

А. Е. Заикин, Г. Б. Бобров, Ш. Р. Губайдуллин

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОМОЩЬЮ ОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДА И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА

Ключевые слова: полипропилен, бутадиен-нитрильный каучук, перекисная вулканизация, олигоэфиракрилат, адгезия.

Исследовано влияние органического пероксида и олигоэфиракрилата на прочность адгезионной связи между несовместимыми полимерами - полипропиленом и бутадиен-нитрильным каучуком при их совмещении при температуре выше температур разложения перекиси и плавления полипропилена. Показан незначительный рост адгезии при введении перекиси, и очень сильный рост адгезии при совместном введении перекиси и олигоэфиракрилата, свидетельствующий о прививке полипропилена к молекулам каучука через олигоэфиракрилат.

Key words: polypropylene, nitrile butadiene rubber, peroxide vulcanization, oligoetheracrylate, adhesion.

The influence of peroxide and oligoetheracrylate on adhesion strength of incompatible polymers – polypropylene and nitrile butadiene rubber under the conditions of their compatibilizing at a higher temperature than temperature of decomposition of peroxide and polypropylene melting is investigated. Inconspicuous increase of adhesion after peroxide adding and great increase of adhesion under common adding of peroxide and oligoetheracrylate are approved and goes to show the grafting of polypropylene and nitrile butadiene rubber by means of oligoetheracrylate.

Введение

Известно, что многие полимеры имеют низкую взаимную адгезию. Наиболее сильно это проявляется для полимеров, заметно различающихся по полярности молекул [1,2]. Такие пары полимеров принято называть несовместимыми, поскольку они дают смеси с неудовлетворительно низкими механическими и эксплуатационными характеристиками [1,2]. Вместе с тем, весьма часто возникает ситуация, когда очень желательно получить на основе такой пары полимеров смесь с высокими механическими характеристиками. В частности, такая ситуация возникает для смеси неполярного полипропилена и полярного бутадиен-нитрильного каучука, с целью получения маслобензостойкого термоэластопласта.

Наиболее известным способом повышения адгезии между несовместимыми полимерами (компатибилизации смесей) является введение в их смесь специально синтезированных блок- и привитых сополимеров [3-8], содержащих блоки идентичные каждому из компонентов смеси. Так же известен способ введения дисперсного наполнителя, который при локализации на границе раздела фаз адсорбирует на себе молекулы обоих компонентов и повышает адгезию между фазами [9-11].

Однако у каждого из этих способов есть недостатки. В первом случае необходим синтез специальных привитых или блок-сополимеров, что не всегда возможно, а если возможно, то усложняет и удорожает процесс производства. В случае использования наполнителя – необходимо введение большого его количества, что ухудшает некоторые технологические и эксплуатационные свойства. Поэтому представляет интерес поиск более эффективных способов компатибилизации смеси ПП/СКН.

Представляет научный и практический интерес поиск способов компатибилизации, исключая стадию синтеза специального блок-сополимера, и его получение в одну стадию, непо-

средственно в процессе смешения полимерных компонентов в расплаве.

Это можно попытаться осуществить путем смешения расплавов полиолефина и полярного эластомера в присутствии свободных активных радикалов. Происходящий при этом радикально цепной процесс может привести к прививке макромолекул разнородных полимеров и образованию привитых сополимеров [1]. В результате возможно повышение адгезии между полимерами и механических свойств смеси. Радикально-цепной процесс прививки можно попытаться активировать введением дополнительно олигоэфиракрилата (ОЭА), который может прививаться в присутствии радикальных инициаторов к макромолекулам.

Кроме того, под действием радикалов эластомер должен сшиваться, что при условии хорошей адгезии, позволит получить динамически вулканизированный ТЭП [5,12].

В результате, целью данной работы стало исследование влияния органического пероксида и ОЭА на адгезию полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука.

Экспериментальная часть

Для исследований был выбран полипропилен (ПП) марки PP1550J (ПТР= 3,0 г/10 мин). Характеристики используемых бутадиен-нитрильных каучуков приведены в таблице 1.

Использовались органический пероксид 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексан (Trigonox 101) с временем полураспада при 180 °С - 0,5 мин. В качестве ОЭА использовали диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ 3), содержащий 99 % основного вещества.

Перекись, как и ТГМ, вводили в СКН путем их смешения на холодных вальцах (25±3°С).

Адгезию между ПП и СКН, оценивали по усилию отслаивания дублированных пленок этих полимеров. Усилие отслаивания мерили по ГОСТ 28966.2-91 на разрывной машине марки Testometric

M350-5CT под углом 180° при скорости перемещения подвижного захвата 100 мм/мин при 23±2 °С.

Таблица 1 - Характеристики используемых каучуков

Показатель	Марка каучука			
	БНКС-18	БНКС-28	БНКС-40	Therban C3446*
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,945	0,962	0,986	0,95
Вязкость по Муни, 100°С	45	55	55	61
Содержание акрилонитрила (АН), %	19	29	39	34
Содержание двойных связей, %	27	24	20	4

* гидрированный СКН

Для этого предварительно получали пленки из ПП и невулканизированного СКН. Пленки из ПП и СКН размером 100×100×2 мм готовили прессованием в форме открытого типа при удельном давлении 9 МПа. В процессе прессования пленка из СКН с одной стороны дублировалась х/б тканью (как армирующая основа, обеспечивающая прочность пленки при отслаивании). Температура прессования ПП составляла 190°С, время выдержки под давлением – 5 мин, с последующим охлаждением пленки в пресс-форме подачей холодной воды, температура прессования СКН составляла 100 °С и время выдержки под давлением – 20 мин.

Дублирование пленок ПП с СКН осуществляли в прессе при температуре 180°С в течение 10 минут. В процессе дублирования пленок происходила вулканизация СКН.

Дублированные пленки перед расслаиванием кондиционировали при 23±2°С в течение суток.

Резину из смеси СКН с перекисью и ТГМ получали вулканизацией в прессе при температуре 180 °С в течение 20 минут.

Разрушающее напряжение при растяжении σ резин определяли при помощи разрывной машины Testometric M350-5CT по ГОСТ 270-75 при 23±2°С. Скорость перемещения подвижного захвата машины 500 мм/мин.

Золь-фракцию в вулканизированном СКН мерили в приборе Сокслета [13] путем экстрагирования о-ксилолом в течение 7 часов при температуре кипения о-ксилосола.

Для регистрации изменений в химическом строении снимали ИК-Фурье НПВО спектры на спектрометре Avatar - 320. Для этого пленку ПП после отслоения от нее пленки СКН прижимали к

кристаллу ZnSe и снимали спектр поверхностного слоя пленки.

Обсуждение результатов

О протекании радикально-цепных процессов в пленке СКН судили по степени вулканизации каучука, которую в свою очередь мерили золь-гель анализом.

Таблица 2 - Доля золь-фракции в пленке СКН-40 после дублирования

Содержание Trigonox, % мас.	Содержание ТГМ, % мас.	Золь-фракция, % мас.
0	0	99,5
0,25	0	16
0,5	0	13
1	0	4
2	0	2
0,5	0,5	2,2
0,5	1	1,5
0,5	2	0,5

Введение 0,25 % перекиси приводит к весьма существенной, но неполной вулканизации СКН-40 (табл. 2). Это подтверждает протекание в СКН радикально-цепных процессов, ведущих к образованию сетчатой структуры у каучука. Добавление ТГМ значительно увеличивает долю сшитых макромолекул.

Как видно по рисунку 1, в отсутствие пероксида усилие отслаивания пленок очень мало (0,5 Н/см), что соответствует очень низкой взаимной адгезии неполярного полипропилена и полярного бутадиен-нитрильного каучука.

Появление в системе 0,5 % пероксида приводит к росту усилия отслаивания в 3 - 5 раз в зависимости от марки СКН. Однако дополнительное увеличение концентрации перекиси не приводит к дальнейшему росту адгезии (рис. 1).

Следует отметить, что характер отслаивания СКН от ПП (рис. 1) при любом содержании перекиси адгезионный. Поскольку отслаивание не идет по слою СКН, то наблюдаемый рост усилия отслаивания не связан с повышением прочности пленок СКН вследствие вулканизации, а обусловлен ростом адгезии между полимерами.

Можно предположить, что повышение адгезии при добавлении перекиси вызвано следующими причинами.

Во-первых, проходящие в присутствии пероксида радикально-цепные реакции могут способствовать прививке макромолекул ПП к молекулам СКН, которые могли бы повысить его совместимость с СКН [3-8].

Во-вторых, процесс дублирования происходит при доступе кислорода воздуха, который в присутствии свободных активных радикалов может очень активно окислять поверхность ПП. Это уве-

личивает полярность поверхности ПП и, как следствие, адгезию к ней полярного СКН.

Против обеих версий говорит тот факт, что с увеличением содержания перекиси должно повышаться и количество привитого сополимера и степень окисления поверхности ПП, что приводило бы к еще большему росту адгезии. Но этого не происходит.

Из рисунка 1 также видно, что повышение содержания звеньев акрилонитрила (АН) в каучуке незначительно повышает максимально достижимую адгезию между ПП и СКН при высоком содержании перекиси. Это несколько неожиданно, поскольку известно, что введение в молекулу полибутадиена АН звеньев снижает адгезию и повышает поверхностное натяжение между СКН и ПП [14, 15]. Чем больше АН, тем ниже совместимость СКН с ПП. Но, с другой стороны, отмеченный факт может свидетельствовать в пользу второй версии повышения адгезии. Чем больше содержание АН в СКН, тем выше должна быть его адгезия к окисленной поверхности ПП.

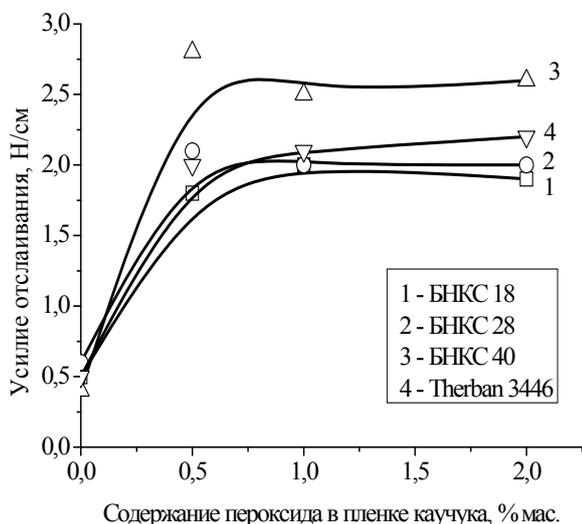


Рис. 1 - Зависимость усилия отслаивания пленок бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена от содержания перекиси (Все каучуки содержат по 5% мас. технического углерода П234). Характер отслаивания адгезионный

Для оценки степени окисления поверхности ПП были сняты ИК-Фурье НПВО спектры поверхности пленок ПП после отслаивания от них пленки СКН. По данным спектров величина пика карбонильного кислорода (1760 см^{-1}) по отношению к пику CH_2 группы от содержания перекиси не зависит. Это опровергает версию об увеличении адгезии СКН к ПП из-за окисления поверхности ПП.

Отсутствие роста адгезии при увеличении концентрации перекиси более 0,25 % можно объяснить одновременным протеканием двух процессов, противоположно влияющих на усилие отслаивания. Хорошо известно [16], что в процессе вулканизации снижается усилие отслаивания каучуков от различных твердых поверхностей (металлов, лавсана, резины другой природы), что объясняют потерей кау-

чуком липкости и повышением его жесткости, и переходом механизма отслаивания от вязкого к упругому.

Одновременно, по-видимому, происходит прививка небольшого количества СКН к расплаву ПП, что повышает адгезию между ними. В сумме наблюдается ограниченный рост усилия отслаивания при увеличении концентрации перекиси.

При добавлении вместе с перекисью даже небольшого количества ТГМ (0,5 %) происходит резкий рост усилия отслаивания в 5 – 10 раз (рис. 2). А дальнейшее увеличение его содержания до 2-2,5 м.ч. приводит к ситуации, когда отслаивание пленок начинается происходить не адгезионно по границе склеивания, а когезионно по фазе каучука, что говорит о превышении адгезионной прочности над когезионной прочностью каучука. После отслаивания на поверхности пленок ПП невооруженным глазом виден неровный слой неотслоенного каучука. Следовательно, при концентрации ТГМ более 2 % усилие отслаивания определяется прочностью пленки вулканизированного каучука.

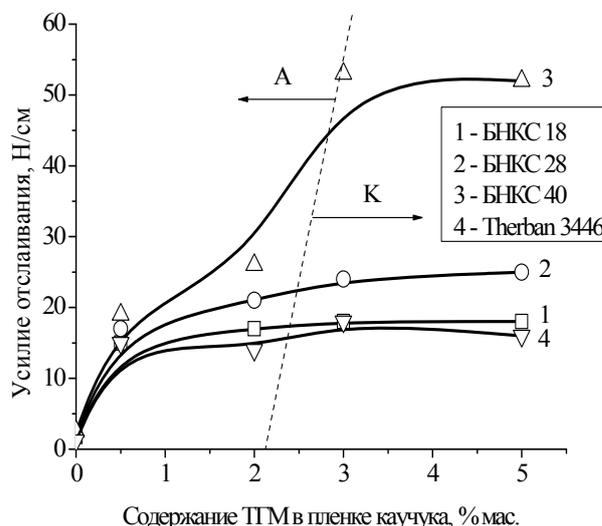


Рис. 2 - Зависимость усилия отслаивания пленок бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена от содержания ТГМ (Все каучуки содержат по 5% мас. технического углерода П234 и 0,6 м.ч. перекиси) К – когезионный характер отслаивания, А – адгезионный

Сильнее всего усилие отслаивания с вводом ТГМ растет в паре ПП-БНКС40 и этот эффект уменьшается в ряду БНКС-40, БНКС-28, БНКС-18, Therban С3446 (рис. 2). В этом же ряду снижается и прочность вулканизированных пленок каучуков (табл.3).

Исключением является только Therban С3446.

Характер отслаивания пленок ПП и СКН марки Therban С3446 так и остается адгезионным во всем диапазоне содержания ТГМ. А усилие отслаивания прекращает свой рост примерно при содержании ТГМ равном 2,5 м.ч. Therban С3446 отличается от остальных исследованных каучуков очень низким содержанием двойных связей. По-видимому, они

играют весьма существенную роль в повышении адгезии нитрильного каучука к ПП.

Таблица 3 - Прочность резин на основе СКН, вулканизированных 0,6 % перекиси и 5 % ТГМ

Марка каучука	Прочность резин, МПа
БНКС - 18	4,5
БНКС - 28	5,2
БНКС - 40	10,5
Therban C3446	5,8

Когезионный характера отслаивания не позволяет оценить истинный рост взаимной адгезии между нитрильными каучуками и ПП при увеличении концентрации ТГМ более 2 %. Но не вызывает сомнения, что этот рост весьма существенный.

Наблюдаемый сильный рост усилия отслаивания (в 20-100 раз), а тем более, превышение адгезионной прочности над прочностью резин из БНКС может быть вызван только значительным усилением взаимодействия на границе ПП – СКН.

Это можно объяснить реакцией прививки между макромолекулами ПП и СКН. Известно, что олигоэфиракрилаты способны прививаться к нитрильному каучуку и к ПП в присутствии перекисных радикалов. В результате, макромолекулы ПП и СКН могут быть связаны через привитой к ним ТГМ.

С этих позиций становится понятной и невысокая адгезия гидрированного бутадиеннитрильного каучука марки Therban C3446. Он содержит гораздо меньшее количество двойных связей, чем каучуки БНКС. Низкое содержание двой-

ных связей может обуславливать незначительную прививку ТГМ.

Из полученных данных можно сделать вывод, что использование диметакрилата триэтиленгликоля в паре с 2,5-диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексаном позволяет значительно повысить адгезию между полипропиленом и бутадиеннитрильным каучуком. Использование этого приема дает потенциальную возможность получить материалы типа термоэластопластов на основе смеси ПП и СКН с высокими механическими характеристиками.

Литература

1. Д.Р. Пол, К.Б. Бакнел. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева, Полимерные смеси, НОТ, СПб., 2009, 1224 с.
2. В.Н. Кулезнев, Смеси полимеров, Химия, М., 1980, 304 с.
3. Пат. США 4104210 (1978)
4. Пат. США 4355139 (1982)
5. А.У. Coran, R.P. Patel, Rubber Chem. Technol., 56, 1045 (1983)
6. O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, Polymer Miscibility, Academic Press, 1979, 321 p.
7. N.G. Gaylord, Adv. Chem. Ser., 142, 76 (1975)
8. А.Г. Карпов, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, Вестн. Каз. технол. ун-та., 4, 72-76 (2008)
9. А.Е. Заикин, Г.Б. Бобров, Высокомолек. соед., А, 54, 8, 1275–1282 (2012)
10. В.Г. Павлий, А.Е. Заикин, Е.В. Кузнецов, Высокомолек. Соед. А, 29, 3, 447 (1987)
11. K.S. Hasnah, A. Khalina, A. Ali, S. Jamaliah, Key Eng. Mater., 462–463, (2011)
12. А.Е. Заикин, Г.Б. Бобров, Вестн. Каз. Технол. Ун-та. 10, 122-125 (2013)
13. X. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, Органикум, Мир, Москва, 2008, Т. 1, 504 с.
14. С.И. Вольфсон, Динамически вулканизованные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства, Наука, Москва, 2004, 173 с.
15. А.И. Нигматуллина. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2010. 19 с.
16. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова, Большой справочник резинщика, Техинформ, М., 2012, 648 с.

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