ЛИТЕРАТУРА

1. Рециклинг эластомеров: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск : БГТУ, 2011 – 83 с.

2. Технология резиновых изделий: Учеб. пособие для вузов/ Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эбич / Под ред. П.А. Кирпичникова. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.

УДК 678.7-139-9

Охотина Н.А., Панфилова О.А., Назипов И.И.
(Казанский национальный
исследовательский технологический университет)
Долинская Р.М.
(Белорусский государственный технологический университет)

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОЛИОЛЕФИНА НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКОВ

Смесевые термоэластопластичные материалы (ТЭП), получаемые смешением каучуков и пластиков в присутствии вулканизующих систем, называются термопластичными вулканизатами (ТПВ). Они представляют собой дисперсию вулканизованных частиц эластомера в термопластичной матрице, поэтому способны плавиться при переработке и приобретать свойства резин при охлаждении. Несомненным достоинством является также способность сохранять прочностные свойства после вторичной обработки, в том числе и многократной [1].

ТПВ на основе крупнотоннажных каучуков (изопренового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного) и термопластов (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП)) изучены достаточно хорошо [2]. Показано, что для всех типов каучуков лучшие свойства имеют композиты, полученные при соотношении эластомерной и термопластичной фаз 60:40 и 70:30 мас. ч., а для улучшения упруго-прочностных свойств необходимо использовать компатибилизаторы, улучшающие совмещение термопластов и каучуков. Установлено также, что в случае эластомерной фазы на основе разнополярных каучуков, необходимо использовать добавки, влияющие на их взаимное распределение [3].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования влияния полипропиленов и полиэтиленов различной структуры на свойства термопластичных вулканизатов на основе бутадиен-стирольного СКМС-30 АРКМ-15 и бутадиен-нитрильного БНКС-28АМН каучуков. Так, в случае полипропилена сравнивались экструзионные марки – изотактический полипропилен (ПП Бален), статистические сополимеры пропилена и этилена (ПП Sibex, ПП НКНХ) и литьевая марка ПП Lukoil. При исследовании в качестве термопластичной фазы полиэтиленов были изготовлены ТПВ на основе полиэтиленов высокой плотности (ПЭ Казпелен 273-83, Снолен ЕР 0,26/51; линейных полиэтиленов низкой плотности LLDPE Sabic 118NJ, Sabic 318BJ, mLLDPE Ineos Eltex PF 6212 AA (получен на металлоценовом катализаторе); сшитые полиэтилены высокой плотности mHDPE Lucene SL 188, Lupolen. Линейные полиэтилены низкой плотности являются сополимерами полиэтилена с бутеном, гексеном или октеном; полимеризация на металлоценовых катализаторах с одним центром полимеризации позволяет регулировать структуру полимера [4]. Термопластичные вулканизаты изготавливались в смесительной камере пластикордера Брабендер в две стадии, на первой стадии получалась резиновая смесь с вулканизующей системой, а на второй стадии при температуре расплава полиолефина резиновая смесь смешивалась с компонентами термопластичной фазы в присутствии малеинизированных совместителей. Процесс получения ТПВ контролировался по пластограмме смешения, затем материал экструдировался через плоскощелевую головку приставки пластикордера, и из полученных лент вырубались образцы для испытаний.

Результаты проведенных испытаний показали, что в композитах с термопластичной фазой на основе пропиленов, лучшим сочетанием прочности и эластичности обладают ТПВ на основе бутадиен-стирольного каучука (условная прочность порядка 10 МПа при удлинении до 500 %) по сравнению со смесями на основе бутадиен-нитрильного каучука (примерно тот же уровень прочности, но относительные удлинения не выше 100 %). Отмечено, что лучше экструдируются композиты на основе ПП с более высокими значениями показателя текучести расплава.

При использовании в качестве термопластичной фазы полиэтиленов, а эластомерной фазы на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 в одинаковых режимах были получены термопластичные вулканизаты с достаточно высоким уровнем свойств, несмотря на структурные различия полиэтиленов (высокая или низкая плотность, поли- или бимодальное распределение, наличие коротких ветвей, в случае 1-алкеновых сомономеров). Некоторые

трудности в смешении и экструдировании отмечались в случае сшитых полиэтиленов.

При получении ТПВ на основе каучука БНКС-28 АМН и всех марок полиэтилена при смешении особых проблем не возникло, но полученные композиты не удалось нормально экструдировать даже при изменении температурного режима и скорости вращения шнека экструдера, ленты выходили из фильеры рваными и шероховатыми кусками, с закрученными в рог заусенцами по бокам.

В предыдущих исследованиях ТПВ на основе нитрильных каучуков и полипропилена [5] нами было отмечено улучшение свойств ТПВ при введении сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), в частности Сэвилена 11808-340. Поэтому при получении ТПВ на основе каучука БНКС-28 АМН на первой стадии в резиновые смеси было введено от 4 до 10 мас. ч. СЭВА. Оказалось, что введение 4-6 мас. ч. СЭВА положительно отразилось как на второй стадии смешения, так и на экструдировании: образцы получались гладкими за счет лучшего распределения эластомерной части в объеме термопласта. Результаты испытаний показали, что введение СЭВА не влияет на прочность ТПВ при содержании 4-6 мас. ч. при одновременном возрастании показателей относительного удлинения. Повышение дозировки СЭВА приводит к снижению прочностных показателей. Положительное влияние СЭВА отмечено для ТПВ с соотношениями каучуков и термопластов 70:30 и 60:40.

Одним из преимуществ термоэластопластичных материалов, в том числе динамически вулканизованных, является возможность повторной переработки, как отходов основных производств, так и бракованных и изношенных изделий методами экструдирования или литья под давлением.

Для оценки степени изменения свойств разработанных ТПВ при многократной обработке, была проведена пятикратная переработка композитов через экструзионную приставку «Extruder Type 19/25 D» пластикордера «Plasti-Corder® Lab -Station». Результаты испытаний ТПВ на основе разных каучуков и термопластов (60:40) представлены в таблице 1.

Для имитации поведения отработанных изделий при вторичной переработке условия повторной переработки были ужесточены: часть образцов подвергали четырехкратному последовательному экструдированию, а часть образцов перед каждым циклом экструдирования выдерживали в термостате при 120°С в течение 8 часов (общее время старения 32 часа).

Таблица 1 – Влияние 5-ти кратной переработки на свойства ТПВ

Показатели	Количество обработок				
	1	2	3	4	5
СКМС-30 АРКМ-15, ПЭ Казпелен 273-83					
Условная прочность при разрыве, МПа	9,2	9,6	9,6	9,5	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	457	480	493	460	440
СКМС-30 АРКМ-15, ПП Бален					
Условная прочность при разрыве, МПа	7,5	7,9	7,9	7,8	7,3
Относительное удлинение при разрыве, %	509	532	545	512	492
Относительное остаточное удлинение, %	142	152	154	136	130
БНКС-28 АМН, ПП Lukoil, СЭВА					
Условная прочность при разрыве, МПа	7,25	7,16	7,02	7,21	7,18
Относительное удлинение при разрыве, %	209	205,2	210	199	193
Относительное остаточное удлинение, %	40	41	37	34	35

Результаты испытаний показали, что разработанный материал сохраняет высокий уровень свойств: степень снижения показателей по прочности не превышала 14-15 %, а по относительному удлинению – 20-25 %. Такой высокий уровень сохранения свойств, вероятно, является следствием протекания дополнительной гомогенизации, упорядочения структуры материала, поствулканизации за счет 1,2-структур бутадиеновых звеньев сополимерных бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холден, Д., Крихельдорф, Х.Р., Куирк Р.П.. Термоэластопласты. ЦОП «Профессия». СПб. 2011. 720 с.

2. Вольфсон, С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. Наука. Москва, 2004. 170 с.

3. Свойства термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и комбинации каучуков различной полярности / О.А. Панфилова [и др.] // Каучук и резина, 2018. Т. 77. № 2. С. 82-85.

4. Ethylene Polymers, LLDPE / Simpson, D.M., Vaughan, G. A. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003. Vol. 2. P. 441–482.

5. Влияние сополимеров этилена с винилацетатом на свойства термопластичных вулканизатов на основе нитрильного каучука и полипропилена// Н.А. Охотина [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та,. 2019. Т. 22. № 124. С. 82-84.