

А. Е. Заикин, Г. Б. Бобров

МАСЛОСТОЙКИЙ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ, ВУЛКАНИЗИРОВАННЫЙ ПО РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Ключевые слова: полипропилен, сополимер этилена с винилацетатом, смеси полимеров, динамическая вулканизация, реакция гидросилилирования, масло и бензостойкость.

Изучено влияние концентрации полиметилгидросилоксана, платинового катализатора и соотношения полимеров на свойства смеси полипропилена и сополимера этилена с винилацетатом, полученной в условиях динамической вулканизации. Показано, что проведение реакции гидросилилирования в процессе смешения позволяет существенно повысить прочность и эластичность смеси. Благодаря использованию полярного эластомера смесь имеет высокую маслостойкость.

Keywords: polypropylene, copolymer of ethylene with vinyl acetate, polymer mixtures, dynamically curing, hydrosilylation, oil and petrol-resistant.

Investigated the influence of the concentration of polymethylhydrosiloxane, platinum catalyst, and the ratio of polymers on properties of a mixture of polypropylene and a copolymer of ethylene with vinyl acetate in the conditions of dynamically curing. It is shown that the reaction of hydrosilylation in mixing process can increase the strength and elastic characteristics of the mixture. And mixture obtained oil and petrol-resistant as a result of usage of polar elastomer.

Введение

Одними из перспективных полимерных материалов в настоящее время являются термоэластопласты (ТЭП), получаемые смешением термопласта с эластомером с одновременной вулканизацией эластомерной фазы, так называемые динамические термоэластопласты (ДТЭП).

Для практических целей важно, что даже при высокой степени сшивания смеси сохраняют способность перерабатываться как термопласты.

Наибольшее распространение получили ДТЭП на основе смеси полиолефинов с олефиновыми или диеновыми каучуками. Но их отрицательным качеством является низкая масло- и бензостойкость, что существенно ограничивает область их применения. Маслостойкость (МБС) таких ТЭП можно существенно повысить, заменив неполярный каучук полярным.

Наиболее распространенный ТЭП с повышенной МБС изготавливают на основе смеси полипропилена (ПП) с бутадиен-нитрильным каучуком (СКН) [1]. Однако из-за высокой ненасыщенности СКН такие ДТЭП имеют неудовлетворительную озоностойкость, стойкость к термоокислительному старению. Поэтому очень актуальна замена СКН на эластомер с высокой озоностойкостью и стойкостью к термоокислительному старению. Представляло интерес в качестве такого эластомера использовать сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА)

Смесь полипропилена и сополимера этилена с винилацетатом практически очень интересна благодаря стойкости обоих компонентов к углеводородам, озону, к термоокислительной деградации и их относительной доступности.

Значительное влияние на свойства ДТЭП оказывает тип и концентрация вулканизирующей системы, определяющая скорость и степень вулканизации эластомера [2]. В качестве

вулканизирующих агентов для большинства диеновых каучуков используют серноускорительные системы и органические пероксиды. Но СЭВА не вулканизируется серной системой, а перекись может вызывать нежелательную деградацию ПП.

Описана вулканизация карбонилсодержащих эластомеров, при помощи реакции гидросилилирования с использованием платиносодержащего катализатора [3].

Для образования вулканизационной сетки карбонилсодержащий каучук должны иметь как минимум две карбонильные группы на макромолекулу полимера. Это условие выполняется для СЭВА и не выполняется для ПП. Использование реакции гидросилилирования должно позволить селективно завулканизировать фазу СЭВА в смеси, и оставить не вулканизированной фазу ПП. При этом никакого разрушающего воздействия на ПП эта реакция не оказывает.

Поэтому представляло интерес исследовать возможность получения ДТЭП на основе смеси ПП и СЭВА с использованием реакции гидросилилирования.

Экспериментальная часть

В качестве основы для полимерной композиции был выбран полипропилен (ПП) марки Seetec R1510 ($\sigma_p=32$ МПа, $\epsilon_p=100$ %, ПТР=10 г/10 мин при 230°C и 2,16 кг) и сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) марки Сэвилен 12508-150, содержащий 28 мас. % винилацетатных групп ($\sigma_p=9$ МПа, $\epsilon_p=600$ %, ПТР=12-18 г/10 мин при 190°C и 2,16 кг), в соотношении ПП/СЭВА = 30/70 (наиболее распространенное соотношение жесткого и эластичного полимеров для ДТЭП). В качестве вулканизирующего агента был взят полиметилгидросилоксан (HMS), а в качестве

катализатора – 1,25 % раствор гексахлороплатиновой кислоты в гептаноле (катализатор Спайера).

Смеси полимеров и наполненные композиции готовили смешением в расплаве на лабораторном смесителе фирмы «Брабендер» с регулируемым обогревом. Смешение проводилось 3 минуты до введения вулканизирующей системы и 6 минут после введения вулканизирующей системы для протекания процесса вулканизации.

Для определения физико-механических свойств, образцы в виде пластин размером $0,2 \times 10 \times 10$ см готовились прессованием на гидравлическом прессе по ГОСТ 16338-85.

Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ) и остаточное удлинение ($\epsilon_{ост}$) определяли на разрывной машине марки 2001-P05 по ГОСТ 11262-80 при скорости движения зажимов – 500 мм/мин.

ПТР определяли на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ по ГОСТ 11645-73.

Маслобензостойкость оценивали по ГОСТ 9.030 метод А после выдержки при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 168 час в масле СЖР-1 или в изоктане (жидкость А).

Твердость по Шору А (HSA) измеряли по ГОСТ 263-75 на твердомере ИТ 5078 при температуре 23 ± 2 .

Обсуждение результатов

Возможность сшивки СЭВА полиметилгидросилоксаном в присутствии платинового катализатора проверяли на смесителе "Брабендер" при температуре 190°C по изменению крутящего момента на валу смесителя.

Оказалось, что крутящий момент смеси ПП/СЭВА возрастает после ввода гидросилилильной вулканизирующей системы, что говорит о сшивке фазы СЭВА.

Было таким же образом проверено воздействие полиметилгидросилоксана в присутствии платинового катализатора на ПП. Оказалось, что после ввода вулканизирующих агентов крутящий момент не меняется. Из этого можно сделать вывод, что под действием полиметилгидросилоксана в присутствии платинового катализатора вулканизируется только СЭВА, а ПП – нет.

Представляло интерес исследовать закономерности влияния содержания катализатора и полиметилгидросилоксана на свойства смеси полипропилен и СЭВА.

С повышением концентрации катализатора улучшаются прочностные свойства смеси ПП/СЭВА. Относительное удлинение при растяжении и твердость также увеличиваются, а ПТР снижается, что говорит о повышении степени вулканизации фазы СЭВА.

Столь значительный рост (в 2,5 раза) прочности данной смеси (рис. 1) нельзя объяснить только лишь упрочнением СЭВА за счет ее вулканизации. Можно предположить и другие причины упрочнения.

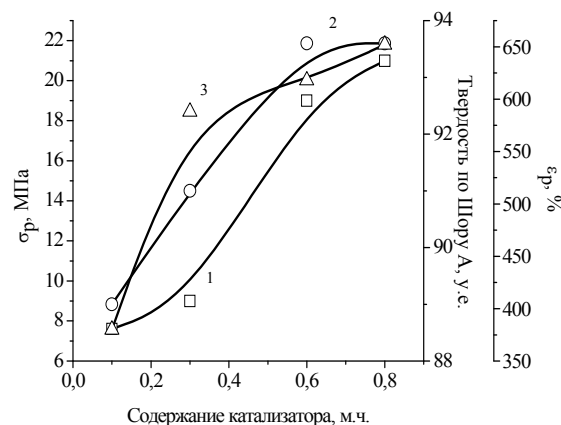


Рис. 1 – Зависимость σ (1), ϵ (2) и HSA(3) композиции на основе ПП/СЭВА = 30/70 от содержания платинового катализатора (содержание HMS – 6 м.ч.)

Известно [4], что ПП и СЭВА являются несовместимыми (взаимонерастворимыми) полимерами, и в смеси каждый полимерный компонент образует отдельную фазу. Вулканизация любой из фаз смеси полимеров дополнительно снижает эту растворимость [4, 5].

Известно [4, 5] что в гетерогенной смеси двух полимеров дисперсионную среду образует тот полимерный компонент, который содержится в большем количестве или имеет меньшую вязкость. В исследуемой невулканизированной смеси СЭВА имеет меньшую вязкость и содержится в большем количестве. Поэтому не вызывает сомнения, что данная смесь представляет собой дисперсионную среду из СЭВА, в котором диспергированы частички ПП.

Известно правило [6], что многие свойства, в том числе и механические, для двухфазных систем определяются преимущественно свойствами дисперсионной среды. По этой причине прочность невулканизированной смеси близка к прочности СЭВА, и даже немного ниже ее из-за недостаточно высокой адгезии между ПП и СЭВА.

В процессе вулканизации вязкость СЭВА возрастает. Как показал эксперимент, 0,6 м.ч. катализатора и 4 м.ч. HMS достаточно для полной потери сополимером текучести.

Вследствие того, что вязкость СЭВА растет, и он теряет текучесть, то под действием смесительного воздействия происходит обращение фаз. Вулканизированный СЭВА становится дисперсной фазой, а расплав ПП дисперсионной средой. В результате смешения и селективной вулканизации получается смесь, представляющая собой дисперсионную среду из ПП, в которой диспергированы резиноподобные частички СЭВА.

Поскольку дисперсионной средой становится ПП, то прочность вулканизированной смеси приближается к прочности ПП.

Из-за обращения фаз при вулканизации возрастает твердость смеси СЭВА/ПП = 70/30 (рис. 1).

Далее изучали влияние концентрации вулканизирующего агента – полиметилгидросилоксана (HMS) на свойства смесей ПП/СЭВА.

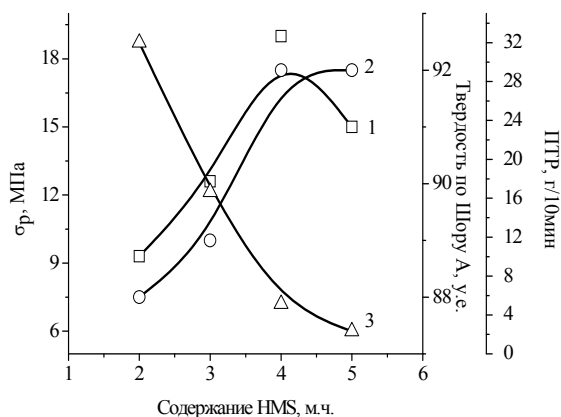


Рис. 2 - Зависимость σ (1), ε (2) и HSA (3) композиции на основе ПП R1510 и СЭВА 125 (ПП/СЭВА = 30/70) от содержания полиметилгидросилоксана (содержание катализатора – 0,6 м.ч.)

Увеличение содержания полиметилгидросилоксана повышает прочностные свойства композиции и твердость (рис. 2), а ПТР снижается (рис. 2). Такое изменение свойств говорит о том, что плотность вулканизационной сетки возрастает.

Видно (рис. 2), что разрушающее напряжение изменяется экстремально с максимумом на 4 массовых частях полиметилгидросилоксана. Именно это количество полиметилгидросилоксана и 0,6 м.ч. платинового катализатора на 70 м.ч. СЭВА были взяты за основу для последующих композиций (на 100 м.ч. СЭВА получается 5,7 м.ч. HMS и 0,86 м.ч. катализатора). Для композиций другого состава количество вулканизирующего агента и катализатора пересчитывалось пропорционально содержанию СЭВА.

Далее при выбранном содержании вулканизирующего агента и катализатора были исследованы свойства динамически вулканизированной смеси в широкой области соотношений ПП/СЭВА. Для сравнения были проведены измерения свойств не вулканизированной смеси ПП/СЭВА.

Видно (рис. 3), что вулканизация повышает прочностные свойства данных полимерных композиций, но только при концентрации СЭВА более 35-40 масс. %. Чем больше доля СЭВА, тем значительнее рост прочности смеси при вулканизации.

При меньшей концентрации СЭВА непрерывной фазой даже в невулканизированной смеси, по-видимому, является ПП. Поэтому при вулканизации обращение фаз не происходит, и прочность смеси сильно не меняется.

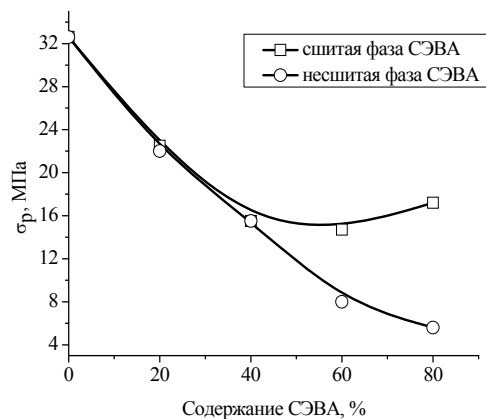


Рис. 3 - Зависимость разрушающего напряжения композиций ПП R1510/СЭВА125 со сшитой фазой СЭВА и несшитой фазой СЭВА от содержания СЭВА

Сшивка полиметилгидросилоксаном весьма существенно влияет на деформационные свойства композиций, значительно увеличивая удлинение при разрыве, что придает композициям большую эластичность, по сравнению с композициями с несшитой фазой СЭВА (рис. 4).

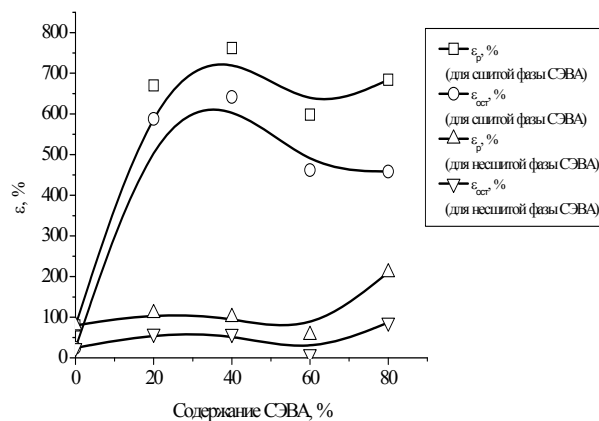


Рис. 4 - Зависимость относительного удлинения при растяжении и относительного остаточного удлинения композиций ПП R1510/СЭВА125 со сшитой фазой СЭВА и несшитой фазой СЭВА от содержания СЭВА

Это нельзя объяснить простым обращением фаз полимеров при вулканизации, поскольку маловероятно такое обращение при концентрации СЭВА менее 30 %. Кроме того, у всех полимеров при вулканизации относительное удлинение снижается, в том числе и у эластомеров.

В этой связи в первую очередь возникает вопрос о слишком низких значениях относительного удлинения у невулканизированной смеси, которое в 2-5 раз ниже аддитивных значений (рис. 4).

Наибольшее отклонение от аддитивного значения наблюдается при высоких содержаниях СЭВА, где СЭВА образует непрерывную фазу.

СЭВА весьма эластичен, и имеет очень высокое значение относительного удлинения (600 %). Поэтому в невулканизированной смеси ПП/СЭВА=30/70, где СЭВА образует дисперсионную среду, следовало бы ожидать высокого относительного удлинения. Экспериментальные значения ε оказываются в несколько раз ниже аддитивных значений.

Известно, что такое отклонение ε от аддитивных значений наблюдается для смесей с низкой межфазной адгезией и, как результат, крупным размером частиц дисперсной фазы [4, 5]. Очевидно, что и для исследуемой смеси имеет место низкая межфазная адгезия. Низкую адгезию можно прогнозировать и исходя из химического строения исследуемых полимеров [4, 5].

Наблюдаемый рост относительного удлинения позволяет предположить, что в процессе реакции вулканизации происходит повышение адгезии между ПП и СЭВА.

Таким образом, наглядно показано положительное влияние на механические свойства смеси ПП/СЭВА динамической вулканизации по реакции гидросилилирования.

Известно также, что композиционные полимерные материалы с использованием неполярных каучуков имеют низкую маслостойкость (табл. 1) [1, 7, 8], в том числе смеси ПП и СКЭПТ.

СЭВА в меньшей степени набухает в неполярных растворителях, чем СКЭПТ. Поэтому можно предположить, что ДТЭП на основе СЭВА также будут обладать более высокой МБС. Поэтому представляло интерес исследовать влияние содержания СЭВА на набухание композиций в изооктане и масле.

Таблица 1 - Набухание ДТЭП на основе СЭВА-ПП и СКЭПТ-ПП (в скобках) после выдержки в течение 168 ч, %

Растворитель	Содержание ПП, м.ч.				
	20	30	40	50	60
Масло	10 (37)	9 (30)	7 (24)	5 (16)	3 (12)
Изооктан	36 (47)	32 (42)	27 (29)	24 (26)	22 (25)

Из таблицы видно, что даже при высоком содержании СЭВА, равном 80%, степень набухания композиций с СЭВА в масле не превышает 10 %. Тогда как ДТЭП на основе этилен-пропиленового каучука набухает на 37%. Аналогичная картина наблюдается и в случае набухания в изооктане. ДТЭП на основе вулканизированного СЭВА имеют меньшую степень набухания в изооктане, чем композиции на основе СКЭПТ (табл. 1).

Литература

1. С.И. Вольфсон, *Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства*. Наука, Москва, 2004, 173 с.
2. A.Y. Coran, R. Patel, D Williams, *Rubber Chemistry and Technology*, 55, 133 (1982)
3. Пат. США 6.169.145 (2001)
4. Д.Р. Пол, С. Ньюмен, *Полимерные смеси*. Мир, Москва, 1981, 453 с.
5. В.Н. Кулезнев, *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980, 304 с.
6. Л. Нильсен, *Механические свойства полимеров и полимерных композиций*. Химия, Москва, 1978, 312 с.
7. С.И. Вольфсон, *Получение, переработка и свойства динамических термоэластопластов*. Казань, 1997, 36 с.
8. А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, С.В. Крылова, *Вестник Казанского технол. университета*, 6, 204-207 (2009).