластичная композиция: патент США 5100947, МПК С08К 3/10, 1992.
8. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.