

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА НА ИХ СВОЙСТВА

Т.В. Коновалова, магистр, В.Д. Юловская, доцент, **О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник, *Е.В. Копылова, научный сотрудник

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина

*Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

e-mail: vicyul@rambler.ru

Исследованы композиции на основе ПЭ и 1,2-полибутадиена. Показано влияние способа получения динамических термоэластопластов на кинетику формирования структуры, реологические и механические характеристики получаемых образцов.

Blends based on polyethylene and 1,2-polybutadiene were studied. The influence of methods for obtaining dynamically vulcanized thermoelastoplastic composites on the kinetics of DTPV structure formation, rheological and mechanical characteristics of samples was investigated.

Ключевые слова: термоэластопласт, 1,2 – полибутадиен, реологические, механические и динамические механические характеристики.

Key words: thermoplastic elastomers, 1,2-polybutadiene, rheological, mechanical and dynamic mechanical properties.

Динамические термоэластопласты (ДТЭП) получают путем смешения каучука с термопластичным полимером при одновременной вулканизации эластомера в процессе смешения (метод динамической вулканизации) [1–3]. Получаемый материал имеет гетерогенную структуру, которая состоит из дисперсной фазы (частицы сшитого каучука) и непрерывной фазы матричного термопластичного полимера. Поскольку сшивание каучука происходит при непрерывном перемешивании с термопластом, то структура (степень сшивания частиц, их размер, равномерность распределения в матрице) и свойства получаемого материала должны зависеть от условий смешения и вулканизации его каучуковой составляющей и, в частности, от последовательности введения компонентов в реакционную зону смесителя.

Цель работы – исследование влияния условий получения динамических вулканизатов на основе ПЭ и 1,2-полибутадиена на их структуру и свойства. При проведении динамической вулканизации использовали два способа введения реагентов в камеру смесителя:

- трехстадийный (традиционный способ [1–3]) – последовательное введение ПЭ, каучука, вулканизирующей системы, далее ДТЭП-1;

- двухстадийный – последовательное введение ПЭ и предварительно полученной смеси каучук – вулканизирующая система, далее ДТЭП-2.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1,2-полибутадиен (ПБ) марки СКД-СР, в котором содержание 1,2-звеньев составляло 68 %, 1,4-цис-звеньев –

6.6 %. В качестве матричного полимера использовался ПЭ высокой плотности марки 276-73. Реакционное смешение полимеров проводили с использованием серосодержащей вулканизирующей системы (ВС), в состав которой входили следующие ингредиенты (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера – 2; оксид цинка – 0.75; стеариновая кислота – 2; альтакс – 0.5; тиурам Д – 1.4. Смешение ПЭ с предварительно пластицированным каучуком и с ВС или ПЭ с предварительно подготовленной смесью каучука с ВС проводили в микросмесителе «Брабендер» при 170°C и скорости вращения роторов 90 об/мин. Смесью 1,2 ПБ с ВС получали на вальцах при комнатной температуре. В обоих вариантах смешения ДТЭП концентрация каучука составляла 40 мас.%. Полученные смеси перерабатывали методом горячего прессования при температуре 170°C в течение 10 мин, толщина пластин 1 мм.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) определяли на установке ИИРТ-5М с использованием капилляра диаметром 2 мм и длиной 10 мм. Испытания проводили при температуре 190°C при нагрузках 10.0 или 12.5 кг.

Деформационно-прочностные характеристики материалов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине AUTOGRAPH AGS-H фирмы «Shimadzu» при комнатной температуре. Скорость растяжения 50 мм/мин. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 35x5 мм. Динамический механический анализ образцов выполняли на установке DMA 242 С фирмы NETZSCH при частоте 10 Гц.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе DTAS-1300 в температурном интервале от 30 до 170°C. Скорость нагрева составляла 8 град/мин.

Результаты и их обсуждение

При первом варианте получения материала вводимая в смесь ПЭ-каучук вулканизирующая система может оказать влияние на свойства матричного полимера. Для проверки этого предположения были исследованы образцы ПЭ с серосодержащей вулканизирующей системой. Ее концентрация совпадала с концентрацией, которую использовали при реакционном смешении ПЭ и каучука. В присутствии ВС эффективная вязкость ПЭ повышается. Так, показатель текучести расплава исходного ПЭ равен 4,6, а модифицированного ВС – 2,5 (г/10 мин). Полученный результат свидетельствует о том, что при динамической вулканизации при первом способе получения материала возможны не только такие химические процессы как сшивание каучука и матричного полимера, но и прививка ПЭ к поверхности частиц каучука из-за активности ВС к обоим компонентам композиции. Этот фактор также

способен оказать влияние на свойства материала и при втором способе его получения из-за диффузии вулканизирующей системы из каучука в матричный полимер. Однако его вклад будет явно меньше, чем в первом случае.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости крутящего момента $M_{кр}$ композиций при двух способах получения ДТЭП. Приведенные кривые похожи. Так, в обоих случаях при введении ПЭ в камеру смесителя наблюдается резкое увеличение крутящего момента. В ходе плавления ПЭ крутящий момент снижается до постоянных значений. Введение в расплав каучука в случае ДТЭП-1 или смеси каучук – ВС в случае ДТЭП-2 также вызывает резкий рост $M_{кр}$. При переходе каучука в вязко-текучее состояние и уменьшения вязкости системы крутящий момент снижается до постоянных значений, оставаясь выше крутящего момента расплава ПЭ. Начало вулканизации каучука сопровождается повышением величины $M_{кр}$, а затем, вследствие протекания механохимических процессов диспергирования каучуковых частиц, крутящий момент композиций уменьшается [2, 4]. Для обоих вариантов значения $M_{кр}$ на конечной стадии реакционного смешения близки.

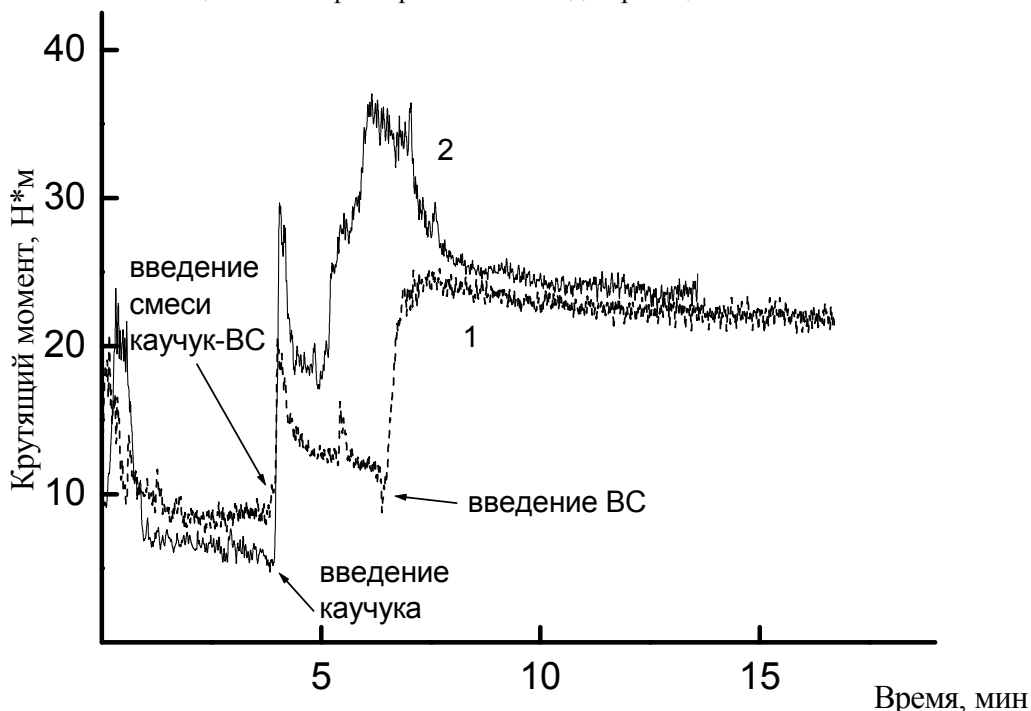


Рис. 1. Реокинетические кривые смешения ДТЭП-1 (1) и ДТЭП-2 (2) с указанием последовательности введения компонентов.

Наряду с общностью анализируемых реограмм между ними есть и различия. В случае композиции, получаемой традиционным способом, на кривой не наблюдается индукционного периода вулканизации, т.к. крутящий момент возрастает практически сразу после введения вулканизирующей системы. При втором варианте

смешения рост $M_{кр}$ смеси из-за сшивания каучука наблюдается после перехода 1,2 -ПБ в вязко-текучее состояние. Сшивание каучука в этом случае происходит с высокой скоростью и формируется более плотная сетка поперечных связей, на что указывает резкое возрастание крутящего момента. Высоты пиков, соответст-

вующих сшиванию каучука, и скорость снижения $M_{кр}$ для двух способов смешения различны. Так, при получении ДТЭП-1 высота пика относительно плато ПЭ, составляет 15.6 Нм, а для ДТЭП-2 – 30.4 Нм. Резкое снижение $M_{кр}$ во втором случае указывает на то, что механохимические процессы диспергирования каучука во втором случае выражены в большей мере, чем в первом [4]. Кроме того, при втором способе смешения немонотонность изменения крутящего момента как при вулканизации каучуковых частиц (рост $M_{кр}$), так и при их диспергировании (уменьшение $M_{кр}$) может указывать на неравномерность образования поперечных связей в каучуковых частицах.

Динамически вулканизованные системы сохраняют способность к вязкому течению, что свидетельствует о сохранении непрерывности фазы термопластичного полимера (таблица).

Значения ПТР ДТЭП-1 и ДТЭП-2 мало различаются. Следовательно, влияние сшивания матричного полимера под действием серной вулканизирующей системы и повышение его вязкости не оказывают значительного влияния на реологические свойства композиций.

В таблице также приведены результаты

калориметрических исследований композиций на его основе ПЭ и 1,2-ПБ. Температура плавления и степень кристалличности исходного ПЭ составляют 132°C и $78 \pm 1\%$, соответственно. Реакционное смешение ПЭ и каучука оказывает незначительное влияние на кристаллическую структуру матричного полимера. Его степень кристалличности и температура плавления в исследуемых системах близки.

Динамические вулканизаты деформируются однородно вне зависимости от способа получения. Композиция, полученная при последовательном введении компонентов, характеризуется большей прочностью и деформацией при разрыве, чем материал, изготовленный вторым способом (таблица). Вероятно, одной из причин этого эффекта является более высокий уровень адгезионного взаимодействия между матрицей и каучуком вследствие возможной его прививки к ПЭ. Так, повышение адгезии между фазами системы термопласт-каучук приводит к росту её механических свойств [1–3]. Как указывалось выше, вероятность прохождения химического взаимодействия между каучуковыми частицами и матричным полимером выше при первом способе смешения.

Таблица. Свойства динамического термоэластопласта на основе ПЭ и 1,2-ПБ.

Ком-позиция	ПТР (г/10 мин) при нагрузках		Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	T_c , °C (ДМА)	$T_{пл}$, °C	Степень кристалличности, %
	10 кг	12.5 кг					
ДТЭП-1	0.40±0.02	0.65±0.06	19.7±0.4	340±15	-19.1	132±1	74±1
ДТЭП-2	0.42±0.02	0.76±0.06	16.5±0.5	260±15	-20.5	131±1	76±2

На рис. 2 приведены температурные зависимости динамического модуля E' и тангенса угла механических потерь $tg\delta$ композиций. Во всем исследованном температурном интервале ДТЭП-2 характеризуется меньшим динамическим модулем, по сравнению с материалом, изготовленным первым способом. При температуре выше -40°C величина динамического модуля резко уменьшается, что связано с α -переходом, осуществляемым в каучуковой фазе материалов. Значения температур стеклования каучука T_c в ДТЭП-1 и в ДТЭП-2, соответствующие экстремумам температурных зависимостей $tg\delta$ в области низких температур, приведены в таблице. T_c каучуковой фазы композиций близки и практически не зависят от условий смешения и вулканизации этих систем.

Следует отметить различия в формах пиков на зависимостях $tg\delta$ от температуры, соответствующие α переходу в каучуковой фазе ДТЭП-1 и ДТЭП-2. Так, для первой композиции ширина пика составляет $\Delta T=62^\circ C$. Во втором случае он становится уже ($\Delta T=46^\circ C$), но возрастает его интенсивность. Полученный результат косвенно

свидетельствует о том, что размер частиц в ДТЭП-1 отличен от ДТЭП-2. Так, в работе [5] на примере динамических вулканизатов на основе ПП и нитрильного каучука было показано, что при увеличении размера каучуковых частиц возрастает интенсивность максимума на температурной зависимости $tg\delta$, соответствующего α -переходу в каучуковой фазе материала, при этом уменьшается значение динамического модуля системы. Возможно, при смешении композиции на основе ПЭ и 1,2-ПБ путем последовательного введения ингредиентов в камеру смесителя получаемый материал характеризуется меньшим размером частиц дисперсной фазы, по сравнению с композицией, изготовленной при смешении термопласта с предварительно подготовленной смесью каучук – ВС. Уширение пика $tg\delta$ от температуры при первом способе смешения можно объяснить уменьшением размера частиц дисперсной фазы и формированием связей на границе раздела фаз композиции [5].

Размер частиц каучука, диспергированного в термопласте, оказывает влияние на деформа-

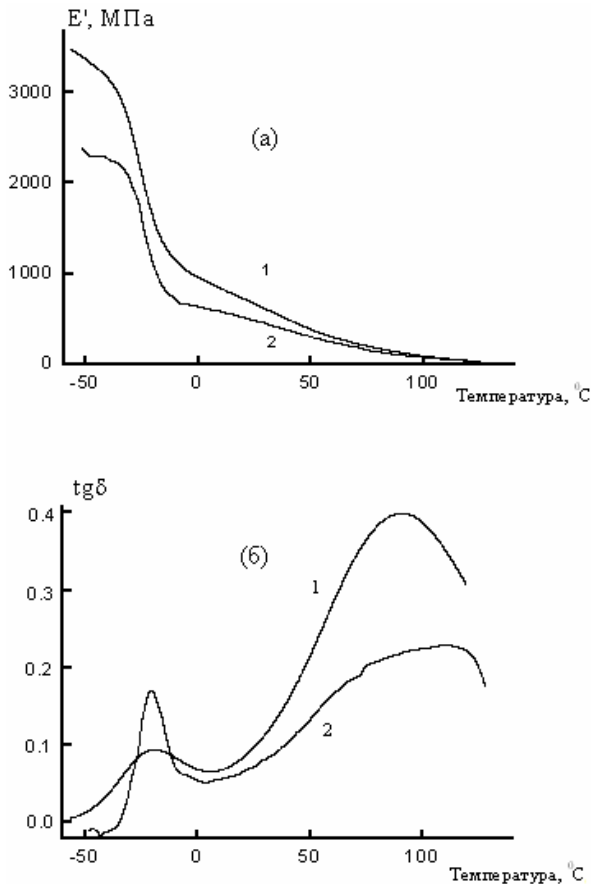


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) для ДТЭП-1 (1) и ДТЭП-2 (2).

ционно-прочностные свойства динамических термоэластопластов [1]. С увеличением их диаметра механические характеристики материала ухудшаются. Следовательно, меньшая прочность и относительное удлинение при разрыве ДТЭП-2, по сравнению ДТЭП-1 можно связать с разным размером частиц каучука в этих композициях. В ДТЭП-2 они больше, чем в ДТЭП-1 (таблица). Следует заметить, что уменьшение размера частиц каучука в смеси с термопластом также приводит к повышению адгезии между фазами композиции [6] и, как следствие, к повышению механических свойств материала

Таким образом, условия получения динамически вулканизированных композиций на основе ПЭ и 1,2-ПБ определяют структуру и, как следствие, свойства материалов. Реакционное смешение, проводимое при последовательном введении компонентов системы, обуславливает получение материала с более высокими механическими свойствами, чем в случае использования при смешении каучука с уже введенной в него вулканизирующей системой. Вероятно, при первом варианте смешения полученная композиция характеризуется меньшим размером частиц каучука и более высоким уровнем адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем, чем во втором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0143 от 15 июня 2009 года

ЛИТЕРАТУРА:

1. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере – реакторе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С.72–87.
2. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. – М.: Наука, 2004. 173 с.
3. Coran A.Y. Dynamic vulcanization: a new rout to thermoplastic elastomers // Polym. Process. Eng. 1987-1988. V. 5. № 3-4. P. 317–326.
4. Gupta N.K., Jain A.K., Singhal R., Nagpal A.K. Effect of Dynamic Crosslinking on Tensile Yield Behavior of Polypropylene/Ethylene-Propylene--Diene Rubber Blends // J. Appl. Polymer Sci. 2000. V. 78. P. 2104–2121.
5. George S., Neelakantan N.R., Varughese K.T., Thomas S. Dynamic mechanical properties of isotactic Polypropylene/nitrile rubber Blends: effect of Blend ratio, reactive compatibilization and Dynamic vulcanization // J. Polymer Sci. Part B. Polymer Phys. 1997. V. 35. P. 2309–2327.
6. Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 335–343.