

Динамическая вулканизация термоэластопластов

высокоскоростное смешение эластомеров с
полиолефинами с одновременной
вулканизацией эластомерной фазы

Термоэластопласты (термопластичные эластомеры)

Полимерные материалы, обладающие в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров. При повышенных температурах обратимо переходят в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываются подобно термопластам

Промышленные термоэластопласты (ТЭПы)

- диенвинилароматические,
- уретановые, полиэфирные,
- полиолифиновые.

получены полиэфир-полиамидные,
силоксановые, галоген- и
фосфоросодержащие ТЭПы

- термопластичные резины

Термопластичные резины

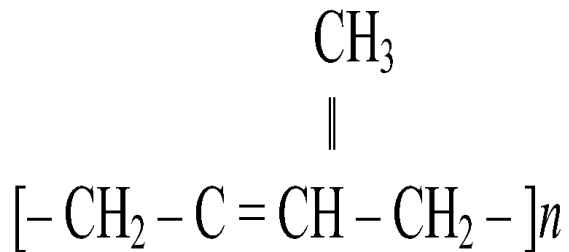
- Термопластичные резины получают путём совмещения эластомера и термопласта. Выпускают термопластичные резины с несшитой, частично сшитой или полностью вулканизированной эластомерной фазой.
- Для вулканизации используется **метод динамической вулканизации** - сшивание эластомера осуществляется при смешении компонентов.

**Динамические
термоэластопласты
(ДТЭП)**

Преимущества ДТЭП

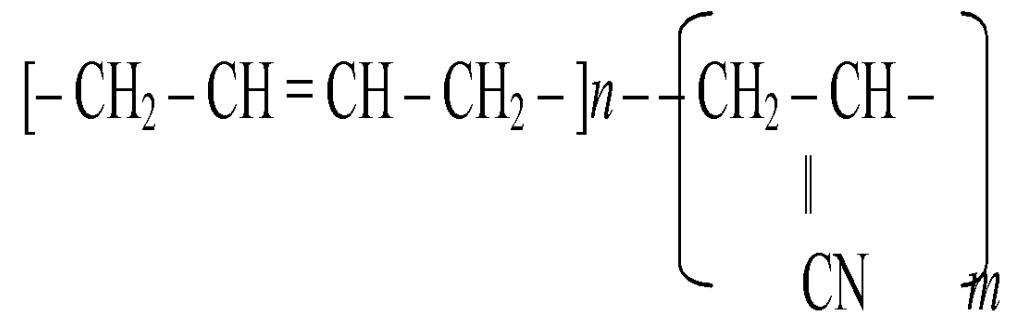
- исключение длительной энергоемкой стадии вулканизации,
- производство является безотходным и экологически чистым благодаря возможности многократной переработки без ухудшения эксплуатационных свойств,
- возможность получать материалы с широким спектром свойств: от эластичных до ударопрочных,
- меньший расход материала для получения изделий (в среднем на 30%),
- широкий температурный интервал работоспособности (от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$),
- термосвариваемость,
- возможность переработки высокопроизводительными методами: инжекционное формование, экструзия, формование с раздувом, которые характерны для переработки пластмасс,
- существенно меньшей стоимостью готового изделия

Полиизопрен



- СКИ-3 - синтезируемый на комплексных катализаторах и литийорганических-СКИ-Л
- СКИ-Л – синтезируемый на литийорганических катализаторах
- СКИ-3-01 – с повышенной когезионной прочностью

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)



Этиленпропиленовый каучук

- СКЭП
- СКЭПТ

с циклопентадиеном,
циклогексадиеном- 1,4,
циклооктадиеном- 1,5,
этилиденнорборненом

Циклопентадиен:

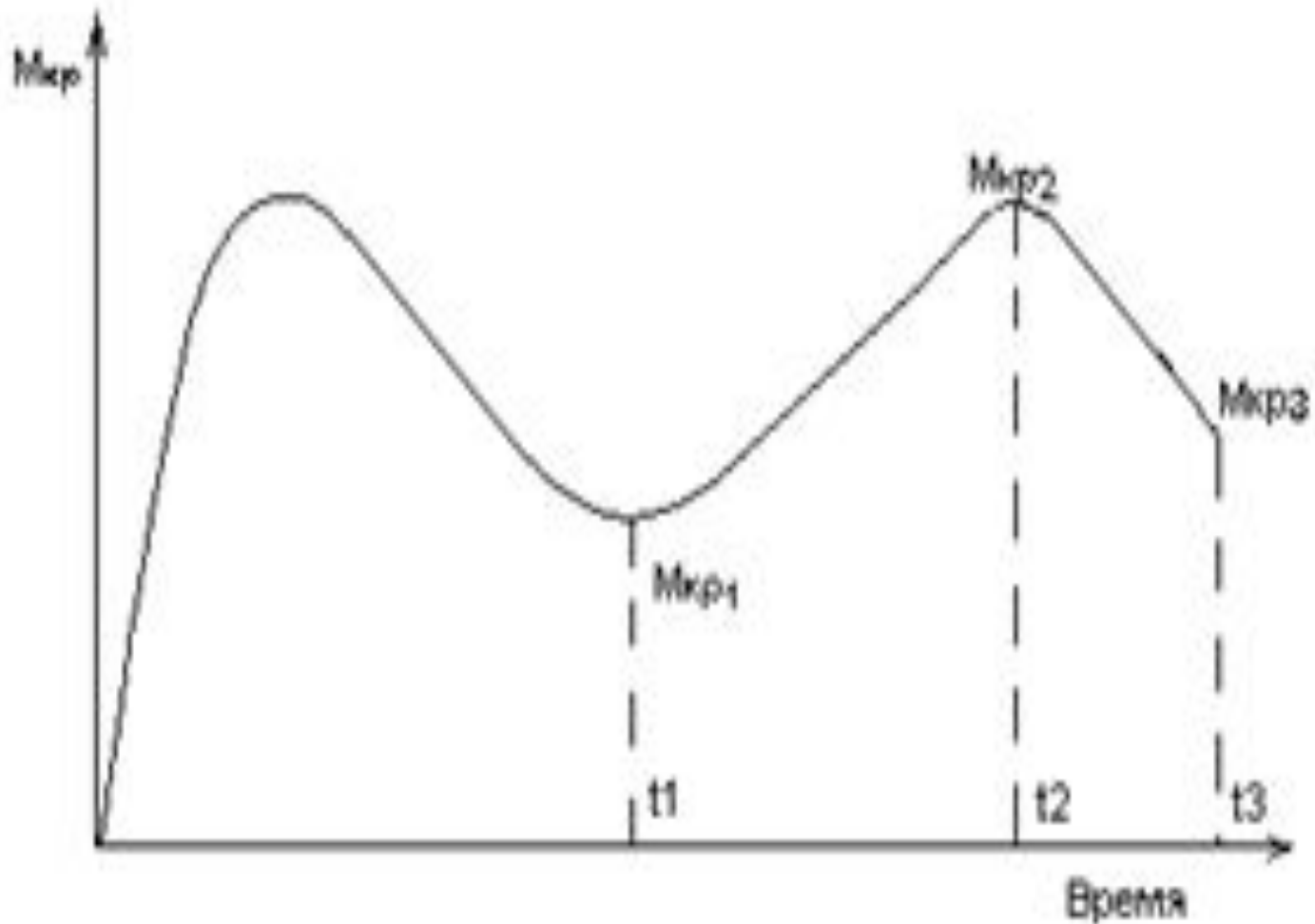
СКЭПТ с тилиденнорборненом:

Получение ДТЭП

Главной особенностью технологии получения ДТЭП из комбинации каучук-термопласт является совмещение стадии смешения и вулканизации процесс протекает при высоких температурах (150° - 220° С), необходимо современное высокоскоростное смесительное оборудование

Влияние рецептурно-технологических параметров на структуру и свойства ДТЭП

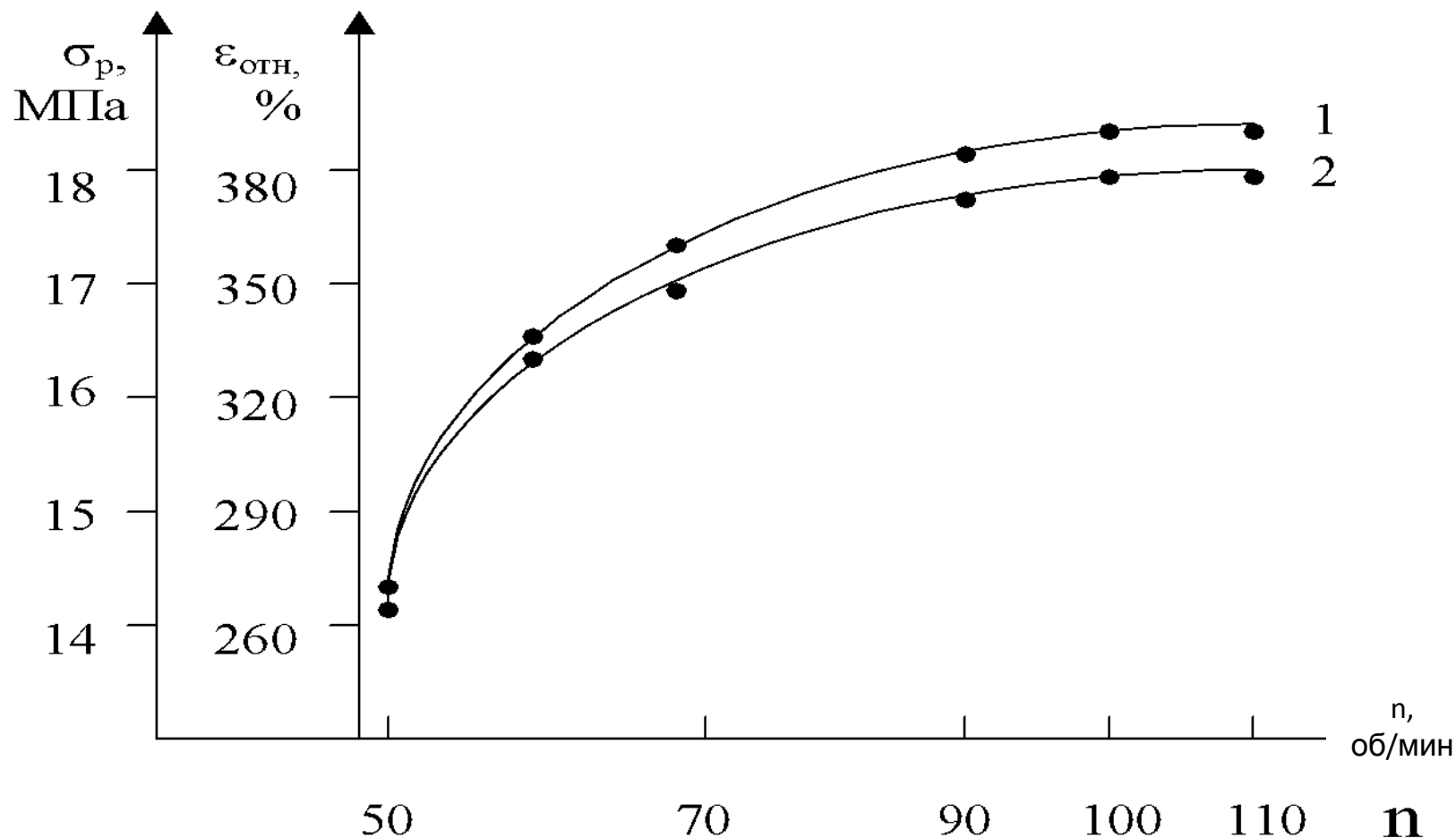
Типичная пластограмма получения ДТЭП



Изменение упруго-прочностных свойств ДТЭП в зависимости от числа оборотов ротора

Зависимость упруго-прочностных свойств ДТЭП СКЭПТ:ПП – 50:50 от скорости вращения роторов:

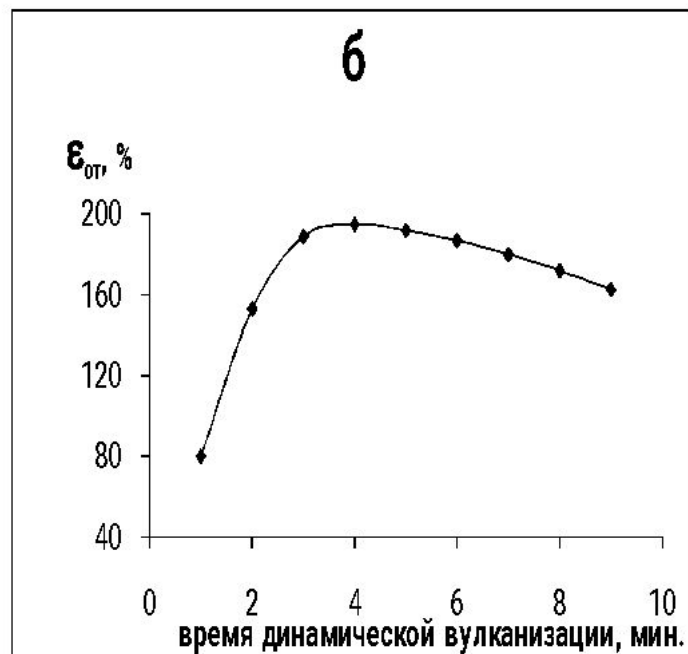
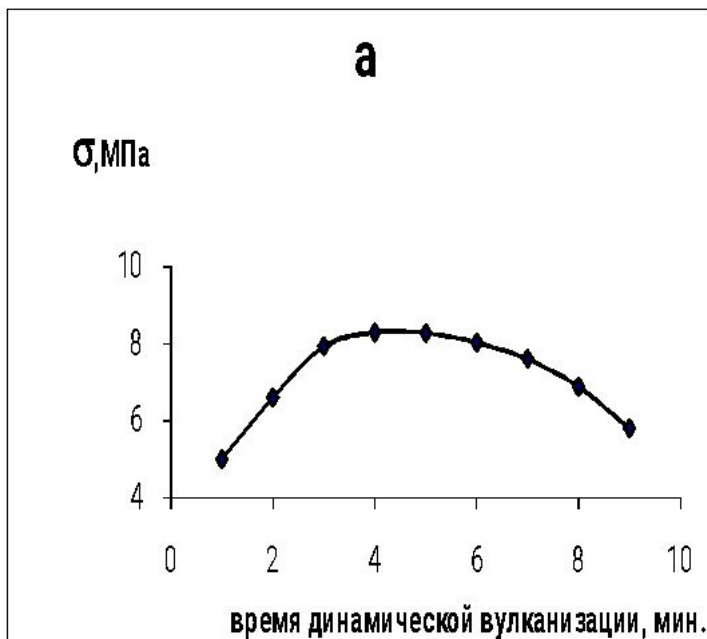
1 – прочность при разрыве, 2 – относительное удлинение.



Влияние продолжительности динамической вулканизации на упруго-прочностные свойства ДТЭП (соотношение СКН : ПЭНД=50:50)

Время динамической вулканизации	Каучук	прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
1	2	3	4	5
Начало t_1	СКН - 18	4.7	80	4
	СКН - 26	4.3	85	4
	СКН - 40	4.9	80	4
Максимум t_2	СКН - 18	7.9	100	20
	СКН - 26	7.8	125	32
	СКН - 40	7.8	120	40
Конец t_3	СКН - 18	11.8	300	80
	СКН - 26	10.4	250	60
	СКН - 40	9.3	200	40

Влияние продолжительности динамической вулканизации на предел прочности при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б) для ДТЭП на основе СКИ-3 и ПП



- При данных технологических параметрах получают ДТЭП с оптимальным комплексом свойств вследствие образования дисперсии микрогелевых частичек сшитого каучука размером 0.5-5 мкм, равномерно распределенных в фазе термопласта.
- Под действием механических воздействий одновременно (последовательно-параллельно) происходит как диспергирующее смешение, то есть разрушение частиц до наименьших размеров, так и простое смешение - распределение частиц в пространстве без изменения размеров и состава.

Выбор пар каучук-пластик

упругопрочностные свойства ДТЭП определяются взаимосвязанными характеристиками исходных КОМПОНЕНТОВ:

- степенью кристалличности термопласта W ;
- критическим межфазным натяжением γ ;
- молекулярной массой между узлами, образованными перепутанными макромолекулами каучука M_c ;
- прочностью термопласта σ .

- Чем меньше разница между межфазным натяжением каучука и термопласта при комнатной температуре, тем выше степень диспергирования полимеров в композиции и, следовательно, физико-механические показатели ДТЭП.
- Действие величины M_c проявляется в меньшей степени, чем Y и W , что, видимо, связано с вулканизацией каучука.

Упругопрочностные характеристики ДТЭП на основе СКИ-ПЭ, СКИ-ПП

Показатели	Содержание полиолефина, м.ч.			
	20	25	30	35
СКИ-ПВД				
Прочность при разрыве, МПа	5,3	6,2	7,8	9,1
Относительное удлинение, %	170	130	150	120
Остаточное удлинение, %	18	20	45	70
СКИ-ПНД				
Прочность при разрыве, МПа	6,9	7,5	9,1	10,9
Относительное удлинение, %	195	180	190	210
Остаточное удлинение, %	15	12	16	26
СКИ-ПП				
Прочность при разрыве, МПа	8,6	10,3	12,1	13,8
Относительное удлинение, %	180	190	235	280
Остаточное удлинение, %	18	24	30	42

Упругопрочностные характеристики ДТЭП на основе СКН-ПЭ

Тип ПЭ	Содержание ПЭ, м.ч.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Технологичность, баллы
ПЭВД	30	8,5	150	3
ПЭНД лит	30	10,2	115	4
ПЭНД экстр.	30	11,2	156	5

- Чем меньше различие вязкостей эластомера и термопласта, тем лучше смешение, выше степень гомогенизации и однородность композиций.

Влияние молекулярной массы каучука на
технологические параметры динамической
вулканизации и прочностные свойства ДТЭП на основе
СКИ-ПП

ММ каучука, тыс.	t ₂ , мин	Мкр ₂ , нм	Мкр ₃ , нм	Прочность при разрыве, МПа	Относитель ное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль при 100% растяжении, МПа
993	8,5	47	36	15,2	460	78	4,7
880	9,5	47	35	16,5	465	78	5,2
770	12	50	35	14,1	450	73	4,6
650	18	47	35	15,5	470	78	4,8
580	22	52	38	16,3	422	72	5,5
440	37	50	39	15,4	400	74	5,2

- с уменьшением ММ каучука существенно возрастает время t_2 достижения максимума динамической вулканизации $M_{кр2}$.
- молекулярная масса каучука практически не оказывает влияния на вулканизационные параметры динамической вулканизации и свойства получаемых ДТЭП в случае, если ММ каучука превышает 400 тыс.

Значительное влияние на свойства ДТЭП оказывают тип и концентрация вулканизирующей системы, определяющей скорость и степень вулканизации эластомера

Ускорители серной вулканизации

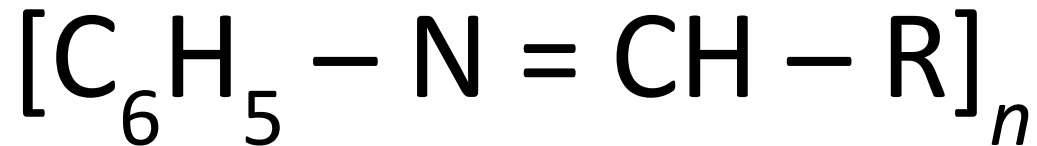
- неорганические (оксиды магния, цинка, кальция, свинца (свинцовый глёт), ртути, серебра);
- органические

Органические ускорители вулканизации

- альдегидамины (продукты конденсации альдегидов и аминов),
- гуанидины,
- дитиокарбаматы,
- тиурамы,
- ксантогенаты,
- тиазолы,
- сульфенамиды.

Альдегидамины

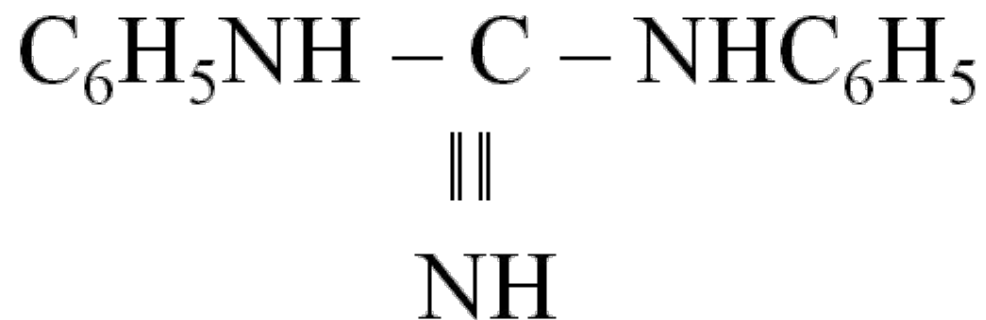
Продукты конденсации анилина с альдегидами



где R – H или алкил

Гуанидины

Дифенилгуанидин



Тпл. = 146 °С

Дитиокарбаматы

Диэтилендитиокарбамат диэтиламина



$T_{\text{пл.}} = 83 \text{ } ^\circ\text{C}$

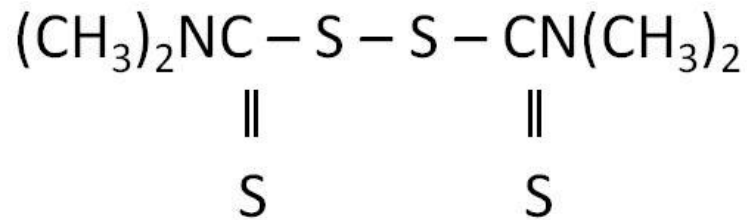
Диметилдитиокарбамат цинка



$T_{\text{пл.}} = 250 \text{ } ^\circ\text{C}$

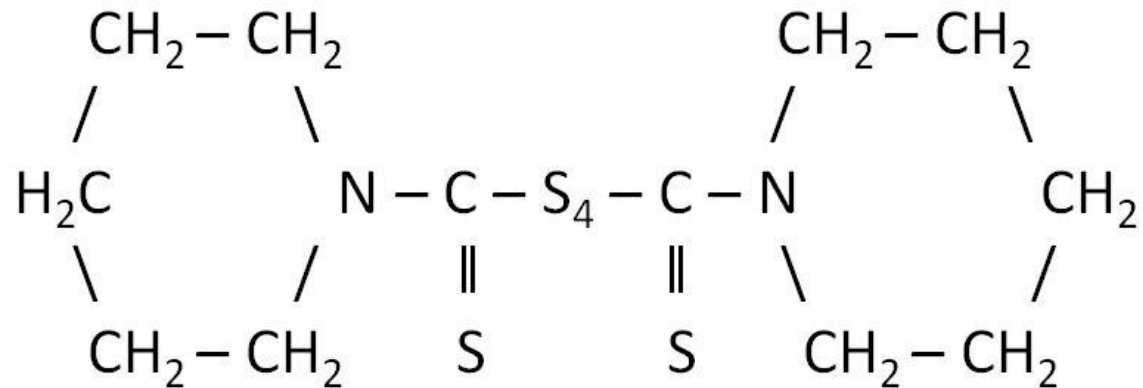
Тиурамы

Тетраметилтиурамдисульфид



Тпл. = 148 °С

Дипентаметилентиурамтетрасульфид (тетрон А)



Тпл. = 112 °С

Ксантогенаты

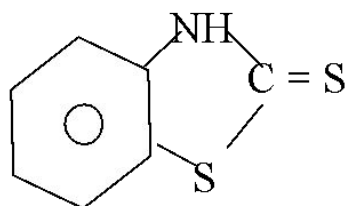
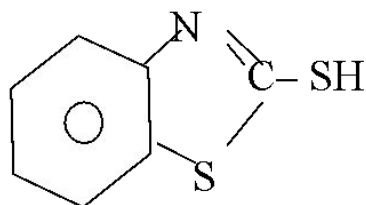
Бутилксантогенат цинка



Тпл. = 110 °С (с разложением)

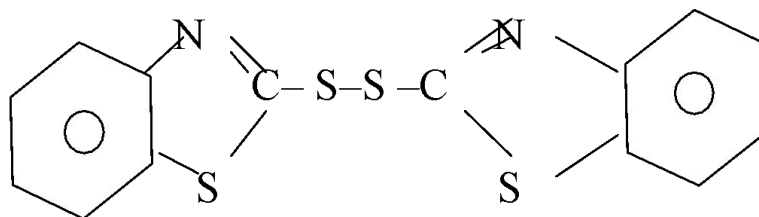
Тиазолы

2-Меркаптобензтиазол



Тпл. = 179 °С

Дибензтиазолилдисульфид

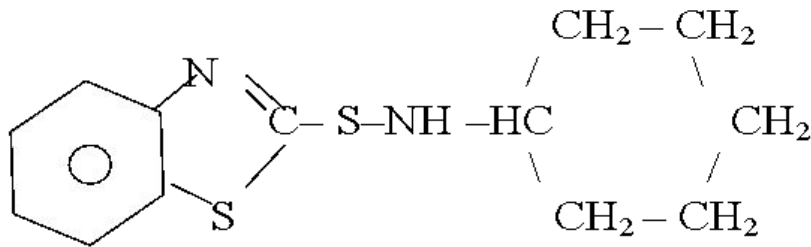


Тпл. = 175 °С

Сульфенамиды

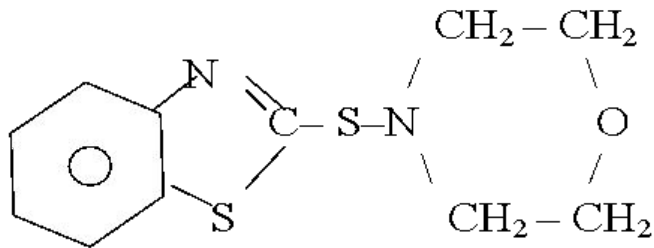
N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид

(сульфенамид Ц)



$T_{пл.} = 118^{\circ}C$

Морфолилтиабензтиазол (сульфенамид М)



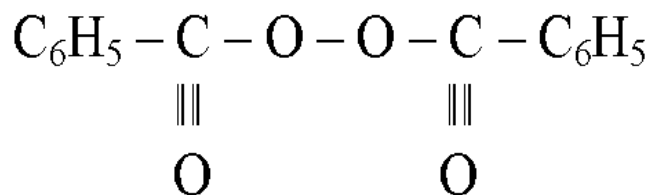
$T_{пл.} = 85^{\circ}C$

Другие виды вулканизации

- вулканизация пероксидами,
- дисульфидами,
- непредельными соединениями,
- алкилфенолформальдегидными олигомерами,
- галагеносодержащими соединениями, дитиолами, нитрозо-, азо- и diazosоединениями;
- процессы под действием радиационного излучения

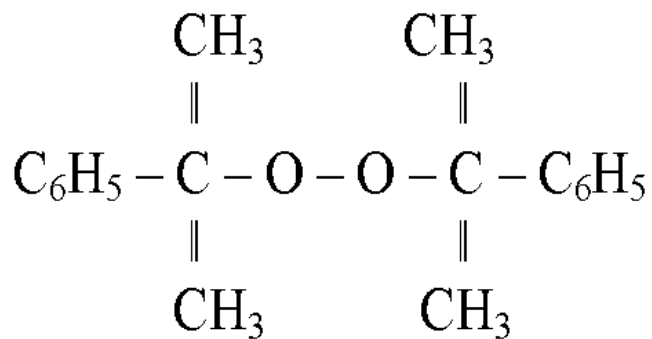
Вулканизация пероксидами

Бензоилпероксид



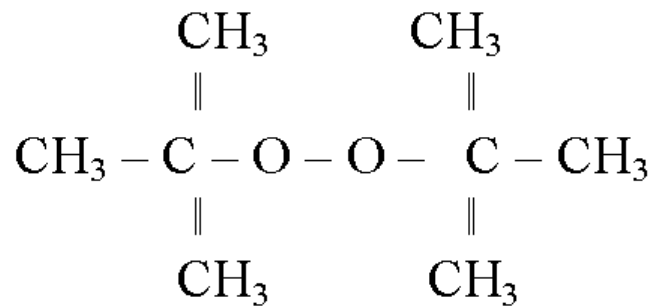
T вулканизации = 110 °C

Кумилпероксид



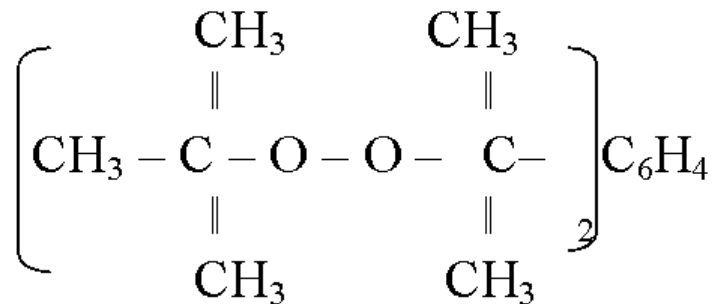
T вулканизации = 150 °C

трет-Бутилпероксид



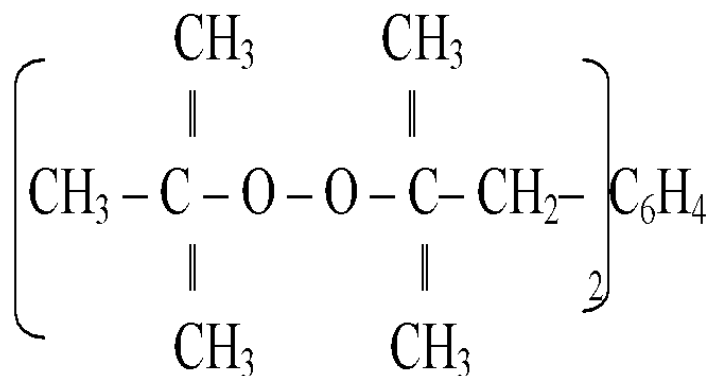
T вулканизации = 160 °C

n- Ди (трет-бутилпероксиизопропил) бензол



T вулканизации = 160 °C

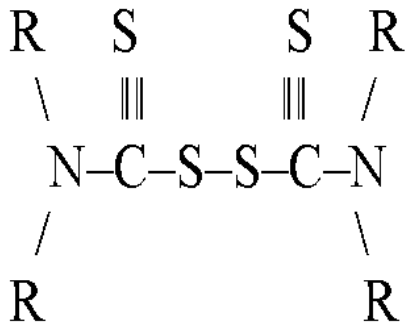
2,5- Бис (*трет*- бутилперокси)- 2,5- диметилгексан



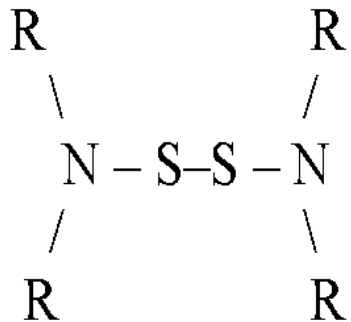
Т вулканизации = 160 °С

Вулканизация органическими дисульфидами

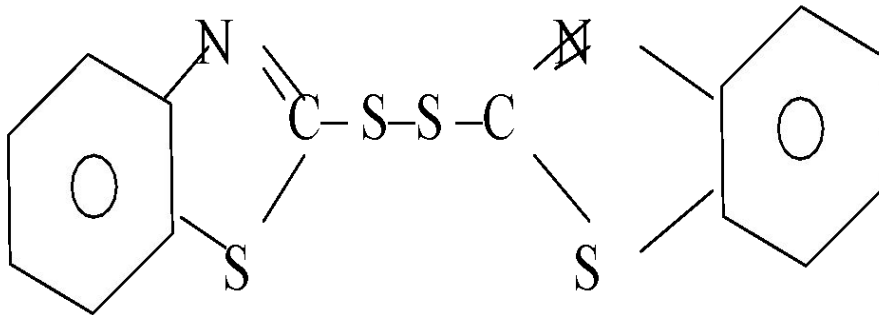
Тиурамдисульфиды



Дитиодиамины



Дибензтиазолилдисульфид



Структура и морфология ТЭП

- зависит от термодинамической совместимости полимеров в процессе их получения

Повышают совместимость в смесях полимеров:

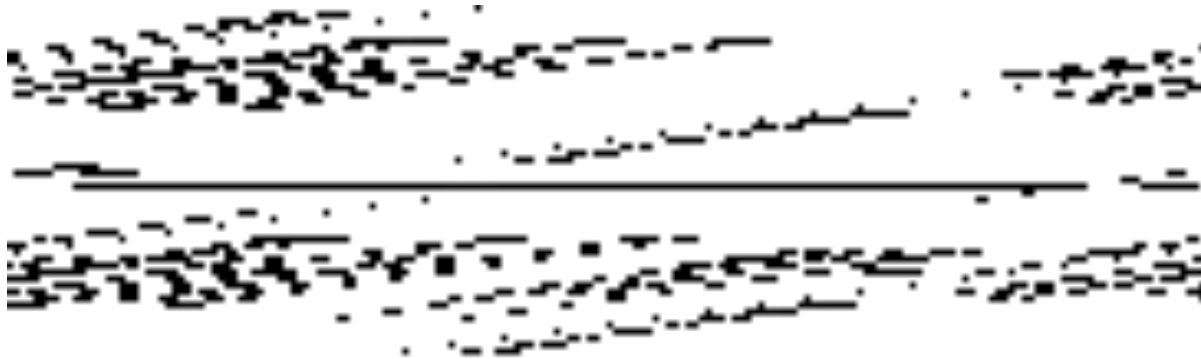
- выбор полимеров,
- увеличением степени совулканизации полимеров, введением добавок,
- воздействием на смесь высокого давления в сочетании с повышенной скоростью сдвига.

Для термодинамически
несовместимых полимерных
смесей
требуется создание
высокодисперсной
гетерогенной структуры
«полимер в полимере»

диспергирования термодинамически несовместимых полимерных смесей:

- деформирование первичных частиц в волокна («жидкие цилиндры»),
- разрушение этих волокон на капли
- коалесценция

Размер частиц:



- где U – энергия разрушения дисперсной фазы; G – межфазное натяжение; $W=0-1$ – вероятность удачных столкновений частиц, приводящих к коалесценции; Y – объемная доля частиц; η – вязкость смеси; γ – скорость сдвига.

Размер микрогелевых частиц эластомерной фазы будет

зависеть:

- от межфазного натяжения,
- ММР полимеров,
- соотношения полимеров,
- соотношения вязкостей полимерных компонентов,
- их термодинамической совместимости,
- скорости сдвига ,
- от степени сшивания,
- механо-химических разрывов и коалесценции частиц вулканизированного каучука

Оптимальный размер частиц каучука:

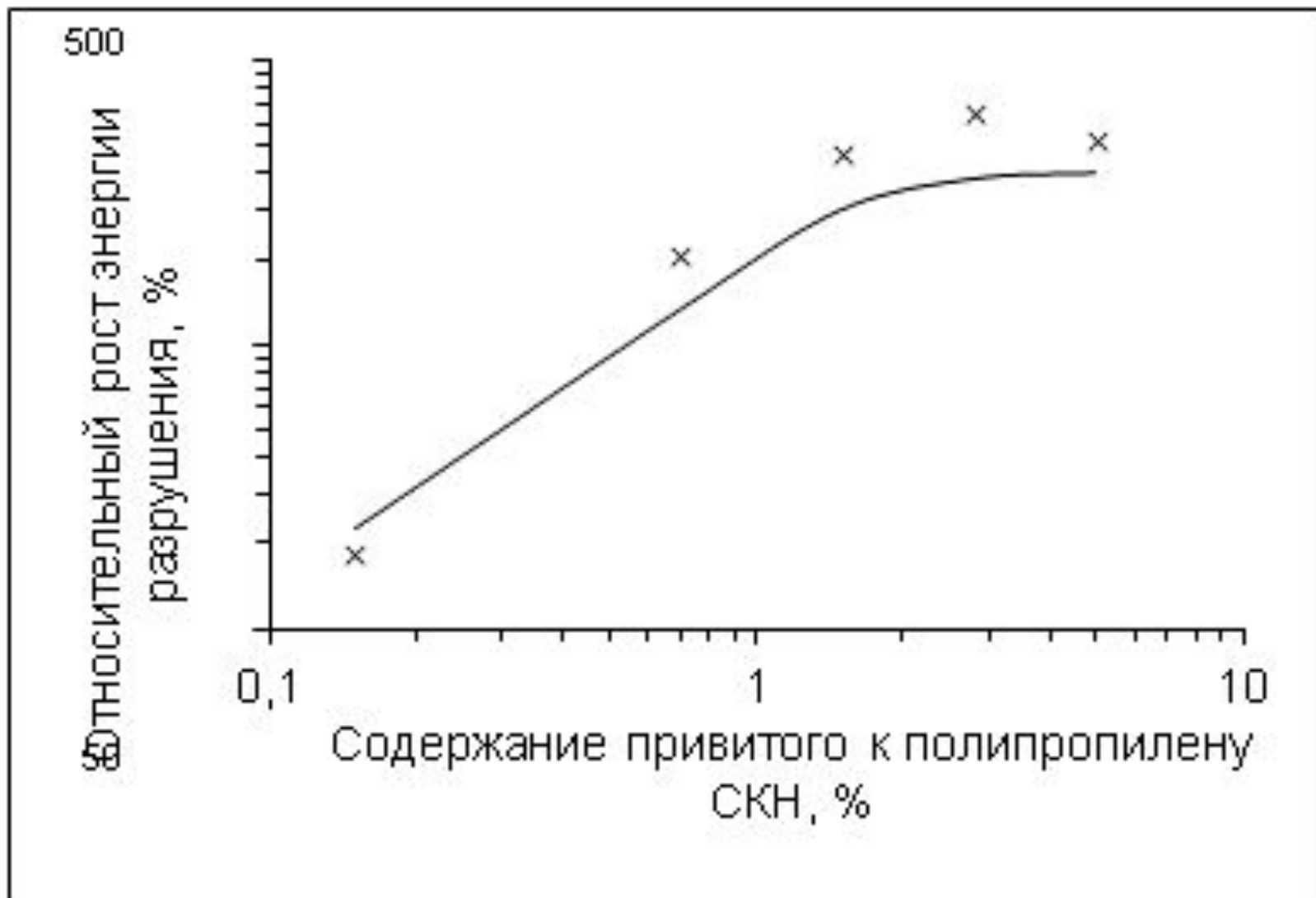
- 0.5 мкм для СКЭПТ-ПП
- 1 – 10 мкм для СКС-ПП,
- 0,2 мкм для СКН-ПВХ.

- Другим важным фактором, определяющим свойства ДТЭП, является непрерывная фаза термопласта

Способы повышения межфазного взаимодействия

- подбор полимеров, способных реагировать друг с другом (например, хлорполиэтилен и полиамид)
- применение добавок, способствующих повышению технологической совместимости
- предварительного смешения наполнителя с менее полярным полимером

Влияние содержания привитого к молекулам термопласта нитрильного каучука на энергию разрушения ДТЭП на основе композиций СКН : ПП



Повысить адгезионное взаимодействие между полимерными фазами можно в случае предварительного смешения наполнителя с менее полярным полимером

ДТЭП на основе СКН и ПП:

вариант 1 – техуглерод вводили в каучук, а затем добавляли все остальные ингредиенты.

вариант 2 – техуглерод вводили в полиолефин, а затем добавляли каучук и остальные ингредиенты.

Прочность (вариант 2) > Прочность (вариант 1)

Смесевой ТЭП (ТРО)

ДТЭП (ТРV)



Динамическая вулканизация

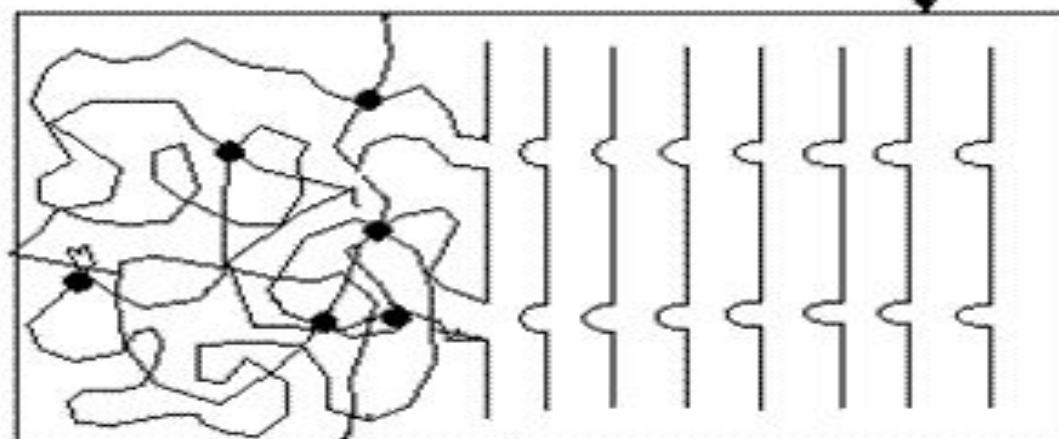
каучук

термопласт

Вулканизованный каучук

термопласт

Структура ДТЭП



Вулканизованный каучук

Частично кристаллический термопласт

слой

Границный

плотность сшивки эластомерной фазы в ДТЭП
на основе СКЭПТ и ПП (серная вулканизирующая
система)

Характеристики	Тип третьего мономера	Содержание ПП, м.ч.						
		25	30	40	50	60	70	80
Плотность цепей вулканизационной сетки каучуковой фазы $\nu \times 10^{-3}$, моль/см ³	Дициклопентадиен (ДЦПД)	0.255	0.399	0.637	1.106	1.709	2.542	4.661
	Этилиденнонбарнен (ЭНБ)	0.413	0.519	0.875	2.037	3.507	5.428	7.936

Использование бессерной вулканизирующей системы на основе бисмалеинимида и перекиси приводит к уменьшению плотности сшивки

Влияние типа вулканизирующей системы на плотность сшивки каучука в ДТЭП на основе СКЭПТ и ПП (третий мономер в каучуке – ЭНБ)

Характеристики	Вулканизирующая система	Содержание ПП, м.ч.						
		25	30	40	50	60	70	80
Плотность цепей вулканизационной сетки каучуковой фазы, $\nu \times 10^{-3}$, моль/см ³	серная	0.41	0.51	0.82	2.03	3.50	5.42	7.93
		3	9	5	7	7	8	6
	бессерная	0.36	0.49	0.73	1.58	2.52	4.40	6.16
		5	6	5	3	8	7	1

вулканизационной
сетки ($v \cdot 10^{-3}$ моль/см³) в ДТЭП на основе
СКЭПТ-ПП

Т-ра, °С	Тип вулк. системы	Содержание полипропилена, м.ч.						
		25	30	40	50	60	70	80
23	Серная	0,413	0,519	0,825	2,037	3,507	5,428	7,936
	Бессерная	0,365	0,496	0,735	1,583	2,528	4,407	6,161
70	Серная	0,559	0,648	0,968	2,050	3,728	4,992	7,265
	Бессерная	0,469	0,555	0,899	1,812	2,824	4,234	5,945
125	Серная	0,647	0,843	1,112	2,152	3,806	5,086	7,581
	Бессерная	0,436	0,597	0,923	2,061	2,828	4,211	5,642

Влияние воздействия агрессивных сред на плотность цепей вулканизационной сетки ($v \cdot 10^{-3}$ моль/см³) на основе СКЭПТ:ПП

Среда и т-ра	Тип вулканизующей системы	Содержание полипропилена, м.ч.						
		25	30	40	50	60	70	80
Бензин, 23 °С	Серная	0,485	0,527	0,842	2,063	3,059	4,435	7,872
	Бессерная	0,386	0,592	1,204	1,898	2,922	3,865	6,233
Тосол 23 °С	Серная	0,430	0,547	0,913	2,087	3,528	5,092	7,317
	Бессерная	0,369	0,533	0,739	1,723	2,567	4,856	6,308
Тосол 70 °С	Серная	0,552	0,695	0,982	1,385	2,919	4,379	6,672
	Бессерная	0,374	0,475	0,753	1,342	2,464	4,207	6,275
Масло моторное 23 °С	Серная	0,393	0,483	0,725	1,430	2,612	4,746	7,022
	Бессерная	0,326	0,414	0,685	1,218	2,497	4,382	6,701
Масло моторное 70 °С	Серная	0,286	0,336	0,589	0,906	1,765	3,742	6,492
	Бессерная	0,301	0,394	0,584	0,909	1,935	3,939	6,522
Масло моторное 125 °С	Серная	0,181	0,283	0,375	0,797	1,161	3,006	5,248
	Бессерная	0,260	0,367	0,389	0,628	1,575	3,114	6,308

Относительное изменение плотности вулканизованной сетки в зависимости от содержания акрилонитрила в каучуке для ДТЭП на основе СКН:ПЭ при соотношении каучук : полиолефин = 70:30.

■ – в тосоле, ◆ – в моторном масле.

