

ЛИТЕРАТУРА

1. Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 г. // Экономический бюллетень научно-исследовательского экономического института Министерства экономики Республики Беларусь. – 2015. – №4(214). – С. 2–99.
2. Введение в физику нанокomпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 439 с.
3. Авдейчик, С. В. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокomпозитов / С. В. Авдейчик, В. А. Струк, А. С. Антонов. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Acad. Publ., 2017. – 468 с.
4. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 339 с.
5. Материаловедение и технология полимеров и композитов : учеб. пособие / В. А. Гольдаде [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2018. – 351 с.

УДК 678.046.3

**Хасанова А.Д., Вольфсон С.И., Казаков Ю.М.,
Хусаинов А.Д., Куликов А.А.**

(Казанский национальный исследовательский
технологический университет)

Усс Е.П.

(Белорусский государственный технологический университет)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ВУЛКАНИЗАТА НА ИХ ОСНОВЕ

Термоэластопласты (ТЭП) обладают многими свойствами эластомеров, но перерабатываются как обычные термопластичные материалы. С точки зрения производства готовых изделий такие материалы обладают некоторыми экономическими, проекционными и технологическими преимуществами. Существует два типа смесей полиолефинов, которые по своей природе являются термоэластопластами: смесевые термоэластопласты и динамически вулканизованные термоэластопласты. В смесевых термоэластопластах непрерывной является как эластомерная, так и кристаллическая полиолефиновая фаза, при этом проявляющиеся

эластические свойства таких материалов зависят в основном от характеристик кристаллической полиолефиновой фазы. При переработке обе фазы подобных материалов подвергаются течению. С целью обеспечения эластичности материалу эластомерную фазу вулканизуют. Наилучшим способом получения композиций термоэластопластов, содержащих сшитые частицы эластомера в расплаве пластмассовой матрицы, является динамическая вулканизация в процессе которого получают материалы называемые термопластичными вулканизатами (ТПВ). В ТПВ частично кристаллизующаяся полиолефиновая фаза является непрерывной и окружает сшитую эластомерную фазу.

На сегодняшний день, повышенным спросом пользуются маслобензостойкие термопластичные вулканизаты. Такие материалы можно получить на основе смесей полиолефинов с диеновыми каучуками.

Известны комбинации полиолефинов таких как, полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ) и т.д. с сополимером акрилонитрила и бутадиена [1-2], которые стали бы очень хорошим материалом, из которых можно было бы получить ТПВ стойкие к действию масел и топлива, если бы не слишком высокая взаимная нерастворимость, вследствие чего композиционный материал имеет невысокие деформационно-прочностные характеристики. В этой связи поиск полиолефинов, имеющие хорошую совместимость с бутадиен-нитрильным каучуком (БНКС) является актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты исследований совместимости АБС-пластика с бутадиен-нитрильным каучуком с различным содержанием акрилонитрила с целью улучшения характеристик маслобензостойких ТПВ.

Исследования проводили на следующих объектах: бутадиен-нитрильный каучук с содержанием акрилонитрила 18, 28 и 40 масс. % (18 масс. % – БНКС - 18АН; 28 масс. % – БНКС -28 АН; 40 масс. % – БНКС - 40 АН) (ISO 5725-1-2002) (АО «Красноярский завод СК») и АБС-пластик марки 0646 (ISO 1043-1:2011) (ПАО «Нижне-камскнефтехим»).

Смешение полимерных компонентов проводили в расплаве с использованием смесительной камеры Measuring Mixer 350E и одношнекового экструдера Extruder Type 19/25 D фирмы Brabender Plastimeter®LabStation (Германия).

Для вулканизации каучуковой составляющей ТПВ использовали серную вулканизирующую систему.

Деформационно-прочностные свойства исследуемых композиций оценивали на разрывной машине Zwick Z 2,5 (Zwick GmbH & Co. KG) (ГОСТ 270-75). Соппротивление раздиру определяли на разрывной машине марки Zwick/Roell Z 2.5 согласно ISO 34-79. Твердость по Шору А определяли согласно ISO 7619-1-2009.

С целью улучшения физико-механических свойств маслобензостойких термопластичных вулканизатов необходимо было оценить степень совместимости бутадиен-нитрильного каучука с термопластами разной полярности. Для этого путем теоретического расчета были найдены параметр растворимости полимеров δ и параметр совместимости β .

Параметр растворимости полимерных компонентов был рассчитан по методу Аскадского [5] (табл.1) по уравнению:

$$\delta^2 = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \times \sum \Delta V_i}, \quad (1)$$

где, ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько Ван-дер-Вальсов объем молекулы меньше мольного объема; ΔV_i – Ван-дер-Ваальсовый объем повторяющихся звеньев компонентов; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

Согласно [3] условия смешения полиолефина с эластомером наиболее благоприятны, если энтальпия смешения стремится к нулю

$$\Delta H_c = V_c(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (1),$$

что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов $\delta_1 \rightarrow \delta_2$, и характеризуется параметром совместимости:

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

где δ_1 и δ_2 – параметры растворимости смешиваемых компонентов.

В таблице 1 приведены расчетные значения параметров растворимости и совместимости бутадиен-нитрильного каучука разной марки с термопластами разной полярности.

Таблица 1 – Параметры растворимости δ и совместимости β для системы бутадиен-нитрильный каучук – термопласт

Материал	$\delta, (\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$	$\beta, \text{МДж}/\text{м}^3$		
		БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40
Полипропилен	17,0	0,01	1,10	3,61
Полиэтилен	16,2	0,81	4,12	7,29
Полистирол	19,0	3,61	0,90	0,01
ПВХ	22,4	28,09	18,92	12,28
ПА-6	22,7	31,36	21,62	14,44
АБС-пластик	17,7	0,36	0,12	1,44

Совместимыми считаются системы, если величина $\beta < 0,5 \text{ МДж}/\text{м}^3$. Как следует из табл. 1 смесь АБС-пластика с БНКС-28 и БНКС-18 совместимы.

Из проведенных расчетов следует, что наилучшей совместимостью обладает система АБС-пластик с бутадиен-нитрильным каучуком с связанным акрилонитрилом 28 масс. %.

Литературные данные [4-5] показывают, что кроме совместимости полимерных компонентов деформационно-прочностные свойства зависят от соотношения смеси термопласта и эластомера. В связи с этим, были наработаны ТПВ с содержанием полиолефиновой фазы 30 – 90 мас.ч. и эластомерной фазы с различным содержанием связанного акрилонитрила. На рис.1 показаны зависимости условной прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) ТПВ с различным содержанием акрилонитрила в БНКС в зависимости от содержания эластомерной фазы.

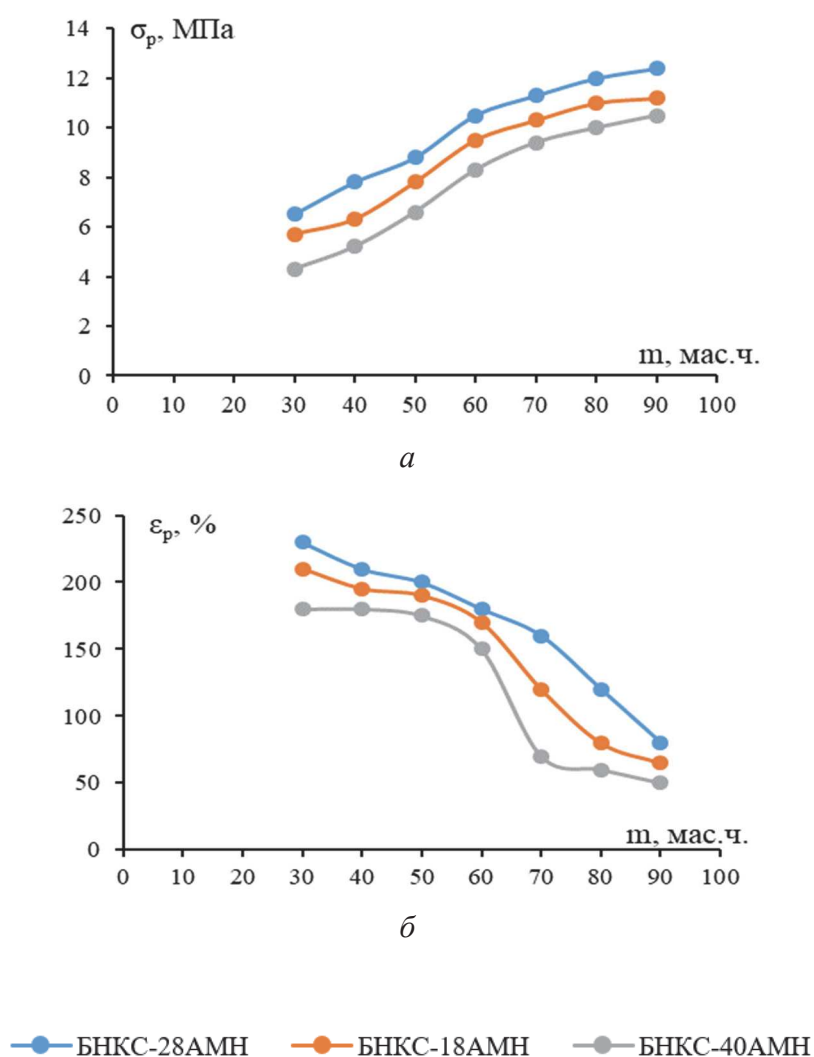


Рисунок 1 – Физико-механические свойства ТПВ на основе БНКС и АБС-пластика при различном содержании эластомерной и полиолефиновой фазы: а – условная прочность при разрыве; б – относительное удлинение при разрыве

Результаты определения физико-механических свойств (рис.1) доказывают, что чем меньше значение β , тем выше значения прочности и относительного удлинения. С точки зрения технологических свойств при переработке ТПВ на экструзионной установке на образцах полученных на основе БНКС-40АМН наблюдалось расслаивание.

Как и ожидалось (рисунок 1), увеличение содержания полиолефиновой фазы в ТПВ приводит к повышению условной прочности и снижению относительного удлинения при разрыве.

Таким образом на наш взгляд из данных приведенных на рисунок 1, оптимальными упруго-прочностными показателями обладает композиция с использованием бутадиен-нитрильного каучука с содержанием связанного акрилонитрила 28 масс. % при соотношении фаз эластомер - термопласт (БНКС-28АМН / АБС-пластик) 70/30, соответственно.

В дальнейшем в производстве формовых и неформовых изделий на основе композиционных материалов такую композицию можно рекомендовать для изготовления изделий используемых в автомобильной промышленности к которым не предъявляются высокие требования по эластичности и работающие в контакте с агрессивными средами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.И. Мединцева, С.А. Купцов, А.И. Сергеев, Э.В. Прут Влияние состава вулканизирующей системы на структуру и свойства динамически вулканизированных смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового эластомера // Высокомолекулярные соединения. 2006. 48, № 9. С. 1616–1627.

2. А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения // Вестник казанского технологического университета. 2008. 11, № 5. С. 124–129.

3. Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. М.: Химия, 1972. 224 с.

4. Кресче Э. Смеси полимеров со свойствами термоэластопластов. М.: Мир, 1981. 328 с/

5. Хишева Д.М., Ахундова Ф.А., Огонян В.А., Алигулиев Г.Н, Структурные особенности полиолефиновых термоэластопластов // Композиционные полимерные материалы. 1985. №27. С. 3–8.