

Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник; Е. И. Щербина, профессор;
Н. П. Побединская, инженер

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ «ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ» ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

A study has been carried out on the change of the degree of crystallinity of the compositions.

Существующая технологическая практика изготовления полимерных композиций, в частности эластомерных, показывает, что почти любую пару полимеров можно смешать при температурах, выше температуры стеклования компонентов. Вследствие высокой вязкости макрооднородная система не расслаивается на макроскопические фазы. Однако возможность механического смешения не говорит еще об их совместимости и о характере свойств композиции.

При смешении полимеров друг с другом могут образовываться системы трех видов: термодинамически совместимые, несовместимые и частично совместимые. Известно [1], что термодинамическая несовместимость полимеров является правилом, а термодинамическая совместимость – редким исключением. Следовательно, устойчивость полимерных смесей и их способность к длительной эксплуатации определяются высокой вязкостью системы, а также взаимодействием полимеров на границе раздела фаз, в первую очередь за счет образования переходного слоя.

В качестве основного объекта исследования использовался бутадиен-стирольный каучук (СКС-30-АРКМ-15). Он устойчив при механической и термоокислительной пластикации. Для получения смесей полимеров использовали также полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Характеристика исследуемых полимеров приведена в табл. 1.

Полимерные композиции изготавливали на обогреваемых вальцах ЛВ 320 160/160П при температурах, превышающих температуру текучести термопласта на 10°C. Затем образцы формовали методом прессования при температуре, на 20°C выше температуры плавления пластика, в течение 10 мин под нагрузкой 10 МПа с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин. С целью предотвращения налипания расплава к формирующим плитам формование образцов производилось между прокладками из целлофана. Для вулканизации использовали вулканизирующую систему, характерную для бутадиен-стирольного каучука.

Для изучения термических изменений в композициях использовали методы дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (ДСМ). Дифференциально-термические исследования проводили на дериватографе ОД-102 при скорости нагрева 2,5 град/мин в температурном интервале 25–500°C, масса навески составляла 500 мг. Температуры плавления, начала разложения определяли по положению соответствующих пиков на кривых ДТА [2]. Регистрацию рентгеновской дифракционной картины производили с помощью дифрактометра ДРОН-2,0, обеспечивающего чувствительность и точность измерения [3] при излучении Cu и K α и длине волны 1,54 Å.

Таблица 1

Основные физико-механические свойства используемых полимеров

Формула элементарного звена	Свойства	
$\left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_m$	Каучук СКС-30-АРКМ-15	
	Молекулярная масса, тыс.	820
	Плотность, кг/м ³	930
	Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	17,4
	Температура стеклования, °С	-50
	Условная прочность при растяжении, МПа	2,0
$\left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n$	Полиэтилен высокого давления	
	Плотность, кг/м ³	918
	Показатель текучести расплава при 190°C, массе груза 2,16 кг, г/10 мин	2,0
	Степень кристалличности, %	40,0
	Прочность при разрыве, МПа	12,2
	Относительное удлинение при разрыве, %	600
	Температура плавления, °С	103–108

О характере молекулярной упаковки термопласта в композициях судили по положению максимумов на дифракционных кривых и по величине весовой степени кристалличности, определенной по методике Германса и Вейдингера [4].

Размеры кристаллов определяли по формуле Шеррера [5]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

где L – размер кристалла, Å; K – коэффициент, зависящий от формы кристалла; λ – длина волны, Å; β – расширение линии, рад; θ – брегговский угол, град.

Величину β определяли на уровне половины высоты максимума линии после вычета аморфного гало [4].

Данные рентгенофазового и дифференциально-термического анализов полимерных композиций, полученных методом «динамической вулканизации», свидетельствуют о сложном характере формируемых структур. Как видно из рис. 1, для «динамически вулканизированных» композиций, содержащих ПЭВД, на дифрактограммах четко прописываются рефлексы ПЭВД при $2\theta = 25^\circ$ и 28° и аморфное гало каучука с максимумом в области $2\theta = 22-23^\circ$. С ростом концентрации ПЭВД увеличивается интенсивность его пиков. Однако угловое положение максимумов рефлексов несколько смещается в сторону меньших углов, что указывает на ориентацию макромолекул ПЭВД в композициях, полученных методом «динамической вулканизации». Кроме того, наблюдается некоторое расширение рефлексов, что, вероятно, свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов.

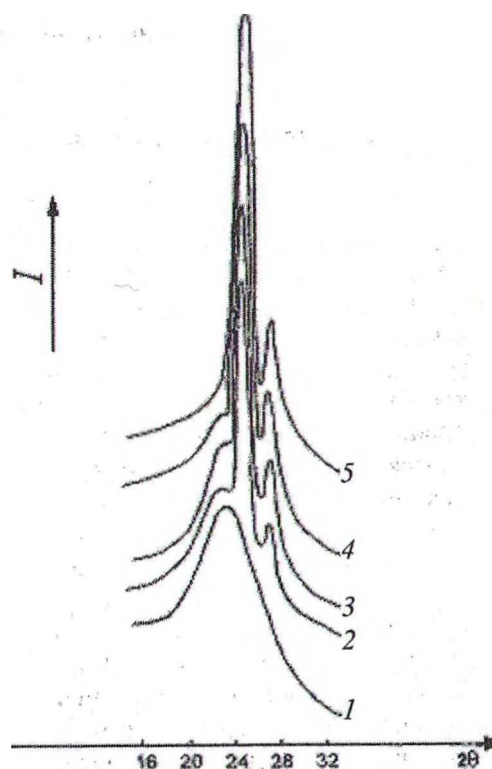


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами:

- 1 – каучук СКС-30-АРКМ-15;
2 – ДТПК на основе СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (30 мас. %); 3 – ДТПК на основе СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (45 мас. %);
4 – ДТПК на основе СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (65 мас. %); 5 – ПЭВД

Для исследуемых композиций наблюдается некоторое снижение степени кристалличности пластиков по сравнению с аддитивными значениями, а также уменьшение температуры плавления и раздвоение эндотермического пика плавления ПЭВД при его содержании 20–50 мас. долей на 100 мас. долей каучука (15–30 мас. %), что связано с уменьшением размеров кристаллитов (табл. 2).

Таблица 2

Результаты структурных исследований ТПК

Содержание пластика, мас. %	Метод исследования					
	ШУРР				ДТА	
	W_p , %	I_1/I_2	L , нм	$\Phi_{пз} \cdot W_{пз}$	$T_{пл}^{max}$, °С	$T_{пл}^k$, °С
15	7,8	0,65	15,3	10,1	90/93	120
30	13,0	1,75	15,7	20,2	94	122
45	24,0	1,90	15,8	29,3	96	127
60	29,0	2,15	16,3	39,0	98	129
65	34,0	2,25	16,4	42,3	103	130
75	36,6	2,35	16,4	45,5	104	132

Из изложенного выше следует, что характерной особенностью исследованных «динамически вулканизованных» композиций 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 протяженных морфологических изменений в контактных областях «полимер – полимер» и формированием в композициях граничных слоев. С одной стороны, в этих слоях, вероятно, могут возникать участки микроориентирования ПЭВД, являющиеся зародышами структурообразования, которые, в свою очередь, облегчают протекание начала кристаллизации и способствуют формированию более регулярных кристаллических образований термопластов. Результатом этого, видимо, является повышение температуры кристаллизации пластиков в изученных композициях.

С другой стороны, вследствие межмолекулярного взаимодействия, возможно, имеет место ограничение молекулярной подвижности пластика, снижающее скорость кристаллизационного процесса.

Вероятно, следствием этого является снижение степени кристалличности пластика в композициях по сравнению с гомополимерами, и в результате этого возможен переход некоторой части кристаллической фазы в аморфную.

Из рис. 2 видно, что для композиций, полученных методом «динамической вулканизации», форма перехода в области между температурами текучести T_f полимеров усложняется: T_f термопластичной композиции смещается в сторону меньших температур, что, вероятно, указывает на частичное совмещение каучука и термопласта и является косвенным подтверждением существования заметного по величине граничного слоя. В связи с этим, на наш взгляд, «динамически вулканизованные» композиции следует рассматривать как гетерогенные системы, соединение элементов структуры в которых происходит благодаря граничному слою более сложного строения.

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов установлено, что общей характерной особенностью «динамически вулканизованных» композиций является изменение степени кристалличности термопласта по сравнению с аддитивными

значениями, а также температур его плавления и кристаллизации. Обнаруженные факты можно объяснить формированием в композициях граничных слоев различного строения, с условиями образования и перестройки которых связаны свойства композиций.

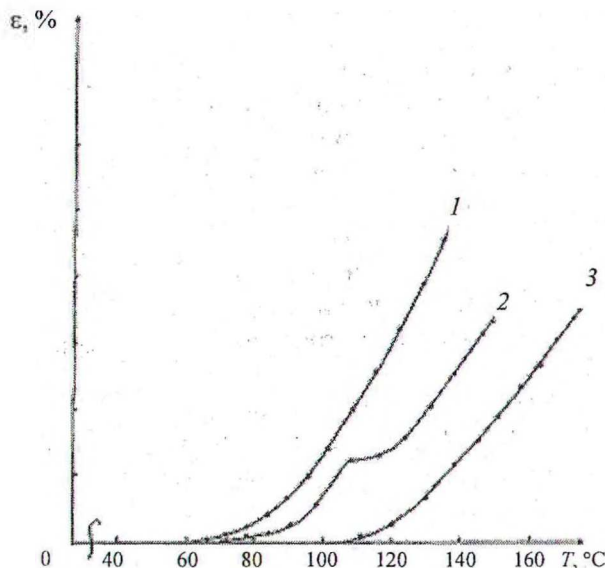


Рис. 2. Термомеханические кривые:
1 – каучук СКС-30-АРКМ-15;
2 – смесь СКС-30-АРКМ-15 и ПЭВД (45 мас. %);
3 – ПЭВД

Таким образом, установлено, что композиции, полученные на основе несовместимых полимеров, являются термодинамически устойчивыми.

Литература

1. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. – М.: Химия, 1972. – 224 с.
2. Берг Л. Г. Введение в термографию. – М.: Химия, 1969. – 318 с.
3. Щербина Е. И., Долинская Р. М., Мигаль С. С. Термопластичные резины – новый композиционный материал // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 1994. – Вып. II. – С. 32–36.
4. Миркин Л. С. Справочник по рентгеноструктурному анализу кристаллов. – М.: Физмат. лит., 1961. – 863 с.
5. Мартынов А. М., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. – Л.: Химия, 1972. – 96 с.