

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 способны 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, структурой 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=12500C	Площадь под кривой релаксации	пропилена	ЭНБ
СКЭПТ-80	40	5,7	86	575	1	2
СКЭПТ-60	38	4,5	65	450	3	4
СКЭПТ-40	39	4,2	42	400	5	5
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 пропилен и этилиденнорборнена (ЭНБ). Таблица 2 – Краткая характеристики используемых марок ПП

Марка	ПТР (при 2,16 кг и 2300C), г/10мин	Модуль упругости при изгибе, МПа	Содержание этиленовых звеньев, % вес	Температура плавления, °C
PP1500J	3	1400	169,7	1
PP9200M	6,8	1340	7,5-8,0	2
PP4215M	8,7	1270	1,8-2,4	3
				4
				5

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 8340А 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 приводит к улучшению технологических свойств композиции, что дает возможность получать высококачественные крупногабаритные изделия методом литья под давлением с заданными физико-механическими характеристиками [5, 6].