

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). Смесей полимеров и наполненные композиции готовили смешением в расплаве на лабораторном смесителе фирмы «Брабендер» 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 о-ксилолом при температуре кипения о-ксилола. Поскольку ПП и незавулканизированный 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.	$\nu \cdot 10^4$, 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 обращения 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 диспергированию 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 рассогласования 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 равном 30:70, первый является дисперсионной средой, а второй – дисперсной фазой.