

Г. Г. Богатеев, Л. А. Ахатова, И. А. Абдуллин

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Ключевые слова: термоэластопласт, композиционный материал, вулканизирующий агент, каучук, расплав.*Метод динамической вулканизации позволяет получать динамические термоэластопласты (ДТЭП) с улучшенными технологическими характеристиками. В статье приведены результаты сравнительного анализа физико-механических и технологических характеристик динамического и смесевых термоэластопластов.**Keywords:* thermoplastic elastomer composite material curing agent, elastic gum, liquid melt.*The method of dynamic vulcanization produces dynamic thermoplastic elastomers (DTEP) with improved processing characteristics. The paper presents the results of a comparative analysis of the mechanical and technological characteristics of dynamic and mixed thermoplastic elastomers.*

Одним из перспективных направлений получения новых видов термоэластопластов является высокоскоростное смешение эластомеров с термопластами с одновременной вулканизацией эластомерной фазы. Такой способ динамической вулканизации позволяет получать динамические термоэластопласты (ДТЭП). Динамические термоэластопласты (ДТЭП) обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными смесевыми термоэластопластами [1, 2], сочетающие в процессе эксплуатации свойства вулканизированных каучуков и термопластов в процессе переработки

Свойства композиционных материалов при этом определяются соотношением эластомера и термопласта и температурой переработки композиции. В процессе переработки одна из фаз может быть сшитой, а полимерная смесь сохраняет текучесть при температурах выше температуры стеклования кристаллической фазы полиолефинового компонента. Использование вулканизирующих агентов и проведение процесса вулканизации в период смешения позволяет получать материалы с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Материалы способные легко перерабатываться по безотходной технологии переработки термопластов. Разнообразие молекулярной структуры исходных полимерных материалов и возможные вариации морфологии двухкомпонентной смеси позволяет получать множество различных типов термоэластопластов с разнообразными свойствами.

Отличительными особенностями метода динамической вулканизации являются исключение энергоемкой и дорогостоящей стадии вулканизации и возможность многократно перерабатывать материалы, что приводит к значительному снижению стоимости готовой продукции.

В настоящее время разработкой и производством ДТЭП за рубежом занимаются более 20 ведущих фирм, выпускающие порядка сорока различных типов ДТЭП. Одной из наиболее распространенных пар исходных полимеров, благодаря низкой стоимости, высокому комплексу свойств и широкому спектру областей применения, является пара полипропилен (ПП) – этиленпропилендиеновый тройной каучук (СКЭПТ). Сведения о рецептуре и технологии получения композитов являются "ноу-хау" фирм и носят в основном рекламный характер, а

литературные данные об особенностях формирования структуры ДТЭП, взаимосвязи с морфологией, структуры и свойств носят отрывочный, зачастую противоречивый характер. Практически не изучены механизм деформации ДТЭП и реологические свойства в зависимости от скорости деформирования, типа и соотношения смешиваемых полимеров, типа вулканизирующей системы.

В связи с этим в ОАО «Нижнекамскнефтехим» были проведены исследования по созданию ДТЭП на основе отечественных полимеров: этиленпропилендиенового каучука (с различным типом диенового мономера) и полипропилена, не уступающего по комплексу свойств зарубежным аналогам, а также изучение возможности улучшения свойств композита.

Анализ доступной литературы и патентных источников показал, что в качестве термопластов используются гомо- или сополимеры этилена и пропилена, а для создания эластомерной фазы известно применение самых различных каучуков, но наиболее часто используют этилен-пропиленовые каучуки. При этом за счет полной или частичной вулканизации каучуковой фазы с помощью различных вулканизирующих систем (серной, пероксидной, смоляной) появилась возможность модификации физико-химических и эксплуатационных характеристик материалов. Однако полипропилен (ПП) и СКЭПТ являются несовместимыми полимерами, что затрудняет их совместное применение. В этой связи улучшение свойств бинарной смеси ПП/СКЭПТ может быть достигнуто за счет усиления энергии взаимодействия на границах фаз указанных компонентов. Известным подходом к этому является использование совместителей, компатибилизаторов — полимерных продуктов, содержащих в своем составе структурные области (блоки), совместимые по природе с обоими полимерными компонентами [3, 4]. Кроме того, существуют решения, связанные с процессами «реакционного смешения» полимеров, в которых используется химическая модификация полимерных матриц в процессе их смешения в расплаве. В смеси ПП/СКЭПТ компатибилизирующее действие оказывает введение в смеси до 0,02% масс. дикумилпероксида с модифицирующими соагентами, о чем свидетельствуют уменьшение размеров

частиц диспергированной каучуковой фазы и снижение межфазного натяжения [3].

Для исследований использовали СКЭПТ и ПП, основные характеристики которых приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Характеристики используемых марок СКЭПТ

Марка	Содержание, %		Вязкость по Муни, ед. $t=1250^{\circ}\text{C}$	Площадь под кривой релаксации
	пропилена	ЭНБ		
1	2	3	4	5
СКЭПТ-80	40	5,7	86	575
СКЭПТ-60	38	4,5	65	450
СКЭПТ-40	39	4,2	42	400
Keltan 8340A	42	5,3	79,5	640

Для сравнения были выполнены исследования с каучуком Keltan 8340A, который характеризуется контролируемой разветвленностью макромолекул, с близким к опытным образцам СКЭПТ содержанием пропилена и этилиденнорборнена (ЭНБ).

Таблица 2 – Краткая характеристики используемых марок ПП

Марка	ПТР (при 2,16 кг и 2300 С), г/10 мм	Модуль упругости при изгибе, МПа	Содержание этиленовых звеньев, % вес	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$
1	2	3	4	5
PP1500J	3	1400	-	169,7
PP9200M	6,8	1340	7,5-8,0	170
PP4215M	8,7	1270	1,8-2,4	158

Рецептуру композиций оптимизировали с учетом содержания добавленного пероксида в процессе смешения.

Результаты испытаний образцов по определению показателя ПТР в зависимости от количества добавленного пероксида показали (рисунок 1), что с увеличением содержания пероксида показатель текучести расплава ДТЭП увеличивается. При этом в композициях с высоким содержанием полипропилена ПТР увеличивается в большей степени по сравнению с композициями ДТЭП с большим содержанием каучука.

Таким образом, для композиций с различным содержанием ПП существует и различные оптимальные дозировки пероксида:

- до 3000 ppm для композиций с содержанием каучука менее 30% мас.;

- 1500-3000 ppm для композиций с содержанием каучука до 60% мас;

- менее 1500 ppm для композиций с содержанием каучука более 60% мас.

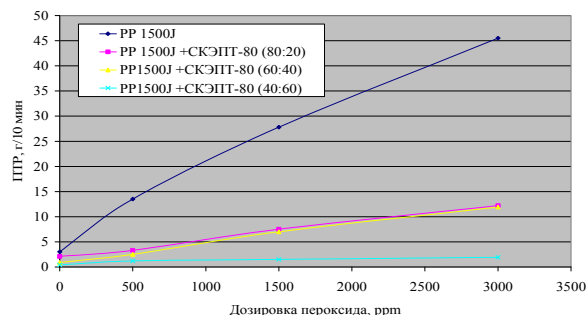


Рис. 1 – Зависимость ПТР динамических ТЭП от количества добавки пероксида

Наблюдаемый эффект роста ПТР композиции зависит от марки используемого СКЭПТ, коррелируя с его молекулярной массой: - композиции на основе каучуков с высокой вязкостью СКЭПТ 8505 и Keltan 8340A имеют большие значения ПТР. Из данных видно, что с понижением вязкости каучука в композициях ПТР также снижается.

В результате термического распада пероксида образуются активные радикальные частицы, инициирующие параллельно протекающие процессы деструкции полипропилена, сшивки макромолекул каучука, а также – образование продуктов блочной природы путем рекомбинации макрорадикалов полипропилена и СКЭПТ.

Следовательно, для ДТЭП вязкость каучука оказывает сильное влияние на степень протекания реакции деструкции, структурирования и рекомбинации макромолекул. Для композиций с высоковязкими каучуками реакции деструкции протекают интенсивнее, чем для образцов ДТЭП на основе низковязких каучуков.

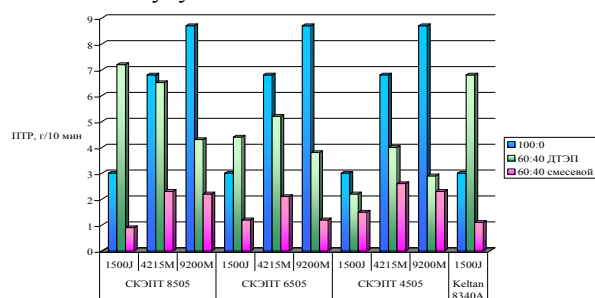


Рис. 2 – Сравнение ПТР смесевых ТЭП с динамическими ТЭП

Сравнение характеристик ДТЭП и смесевых термопластов показал (рисунок 2), что показатель ПТР ДТЭП значительно превосходит аналогичный показатель смесевых термоэластопластов. Использование метода динамической вулканизации приводит, судя по предварительным оценкам, к снижению энергозатрат на 10-20% и позволяет полностью автоматизировать процесс.

Таким образом, получение термоэластопластов методом динамической вулканизацией приво-

дит к улучшению технологических свойств композиции, что дает возможность получать высококачественные крупногабаритные изделия методом литья под давлением с заданными физико-механическими характеристиками [5, 6].

Литература

1. Переработка пластмасс: справочное пособие / под ред. В.А. Брагинского. – Л.: Химия, 1985. – 296 с.
2. Ермаков С.Н. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии / С.Н. Ермаков, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко // Пласт. массы. – 2007. – № 10. – С. 25-29.
3. Махлис Ф.А. Технологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
4. Канаузова А.А. Получение термопластичных резин методом «Динамической вулканизации» и их свойства: Тем. обзор / А.А. Канаузова, М.А. Юмашев, А.А. Донцов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 69 с.
5. Гарифуллин Р.Ш., Базотов В.Я., Сальников А.С., Файзуллина М.Р., Ахмадиев И.Д., Борисов В.М., Вестник Казанского технологического университета, 16, 2, 67-69 (2013).
6. Ю.А.Коваленко, Г.И.Гарипова, А.М.Нигметзянова, Вестник Казанского технологического университета, 15, 18, 150-153 (2012).

© **Г. Г. Богатеев** – к.т.н., доц. каф. технологии изделий из композиционных и пиротехнических материалов КНИТУ; **Л. А. Ахатова** – студ. той же кафедры; **И. А. Абдуллин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии изделий из композиционных и пиротехнических материалов КНИТУ, ilnur@kstu.ru.