

УДК 678.742.2

А. Е. Заикин, Г. Б. Бобров

МОРФОЛОГИЯ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ПЕРЕКИСНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Ключевые слова: полипропилен, бутадиен-нитрильный каучук, маслостойкий термоэластопласт, динамическая вулканизация, структура.

Изучено влияние концентрации вулканизирующей системы на основе органического пероксида и олигоэфиракрилата (ОЭА) на морфологию смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука, получаемой в условиях динамической вулканизации. Доказано, что введение перекиси и ОЭА способствует обращению фазы бутадиен-нитрильного каучука из непрерывной в дискретную. Показано, что в присутствии пероксида и ОЭА, даже при большом содержании эластомера в смеси несовместимых полимеров, он все равно образует дисперсную фазу.

Keywords: polypropylene, butadiene nitrile rubber, oil resistant thermoplastic elastomer, dynamically vulcanization, structure.

Investigated the influence on the morphology of polypropylene and butadiene nitrile rubber blends of the concentration of vulcanization system based on organic peroxide and etheracrilate. Proved, that peroxide and etheracrilate enable to promote the transformation of butadiene nitrile rubber phase from continuous to discrete. Approved, that elastomer phase is discrete actually when it contained on blend in good supply, if peroxide and etheracrilate are contain in blends.

Введение

Динамическая вулканизация хорошо известна как технология, позволяющая улучшить самые разнообразные свойства смесевых термоэластопластов [1]. В качестве полимерных компонентов наиболее часто используются смеси кристаллического полиолефина с олефиновыми или диеновыми каучуками. Для придания маслостойкости таким системам в качестве эластомерного компонента используют полярные каучуки, такие как сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) или бутадиен-нитрильный каучук (СКН) [2,3].

Общеизвестно [4], что механические свойства полимерных смесей зависят от большого количества факторов, таких как: прочность каждой из фаз, межфазная адгезия, структура смеси, соотношение компонентов, природа вулканизирующей системы, и пр. В свою очередь структура смеси очень сильно зависит от технологии и условий смешения. Влияние этого фактора должно быть особенно сильным при динамической вулканизации, когда непосредственно в процессе смешения должно происходить изменение вязкостей полимерных компонентов.

Для динамически вулканизированных смесей ПП и этиленпропилендиенового каучука имеются несколько противоречивые данные [5] о их структуре, но для смесей на основе кристаллического полиолефина и СКН такие данные отсутствуют. Поэтому представляло интерес изучить структуру смеси ПП и СКН. И ее изменение в процессе динамической вулканизации фазы каучука перекисной вулканизирующей системой.

Данное исследование посвящено анализу воздействия перекисной вулканизирующей системы на

морфологию смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука.

Экспериментальная часть

В качестве основы для полимерной композиции был выбран полипропилен (ПП) марки PP1550J (ПТР=2,9-3,5г/10 мин) и бутадиен-нитрильный каучук (СКН40) марки БНКС-40 с содержанием акрилонитрила 40% масс. и вязкостью по Муни равной 50- 60. Соотношение ПП/СКН40 в смеси составляло 30/70 (наиболее распространенное соотношение жесткого и эластичного полимеров для ДТЭП). В качестве вулканизирующего агента был взят органический пероксид 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан (Trigonox 101), в качестве совулканизирующего агента - диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ 3).

Смеси полимеров и наполненные композиции готовили смешением в расплаве на лабораторном смесителе фирмы «Брабандер» с регулируемым обогревом при температуре 180°C. Смешение проводилось по следующей технологии: ПП и СКН смешивали 3 минуты до введения ТГМ и перекиси, и 6,5 минут после их введения для протекания процесса вулканизации.

Золь-гель анализ образцов проводили в приборе Сокслета [6] путем экстрагирования оксилолом при температуре кипения о-ксилола. Поскольку ПП и невулканизированный каучук растворяются в о-ксилоле, массу нерастворившегося остатка приравнивали к массе гель-фракции. ПП не вулканизируется перекисью с аллилакрилатами и не дает гель-фракцию. Массу золь - фракции СКН рассчитывали как разницу массы растворившейся части образца и массы полипропилена взятой из соответствующей рецептуры.

Густоту вулканизационной сетки в каучуковой гель-фракции определяли по уравнению Флори-Ренера [7]. Для этого предварительно на приборе Сокслета от смеси отделяли золь фракцию по выше описанной методике. Оставшийся нерастворимый гель сушили до постоянной массы, затем подвергали набуханию, в толуоле при комнатной температуре в течение 72 часов. Затем производили расчет по уравнению Флори-Ренера.

Структуру смесей изучали с помощью цифрового оптического микроскопа Keyence VHX-1000, как в проходящем, так и в отраженном свете. Исследовался внешний вид образцов после экстрагирования золь фракции горячим о-ксилолом по описанной выше методике.

Обсуждение результатов

На первом этапе была исследована зависимость содержания золь и гель фракций смеси ПП с СКН от концентрации Trigonox и ТГМ.

Эксперимент показал (рис. 1), что при малом содержании перекиси (0,25 м.ч.) масса растворенной части образца достигает 40,5%, тогда как расчетное содержание ПП в нем не превышает 29 %. Таким образом, содержание золь - фракции в пересчете на массу СКН составляет – 15,8 % масс. При увеличении содержания перекиси до 2 м.ч. доля золь-фракции уменьшается до 1,5%.

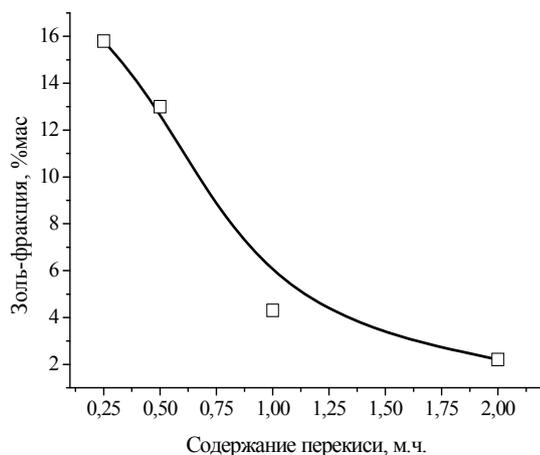


Рис. 1 – Зависимость содержания золь-фракции в СКН от концентрации перекиси

Ввод в ДТЭП помимо перекиси ТГМ способствует резкому снижению доли золь – фракции. Так при 0,5 м.ч. перекиси ввод дополнительных 0,5 м.ч. ТГМ уменьшает содержание золь-фракции с 13% до 2%. Дальнейшее увеличение содержания ТГМ и вовсе сводит долю золь - фракции к нулю (рис. 2). Это позволяет сделать вывод, что ТГМ очень позитивно влияет на полноту сшивки бутадиен-нитрильного каучука.

Из результатов золь-гель анализа видно, что большая часть каучука подвергается сшивке. Известно, что очень сильное влияние на конечные свойства каучука оказывает густота сетки, образующейся в результате вулканизации. Поэтому представляло интерес оценить зависимость густоты

вулканизационной сетки каучука от концентрации перекиси и ТГМ.

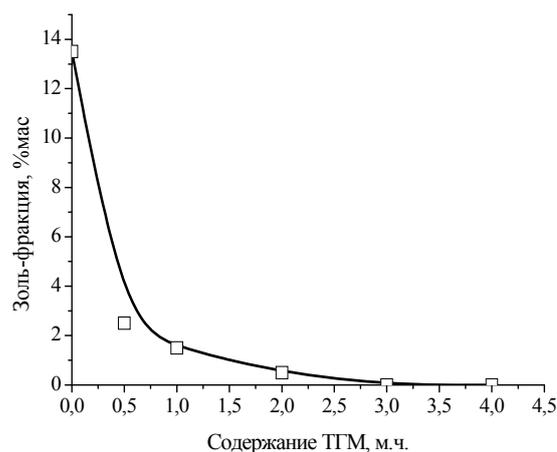


Рис. 2 – Зависимость содержания золь-фракции в СКН от концентрации ТГМ

По данным эксперимента видно (таблица. 1), что с увеличением содержания перекиси (с 0,5 м.ч. до 2 м.ч.) растет плотность химически сшитых цепей в каучуке (с $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ до $12,9 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). Ввод ТГМ позволяет получить более густую сетку ($18,1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) уже при 0,5 м.ч. перекиси.

Таблица 1 – Зависимость плотности химически сшитых цепей от содержания Trigonox и ТГМ

№обр.	Содержание Trigonox, м.ч.	Содержание ТГМ, м.ч.	$v \cdot 10^4$, моль/см ³
1	0,25	0	6,5
2	0,5	0	8,9
3	1	0	10,9
4	2	0	12,9
5	0,5	0,5	13,5
6	0,5	1	18,1
7	0,5	2	18,1

Изменение густоты вулканизационной сетки сказывается на вязкости каучука, что может привести к изменению в образующейся коллоидной структуре смеси. Поэтому, на следующем этапе была исследована коллоидная структура образцов в зависимости от содержания в них перекиси и ТГМ.

О том, какой из полимерных компонентов смеси образует дисперсионную среду (ДС), а какой дисперсную фазу (ДФ) можно было судить по внешнему виду образца после его экстрагирования в приборе сокслета о-ксилилом.

При концентрации перекиси от 0 до 0,5 м.ч. (без ТГМ) нерастворенный остаток смесей после экстрагирования не распадался на куски и имел вид губки, как показано на рисунке 3. Из этого можно сделать вывод, что в смеси фаза СКН является непрерывной. Наличие в ней пор свидетельствует о

том, что ПП из смеси был экстрагирован. Поскольку масса золь фракции превышает массу ПП в смеси можно утверждать, что экстрагирован весь, или почти весь содержащийся в ней ПП. Это, в свою очередь означает, что фаза ПП также непрерывна, в противном случае было бы невозможно экстрагировать дисперсную фазу ПП в полной мере.

Увеличение содержания перекиси от 0,5 до 1м.ч. приводит к изменению в структуре образца. После экстрагирования образец частично сохраняет вид больших губкообразных кусков, но наряду с этим, от них отделяется большое количество мелких частичек. По данным оптической микроскопии эти частички имеют вытянутую форму, а их длина колеблется от 5 мкм до 150 мкм, однако наибольшее количество имеет длину в пределах 30-60 мкм и толщину 5-10 мкм (рис. 4).

При еще большем содержании перекиси – 2 м.ч. происходит полное исчезновение крупных кусков, вся нерастворимая в о-ксилоле часть смеси представляет собой дисперсный порошок, который при увеличении представляет собой частички, показанные на рис. 4. Это означает, что фаза каучука полностью обращается в дисперсную.

Поскольку эксперимент проводился при постоянном соотношении полимерных компонентов, то единственным фактором, влияющим на образование той или иной структуры, является разность вязкостей полимеров. Как известно [4], для смесей полимеров характерны два варианта структуры: обычная дисперсия, когда один полимерный компонент образует дисперсионную среду, а второй – дисперсную фазу, и матричная структура, когда оба полимерных компонента непрерывны в объеме. Чем больше содержание одного из компонентов и меньше его вязкость, тем выше вероятность образования им дисперсионной среды и наоборот.

По данным эксперимента видно, что даже в присутствии небольшого количества перекиси и соотношении ПП:СКН-30:70, при смешении происходит образование матричной структуры. Это вполне ожидаемый результат, поскольку СКН хоть и сшивается под действием перекиси с ростом вязкости, но все же находится в смеси в преобладающем количестве. Фаза ПП сохраняет свою непрерывность за счет изначально меньшей вязкости, кроме того, очень вероятно снижение вязкости в результате деструкции.

При повышении концентрации перекиси происходит обращение фазы СКН, и она становится дискретной. По-видимому, это вызвано увеличением густоты сетки в каучуке и как следствие, потерей им возможности течь и оставаться непрерывным. Поскольку вулканизация СКН идет в процессе смешения, то под действием сдвиговых напряжений происходит разрушение неспособных к течению частичек каучука. А ПП ввиду своей очень низкой вязкости, по-прежнему сохраняется в виде дисперсионной среды.

Таким образом, вулканизация смеси ПП с СКН (30/70) в условиях смешения приводит к обращению фазы СКН из непрерывной в дискретную.

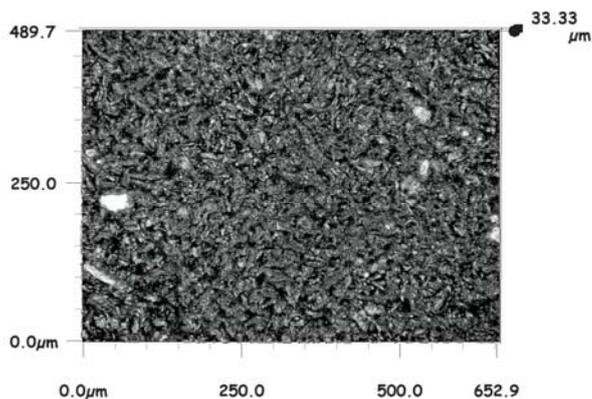


Рис. 3 – Поверхность образца после экстрагирования. Содержание перекиси 0,5 м.ч. (изображение получено в отраженном свете)

На следующем этапе провели исследование зависимости структуры от содержания ТГМ в присутствии неизменного количества перекиси - 0,5 м.ч.

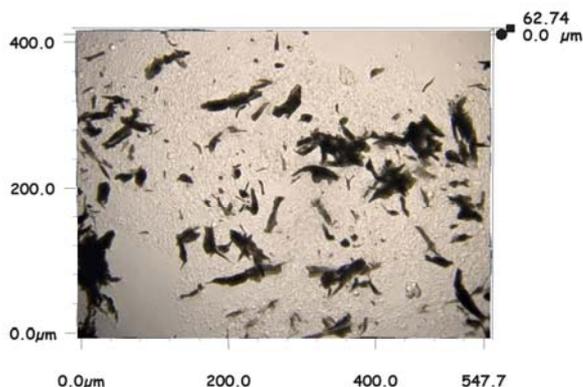


Рис. 4 – Вид частичек каучука после экстрагирования образца с 0,5 м.ч. перекиси и 2 м.ч. ТГМ (изображение получено в проходящем свете)

Добавление к перекиси ТГМ вызывает уменьшение концентрации перекиси, при которой наблюдается обращение фазы СКН из непрерывной в дискретную. Так в присутствии ТГМ обращение фазы СКН происходит уже при 0,5 м.ч. перекиси, тогда как без ТГМ оно происходит только при 2 м.ч. перекиси. Это говорит о том, что увеличение вязкости СКН, за счет еще более плотной сшивки приводит к более раннему обращению фаз.

Дальнейшее увеличение концентрации ТГМ не приводит к значительным изменениям в размере частиц. Большинство частиц по-прежнему имеет размеры от 30 до 60 мкм.

Имеются литературные данные, позволяющие предположить, что ТГМ может способствовать увеличению межфазной адгезии в системе ПП-СКН, что может отразиться на коллоидной структуре смеси. Однако это предположение не согласуется с экспериментальными данными о структуре смеси. Увеличение адгезии между компонентами смеси должно [4] привести к более качественному диспергиро-

ванию и уменьшению размера частиц дисперсной фазы. Но, увеличение концентрации перекиси и ТГМ выше количеств, требующихся для обращения фазы СКН в дисперсную, уменьшения размера ее частиц не вызывают.

Причиной такого рассогласование может являться сильный рост вязкости каучука с увеличением густоты вулканизационной сетки, а как следствие слишком большая разница в вязкостях компонентов смеси, что может отрицательно сказываться на качестве диспергирования [4].

Из полученных данных можно сделать вывод, что после смешения в расплаве ПП и СКН в соотношении 30:70 итоговая смесь имеет матричную структуру. А происходящие во время смешения под действием перекиси и ТГМ процессы сшивки и деструкции, так сказываются на разности вязкостей полимеров, что происходит обращение фазы каучука и даже при соотношении термопласт-каучук рав-

ном 30:70, первый является дисперсионной средой, а второй – дисперсной фазой.

Литература

1. С.И. Вольфсон, Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства. Наука, Москва, 2004, 173 с.
2. С.И. Вольфсон, Р.Р. Набиуллин, Я.Д. Самуилов // Журн. прикл. химии. 73, 8, 1361-1366 (2000)
3. А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, Вестн. Каз. технол. ун-та. 4, 72-76 (2008)
4. В.Н. Кулезнев, Смеси полимеров. Химия, Москва, 1980, 304 с
5. Yuhsin Tsai, Ping-Yuan Tsai, Yao-Tsu Wu, Ming-Tsong Leu, Jyh-Horng Wu, Journal of Elastomers and Plastics. 41, 209-221 (2009)
6. Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, Органикум. Мир, Москва, 2008, Т. 1, 504 с.
7. А.А. Тагер, Физико-химия полимеров. Химия, Москва, 1968, 536 с.

© А. Е. Заикин д-р техн. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, azaikin@mail.ru; Г. Б. Бобров – асп. той же кафедры, dycnm@mail.ru.