

УДК 678.4.074

С.С.Мигаль, аспирант;  
Р.М.Долинская, вед.н.сотр.;  
Е.И.Щербина, профессор;  
В.В.Русецкий, гл. технолог АО  
"Беларусьрезинотехника".

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3 И ПЭВД

Mixed elastomer-plastic compositions are attach great importance in modern science. Molecular structure and properties of polymer blends have been studied the method DTA and electron microscopy.

В технологии переработки полимеров все большее развитие получает производств полимерных композиционных материалов. Это направление стало приоритетным не только в технологии резины, но и в области переработки пластмасс. Среди различных методов получения композитов основным технологическим процессом в настоящее время является смешение [1].

Известно [1,2], что при высокотемпературном механическом смешении эластомера с термопластом с одновременной вулканизацией каучука можно получать термопластичные резины (ТПР) с высокими физико-механическими показателями. Однако основное внимание отечественными и зарубежными исследователями уделяется термопластичным композициям (ТПК) на основе этиленпропиленового (СКЭПТ), бутадиеннитрильного (СКН) и натурального (НК) каучуков.

Данная работа посвящена изучению свойств и структуры термопластичных резин на основе комбинации изопренового каучука и полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полученных методом "динамической вулканизации".

В качестве объектов исследования были выбраны: наиболее много-тоннажный каучук промышленности СК - изопреновый каучук СКИ-3 (ГОСТ 14325-79) и полиэтилен высокого давления марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77), имеющие наиболее близкие энергии когезии и сродство друг к другу (параметры растворимости каучука и пластика равны соответственно  $16,8 \cdot 10^6$  и  $16,3 \cdot 10^6$  (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>) [3]. Каучук вулканизовали традиционной серосодержащей системой.

Термопластичные резины получали на обогреваемых вальцах ЛВ 320 160/160 П в течение 10 мин (температура валков 140-150°C) по технология, описанной в работе [4]. Образцы формовали в электропрессе в течение 10 мин под нагрузкой 10 МПа при экспериментально установленной температуре с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин.

Физико-механические свойства композиций определяли по соответствующим стандартам. Степень вулканизации каучука оценивали по данным равновесного набухания в м-ксилоле. Структуру вулканизатов изучали методом электронной микроскопии, дифференциально-термического (ДТА) и рентгенографического анализов. Для оценки степени кристалличности композиции рентгенографическим методом использовали методику, описанную в литературе [5].

Исследование термопластичных композиций различного состава на основе СКИ-3/ПЭВД показало, что с повышением содержания термопласта наблюдается рост практически всех прочностных показателей. Причем зависимость свойств от состава для ТПР имеет немонотонный, а для ряда показателей - экстремальный характер (рис. 1).

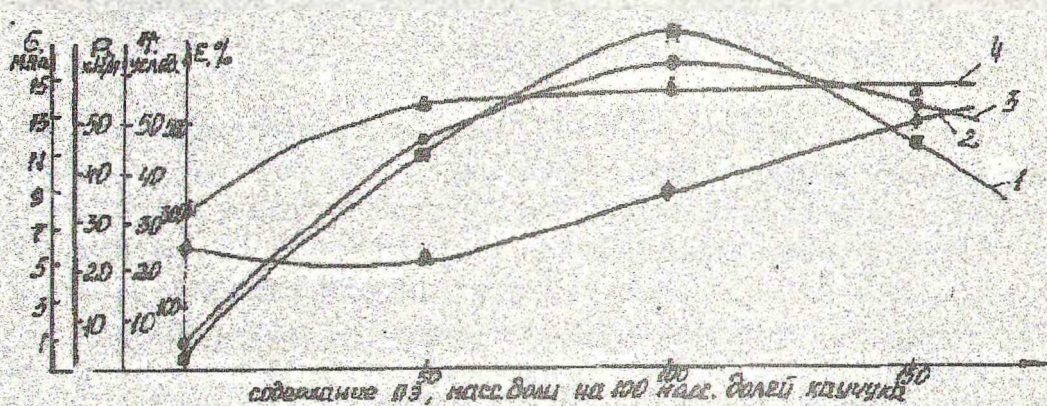


Рис. 1. Влияние содержания ПЭВД на следующие физико-механические показатели ТПР на основе комбинации СКИ-3/ПЭВД:

- 1 - условная прочность при растяжении, ( $\sigma$ ), МПа;
- 2 - относительное удлинение при разрыве, ( $\epsilon$ ), %;
- 3 - сопротивление раздиру, (P), кН/м;
- 4 - твердость по Шор А, (T), усл. ед.

Это свидетельствует о сложных процессах формирования структуры термопластичных композиций. Изучение вулканизационной структуры ТПР методом равновесного набухания в м-ксилоле показало, что для нее характерно увеличение степени сшивания каучука ( $1/Q$ ) с повышением содержания термопласта в смеси и уменьшение ( $1/Q$ ) до уровня степени сшивания ненаполненного эластомера после полного удаления термопласта из композиции экстракцией кипячением в м-ксилоле (рис. 2).

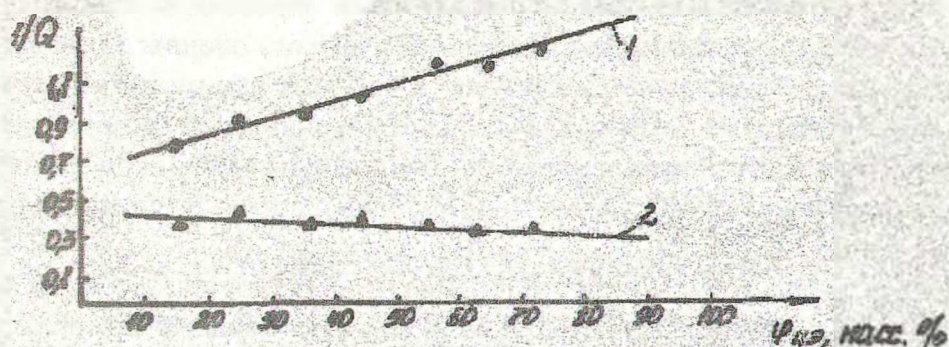


Рис. 2. Изменение степени сшивания каучука в ТПР на основе СКИ-3 и ПЭВД от содержания последнего:  
 1 - образец ТПР до экстракции ПЭВД горячим м-ксилолом;  
 2 - образец ТПР после экстракции ПЭВД горячим м-ксилолом

Полученные данные указывают на отсутствие или малую долю химического взаимодействия между эластомером и термопластом. Кажущееся же увеличение степени сшивания СКИ-3, а также прочностных характеристик композиции при повышении содержания ПЭВД в ней связано, по-видимому, с физическим взаимодействием сшитого эластомера и пластика.

Эти выводы согласуются с электронно-микроскопическими данными, согласно которым для термопластичных композиций характерна двухфазная структура с размытой границей раздела.

Подтверждением наличия развитого граничного слоя служат изменения в кристаллической структуре ТПР (табл.).

В композициях со сравнительно небольшой долей термопласта (15-30 масс.%) по сравнению с аддитивными значениями наблюдается уменьшение температуры плавления и раздвоение эндотермического пика плавления ПЭВД, а также некоторое уменьшение средней степени кристалличности фазы термопласта в ТПР. Это связано с тем, что отдельные макромолекулы каучука, концентрирующиеся преимущественно в наиболее дефектных междоменных зонах ПЭВД, затрудняют упорядоченное расположение ПЭВД на поверхности центров кристаллизации, что в большей степени снижает скорость кристаллизации, а следовательно, и степень кристалличности образцов по сравнению с аддитивным изменением этих показателей. В то же время изменяется отношение интенсивностей рефлексов на рентгенограммах ТПР, что указывает на ориентацию макромолекул ПЭВД в ТПР.

Таблица. Результаты структурных исследований термопластичных резин на основе СКИ-3 и ПЭВД

Показатели	Содержание ПЭВД, масс. %			
	15,5	31	48	58
Степень кристалличности ТПР, $\alpha$ , %	12,5	25,8	40,5	44,3
Отношение интенсивности- рентгеновского рассеяния $I_1/I_2$	0,7	1,95	2,4	2,6
Аддитивная степень кри- сталличности ПЭ, $\Phi_{ПЭ} * \alpha_{ПЭ}$ , %	13,3	28,2	40,8	45,4
Температура максимума плавления ПЭВД, °С	124	126	134	137
Температура конца плавлени- я ПЭВД, °С	138	145	148	150

На основании приведенных экспериментальных данных можно предположить формирование структуры ТПР. Так как СКИ-3 и ПЭВД имеют близкие параметры растворимости, а смешение происходит при повышенной скорости сдвига, то, вероятно, полимеры частично растворяются друг в друге. При введении в расплав вулканизирующих агентов создаются условия для сшивания макромолекул каучука, что приводит к уменьшению взаимной совместимости полимеров. Поскольку сшивание каучука происходит при непрерывном перемешивании, то в результате механохимических процессов каучуковая фаза разрывается. В результате образуется структура, состоящая из непрерывной матрицы термопласта, микрогелевых частичек каучука, диспергированных в матрице и развитого граничного слоя между фазами. В соответствии с современными представлениями о микроструктуре смесей [6] граничный слой включает по крайней мере две разновидности структуры. Во-первых, это слой сегментальной растворимости, возникающий как результат взаимной диффузии сегментов полимеров. Так как в ТПР перемещения цепей стабилизированы сшиванием макромолекул каучука, то этот слой является термодинамически равновесным. Вторая разновидность структуры связана с неравновесностью конформаций макромолекул, непосредственно примыкающих к границе раздела фаз. В термопластичных резинах неравновесная часть представляет собой, вероятно, микродисперсию термопласта в сшитом эластомере. При охлаждении при-

готовленной композиции происходит быстрая кристаллизация ПЭВД и фиксация как дисперсионной среды (пластика), так и граничного слоя, по которому происходит передача и релаксация напряжения в системе.

Таким образом, очевидно, что особенности поведения и свойства термопластичных резин, получаемых методом динамической вулканизации, связаны, в первую очередь, с условиями образования и перестройки граничного слоя. А для сохранения свойств ТПР особенно важно стабилизировать неравновесную часть граничного слоя, а следовательно, и взаимодействие между фазами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси / Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена. - М.: Мир, 1981. - Т.2.
2. Канаузова А.А. Получение термопластичных резин методом динамической вулканизации и их свойства. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985.
3. Шварц А.Г., Динзбург Б.И. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. - М.: Химия, 1972.
4. Щербина Е.И., Долинская Р.М., Мигаль С.С. Термопластичные резины - новый композиционный материал // Сб. научн. тр. БГТУ. - 1994. - Сер. Химия и технология органических веществ. - Вып. II. - С.32-36.
5. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. - Л.: Химия, 1972.
6. Кулезнев В.Н., Усачев С.В. Межфазные слои и их влияние на механические свойства модельных смесей каучуков // Матер. Междунар. конф. по каучуку и резине (27.09-1.10.94) / "JPC 94". - Москва, 1994. - С. 288-299.

УДК 678.7.067.5

В.П.Ставров, проф.;  
Е.И.Кременевская, инж.

#### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОПИТКИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАСПЛАВАМИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Are adduced dependences of durations of impregnations of layers from parameters of structures and properties of liquid. The factors filtration are received. On constructed model the process impregnation of liquid through fibrous system.

Проблема проникновения жидкостей через пористые среды в течение последних десятилетий привлекает устойчивое внимание исследователей. Неослабевающий интерес к проблеме проницаемости пористых сред обу-