

А.И. Нигматуллина, доц., канд. техн. наук;
С.И. Вольфсон, проф., д-р техн. наук, зав. кафедрой ХТПЭ
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ВУЛКАНИЗАТ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА, СОДЕРЖАЩИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

В последнее время в ассортименте композиционных материалов имеет место тенденция к непрерывному и опережающему росту потребления термопластичных вулканизатов (ТПВ), получаемых высокоскоростным смешением эластомеров с пластиками и сочетающим свойства термопластов в процессе переработки и вулканизованных каучуков при эксплуатации. В последние годы повышенное внимание уделяется композиционным материалам, содержащим монтмориллонит (ММТ). Информации о влиянии частиц ММТ на физико-механические свойства ТПВ на основе бутадиен-стирольного каучука и полипропилена в литературе нами не обнаружено. Объектами исследования были термоэластопластичные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации ДССК-2560 (ТУ2294-015-0014889-2012) и полипропилена 01030 «Бален» (ТУ 2211-074-05766563-2005) при их соотношении 70:30 и 50:50. Использовалась серная вулканизирующая система. В работе был использован наполнитель Cloisite 15A, модифицированный четвертичными аммониевыми солями монтмориллонит. Средний размер частиц 11,6 мкм, плотность 1660 кг/м³. наполнитель вводился в количестве 1, 3, 5, 7 масс.ч. Приготовление смесей проводили в одну стадию в смесительной камере пластикордера «Brabender». Упруго-прочностные свойства ТПВ были определены на разрывной машине Zwick Roel при комнатной температуре (23 ± 2 °С) и скорости движения зажимов 50 мм/мин.

Условия смешения полиолефина с эластомером наиболее благоприятны, если энтальпия смешения

$$\Delta H_c = V_c(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2, \rightarrow 0 \text{ (возможно при } \delta_1 \rightarrow \delta_2),$$

где δ_1 и δ_2 – параметры растворимости смешиваемых компонентов, φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов. Из этого следует, что чем ближе значения параметров растворимости ($\delta_1 \rightarrow \delta_2$), тем лучше происходит смешение компонентов. Величина $(\delta_1 - \delta_2)^2 = \beta$ называется параметром совместимости, так как она указывает на сродство смешиваемых компонентов.

К наиболее важным характеристикам полипропилена и эластомера, которые влияют на физико-механические свойства получаемых композитов, относятся: критическое поверхностное натяжение $\gamma_{кр}$ (для ПП – 29 мН/м, ДССК – 33 мН/м), параметр растворимости δ (для полипропилена и бутадиен-стирольного каучука составляют $16,45 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$ и $17,2 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$ соответственно), межфазное критическое поверхностное натяжение ($\Delta\gamma_{кр} = 4 \text{ мН/м}$), параметр совместимости β ($0,56 \text{ МДж/м}^3$) и работа адгезии ($W_a = 58 \text{ мН/м}$). Смесь ПП и ДССК относится к несовместимым полимерам, так как термодинамическая совместимость полимеров характеризуется величиной $\beta \leq 0,5 \text{ МДж/м}^3$. В настоящее время принято рассматривать так называемую технологическую совместимость, под которой понимается способность смешанной полимерной композиции в процессе эксплуатации практически сохранять свои свойства, несмотря на медленно протекающее разделение фаз. В работах [2, 3] на ряде примеров было показано, что несмотря на несовместимость используемых полимеров, отсутствует полное разделение системы на две фазы и имеет место наличие определенного взаимодействия между компонентами. По всей видимости вулканизация эластомера фиксирует определяемую термодинамическую несовместимость и таким образом затрудняет дальнейшее протекание процессов фазового разделения. В связи с этим образуются дисперсии микрогелевых частиц сшитого каучука в непрерывной фазе термопласта.

Установлено, что при выборе пары каучук-пластик физико-механические свойства ТПВ определяются четырьмя взаимосвязанными характеристиками исходных компонентов:

- степенью кристалличности термопласта W ;
- критическим поверхностным натяжением Y ;
- молекулярной массой между узлами, образованными перепутанными макромолекулами каучука M_c ;
- прочностью термопласта.

С повышением способности термопласта к кристаллизации физико-механические свойства ТПВ усиливаются. Считается, что кристаллиты термопластов в ТПВ выполняют функцию эффективного наполнителя. ТПВ с высокими физико-механическими свойствами получают только из смесей эластомер-полиолефин, характеризующихся близкими критическими поверхностными натяжениями. Чем меньше разница между межфазным натяжением каучука и термопласта при комнатной температуре, тем выше степень диспергирования полимеров в композиции и, следовательно, физико-механические показатели ТПВ. Межфазное натяжение между расплавами полипропилена и

бутадиен-стирольного каучука приблизительно определяется разницей двух значений критического поверхностного натяжения, характерных для этих двух полимеров. Межфазное натяжение является параметром, определяющим размер частиц одной из жидкостей (эластомера), распределенных в другой непрерывной жидкости (полипропилене). Таким образом, чем ниже значение разницы $\Delta\gamma_{кр}$, тем меньше должны быть частицы одного расплавленного полимера, диспергированного в другом расплавленном полимере. Небольшое несоответствие значений поверхностной энергии является показателем хорошей смачиваемости, хорошей межфазной адгезии и повышенной способности полимера диффундировать через границу раздела фаз. Работу адгезии расплавленного ПП и ДССК рассчитывают по формуле:

$$W_a = \gamma_{ПП} + \gamma_{ДССК} - \gamma_{ПП-ДССК},$$

где W_a – работа адгезии, мН/м; $\gamma_{ПП}$ – поверхностное натяжение ПП на границе с воздухом, мН/м; $\gamma_{ДССК}$ – поверхностное натяжение ДССК на границе с воздухом, мН/м; $\gamma_{ПП-ДССК}$ – поверхностное натяжение на поверхности раздела полиолефин-эластомер, мН/м.

Из уравнения следует, что W_a тем выше, чем больше значение $\gamma_{ПП}$ и $\gamma_{ДССК}$ и тем ниже $\gamma_{ПП-ДССК}$.

Был определен порядок введения монтмориллонита в ТПВ, а именно, наилучшие свойства композиционного материала достигаются при введении монтмориллонита в каучук. Разработанные композиты, содержащие 1-3 мас.ч. ММТ Cloisite 15А, характеризуются по сравнению с ненаполненным ТПВ, существенным улучшением комплекса свойств, а именно увеличиваются физико-механические характеристики: величина модуля упругости возрастает в 1,32-1,4 раза, прочность при разрыве – 1,18-1,21 раза и величина относительного удлинения при разрыве – 1,12-1,19 раза; повышается термостабильность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. Наука, М., 2004. – 173 с.
2. Вольфсон С.И. Получение и свойства динамически вулканизированных термоэластопластичных материалов: Учебное пособие/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина// Изд-во КНИТУ, Казань, 2012 – 84 с.
3. Вольфсон С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К. Сабиров, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина. – 2010. – №3. С.11–14.