

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ЭЛАСТОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЕЗИНОВУЮ КРОШКУ¹

© 2007 г. О. В. Дементиенко*, О. П. Кузнецова**, А. П. Тихонов*, Э. В. Прут**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 22.11.2006 г.
Принята в печать 03.07.2007 г.

Исследовано влияние динамической вулканизации на содержание золь-фракции, плотность сшивки, показатель текучести расплава и механические свойства тройных (изотактический полипропилен–каучук–резиновая крошка) и двойных (каучук–резиновая крошка) смесей. В качестве каучуковой составляющей использовали два типа тройных этиленпропилендиеновых эластомеров: не наполненный и наполненный парафиновым маслом при синтезе эластомер. Вулканизацию смесей проводили в присутствии сероускорительной системы. Показано, что наилучшими механическими и реологическими характеристиками обладают смеси с резиновой крошкой с размером частиц менее 0.1 мм. Введение резиновой крошки в термопластичные эластомеры, содержащие не наполненный маслом этиленпропилендиеновый эластомер, при определенном соотношении компонентов приводит к росту показателя текучести расплава независимо от дисперсности резиновой крошки и от того, проводилась или не проводилась вулканизация каучуковой компоненты.

Проблема утилизации полимерных отходов чрезвычайно актуальна. Отходы полимерных материалов являются огромным и весьма мало изученным в настоящее время сырьевым ресурсом для промышленности. Самые крупнотоннажные полимерные отходы – это отработанные изделия из термопластов, среди которых основную долю составляют полиолефины (ПЭНП, ПЭВП, ПП и другие) и изношенные автомобильные шины. Переработка изношенных изделий дает возможность выделить и вторично использовать ценные полимерные материалы.

Одно из перспективных направлений использования отходов полиолефинов и каучуков – разработка на их основе смесей, среди которых наибольший интерес представляет класс смесевых термопластичных эластомеров (**ТПЭ**). Материалы данного класса имеют резиноподобные свой-

ства при комнатной температуре, а перерабатываются при повышенных температурах как термопласти. Их свойства значительно улучшаются при получении методом динамической вулканизации, при котором вулканизация каучуковой составляющей происходит при смешении компонентов [1]. Это позволяет получать ТПЭ с определенным комплексом свойств, обусловленных однородным распределением частиц каучуковой фазы размером в несколько микрон в непрерывной матрице термопласта.

Как с точки зрения утилизации резиновых отходов, позволяющих использовать ценные свойства эластомеров, так и с точки зрения изучения нового класса смесевых ТПЭ интерес представляет частичная замена исходного каучука резиновой крошкой (**РК**). Имеются немногочисленные публикации по получению ТПЭ с использованием вторичных полимерных продуктов и исследованию некоторых их свойств [2–4]. Однако данные по изменению механических свойств бикомпонентной каучуковой составляющей при вулканизации отсутствуют.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-01295-а).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние динамической вулканизации на свойства тройных (изотактический ПП–тройной этилен–пропилендиеновый эластомер (СКЭПТ)–РК) и двойных (СКЭПТ–РК) смесей. При этом варьировали дисперсность РК и природу СКЭПТ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие промышленные полимеры и каучуки.

Изотактический ПП марки 210230-16 (Россия) с $M_n = 7.7 \times 10^4$ и $M_w = 3.4 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.907 \text{ г}/\text{см}^3$, степенью кристалличности 55%, температурой плавления $T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$, показателем текучести расплава (ПТР) 2.3 г/10 мин (190°C , 2.16 кг).

Тройной этиленпропилендиеновый каучук фирмы “Bayer” (Германия) Buna EP G 6470 (СКЭПТ-6470) с содержанием этиленовых звеньев 71%, плотностью 0.86 $\text{г}/\text{см}^3$, вязкостью по Муни 59 при 125°C .

Тройной этиленпропилендиеновый каучук фирмы “Bayer” (Германия) Buna EP G 3569 (СКЭПТ-3569) с содержанием парафинового масла 50%, этиленовых звеньев 66%, плотностью 0.87 $\text{г}/\text{см}^3$, вязкостью по Муни 30 при 125°C .

В обоих типах каучука диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-нонборнен (4–5%).

Использовали также пять типов резиновой крошки, отличающихся методом получения и размером частиц d .

РК фирмы “SAARGUMMI” (Германия), полученная криогенным способом из промышленных резиновых изделий и имеющая размер частиц $d < 0.1 \text{ мм}$ (РК-1).

РК фирмы “SCANRUB” (Дания), полученная из изношенных шин легковых автомобилей ультразвуковым методом; $d < 0.4 \text{ мм}$ (РК-2).

РК фирмы “SCANRUB” (Дания), полученная из изношенных шин легковых автомобилей ультразвуковым методом; $0.4 < d < 0.7 \text{ мм}$ (РК-3).

РК фирмы “SCANRUB” (Дания), однократно пропущенная в течение 5 мин при $150\text{--}155^\circ\text{C}$ через роторный диспергатор, сконструированный

на базе одношнекового экструдера ИХФ РАН [5]; $0.4 < d < 0.63 \text{ мм}$ (РК-4).

РК (Россия), четырехкратно пропущенная в течение 5 мин при $150\text{--}155^\circ\text{C}$ через роторный диспергатор [6]; $0.4 < d < 0.63 \text{ мм}$ (РК-5).

В работе [6] показано, что порошок из РК, полученный путем четырех пропусков через роторный диспергатор, имеет оптимальные характеристики.

Вулканизующим агентом служила сероускорительная система (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): сера (1.0), тетраметилтиурамдисульфид (тиурам) (1.1), ди(2-бензтиазолил)дисульфид (альтакс) (0.38), окись цинка (2.5), стеариновая кислота (1.1).

Электронно-микроскопические исследования поверхности резиновой крошки выполняли на электронном сканирующем микроскопе “Jeol JSM-35C” (Япония).

Для увеличения поверхностной активности СКЭПТ-6470 осуществляли его предварительную пластикацию в смесителе закрытого типа “Brabender” при 100°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин.

Смеси СКЭПТ–РК при соотношении компонентов 75 : 25 получали в смесителе закрытого типа “Brabender” при 50°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. Сероускорительную систему вводили после 2–3 мин смешения СКЭПТ с РК от общего времени процесса.

Смеси ПП–СКЭПТ–РК при различных соотношениях компонентов получали в смесителе закрытого типа “Brabender” при 190°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. Сероускорительную систему вводили после 2–3 мин смешения ПП со СКЭПТ и РК. Реакция вулканизации протекала в ходе смешения компонентов (так называемая динамическая вулканизация) [1].

Для вулканизованных исходных каучуков и смесей СКЭПТ–РК исследовали содержание золь-фракции в ацетоне и толуоле. Анализ золь-фракции образцов проводили экстракцией ацетоном в приборе Сокслета при 56°C , а затем толуолом при 111°C . Результаты усредняли по трем образцам.

Равновесную степень набухания Q_∞ гель-фракции образцов определяли по их набуханию в циклогексане в течение 48 ч с последующей сушкой в течение 24 ч. Из значений Q_∞ по формуле Флори-Ренера [7] вычисляли плотность сшивок в смесях.

ПТР образцов при $T = 190^\circ\text{C}$, нагрузке 2.16 и 10.6 кг измеряли на установке ИИРТ-5 (Россия).

Для физико-механических испытаний смеси прессовали в пластины толщиной 1 мм при температуре 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью ~ 15 К/мин.

Механические испытания проводили на разрывной машине "Инстрон-1122" в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траектора 50 мм/мин и комнатной температуре. Из диаграмм напряжение σ -деформация ε вычисляли начальный модуль упругости E , предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p , напряжение при удлинении 100 и 300% (σ_{100} и σ_{300}). Результаты усредняли по шести-семи образцам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в каучуки очень мелких частиц (обычно мелкодисперсных углеродных или белых саж) приводит к изменению жесткости и прочности резин. Характер изменения определяется количеством наполнителя, размерами и степенью агрегации частиц, а также химией поверхности наполнителя. Так, если каучук смачивает наполнитель, то модуль упругости и предел прочности при растяжении возрастают [8]. Если смачивание поверхности наполнителя отсутствует, то на начальных стадиях деформации каучука образуются вакуоли за счет отделения каучуковой фазы от поверхности наполнителя, которые расщепляются с увеличением деформации. Это приводит к снижению жесткости и прочности каучука. Усилию каучуков также способствует сложная агрегация частиц наполнителя [9].

В настоящей работе рассмотрены механические свойства двойных СКЭПТ-РК и тройных ПП-СКЭПТ-РК смесей, полученных динамической вулканизацией. Следует отметить, что РК представляет собой сложную композицию различных вулканизованных каучуков, наполненных техническим углеродом.

Двойные смеси СКЭПТ-РК

Изменение механических свойств смесей каучук-наполнитель при вулканизации зависит от характеристик дисперсной фазы и взаимодействия каучук-наполнитель. На поверхности резиновой крошки находятся реакционноспособные центры, которые в процессе приготовления смесей могут образовывать химические связи. Формирование связей между каучуком и наполнителем, по всей видимости, может являться одним из факторов, определяющих эффект усиления эластомеров. Заметное усиление каучуков должно наблюдаться, когда диаметр частиц РК имеет порядок размера участков цепей между сшивками в матрице. Если размер частиц больше, чем среднее расстояние между концами участка цепи, заключенного между сшивками, усиление должно уменьшаться из-за нарушения адгезии между каучуком и частицей при растяжении образца, когда прикрепленные к частицам цепи значительно вытягиваются. Следовательно, дисперсность РК и характер взаимодействия между компонентами должны влиять на свойства смесей.

В данном разделе рассмотрено влияние метода получения РК и ее дисперсности на свойства двойных смесей СКЭПТ-РК. При этом использовали два типа каучука: наполненный маслом и не содержащий его.

В табл. 1 представлены характеристики двойных смесей не наполненного маслом СКЭПТ-6470 с РК. Плотность сшивок v определяли из равновесного набухания гель-фракций, которые получали после экстракции смесей ацетоном и толуолом. В работах [10, 11] показано, что ацетоном из вулканизованных смесей экстрагируется основная масса органических веществ, не включенных в трехмерную сетку, а толуолом – фрагменты сетки, продукты механодеструкции и не связанные в трехмерную сетку молекулы каучука.

Плотность сшивания у вулканизованных смесей не наполненного маслом СКЭПТ с РК значительно ниже, чем у исходного вулканизованного каучука. При этом, как видно из табл. 1, данная характеристика зависит от дисперсности РК: при $d < 0.1$ мм (крошка РК-1) параметр v у смесей ниже, чем у каучука, в 2 раза, а в остальных случаях – в 4–6 раз. В отличие от приведенного значения v для вулканизованного наполненного мас-

Таблица 1. Плотность сшивок v и механические характеристики смесей СКЭПТ-6470-РК (содержание РК в смесях 25 мас. %)

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	$v \times 10^5$, моль/мл
Без РК	4.0/3.3	1.2/1.1	1.8/2.1	7.3/3.7	1130/505	22.6
РК-1	7.1/12.3	1.75/2.8	3.0/4.7	14.7/5.1	1160/330	11.4
РК-2	4.7/6.9	1.4/2.7	1.9/4.5	4.0/5.15	850/350	3.6
РК-3	6.25/4.8	1.3/1.5	1.9/1.9	2.6/2.1	610/360	8.3
РК-4	4.7/4.8	1.2/2.0	1.7/—	3.4/3.1	950/270	5.4
РК-5	4.6/7.0	1.3/1.9	2.3/2.9	2.9/3.0	510/350	4.5

Примечание. Здесь и в табл. 2–6 в числителе – характеристики материала без введения вулканизующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизующих агентов.

Таблица 2. Плотность сшивок v и механические характеристики смесей СКЭПТ-3569-РК (содержание РК в смесях 25 мас. %)

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	$v \times 10^5$, моль/мл
Без РК	0.6/0.8	0.2/0.4	0.2/0.6	0.7/1.8	>1800/710	7.7
РК-1	1.4/2.5	0.3/0.9	0.4/1.9	2.2/4.0	1500/750	8.6
РК-2	0.8/1.5	0.2/0.6	0.2/0.9	0.5/1.7	1730/760	6.3
РК-3	1.0/1.0	0.25/0.4	0.25/0.5	0.5/1.1	1230/950	8.8
РК-4	1.0/1.5	0.2/0.45	0.15/0.5	0.3/1.2	>1700/990	8.0
РК-5	0.7/1.6	0.1/0.6	0.1/1.0	0.3/1.5	>1800/630	7.1

лом СКЭПТ-3569 и его смесей с РК существенно не отличаются (табл. 2). Присутствие масла в каучуке, по-видимому, влияет на распределение

вулканизующих агентов между каучуком и РК, что должно изменять плотность сшивания.

Вулканизация смесей приводит к формированию сетчатой структуры в каучуковой фазе и к росту межфазного взаимодействия между компонентами, что может влиять на механические свойства смесей СКЭПТ с РК [12, 13].

На рис. 1 представлены диаграммы растяжения σ – ε для исходного СКЭПТ-6470 и его смесей с РК. Для невулканизированного СКЭПТ-6470 диаграмма σ – ε имеет вид, характерный для каучуков, при растяжении которых протекает кристаллизация (кривая 1) [14]. При введении в каучук 25 мас. % РК возрастает модуль упругости E смесей по отношению к исходному СКЭПТ-6470 и снижаются предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p . Исключение составляет невулканизованная смесь СКЭПТ-6470 с РК-1 с размером частиц $d < 0.1$ мм (рис. 1, кривая 2; табл. 1). Для нее параметры E и σ_p в 1.8–2.0 раза выше, чем таковые для исходного каучука. В то же время удлинение при разрыве ε_p практически такое же. Можно предположить, что это обусловлено более однородным распределением частиц РК-1 в каучуковой фазе.

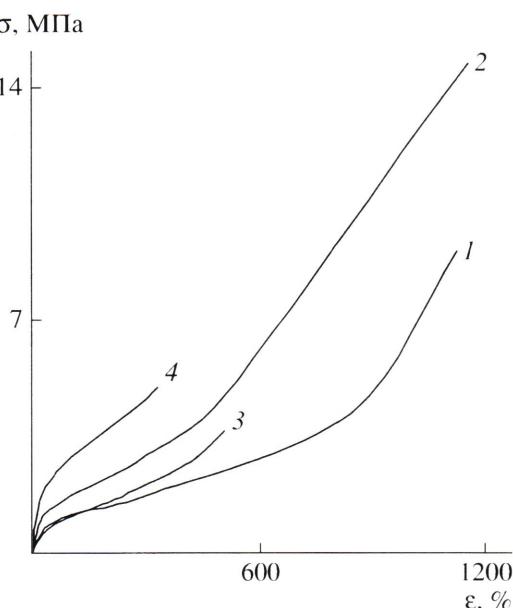


Рис. 1. Диаграммы растяжения σ – ε для СКЭПТ-6470 (1, 3) и его смесей с РК-1 (2, 4): 1, 2 – невулканизированные, 3, 4 – вулканизированные. Соотношение СКЭПТ : РК = 75 : 25.

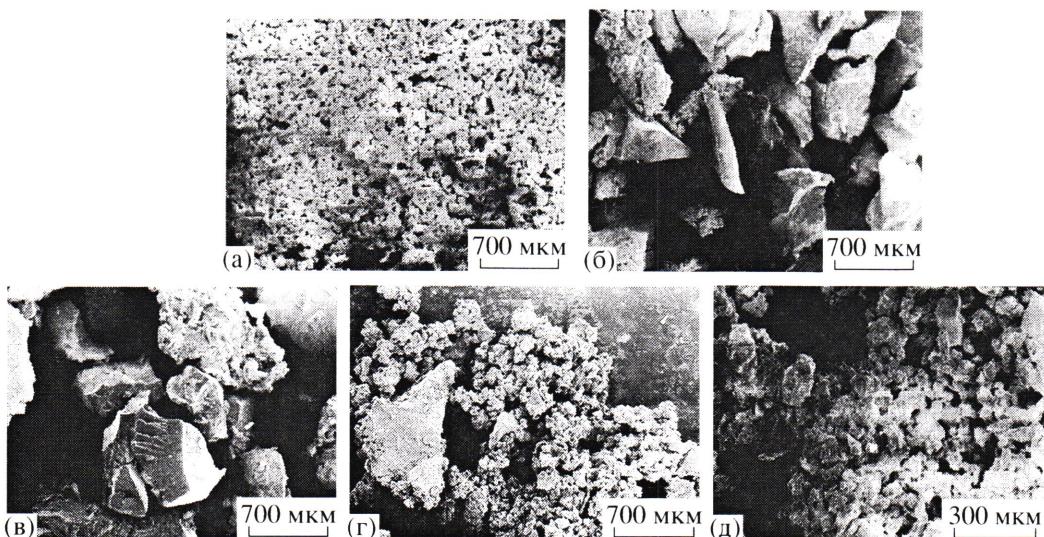


Рис. 2. Микрофотографии поверхности PK-1 (а), PK-2 (б), PK-3 (в), PK-4 (г) и PK-5 (д).

Для смесей СКЭПТ-6470 с другими типами РК диаграммы σ – ϵ имеют одинаковый вид. Однако механические параметры отличаются. Так, для смеси с PK-3 ($0.4 < d < 0.7$ мм) модуль упругости E выше, а предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p ниже, чем для смесей с PK-4 ($0.4 < d < 0.63$ мм) и PK-2 ($d < 0.4$ мм). Наименьшее значение ϵ_p наблюдается для смеси СКЭПТ-6470 с PK-5 ($0.4 < d < 0.63$ мм). Анализ этих результатов затруднен, так как частицы PK-3 ($0.4 < d < 0.7$ мм) имеют менее развитую поверхность, чем частицы PK-4 ($0.4 < d < 0.63$ мм), и больший размер, чем частицы PK-2 ($d < 0.4$ мм). При этом частицы PK-4 и PK-2 отличаются не только размером, но и структурой поверхностного слоя из-за разных способов получения (рис. 2).

При вулканизации данных смесей вид диаграмм σ – ϵ и механические параметры изменяются (рис. 1, кривые 3 и 4): на диаграммах отсутствует участок, на котором при растяжении протекает кристаллизация. При вулканизации модуль упругости E возрастает, а удлинение при разрыве ϵ_p уменьшается по сравнению с невулканизованными смесями. При этом ϵ_p не зависит от размера частиц РК и способа их получения (табл. 1). В то же время значения E и σ_p больше для смесей не только с PK-1 ($d < 0.1$ мм), но и с PK-2 ($d < 0.4$ мм) и с PK-5 ($0.4 < d < 0.63$ мм). Следовательно, для вулканизованных смесей параметры E и σ_p зависят от размера частиц РК (табл. 1).

Сопоставление механических свойств вулканизованных и невулканизованных смесей предполагает следующую модель. В вулканизованных смесях сетка формируется хаотично и, следовательно, распределение цепей по длине может быть достаточно широким. При растяжении в первую очередь должны рваться короткие цепи, так как они первые достигают повышенных степеней растяжения, и более напряженные цепи. Поэтому однородное распределение цепей сетки по длине должно приводить к росту механических характеристик материала. В невулканизованных смесях выравнивание распределения цепей по длине достигается за счет скольжения сегментов полимерных цепей по поверхности частиц наполнителя. Эта идея была развита в работе [15], согласно которой адсорбированные полимерные цепи по мере приложения нагрузки скользят по поверхности частиц наполнителя, преодолевая силы взаимодействия каучук–наполнитель. При растяжении расстояние между частицами наполнителя растет, что сопровождается увеличением длины более коротких цепей, благодаря их скольжению по поверхности наполнителя. Таким образом, число нагруженных цепей возрастает, что и определяет улучшение механических характеристик.

При использовании наполненного маслом СКЭПТ-3569 в смесях вид диаграмм σ – ϵ и механические параметры также изменяются (рис. 3). Участок диаграммы, соответствующей кристаллизации каучука, менее ярко выражен по сравне-

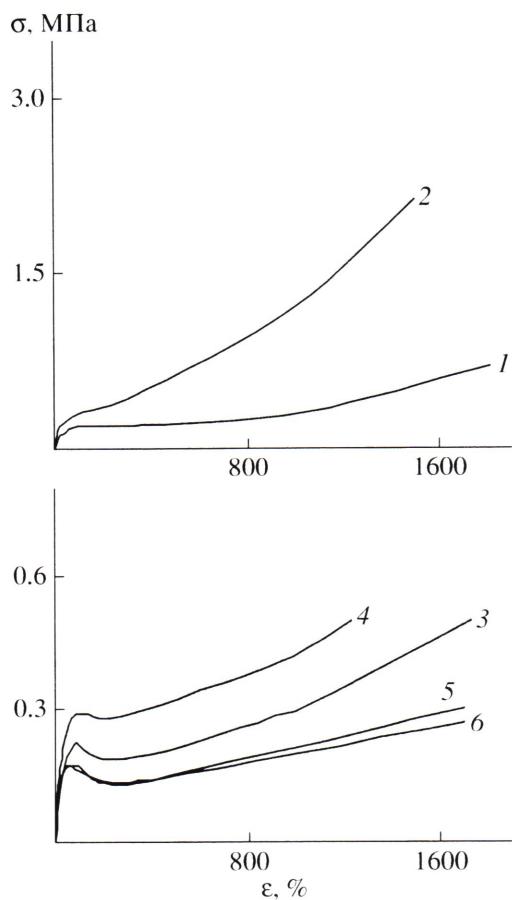


Рис. 3. Диаграммы растяжения σ - ϵ для невулканизированного СКЭПТ-3569 и его смесей с РК: 1 – СКЭПТ, 2 – СКЭПТ-РК-1, 3 – СКЭПТ-РК-2, 4 – СКЭПТ-РК-3, 5 – СКЭПТ-РК-4, 6 – СКЭПТ-РК-5. Соотношение СКЭПТ : РК = 75 : 25.

нию со СКЭПТ-6470 (рис. 3, кривая 1): значения σ для СКЭПТ-3569 возрастают с увеличением ϵ меньше, чем для СКЭПТ-6470, что обусловлено, наиболее вероятно, присутствием масла. Вследствие этого параметры E и σ_p для СКЭПТ-3569 ниже, а ϵ_p выше, чем для СКЭПТ-6470 (табл. 2). Данный эффект характерен как для невулканизированных, так и вулканизированных смесей. Из табл. 2 видно, что при введении РК модуль упругости E увеличивается, а удлинение при разрыве ϵ_p падает по сравнению с невулканизированным исходным каучуком СКЭПТ-3569. Наибольший рост E и σ_p характерен для смеси с РК-1 ($d < 0.1$ мм), как и в случае смеси со СКЭПТ-6470. Необходимо отметить, что для остальных смесей влияние размера частиц РК и способа их получения проявляется слабо как для вулканизированных смесей, так и для невулканизированных. Это обусловлено более од-

нородной структурой распределения РК в наполненном маслом СКЭПТ-3569.

На диаграммах растяжения σ - ϵ для невулканизированных смесей СКЭПТ-3569-РК наблюдается предел текучести (рис. 3). Аналогичный эффект имеет место и для смесей наполненного маслом СКЭПТ (марка Dutral TER 4535, Италия) с РК [10, 13]. Согласно работе [16], предел текучести проявлялся для композиций эластомеров с жесткими наполнителями. Это связано либо с образованием микротрещин, либо с отслаиванием полимера от наполнителя при разрушении адгезионной связи между ними и резким уменьшением модуля упругости композиции. В данном случае, по всей видимости, за счет масла межфазное взаимодействие между СКЭПТ и РК весьма слабое, и при растяжении происходит образование вакуолей.

Таким образом, замена 25% каучука резиновой крошкой ведет к увеличению модуля упругости E смесей независимо от типа РК и природы СКЭПТ. При этом для вулканизированных и невулканизированных смесей со СКЭПТ-6470 предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p падают при введении резиновой крошки. В то же время для систем с наполненным маслом каучуком СКЭПТ-3569 предел прочности σ_p незначительно возрастает, а изменение удлинения при разрыве ϵ_p зависит от вулканизации смеси.

Смеси ПП–СКЭПТ–РК

Тройные смеси ПП–СКЭПТ–РК были получены для двух соотношений компонентов 50 : 37.5 : 12.5 и 30 : 52.5 : 17.5. При этом отношение СКЭПТ–РК сохранялось равным трем. Соотношения ПП–каучук (смесь СКЭПТ с РК) 50 : 50 и 30 : 70 характерны для ТПЭ [1]. Поскольку ТПЭ при комнатной температуре имеют резиноподобные свойства, а перерабатываются при повышенных температурах как термопласти, важными величинами при разработке таких материалов являются ϵ_p и ПТР.

Из полученных результатов (табл. 3–6) следует, что при введении РК в смесь, независимо от ее типа, модуль упругости E возрастает относительно смеси без содержания резиновой крошки, а предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p падают, причем ϵ_p уменьшается в ~10 раз.

Таблица 3. Механические характеристики и показатель текучести расплава тройных смесей ПП–СКЭПТ-6479–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	205/250	8.6/11.6	11.4/17.9	15.6/32.0	580/620	0.50/-*	7.15/-*
PK-1	400/430	11.1/11.3	13.9/15.3	16.7/20.1	450/460	0.40/-*	6.00/1.05
PK-2	350/330	-/10.7	-	10.0/11.8	60/185	0.40/-*	7.00/0.15
PK-3	320/300	-/10.3	-	9.4/10.2	35/100	0.55/-*	8.70/0.20
PK-4	380/310	-/10.0	-	10.0/10.0	45/100	0.95/-*	11.25/1.00
PK-5	300/350	10.7/-	-/-	10.9/9.8	120/60	0.40/0.85	-

* Образцы не текут.

Таблица 4. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-6479–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	26/61	3.6/6.6	6.0/14.5	8.8/19.0	660/380	-*/-	2.20/-*
PK-1	86/139	5.7/7.1	8.6/10.5	10.3/16.2	485/570	0.10/-*	2.20/-*
PK-2	63/101	5.8/7.6	-	6.8/10.0	210/200	0.20/-*	3.40/-*
PK-3	44/71	4.4/6.2	-	4.65/8.0	120/190	0.20/-*	3.12/-*
PK-4	50/64	4.8/5.4	-	5.0/8.2	145/290	0.25/-*	3.84/-*
PK-5	34/65	4.35/5.7	5.7/8.4	5.8/8.4	260/315	0.30/-*	3.76/0.10

* Образцы не текут.

Таблица 5. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	190/210	7.7/8.8	10.1/12.6	12.2/14.8	450/390	2.00/0.30	59.0/47.80
PK-1	270/290	9.5/9.5	12.0/-	13.6/10.4	400/180	1.20/1.40	35.00/40.65
PK-2	252/240	-	-	8.9/8.8	40/50	1.40/1.35	43.50/42.60
PK-3	220/430	-	-	7.8/11.7	30/10	2.65/2.15	63.5/43.90
PK-4	215/240	-	-	8.4/8.5	35/40	2.30/1.90	46.05/50.40
PK-5	200/210	-	-	7.6/8.7	30/40	4.30/2.40	-

Из табл. 3 и 4 видно, что наибольшие значения E , σ_p и ε_p получены при использовании СКЭПТ-6470 с РК-1 ($d < 0.1$ мм). При этом вулканизация практически не влияет на величину ε_p (рис. 4), тогда как E и σ_p при вулканизации возрастают. При использовании других РК в невулканизованных смесях ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5 удлинение при разрыве ε_p меньше 100% (табл. 3), и образцы разруша-

ются квазихрупко. При вулканизации этих смесей ε_p повышается до 100% и более. На диаграммах имеется небольшой рост пластического участка – увеличение ε без заметного роста σ (рис. 4б).

При уменьшении содержания ПП вид диаграмм растяжения практически не изменяется: только увеличивается ε_p и уменьшаются E и σ_p как для невулканизованных, так и для вулканизованных смесей (рис. 5, табл. 4).

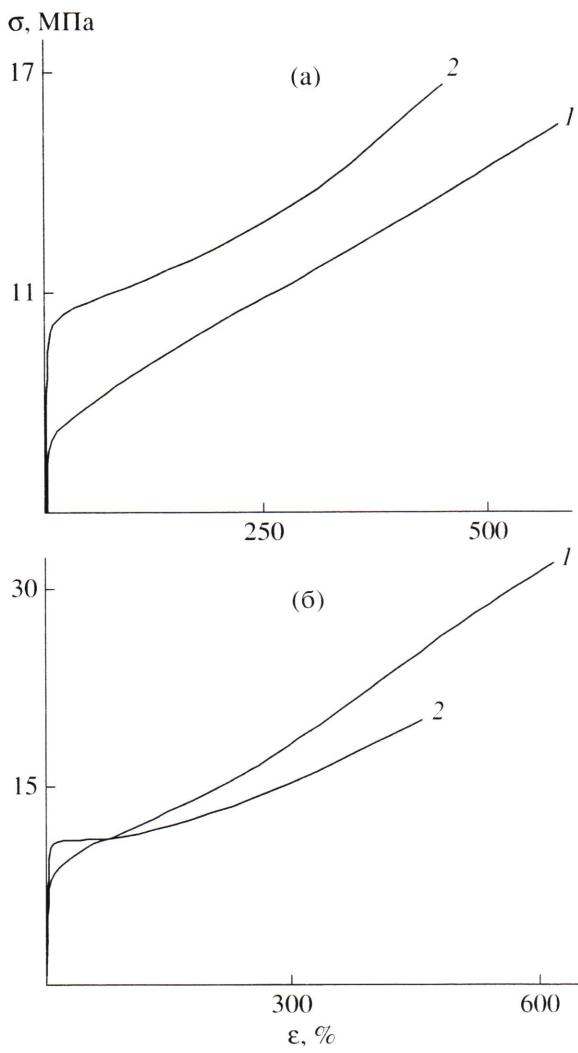


Рис. 4. Диаграммы растяжения σ – ϵ для невулканизованных (а) и вулканизованных (б) смесей ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 50 : 37.5 : 12.5. 1 – ПП–СКЭПТ, 2 – ПП–СКЭПТ–РК-1.

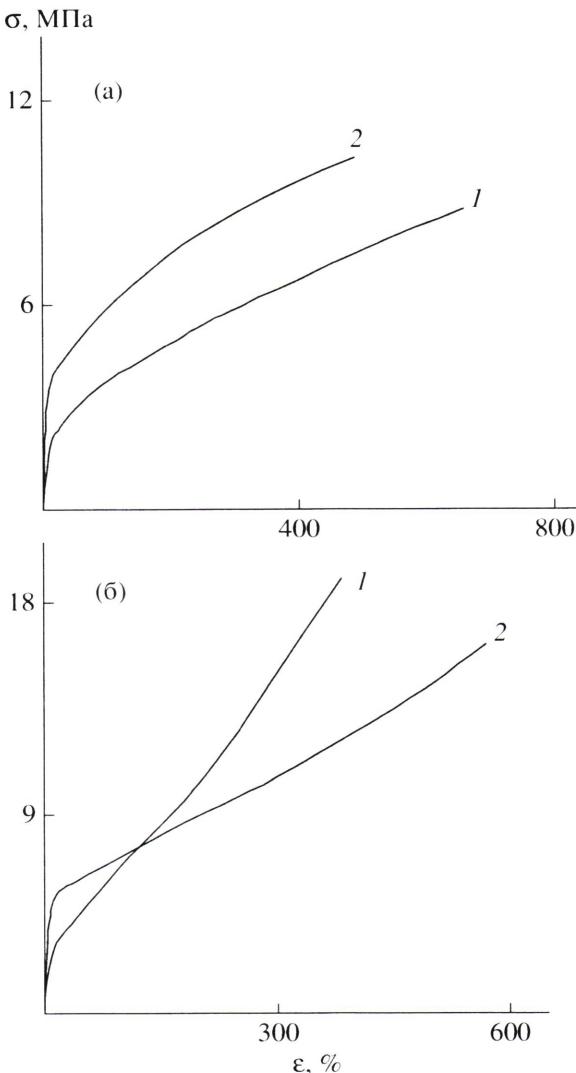


Рис. 5. Диаграммы растяжения σ – ϵ для невулканизованных (а) и вулканизованных (б) смесей ПП–СКЭПТ-6470–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5. 1 – ПП–СКЭПТ, 2 – ПП–СКЭПТ–РК-1.

Необычная картина наблюдается для изменения ПТР вулканизованных смесей. Вулканизованная смесь ПП–СКЭПТ-6470 состава 50 : 50 без добавления РК не течет даже при нагрузке 10.6 кг. При добавлении в смесь РК она начинает течь (табл. 3). Аналогичный результат получается и для невулканизированной смеси ПП–СКЭПТ-6470 состава 30 : 70, которая не течет при нагрузке 2.16 кг в отсутствие РК в смеси и начинает течь при добавлении РК (табл. 4). Таким образом, частичная замена каучука резиновой крошкой в смеси ПП–СКЭПТ приводит к уменьшению вязкости системы, что, по всей вероятности, обусловлено характером поверхности частиц РК.

ПТР смесей повышается с ростом нагрузки. При соотношении компонентов ПП–СКЭПТ-6470–РК, равном 50 : 37.5 : 12.5, вулканизованные смеси текут только при нагрузке 10.6 кг (табл. 3).

В тройных смесях наполненного маслом СКЭПТ-3569 с РК величина ПТР резко возрастает (табл. 5, 6). Масло в каучуке действует как пластификатор, и показатель текучести расплава увеличивается. Для невулканизированных и вулканизированных смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК состава 50 : 37.5 : 12.5 величины ПТР улучшаются соответственно до 35–65 г/10 мин и 40–50 г/10 мин (при нагрузке 10.6 кг). При снижении содержания

Таблица 6. Механические характеристики и показатель текучести расплава смесей ПП–СКЭПТ-3569–РК с соотношением компонентов 30 : 52.5 : 17.5

Тип РК	E , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	ПТР, г/10 мин	
						при 2.16 кг	при 10.6 кг
Без РК	30/58	2.6/4.0	3.8/6.1	4.6/7.0	520/400	0.20/-*	29.00/1.36
РК-1	69/96	4.2/5.2	5.6/6.7	6.0/7.9	355/430	0.40/0.02	18.00/5.13
РК-2	60/73	4.1/4.6	—	4.2/4.6	130/90	0.60/-*	28.80/2.50
РК-3	46/62	—	—	2.9/3.6	70/55	0.60/-*	28.92/1.20
РК-4	43/58	3.3/4.2	—	3.1/4.0	95/75	0.56/-*	32.00/1.12
РК-5	41/52	3.2/4.3	—	3.3/4.7	125/170	1.00/0.07	36.54/-*

* Образцы не текут.

ПП величины ПТР уменьшаются до 18–32 г/10 мин для невулканизованных смесей и 1–5 г/10 мин для вулканизованных смесей (табл. 5 и 6). При вулканизации присутствие масла в каучуке не влияет на ПТР в отличие от не наполненного маслом каучука.

Таким образом, применение наполненного маслом каучука и введение в смеси РК приводит к тому, что реологические характеристики смесей улучшаются, и тем самым улучшается возможность переработки данных материалов. По-видимому, данный эффект обусловлен изменением межфазного натяжения и скольжением по межфазной границе [17].

Для ТПЭ на основе смеси ПП–СКЭПТ найдено, что с понижением содержания ПП в смеси ε_p возрастает, а σ_p уменьшается для обоих типов СКЭПТ.

Для невулканизованных и вулканизованных тройных смесей ПП–СКЭПТ–РК при двух исследованных соотношениях (50 : 37.5 : 12.5 и 30 : 52.5 : 17.5) модуль упругости E увеличивается, а предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p падают по сравнению с двойными системами ПП–СКЭПТ. При вулканизации механические показатели улучшаются. Такая тенденция наблюдается независимо от вида каучука и типа резиновой крошки.

При этом наибольшие механические характеристики наблюдаются для смеси ПП–СКЭПТ-3569–РК с $d < 0.1$ мм.

Следовательно, наилучшие механические и реологические характеристики получены для тройных смесей с использованием резиновой крошки РК с размером частиц $d < 0.1$ мм. Введе-

ние ПП в смеси не наполненный маслом СКЭПТ–РК при динамической вулканизации данной тройной смеси приводит к росту модуля упругости E , предела прочности σ_p и уменьшению удлинения при разрыве ε_p для РК с размером частиц d более 0.1 мм. Аналогичный эффект для E и σ_p наблюдали и в случае применения наполненного маслом СКЭПТ. При этом величина ε_p уменьшалась для всех изученных систем.

Авторы благодарят фирмы “Bayer” (Германия) и “SCANRUB” (Дания) за предоставленные этиленпропилендиеновые эластомеры и резиновую крошку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Coran A.Y. // Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ. 1987. P. 133.
- Lievana E., Karger-Kocsis J. // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2004. V. 20. № 1. P. 1.
- Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B., Jha A., Naskar A.K., Bhowmick A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 7. P. 2035.
- Radhesh Kumar C., Fuhrmann I., Karger-Kocsis J. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 76. P. 137.
- Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
- Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Шапикова В.Т., Мединцева Т.И., Чайкун А.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 912.
- Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.

8. Вишняков И.И. // Химия и технология высокомолекулярных соединений / Под ред. Кармина Б.К. М.: ВИНИТИ, 1975. Т. 6. С. 130.
9. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
10. Кузнецова О.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2005.
11. Павловский Л.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1992.
12. Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 275.
13. Кузнецова О.П., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2088.
14. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973.
15. Dannenberg E.M. // Trans. Rubber Ind. 1966. V. 42. P. 26.
16. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
17. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.

The Effect of Dynamic Vulcanization on the Properties of Polymer–Elastomer Blends Containing Crumb Rubber

O. V. Dementienko^a, O. P. Kuznetsova^b, A. P. Tikhonov^a, and E. V. Prut^b

^a Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: evprut@center.chph.ras.ru

Abstract—The influence of dynamic vulcanization on the amount of the sol fraction, the crosslink density, the melt flow index, and the mechanical properties of ternary (isotactic polypropylene–rubber–crumb rubber) and binary (rubber–crumb rubber) blends was studied. Two types of ethylene–propylene–diene terpolymer (elastomer) were used as the rubber component, the oil-free elastomer and the elastomer extended with paraffin oil during its synthesis. The blends were vulcanized in the presence of a sulfur accelerating system. It was shown that blends with crumb rubber having a particle size of less than 1 mm exhibited the best mechanical and rheological characteristics. The introduction of crumb rubber into thermoplastic elastomers that contain the oil-free ethylene–propylene–diene terpolymer leads, at a certain ratio of the components, to a rise in the melt flow index regardless of the crumb-rubber particle size and of whether the rubber component was vulcanized or not.