

На правах рукописи

**КУЗНЕЦОВА ОЛЬГА ПАВЛОВНА**

**ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ СМЕСИ  
НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2005

**Работа выполнена в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской Академии Наук**

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Прут Эдуард Вениаминович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Кулезнев Валерий Николаевич  
доктор химических наук, профессор  
Иванов Владимир Владимирович

**Ведущая организация:** Институт синтетических полимерных  
материалов им. Н.Н. Ениколопова РАН

Защита состоится «14» июня 2005 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.012.01 в Институте химической физики им.  
Н.Н.Семенова РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН.

Автореферат разослан «12» мая 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Т.А. Ладыгина

2006-У  
6676

2143753

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Значительное загрязнение окружающей среды отработанными полимерными изделиями делает проблему утилизации и вторичного использования полимерных отходов чрезвычайно актуальной. Так как отходы полимерных материалов при захоронении устойчивы к естественному разложению, а их сжигание приводит к выделению токсичных газообразных продуктов, необходим поиск новых эффективных методов переработки и областей применения отходов, которые позволят в значительной степени уменьшить загрязнение окружающей среды. В то же время отходы полимерных материалов являются огромным, но весьма мало используемым в настоящее время, сырьевым ресурсом для получения новых материалов. Переработка изношенных изделий даст возможность выделить и вторично использовать ценные полимерные материалы.

Самые крупнотоннажные полимерные отходы - отработанные изделия из термопластов, среди которых основную долю составляют полиолефины (ПЭНП, ПЭВП, ПП и т.д.), и изношенные автомобильные шины (до 85%).

Одним из перспективных направлений использования полиолефинов и каучуков является разработка на их основе смесевых композиций - термопластичных эластомеров (ТПЭ). Эти продукты имеют резиноподобные свойства при комнатной температуре, а перерабатываются как термопласты (например, полиолефины). Свойства данного класса материалов значительно улучшаются при получении их методом динамической вулканизации, при котором вулканизация каучуковой составляющей происходит в процессе смешения компонентов. Комплекс свойств ТПЭ обусловлен методом получения и морфологией материала: однородным распределением частиц каучуковой фазы размером в несколько микрон в непрерывной матрице термопласта. Кроме того, ТПЭ могут перерабатываться многократно по технологии пластмасс без заметного ухудшения эксплуатационных характеристик. Применение метода динамической вулканизации дает возможность исключить энергоемкую и дорогостоящую стадию вулканизации. Все это приводит к значительному снижению стоимости ТПЭ. За рубежом ежегодный рост потребления данного класса материалов составляет 10-12%. В странах СНГ и России такие материалы не производятся.

Имеются немногочисленные зарубежные публикации о ТПЭ на основе вторичных полимерных продуктов. Однако в России получение и целенаправленное исследование структуры и свойств данных материалов отсутствует.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом работ ИХФ РАН по теме: «Разработка композиций на основе вторичных полимерных материалов» гос. регистр. №01.200204852 (2002-2004), в рамках контракта ICA2 - СТ - 2001 - 10003 Международной Программы Сотрудничества INCO-Copernicus-II, входящей в 5-ю Рамочную Научно-исследовательскую Программу Европейской Комиссии, «Получение термопластичных вулканизатов на основе регенерированной резиновой крошки и полиолефиновых отходов» и проекта № ГА-144/04 «Научные принципы формирования нового класса эластомерных материалов на основе термопластичных эластомеров и резиновой крошки из амортизованных шин методом реакционного смешения» в области научно-исследовательских работ и исследований, направленных на развитие г. Москвы.

**Цель работы.** Создание термопластичных эластомеров на основе вторичных полимерных продуктов. Изучение влияния режимов смешения, дисперсности и модификации резиновой крошки (РК) на комплекс деформационно-прочностных свойств ТПЭ. Исследование зависимости механических свойств смесей эластомер - резиновая крошка от дисперсности РК, ее содержания в смеси и типа эластомера. Изучение влияния природы вулканизирующей системы на свойства смесей на основе резиновой крошки и эластомеров. Изучение механизма деформирования пресс-материалов на основе резиновой крошки различной дисперсности.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.Петербург  
09 3005 акт 284

**Научная новизна.** Впервые получены ТПЭ с использованием вторичных полимерных материалов. Разработаны рецептура и условия получения термопластичных эластомеров на основе резиновой крошки, полиолефинов (ПП и ПЭНП<sub>вт</sub>) и эластомеров различной природы (СКМС и СКЭПТ). Установлено, что введение резиновой крошки приводит к существенному увеличению показателя текучести расплава ТПЭ, по сравнению со смесями не содержащими РК. Показано, что модификация РК битумом приводит к улучшению удлинения при разрыве и показателя текучести расплава ТПЭ, что делает возможным создание новых марок термопластичных эластомеров.

**Практическая значимость.** По результатам работы получены патенты на изобретения № 2147025 и № 2147026 «Композиции для изготовления напильных резиновых прокладок» и № 2145967 «Способ получения модифицированной резиновой крошки».

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: Polymeric Materials Science and Engineering (USA, 1997), 2-nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation (Russia, 1997), 1-st International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization (Italy, 2000), Poly Millennium 2000 (USA, 2000), Восьмая научная конференция ИХФ РАН (Россия, 2002 г.), 2-nd International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization (Hungary, 2002), Europolymer Congress (Sweden, 2003), International Rubber Conference IRC'04 (Russia, 2004).

**Публикации.** По теме диссертации имеется 16 публикаций, в том числе 5 статей и 3 патента на изобретение.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения, изложенных в 4 главах, выводов, а также списка литературы, включающего 157 литературных ссылок. Работа изложена на 133 страницах, включает 12 таблиц и 26 рисунков.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Литературный обзор.**

В первой главе приведен обзор публикаций, посвященных термопластичным эластомерам. Рассмотрены условия получения, структура и свойства, а также области применения ТПЭ. Проанализированы влияние состава смеси, природы вулканизирующей системы и условий получения на свойства термопластичных эластомеров. Поскольку в данной работе одним из компонентов ТПЭ является резиновая крошка, то в литературный обзор включены разделы о методах ее получения и области применения.

### **Глава 2. Методическая часть.**

Во второй главе приведено описание объектов, методов их получения и исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны полимерные смеси, содержащие в качестве термопласта:

- изотактический полипропилен (ПП) марки 22020;
- полиэтилен низкой плотности вторичный (ПЭНП<sub>вт</sub>) (Италия) из переработанных тепличных пленок.

В качестве эластомерной фазы:

- полиизопреновый каучук марки СКИ-3;
- бутадиен-метилстирольный каучук марки СКМС-30-АРКМ-15;
- бутадиеновый каучук марки СКД;
- тройной этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ) марки Dutral TER 4535 (Италия);

- резиновая крошка (РК) фирмы "SCANRUB", полученная ультразвуковым методом из изношенных шин легковых автомобилей с размером частиц  $d < 0,4$  мм и  $0,4 < d < 0,7$  мм.

Модификацию резиновой крошки с размером частиц  $0,4 < d < 0,7$  мм проводили при помощи рубракса (битума) ГОСТ 781-51.

В работе были использованы две сероускорительные вулканизирующие системы, включающие в качестве ускорителя сульфенамид Ц (вулканизирующая система I) и ультраускорители вулканизации - альтакс и тиурам (вулканизирующая система II).

Пресс-материалы, состоящие только из резиновой крошки, получали методом компактирования. Данные материалы исследовались как без дополнительного введения вулканизирующих агентов, так и при их введении.

Смеси РК – исходный каучук при различных соотношениях компонентов приготавливали в смесителе типа "Vrabender" при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин.

Термопластичные эластомеры получали методом динамической вулканизации в смесителе типа "Vrabender" при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин.

Структуру исследуемых материалов оценивали следующими методами:

- фракционный и золь-гель анализ;
- электронная и атомно-силовая микроскопия.

Механические испытания проводили на машине "Инстрон – 1122" при комнатной температуре в режиме растяжения (скорость перемещения верхнего траверса 50 мм/мин) Из диаграмм  $\sigma - \epsilon$  вычисляли начальный модуль упругости  $E$ , предел прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$ , напряжения  $\sigma_{100}$  и  $\sigma_{300}$  при удлинении 100 и 300 %, соответственно.

Показатель текучести расплава (ПТР) композиций определяли на установке ИИРТ-5 с капилляром длиной 8 мм и диаметром 2 мм. Показания снимали согласно ГОСТ 11645-73 при температуре нагрева  $190^{\circ}\text{C}$  и нагрузке 10 кг.

### Глава 3. Смеси с использованием резиновой крошки.

#### **3.1. Фракционный анализ и анализ золь-гель фракций РК.**

Интенсивность химических процессов, протекающих при получении резиновой крошки, анализировали с помощью гель-золь анализа. Оказалось, что суммарная величина содержания золь-фракции, экстрагированной последовательно ацетоном и толуолом, практически не зависит от размера частиц. Однако имеются некоторые различия в значениях ацетоновой и толуольной золь-фракций (табл. 1).

Таблица 1. Фракционный состав резиновой крошки и содержание золь-фракции в ацетоне и толуоле.

Тип крошки	Фракционный состав d, мм				Содержание золь-фракции, %		
	<0.2	0.2-0.4	0.4-0.63	0.63-1.0	ацетон	толуол	суммарная
d < 0.4 мм	17.0	80.0	3.0	-	9.7	4.3	14.0
0.4 < d < 0.7 мм	0.8	34.6	53.4	11.2	11.4	3.1	14.5

Полученные результаты можно интерпретировать на основе следующей модели. Положим, что частицы измельченной резины состоят из плотного ядра и рыхлого внешнего слоя, который содержит низкомолекулярные соединения. Поэтому величина золь-фракции, экстрагированная ацетоном, должна быть пропорциональна размеру поверхности, т.е. должна быть больше для частиц с большим размером. Повышенное содержание золь-фракции, экстрагированной толуолом, для частиц с меньшим размером, по всей вероятности, вызвано тем, что в данном случае термоокислительная деструкция при измельчении протекает интенсивнее в объеме.

### 3.2. Компактирование резиновой крошки

Влияние структуры частиц крошки и строения их поверхности можно проанализировать получением пресс-материала, на 100% состоящего из РК, методом компактирования. Следует отметить, что компактированием можно получать пресс-материалы и без дополнительного введения вулканизирующих агентов.

Анализ микрофотографий РК показал, что нет существенного различия в строении поверхности анализируемых частиц крошки. Независимо от размеров резиновой крошки на поверхности частиц наблюдаются как зеркальные, так и неровные участки. Однако, как было показано выше, имеется небольшое различие в величине золь-фракции.

Сложность компактирования резиновых частиц усугубляется тем, что при прессовании в отсутствие каких-либо химических добавок могут протекать процессы деструкции, которые будут преобладать над процессами структурирования. Это приведет к увеличению доли низкомолекулярных фракций и уменьшению числа сшивков. По мере деструкции крошки облегчается формирование контакта между частицами, обусловленного течением золь-фракции. Однако значительная деструкция крошки нежелательна из-за резкого ухудшения механических свойств конечного пресс-материала. Свойства пресс-материалов, полученных без введения вулканизирующих агентов и при их введении представлены в табл. 2.

Анализ равновесной степени набухания ( $Q_{\infty}$ ) показал, что  $Q_{\infty}$  меньше для пресс-материалов на основе частиц меньших размеров, т.е. степень сшивки этих материалов выше. Данный факт может быть обусловлен, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, для крошки с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм величина ацетоновой золь-фракции больше, и она локализуется в основном на поверхности частиц. Поэтому без введения вулканизирующих агентов сетчатая структура композиций на основе РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм не формируется, а значит и степень сшивки будет меньше, чем для материала на основе крошки с размером частиц  $d < 0.4$  мм. Во-вторых, распределение технического углерода (ТУ) зависит от дисперсности частиц: в частицах меньших размеров ТУ больше. Следовательно, такое распределение технического углерода из-за дополнительного структурирования должно приводить к росту степени сшивки в частицах меньших размеров. Большая степень сшивки для пресс-материалов на основе РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм увеличивает  $E$  и уменьшает  $\epsilon_p$ .

Таблица 2. Механические свойства пресс-материалов

Тип крошки	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{100}$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$Q_{\infty}$ , %
$d < 0.4$ мм	3.0 / 9.0	2.9 / 5.1	2.1 / 3.9	150 / 150	1.9 / 1.8
$0.4 < d < 0.7$ мм	2.3 / 9.1	2.9 / 6.5	1.8 / 3.3	180 / 200	2.4 / 2.0

Примечание. В числителе – композиции без введения вулканизирующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизирующих агентов

Введение вулканизирующих агентов в РК способствует росту степени сшивки для частиц больших размеров ( $0.4 < d < 0.7$  мм) и почти не влияет на степень сшивки для частиц меньших размеров ( $d < 0.4$  мм). Этот результат может быть обусловлен большим количеством технического углерода, содержащегося в частицах меньших размеров, из-за чего при введении вулканизирующих агентов формирование дополнительных химических сшивков не происходит.

Сравнение механических характеристик пресс-материалов на основе РК различной дисперсности показывает, что значения  $E$  образцов практически одинаковы, а величины предела прочности  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  больше для пресс-материалов на основе РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм.

Таким образом, можно предположить, что дополнительное введение вулканизирующих агентов приводит к увеличению числа связывающих мостиков внутри частиц и между

частицами и улучшению механических свойств. При этом степень роста зависит от размера поверхности и количества низкомолекулярной фракции каучуков на поверхности РК.

### 3.3. Смеси на основе РК и каучуков различной природы.

#### 3.3.1. Влияние природы каучуков, входящих в состав РК, на механические свойства смесей.

Рассмотрено влияние природы исходных каучуков на механические свойства смесей с РК. Очевидно, что характер взаимодействия между компонентами должен существенно влиять на свойства смесей. В табл. 3 приведены механические характеристики смесей каучуков, входящих в состав РК, с резиновой крошкой различной дисперсности без дополнительного введения вулканизирующих агентов.

Таблица 3. Механические свойства смесей на основе каучук – РК без дополнительного введения вулканизирующих агентов.

Каучук	Соотношение каучук – РК	Диаметр РК, мм	E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
СКИ	75:25	$0.4 < d < 0.7$	0.26	0.06	80
	75:25	$d < 0.4$	0.26	0.06	85
СКМС	75:25	$0.4 < d < 0.7$	0.58	0.20	750
	75:25	$d < 0.4$	0.71	0.58	1080
СКД	75:25	$0.4 < d < 0.7$	1.12	0.66	370
	75:25	$d < 0.4$	0.96	0.83	440

Показано, что значения E,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  сложным образом зависят от природы каучука и дисперсности РК, что, по всей вероятности, определяется межфазным взаимодействием. Этот вывод подтверждается и характером диаграмм растяжения  $\sigma - \epsilon$  (рис. 1). Для смеси СКИ – РК напряжение увеличивается пропорционально удлинению до определенного предела, после чего практически остается постоянным с ростом удлинения. Для смесей СКМС – РК и СКД – РК на втором участке наблюдается увеличение напряжения от удлинения с меньшим наклоном, чем на начальном первом участке. При этом вид диаграмм не зависит от дисперсности РК.

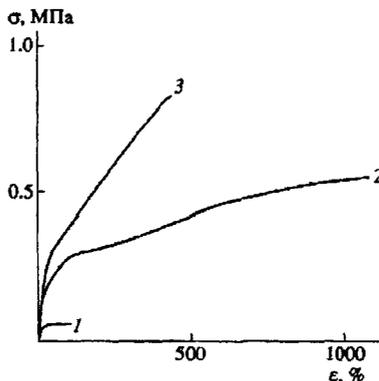


Рис. 1. Диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  смесей СКИ – РК (1), СКМС – РК (2), СКД – РК (3) состава 75:25. Диаметр РК  $< 0.4$  мм.

### 3.3.2. Вулканизация смесей на основе СКМС – РК.

Было изучено влияние вулканизации на механические свойства смесей на основе СКМС – РК как системы, имеющей наилучшие механические показатели без дополнительного введения вулканизирующих агентов. При этом использовали две серосодержащие системы. Вулканизирующую систему I, содержащую в качестве ускорителя сульфенамид II, для которого характерен ярко выраженный индукционный период реакции вулканизации и сшивающую систему II, в состав которой входили ультраускорители вулканизации: альтакс и тиурам.

Оказалось, что введение вулканизирующей системы II приводит к более низким значениям равновесной степени набухания  $Q_\infty$  (рис. 2а), т.е. к более высокой плотности сшивок. С увеличением содержания РК в смеси  $Q_\infty$  уменьшается, т.е. плотность сшивок возрастает. Независимо от типа вулканизирующей системы значение  $Q_\infty$  ниже для РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм, что обусловлено особенностями структуры частиц РК.

Для смесей при дополнительном введении вулканизирующих агентов модуль упругости  $E$  и предел прочности  $\sigma_p$  выше, чем для смесей без введения вулканизирующих агентов.

Показано, что при небольшом наполнении РК значения модуля упругости и предела прочности смесей слабо зависят от природы вулканизирующих агентов, дисперсности и содержания РК ( $\phi_{РК}$ ) в смеси (рис. 2б, в). В то же время величина  $\epsilon_p$  существенно зависит от природы вулканизирующих агентов и содержания РК (рис. 2г). Для смесей, содержащих вулканизирующую систему I величина  $\epsilon_p$  в 2 – 3 раза выше, чем для смесей со сшивающей системой II, причем это различие не зависит от соотношения компонентов в смеси (рис. 2г).

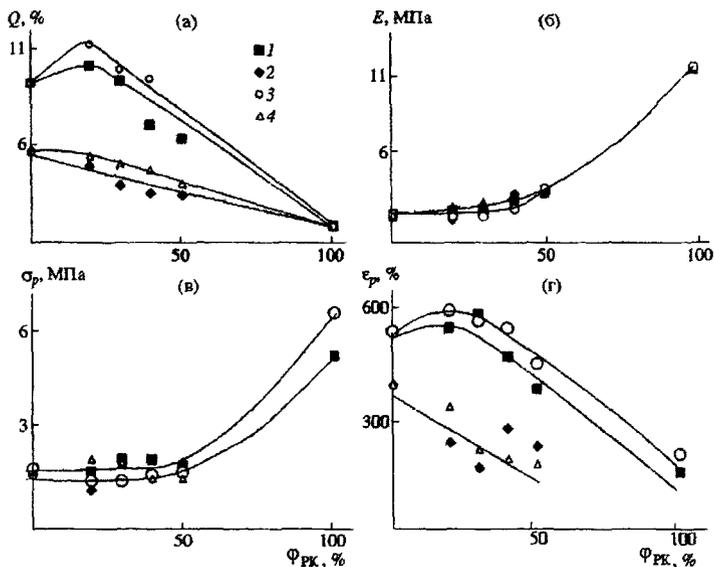


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания  $Q_\infty$  (а), модуля упругости  $E$  (б), предельных значений прочности  $\sigma_p$  (в) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (г) от содержания РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм (1, 2) и  $0.4 < d < 0.7$  мм (3, 4). Вулканизирующая система I (1, 3), II (2, 4).

Такая зависимость удлинения при разрыве от типа вулканизирующей системы, по-видимому, обусловлена различной природой образующихся мостиковых связей. При применении системы I образуются более лабильные связи  $-S-S-$ , чем при использовании системы II.

### 3.3.3. Свойства смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК.

Анализ литературных данных показал, что при получении термопластичных эластомеров в качестве одного из компонентов, чаще всего используется этилен-пропилен-диеновый сополимер (СКЭПТ). В связи с этим были рассмотрены механические свойства смесей на основе СКЭПТ и РК различной дисперсности. Следует отметить, что СКЭПТ не входит в состав резиновых композиций для шин и несовместим с РК.

На рис. 3 представлены диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  несшитого СКЭПТ, пресс-материала на основе РК и смесей на основе несшитых компонентов СКЭПТ и РК. Вид диаграммы  $\sigma - \epsilon$  несшитого СКЭПТ характерен для эластомерных материалов. Диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  для смесей с содержанием РК менее 0.2 об. ч. имеют вид, характерный для несшитого СКЭПТ (рис. 3, кривая 3) На диаграммах смесей СКЭПТ/РК (с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм) = 60/40 и 50/50 появляется зуб текучести при деформации  $\epsilon \sim 40 - 50$  %. Аналогичный эффект, хотя менее выраженный, наблюдается и для смесей СКЭПТ - РК (с размером частиц  $d < 0.4$  мм) тех же составов. Можно предположить, что данный эффект обусловлен уменьшением расстояния между частицами РК и агрегацией частиц при соотношении компонентов 60/40 и 50/50.

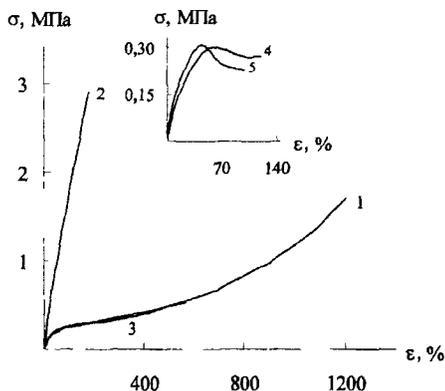


Рис. 3 Диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  несшитого СКЭПТ (1), пресс-материала на основе РК (2), смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК = 90/10 (3), 60/40 (4), 50/50 (5) с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм.

Было рассмотрено изменение модуля упругости  $E$  в зависимости от состава смеси. Экспериментально показано, что величина  $E$  возрастает с увеличением содержания РК. Предложены теоретические уравнения, описывающие изменение модуля упругости  $E$  от состава смеси. Показано, что с увеличением содержания РК в смеси ее вклад становится более существенным.

На рис. 4 представлены зависимости предела прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  от объемного содержания РК. Установлено, что механизм деформирования и разрушения смесей СКЭПТ - РК зависит от содержания РК: при  $\phi_{РК} < 0.08$  об. ч., когда расстояние между частицами РК больше размеров частиц, наблюдается резкое падение  $\sigma_p$ , а при  $\phi_{РК} \geq 0.08$  об. ч.  $\sigma_p$  линейно уменьшается от  $\phi_{РК}^{2/3}$  (рис.4а)

На рис. 4б представлены зависимости удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  от концентрации РК. Видно, что значения  $\epsilon_p$  для смесей на основе РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм выше, чем значения  $\epsilon_p$  для смесей на основе РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм при концентрации РК  $\phi_{РК} < 0.4$  об. ч. При большем содержании РК величина  $\epsilon_p$  не зависит от дисперсности РК, и она ниже, чем удлинение при разрыве пресс-материалов. Показано, что экспериментальные данные описываются линейными уравнениями зависимости  $\epsilon_p/\epsilon_{p0}^{1/3}$  от  $\phi_{РК}^{1/3}$  (где  $\epsilon_{p0}$  -

удлинение при разрыве несшитого СКЭПТ). Установлено, что различие между  $\epsilon_p/\epsilon_{p0}$  для смесей, содержащих РК с разной дисперсностью значительно при небольшом содержании РК, а с увеличением содержания - это различие снижается.

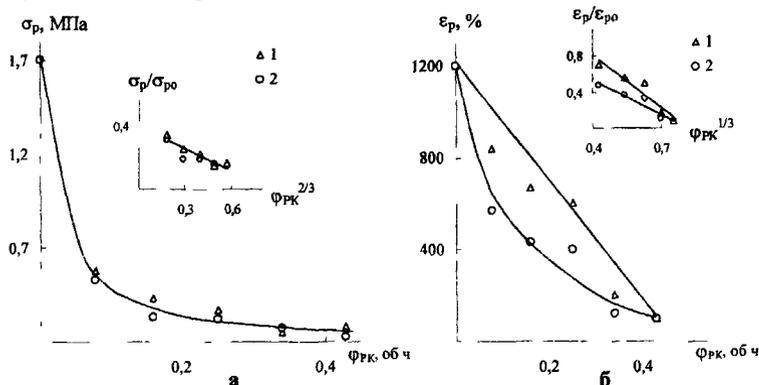


Рис 4 Зависимость предела прочности  $\sigma_p$  (а) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (б) от объемного содержания РК для смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК. 1 - РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм; 2 - РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм. На вставках приведены зависимости  $\sigma_p/\sigma_{p0}$  от  $\phi_{РК}^{2/3}$  и  $\epsilon_p/\epsilon_{p0}$  от  $\phi_{РК}^{1/3}$ , где:  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  - предел прочности и удлинение при разрыве смесей, соответственно, а  $\sigma_{p0}$  и  $\epsilon_{p0}$  - предел прочности и удлинение при разрыве исходного СКЭПТ, соответственно

### 3.3.4 Свойства смесей на основе сшитого СКЭПТ и РК.

Рассмотрено влияние вулканизации каучуковой фазы на механические свойства смесей СКЭПТ - РК. При этом следует отметить, что в качестве сшивающей системы использовали вулканизирующую систему II, при которой вулканизации РК не происходит. Оказалось, что вулканизация смеси приводит к уменьшению равновесной степени набухания  $Q_\infty$  с увеличением содержания РК, т.е. к более высокой плотности сшивков (рис. 5). Если теперь вычислить объем набухшей системы  $V_t = 1/(1 + Q_\infty)$ , то  $V_t$  линейно зависит от содержания РК (рис. 5). При этом значения  $Q_\infty$  и  $V_t$  не зависят от дисперсности РК. Следовательно, с увеличением содержания РК в смеси возрастает плотность сшивков.

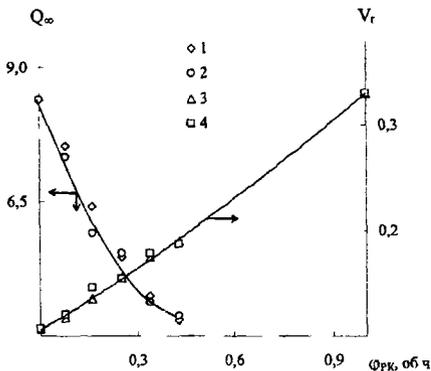


Рис 5. Зависимость равновесной степени набухания  $Q_\infty$  (1, 2) и объема набухшей системы  $V_t$  (3, 4) от содержания РК для смесей на основе сшитого СКЭПТ и РК. 1, 3 - РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм; 2, 4 - РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм

Показано, что при одновременном смешении и вулканизации смеси протекает не только сшивание каучуковой фазы, но и сшивание между фазами, т.е. каучуком и поверхностным слоем РК. При этом возрастает межфазное взаимодействие, что должно привести к изменению механических свойств смеси.

Из рис. 6 следует, что вулканизация СКЭПТ в смеси приводит к резкому росту модуля упругости  $E$ , в особенности при высоком содержании РК независимо от ее дисперсности. При этом как и следовало ожидать,  $E$  возрастает с увеличением  $V_r$  (рис. 6б), причем данный рост не зависит от дисперсности РК. Следовательно, рост плотности сшивок матрицы приводит к увеличению модуля упругости смеси.

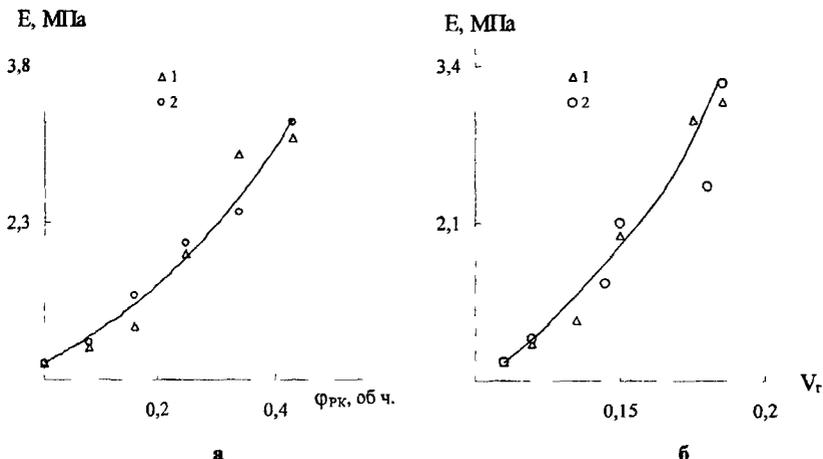


Рис. 6 Зависимость модуля упругости  $E$  от содержания резиновой крошки РК (а) и объема набухшей системы  $V_r$  (б) для смесей на основе сшитых СКЭПТ и РК: 1 – РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм; 2 – РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм.

На рис. 7 представлены зависимости предела прочности  $\sigma_p$  и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  от объемного содержания РК для смесей на основе сшитых СКЭПТ и РК.

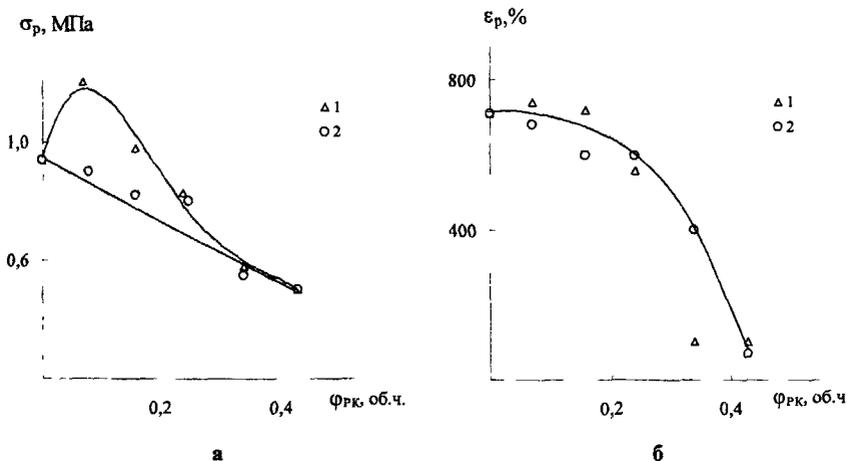


Рис. 7 Зависимость предела прочности  $\sigma_p$  (а) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (б) от объемного содержания РК для смесей на основе сшитых СКЭПТ и РК. 1 – РК с размером частиц  $d < 0.4$  мм; 2 – РК с размером частиц  $0.4 < d < 0.7$  мм.

Показано, что характер кривых  $\sigma_p$  (РК) для смесей на основе сшитого СКЭПТ и РК зависит от дисперсности РК, в то время как для смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК такой зависимости не наблюдается. Удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  смесей на основе сшитого СКЭПТ и РК не зависит от дисперсности частиц в отличие от аналогичных смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК. При содержании РК меньше 0,25 об. ч.  $\epsilon_p$  уменьшается не так резко, как для смесей на основе несшитого СКЭПТ и РК, а при большем содержании РК  $\epsilon_p$  резко падает.

Таким образом, вулканизация каучуковой компоненты в смеси приводит к существенному изменению механических характеристик смесей на основе каучук и резиновая крошка из-за межфазного взаимодействия компонентов и формирования сетчатой структуры СКЭПТ.

### 3.4. Термопластичные эластомеры на основе резиновой крошки.

#### 3.4.1. Композиции на основе ПП – СКМС – РК.

Было установлено, что независимо от дисперсности РК при ее смешении с ПП формируется хрупкий материал. Величина  $\epsilon_p$  снижается от 830 % для ПП до ~ 10 % для смесей ПП – РК = 75/25 и 50/50. Поэтому в качестве третьего компонента в смесь дополнительно вводили исходный каучук СКМС. При этом также варьировали природу вулканизирующих агентов (табл. 4).

Оказалось, что величина  $\epsilon_p$  тройной смеси ПП – СКМС – РК, как и двойной СКМС – РК, зависит от природы вулканизирующей системы, и она выше в случае использования системы I. При этом значение  $\epsilon_p$  падает при повышении содержания РК. В то же время с увеличением содержания РК ( $0,4 < d < 0,7$ ) значения модуля упругости ТПЭ возрастают, причем при использовании сероускорительной системы II они выше. Для ТПЭ на основе РК с размером частиц  $d < 0,4$  мм при использовании системы I с ростом содержания РК значения E также возрастают, а при использовании системы II – практически не изменяются. Значения  $\sigma_p$  практически не зависят от природы вулканизирующей системы и от дисперсности РК.

Таблица 4 Механические свойства термопластичных эластомеров на основе ПП – СКМС – РК (содержание ПП = 30 мас. %)

Содержание компонентов, мас. %		E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	ПТР, г/10 мин
СКМС	РК				
70	0	52,3/86,2	7,6/8,9	360/270	0,18/0,17
Размер частиц РК $0,4 < d < 0,7$ мм					
56	14	70/87	4,5/5,4	144/133	0,4/0,3
49	21	71/107	5,2/4,4	110/20	0,8/0,45
42	28	107/109	5,4/4,8	75/48	1,7/1,5
35	35	130/163	5,6/5,9	50/42	0,94/0,55
Размер частиц РК $d < 0,4$ мм					
56	14	75/126	5,1/6,0	185/80	0,92/0,65
49	21	84/157	5,3/4,9	155/12	1,3/1,2
42	28	109/124	5,1/4,4	70/13	1,6/1,55
35	35	109/123	5,2/4,6	45/12	1,1/1,0

Примечание. В числителе – вулканизирующая система I, в знаменателе – вулканизирующая система II.

Одной из важных характеристик для ТПЭ является ПТР, величина которого демонстрирует возможность переработки данного класса материалов. Оказалось, что величина ПТР экстремально зависит от содержания РК: она возрастает с увеличением содержания РК до 28 мас.ч., а затем уменьшается, при этом ее значения выше, чем у композиций не содержащих РК. Таким образом, показана возможность получения ТПЭ на основе тройной композиции ПП – СКМС – РК.

### 3.4.2. Композиции на основе ПП – СКЭПТ – РК.

В качестве термопластичных композиций были исследованы несшитые и сшитые смеси на основе ПП – СКЭПТ – РК, причем содержание полипропилена было постоянным (30 мас %), а соотношение СКЭПТ – РК варьировали (табл. 5). При этом следует отметить, что в качестве сшивающей системы использовали вулканизирующую систему II, при которой вулканизации РК не происходит.

Таблица 5. Механические свойства смесей на основе ПП – СКЭПТ – РК (содержание ПП = 30 мас. %).

Содержание компонентов, мас. %		E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	ПТР, г/10 мин
СКЭПТ	РК				
70	0	20.1/46.9	3.0/7.3	210/420	31 0/15 0
Размер частиц РК $0.4 < d < 0.7$ мм					
63	7	38.0/55.6	2.9/4.8	50/110	32.8/21.7
56	14	40.4/57.4	2.8/4.7	30/70	42.0/24.9
49	21	50.7/58.3	2.8/4.6	25/70	42.8/30.2
42	28	72.9/76.9	2.6/4.4	25/30	37.0/24.6
35	35	75.1/76.9	2.6/4.4	20/30	30.7/17.1
Размер частиц РК $d < 0.4$ мм					
63	7	38.9/55.1	3.4/5.0	70/150	37.8/20.6
56	14	45.2/64.8	3.0/4.8	50/100	38.4/29.5
49	21	68.6/70.1	3.0/4.7	30/60	39.7/36.4
42	28	75.2/76.1	2.8/4.6	30/50	35.0/25.8
35	35	80.0/81.4	2.7/4.6	20/40	27.0/19.0

Примечание. В числителе – композиции без введения вулканизирующих агентов, в знаменателе – с введенным вулканизирующей системы II.

Оказалось, что как для не сшитых, так и для сшитых композиций с увеличением содержания РК наблюдается увеличение модуля упругости E, а величина удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  падает. При этом значения удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  для сшитых композиций выше, чем для не сшитых в особенности при небольшом содержании РК. Также следует отметить, что механические показатели тройных смесей ПП – СКЭПТ – РК практически не зависят от дисперсности РК. Наиболее чувствительным показателем к введению РК является индекс текучести расплава смесей. При введении РК в композицию ПТР увеличивается относительно смесей не содержащих РК.

На рис. 8 представлены диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  для смесей ПП – СКЭПТ – РК, имеющие характерный для ТПЭ вид и демонстрирующие возможность, как и в случае со смесями ПП – СКМС – РК, получения термопластичных эластомеров с предельной величиной  $\epsilon_p > 100$  %.

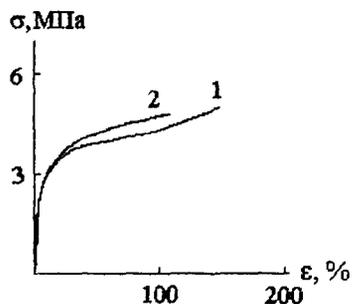


Рис. 8. Диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$  смесей ПП/СКЭПТ/РК = 30/63/7. РК  $d < 0.4$  мм (1) и  $0.7 < d < 0.4$  мм (2), вулканизирующая система I.

### 3.4.3. Композиции на основе ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК.

Механические и реологические свойства композиций на основе вторичного ПЭНП и СКЭПТ и РК различной дисперсности приведены в табл. 5. Следует отметить, что как и в смесях с ПП содержание ПЭНП<sub>вт</sub> оставалось постоянным (30 мас.%), а соотношение СКЭПТ – РК варьировали. При этом в качестве сшивающей системы также использовали вулканизирующую систему II, при которой вулканизации РК не происходит.

Как и следовало ожидать, увеличение содержания РК приводит к росту модуля упругости E и уменьшению удлинения при разрыве  $\epsilon_r$ , как для не сшитых так и для сшитых смесей независимо от дисперсности РК.

Таблица 5. Механические свойства смесей на основе ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК (содержание ПЭНП<sub>вт</sub> = 30 мас %).

Содержание компонентов, мас. %		E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	ПТР, г/10 мин
СКЭПТ	РК				
70	0	21.8/32.0	13.2/11.9	1300/460	2.0/-
Размер частиц РК $0.4 < d < 0.7$ мм					
63	7	12.7/21.9	3.1/3.4	660/200	2.1/-
56	14	13.4/22.4	2.7/2.9	350/150	2.6/-
49	21	14.7/24.6	2.6/2.7	250/100	2.9/-
42	28	15.3/36.1	2.4/2.6	150/100	3.2/-
35	35	18.9/36.8	2.3/2.5	100/100	3.4/0.1
Размер частиц РК $d < 0.4$ мм					
63	7	13.0/19.7	3.7/4.4	570/250	1.75/-
56	14	13.7/22.3	3.6/4.0	520/230	1.8/-
49	21	19.1/24.8	3.3/3.6	420/220	2.0/0.02
42	28	19.4/25.4	3.1/3.4	280/130	2.4/0.05
35	35	19.6/36.8	3.1/3.3	150/100	2.5/1.0

Примечание В числителе – композиции без введения вулканизирующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизирующей системы II

Для не сшитых композиций наблюдается эффект увеличения ПТР с повышением содержания РК. Однако вулканизация каучуковой фазы приводит к тому, что полученный материал практически не обладает текучестью по сравнению со смесями на основе ПП. Это, по всей видимости, обусловлено низким значением ПТР ПЭНП<sub>вт</sub> по сравнению с ПТР ПП.

#### Глава 4. Модификация резиновой крошки и смеси на ее основе.

Окисление поверхности частиц резиновой крошки не обеспечивает хорошего взаимодействия между компонентами смесей. Слабая адгезия между фазами ухудшает механические свойства термопластичных эластомеров. С целью изменения межфазного взаимодействия в смесях РК ( $0.4 < d < 0.7$  мм) модифицировали путем добавления битума, при этом соотношении РК/битум = 50/50 оставалось постоянным. Было установлено, что химических взаимодействий между компонентами битума, РК и СКЭПТ не происходит.

#### **4.1. Влияние температурно-временных условий получения модифицированной РК на свойства смесей на ее основе.**

Для определения оптимальных температурно-временных параметров получения модифицированной резиновой крошки, в ходе смешения изменяли два показателя: температуру и время. Температуру варьировали в диапазоне от 120 до 160°C, а время смешения – от 10 до 40 мин. В результате получали пресс-материалы на основе модифицированной РК (РК<sub>модиф</sub>), а также смеси СКЭПТ/РК<sub>модиф</sub> = 50/50 и ПЭНП<sub>вт</sub>/СКЭПТ/РК<sub>модиф</sub> = 30/35/35.

Модуль упругости пресс-материалов уменьшается с увеличением времени смешения, тогда как показатели предела прочности и удлинения при разрыве возрастают. Также следует отметить, что существует температурный максимум – 140°C, при котором все механические характеристики данных материалов оптимальны.

Анализ экспериментальных данных показал, что максимальными механическими показателями обладают материалы, содержащие модифицированную РК, полученную при температуре 140°C и времени смешения 40 мин.

#### **4.2. Влияние природы вулканизирующей системы на свойства пресс-материалов на основе модифицированной РК.**

В табл. 6 приведены значения механических характеристик пресс-материалов на основе модифицированной РК без введения вулканизирующих агентов и при введении вулканизирующих систем I и II.

Если теперь рассмотреть свойства пресс-материалов на основе исходной (табл 2) и модифицированной РК (табл. 6) без введения вулканизирующих агентов, то окажется, что  $Q_{\infty}$  для пресс-материалов на основе РК<sub>модиф</sub> больше, чем для пресс-материалов на основе исходной РК в 3.8 раза,  $E$  – в 7.5 раза и  $\epsilon_p$  – в 1.3. В то же время для  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$  наблюдается обратная картина:  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$  для пресс-материалов на основе РК<sub>модиф</sub> меньше  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$ , чем для пресс-материалов на основе исходной РК в 1.3 раза.

Таблица 6. Механические свойства пресс-материалов на основе модифицированной РК.

Тип вулканизирующей системы	E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{100}$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$Q_{\infty}$ , %
без введения вулканизирующей системы	17.2	2.2	1.5	230	9.2
I	20.1	3.7	2.3	210	7.4
II	19.8	3.5	2.2	210	7.35

Анализ свойств вулканизованных пресс-материалов на основе исходной и модифицированной РК показал, что при введении вулканизирующей системы II монолитный пресс-материал на основе исходной РК не формируется, а на основе РК<sub>модиф</sub> формируется. При этом значения механических характеристик монолитного пресс-материала на основе РК<sub>модиф</sub> не зависят от природы вулканизирующей системы. Также было показано, что  $Q_{\infty}$  для пресс-материалов на основе РК<sub>модиф</sub> больше, чем для пресс-материалов на основе исходной

РК в 3.1 раза, а Е – в 2.2 раза. В то же время для  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$  наблюдается обратная картина:  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$  для пресс-материалов на основе РК<sub>модиф</sub> меньше, чем  $\sigma_p$  и  $\sigma_{100}$  для пресс-материалов на основе исходной РК в 1.4-1.8 раза, соответственно. Значение же  $\epsilon_p$  практически одно и тоже как для модифицированной, так и исходной РК.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить, что битум изменяет не только структуру поверхности частиц РК, но и диффундируя во внутрь частиц, уменьшает плотность сетки, частично экстрагируя технический углерод в пространство между частицами. Это приводит к увеличению равновесной степени набухания  $Q_\infty$  пресс-материалов на основе РК<sub>модиф</sub> по сравнению с пресс-материалами на основе исходной РК без введения вулканизирующих агентов. При этом должен возрасти модуль упругости Е, что наблюдается экспериментально. Вулканизация РК<sub>модиф</sub> увеличивает Е незначительно, а из-за изменения битумом структуры поверхности и объема частиц РК предел прочности  $\sigma_p$  возрастает.

#### 4.3. Свойства смесей на основе СКЭПТ и модифицированной РК

Изучение набухания вулканизированных смесей СКЭПТ – модифицированная РК показало, что равновесная степень набухания для исследуемой смеси ( $Q_\infty = 12.0 - 13.0$ ) не зависит от содержания РК и выше в 2 – 3 раза, чем для аналогичных смесей на основе СКЭПТ и исходная РК, а также выше, чем для сшитого СКЭПТ ( $Q_\infty = 8.4$ ). Следовательно, введение битума в РК приводит к снижению плотности сшивки СКЭПТ, по всей видимости, из-за частичной диффузии битума в эластомер, а также уменьшению межфазного химического взаимодействия между компонентами.

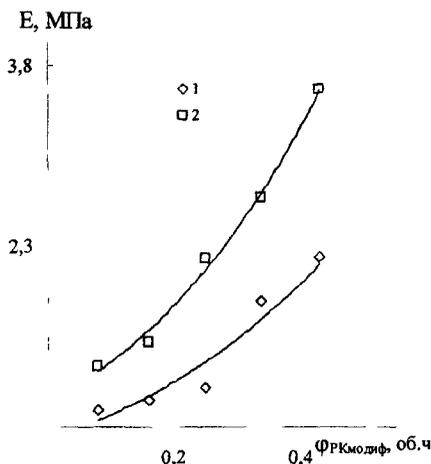


Рис 9. Зависимость модуля упругости E от объемного содержания системы (РК – битум) для смесей на основе СКЭПТ и (РК – битум): 1 – несшитый СКЭПТ; 2 – сшитый СКЭПТ.

Оказалось, что в случае использования модифицированной РК вид диаграмм растяжения  $\sigma - \epsilon$  для смесей на основе несшитого СКЭПТ не изменяется по сравнению с аналогичными смесями, содержащими исходную РК, а для смесей на основе сшитого СКЭПТ уменьшается зуб текучести и только для смеси СКЭПТ/(РК – битум) = 50/50 наблюдается небольшой пик.

Показано, что величина модуля упругости E смеси СКЭПТ - РК<sub>модиф</sub> с различным содержанием РК зависит от вулканизации смеси (рис 9).

Таким образом, с увеличением содержания РК величина  $E$  для смесей СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub> возрастает интенсивнее, чем для смесей СКЭПТ и исходная РК. Следовательно, в присутствии битума, величина модуля упругости не зависит от степени сшивки СКЭПТ и определяется межмолекулярным взаимодействием между компонентами

Изменение структуры смеси особенно четко проявляется в зависимостях предела прочности  $\sigma_p$  (рис. 10а) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (рис. 10б) от объемного содержания РК<sub>модиф</sub>. Например, при  $\varphi_{РК\text{модиф}} = 0,085$  об. ч. для смесей на основе нешитого СКЭПТ и исходной РК значения  $\sigma_p = 0,5$  МПа и  $\epsilon_p = 570$  %, а для смесей на основе нешитого СКЭПТ и РК<sub>модиф</sub> –  $\sigma_p = 0,9$  МПа и  $\epsilon_p = 880$  %. При той же концентрации резиновой крошки  $\varphi_{РК} = 0,085$  об. ч. для смесей на основе шитого СКЭПТ и исходной РК  $\sigma_p = 0,9$  МПа и  $\epsilon_p = 680$  %, а для смесей на основе шитого СКЭПТ и РК<sub>модиф</sub>  $\sigma_p = 2,5$  МПа и  $\epsilon_p = 1300$  %. Введение битума в РК приводит к изменению вида кривых  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от содержания РК. Для смесей на основе нешитого СКЭПТ  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  уменьшаются с ростом содержания РК. Однако в отличие от резкого падения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  для смесей на основе исходной РК  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  для смесей, содержащих РК<sub>модиф</sub>, уменьшаются не так значительно. В то же время для смесей на основе шитых СКЭПТ и РК<sub>модиф</sub> наблюдается максимум на кривых  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  – в отличие от смесей на основе шитых СКЭПТ и исходная РК.

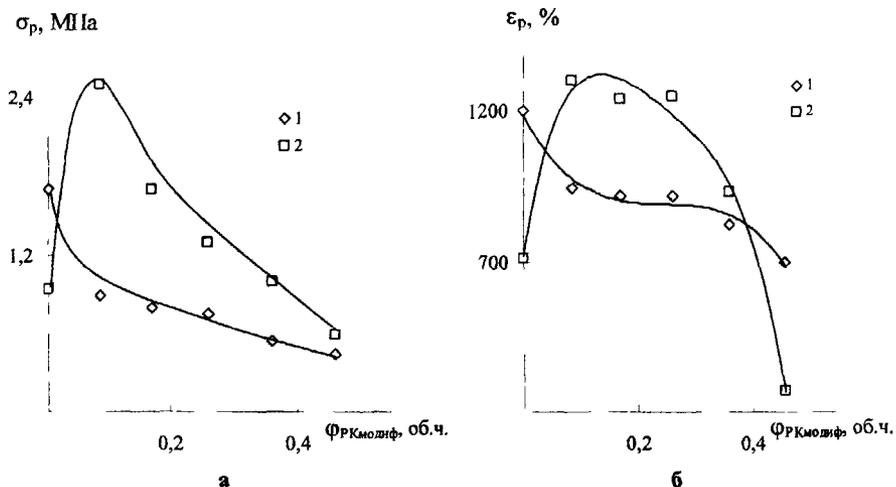


Рис. 10. Зависимость предела прочности  $\sigma_p$  (а) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (б) от объемного содержания РК<sub>модиф</sub> для смесей на основе СКЭПТ и РК<sub>модиф</sub>: 1 – нешитый СКЭПТ, 2 – шитый СКЭПТ.

Данные результаты позволяют предложить следующую модель: рост показателей предела прочности и удлинения при разрыве от содержания резиновой крошки в смеси при вулканизации обусловлен межмолекулярным взаимодействием и образованием некоторого оптимального количества химических связей между компонентами. При меньшем и большем числе межфазных химических связей  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  уменьшаются. Количество межфазных химических связей пропорционально величине поверхности РК. Таким образом, полученные результаты предполагают, что введение модификатора – битума изменяет структуру межфазного слоя.

#### 4.4. Термопластичные эластомеры на основе ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub>.

В табл. 7 и на рис. 11 представлены результаты испытаний термопластичных эластомеров, полученных на основе термопласта (ПЭНП<sub>вт</sub>) и смеси СКЭПТ – модифицированная РК. При этом содержание термопласта было постоянным

Таблица 7. Механические свойства смесей на основе ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub> (содержание ПЭНП<sub>вт</sub> = 30 мас. %)

Содержание компонентов, мас. %		E, МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	ПТР, г/10 мин
СКЭПТ	РК <sub>модиф</sub>				
70	0	21.8/32.0	13.2/11.9	1300/460	2.0/-
63	7	50.1/58.0	7.3/7.9	840/570	3.6/-
56	14	55.8/59.0	7.1/7.5	840/570	3.7/-
49	21	65.9/70.3	6.9/7.3	670/560	4.0/0.1
42	28	69.2/72.3	6.7/7.1	530/330	5.3/0.5
35	35	78.6/84.8	6.6/7.0	450/280	5.4/1.7

Примечание. В числителе – композиции без введения вулканизирующих агентов, в знаменателе – с введением вулканизирующей системы П

Одним из важных показателей для ТПЭ является удлинение при разрыве, так как данные материалы должны обладать резиноподобными свойствами. Из табл.7 видно, что при использовании модифицированной РК удалось разработать ТПЭ с удлинением при разрыве более 450% без введения вулканизирующей системы и 280% при ее введении.

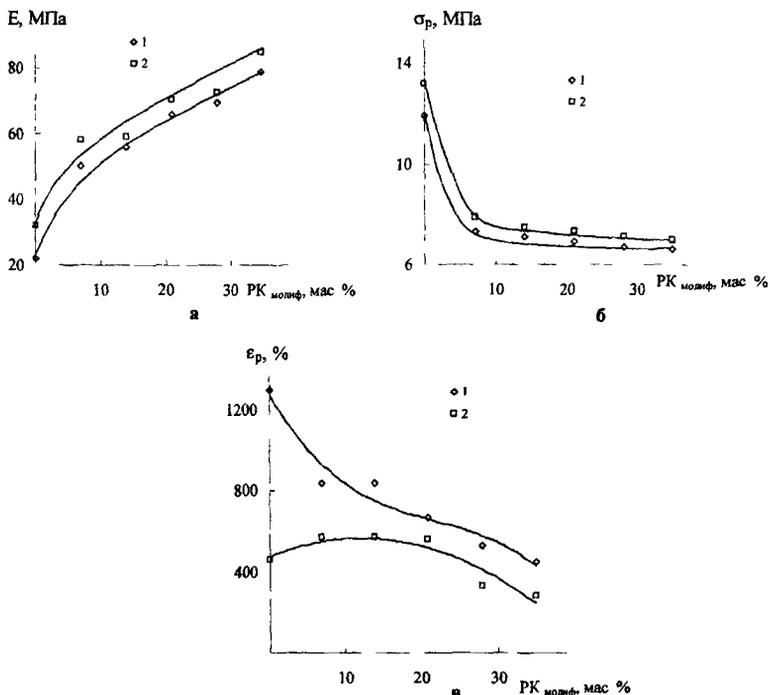


Рис. 11. Зависимость модуля упругости E (а), предела прочности  $\sigma_p$  (б) и удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (в) от содержания модифицированной РК для смесей ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub>: 1 – несшитый СКЭПТ; 2 – сшитый СКЭПТ.

Как и следовало ожидать из анализа результатов предыдущего параграфа, модуль упругости ТПЭ возрастает с увеличением содержания РК<sub>модиф</sub> (рис. 11а), так как модуль упругости смесей СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub> больше по сравнению с аналогичными смесями на основе исходной РК. Предел же прочности  $\sigma_p$  наоборот уменьшается при тех же условиях (рис. 11б).

Также следует отметить, что вулканизация эластомерной фазы ТПЭ не влияет на характер изменения  $E$  и  $\sigma_p$ . Тогда как показатель удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  чувствителен к введению вулканизирующей системы. Для ТПЭ со спитой эластомерной фазой наблюдается максимум соответствующий 7-14 мас. % содержания РК<sub>модиф</sub> (рис. 11в), также как и  $\epsilon_p$  для смеси спитый СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub>. Характер изменения  $\epsilon_p$  для ТПЭ на основе несшитой и спитой смеси СКЭПТ – РК<sub>модиф</sub> по-видимому обусловлен различием в их структуре.

Интересно проследить за изменением механических характеристик от смеси СКЭПТ – РК до смеси ПЭНП<sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК – битум (табл. 8). Видно, что существенную роль в смеси играет битум, что было подтверждено и литературными данными. Битум в данном случае одновременно выполняет как роль агента девулканизации резиновой крошки, так и мягчителя и компатибилизатора для смеси.

Таблица 8. Механические характеристики смесей на основе СКЭПТ-РК=50/50.

Состав смеси, соотношение компонентов	Несшитая каучуковая фаза			Сшитая каучуковая фаза		
	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
СКЭПТ – РК = 50 : 50	1.3	0.2	100	3.25	0.5	70
СКЭПТ – РК – битум = 50 : 25 : 25	2.2	0.4	700	3.6	0.6	270
ПЭНП <sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК = 30 : 35 : 35	18.9	2.3	100	36.8	2.5	100
ПЭНП <sub>вт</sub> – СКЭПТ – РК – битум = 30 : 35 : 17.5 : 17.5	78.6	6.6	450	84.8	7.0	280

Таким образом, было показано, что модификация РК битумом приводит к улучшению относительного удлинения при разрыве и показателя текучести расплава ТПЭ, что делает возможным создание новых марок термопластичных эластомеров.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены ТПЭ с использованием вторичных полимерных материалов. Разработаны рецептура и условия получения термопластичных эластомеров на основе резиновой крошки, полиолефинов (ПП и ПЭНП<sub>вт</sub>) и эластомеров различной природы (СКМС и СКЭПТ).
2. Определено оптимальное содержание резиновой крошки, при котором показатель текучести расплава ТПЭ существенно возрастает по сравнению с композициями, не содержащими РК, что позволяет улучшить перерабатываемость ТПЭ.
3. Установлено, что модификация резиновой крошки битумом изменяет межфазное взаимодействие между компонентами.
4. Показано, что модификация РК битумом приводит к улучшению удлинения при разрыве и показателя текучести расплава ТПЭ, что делает возможным создание новых марок термопластичных эластомеров.
5. Установлено, что вулканизация каучуковой компоненты в смеси приводит к существенному изменению механических характеристик смесей на основе каучук и

- резиновая крошка из-за межфазного взаимодействия компонентов и формирования сетчатой структуры эластомера.
- Показана возможность получения пресс-материалов на основе РК без дополнительного введения вулканизирующих агентов. Установлено, что введение вулканизирующих агентов в РК приводит к улучшению механических свойств пресс-материалов.
  - Использование резиновой крошки в полученных материалах позволяет решить экологическую проблему утилизации отходов шинного производства.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- Л.Л. Павловский, О.П. Кузнецова, Е.Н. Кумпаненко, Э.В. Прут «Исследование свойств протекторных резиновых смесей, наполненных измельченным вулканизатом». Производство и использование эластомеров, 1992, №8, с.18
- Л.Л. Павловский, О.П. Кузнецова, Я.С. Арзуманова, Э.В. Прут «Использование измельченных вулканизатов в рецептурах электропроводящих резин». Производство и использование эластомеров, 1992, №10, с.9.
- F V Prut, O.P. Kuznetsova, D.D. Novikov «Thermoplastic vulcanizates based on polyolefins and rubber waste». Polymeric Materials Science and Engineering, San Francisco, USA, 1997, v.78, p.331.
- E.V. Prut, O.P. Kuznetsova, A.M. Chaikun, O.G. Poljakov, D.R. Razgon «Joint process of grinding and chemical modification as the new method of production of polymer materials». 2-nd International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Activation, Novosibirsk, Russia, 1997, p.164.
- О.П. Кузнецова, Э.В. Прут «Структура порошков полученных методом упруго-деформационного измельчения». Сборник статей ИХФ РАН, Москва, Россия, 2000, т. II, с.305.
- O.P. Kuznetsova, L.M. Tchepel, E.V. Prut «Physical and Chemical Structure of powders after Rubber Grinding». 1-st International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Palermo, Italy, September, 2000, p. 52.
- O.P. Kuznetsova, L.M. Tchepel, E.V. Prut «Physical and Chemical Structure of powders after Rubber Grinding». Poly Millennium 2000, Hawaii, USA, 2000, p.15.
- О.П. Кузнецова, Л.М. Чепель, Э.В. Прут «Некоторые особенности термопластичных вулканизатов на основе вторичных полимерных материалов». Восьмая научная конференция ИХФ РАН, Москва, Россия, 2002 г.
- O.P. Kuznetsova, L.M. Tchepel, L.A. Zhorina, E.V. Prut «Some Peculiarities of Thermoplastic Vulcanizates Based on Grinded Rubber». 2-nd International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Budapest, Hungary, 2002.
- O.P. Kuznetsova, E.V. Prut «Thermoplastic Vulcanizates with Ground Rubber Tire». Europolymer Congress, Stockholm, Sweden, 2003.
- O.P. Kuznetsova, L.M. Tchepel, I.A. Zhorina, L.V. Kompaniets, F.V. Prut «Static and Dynamic Vulcanizates Containing Ground Tire Rubber». Progress in Rubber, Plastics & Recycling Technology, Vol. 20, No. 1, 2004, p. 85-95.
- O.P. Kuznetsova, L.A. Zhorina, E.V. Prut «Blends Based on Ground Tire Rubber» Polymer Science, Ser. A, Vol. 46, No. 2, 2004, pp. 151-159.
- O.P. Kuznetsova, L.M. Tchepel, L.A. Zhorina, Dementienko O.V., E.V. Prut «Thermoplastic Elastomers and Vulcanizates with the Use of Rubber Crumb». International Rubber Conference IRC'04, Russia, Moscow, 2004, p. 133.
- Патент №. 2147025 «Композиция для изготовления наштапльных резиновых прокладок».
- Патент №. 2147026 «Композиция для изготовления наштапльных резиновых прокладок».
- Патент №. 2145967 «Способ получения модифицированной резиновой крошки».





Принято к исполнению 25/04/2005  
Исполнено 26/04/2005

Заказ № 786  
Тираж: 100 экз..

---

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 747-64-70  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

№ - 9590

РНБ Русский фонд

2006-4

6676