

НИГМАТУЛЛИНА АЛИНА ИЛЬДУСОВНА

**ДИНАМИЧЕСКИЙ
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО
КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ
СЛОИСТЫМ СИЛИКАТОМ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования «Казанский государственный
технологический университет» (ГОУ ВПО КГТУ)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

доктор химических наук, профессор
Антипов Евгений Михайлович

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится «15» декабря 2010 г. в 12 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский
государственный технологический университет» по адресу: 420015, г.
Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет».

Электронный вариант автореферата размещен на официальном сайте
ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»
(www.kstu.ru).

Автореферат разослан «2» ноября 2010 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000681080

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы интенсивно развивается производство и применение динамических термоэластопластов (ДТЭП), сочетающих свойства вулканизированных каучуков при эксплуатации и термоэластопластов в процессе переработки. Изменением соотношения каучуков и термопластов, используемых для изготовления ДТЭП, можно добиться в изделиях из них нужных показателей в диапазоне от резины до пластмассы. На протяжении ряда лет развитие сырьевой базы производства композиционных изделий в ведущих странах мира имеет тенденцию к непрерывному росту потребления термоэластопластичных материалов. Основная причина такого роста заключается в том, что применение ДТЭП дает возможность создания полностью автоматизированного процесса производства, сокращение расходов энергозатрат, утилизации отходов, а также возможность многократной переработки материала без ухудшения свойств, что обеспечивает снижение стоимости готовой продукции.

Благодаря своей относительной низкой стоимости и достаточно высоким эксплуатационным характеристикам ДТЭП является одним из перспективных классов полимерных композиционных материалов. Объем производства термопластических эластомеров (ТПЭ) в мире в настоящее время составляет около 3 млн т/год.

Повышенным спросом пользуются ДТЭП на основе смеси полиолефинов с олефиновыми или диеновыми каучуками. К недостаткам этих полимерных материалов относится низкая маслостойкость, что существенно ограничивает область их применения. Наиболее распространенный ДТЭП с повышенной маслостойкостью изготавливают на основе смеси полипропилена (ПП) с бутадиен-нитрильным каучуком (БНКС), что обусловлено доступностью компонентов и их высокой стойкостью к углеводородам. Однако при смешении полярной эластомерной фазы и неполярной термопластичной фазы имеет место плохая совместимость полимеров, вследствие чего композиционный материал имеет невысокие деформационно-прочностные характеристики. Кроме того, в последнее время ко всем композиционным материалам предъявляются новые дополнительные требования, связанные с термо-огнестойкостью.

Структурой композиционного материала на основе несовместимых полимеров можно управлять, вводя в композицию специальные наполнители и изменяя технологию смешения. Таким образом, в направленном выборе полимеров и наполнителя, создании оптимальных технологических режимов кроются пути улучшения эксплуатационных свойств ДТЭП на основе каучука (БНКС) и полипропилена (ПП). В последние годы интенсивно растет число работ, посвященных получению и исследованию полимерных нанокомпо-

зитов, содержащих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, что связано с их способностью в определенных условиях расслаиваться в полимерной матрице на отдельные пластины, образуя органо-неорганический композит. В основном изучались композиты на основе одного полимера (или полиолефина или эластомера) и слоистого силиката. В литературе отсутствуют данные об использовании слоистых силикатов в смесях полимеров, в частности на основе ПП и БНКС, имеющих разную полярность. Следует отметить, что многие физико-механические и другие эксплуатационные характеристики композиций могут быть существенно улучшены введением небольшого (обычно менее 5% по объему) количества наночастиц слоистого силиката.

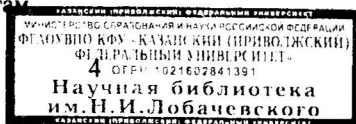
В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилась разработка ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС) и полипропилена (ПП) с улучшенным комплексом свойств за счет введения в композицию нанонаполнителя – слоистого силиката многофункционального назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение влияния содержания акрилонитрила в БНКС на совместимость и адгезионные свойства системы ПП-БНКС;
- оценка совместимости модифицированного слоистого силиката с компонентами ДТЭП;
- исследование влияния технологии введения модифицированного слоистого силиката на структуру и свойства ДТЭП;
- разработка оптимальной рецептуры и технологии получения ДТЭП, модифицированного слоистым силикатом.

Научная новизна. Впервые получен нанокомпозит на основе смеси полимеров бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) и полипропилена (ПП) с применением модифицированных наноглин путем предварительного смешения в расплаве каучука и модифицированного слоистого силиката с последующим смешением с полипропиленом. На основании рассчитанных и экспериментально определенных параметров растворимости, полярностей, термодинамических и энергетических параметров взаимодействия, оценена совместимость компонентов полимерной фазы ДТЭП (ПП и БНКС) и их совместимость с модифицированными глинами – слоистыми силикатами. Это позволило обосновать выбор компонентов и найти оптимальные условия приготовления ДТЭП.

Практическая ценность. Найдена добавка – модифицированный нанонаполнитель, который позволяет повысить совместимость между ПП и БНКС и улучшить потребительские свойства ДТЭП на основе этих полимеров. Разработан маслобензотермостойкий ДТЭП, который не уступает по свойствам зарубежным аналогам.



Реализация и внедрение результатов работы. В ЗАО «Кварт» выпущена опытно-промышленная партия модифицированного ДТЭП в количестве 1000 кг. Проведенные расширенные физико-механические и эксплуатационные испытания показали, что ДТЭП, модифицированный ММТ Cloisite 15A превосходит по свойствам немодифицированный аналог и рекомендуется к внедрению в производство.

Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: 24-й Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология» (Москва, 2008), 12-й и 13-й Международных конференциях молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС», (Казань, 2008 и 2009), 4-й Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров», (Иваново, 2009), 2-й Всесоюзной научно-практической конференции «Каучук и резина 2010» (Москва, 2010), 5-й Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2010», (Москва, 2010), Международном симпозиуме «Нanomатериалы для защиты промышленных и подземных конструкций», (Усть-Каменогорск, Казахстан, 2010), Международной научной конференции «Современные наукоемкие технологии», (Израиль, 2010).

Данная работа удостоена премии V Республиканского конкурса "Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан" в номинации "Молодежный инновационный проект" (2008 г.)

По материалам диссертации опубликованы 8 статей, в т.ч. 6 статей, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 10 тезисов докладов.

Работа выполнялась в рамках реализации ГК № 02.552.11.7070 от 02.10.2009 и ГК № П866 от 25.05.2010.

Структура и объем диссертации Работа изложена на 174 страницах, содержит 47 рисунков и 37 таблиц, перечень литературы из 173 ссылок и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка используемых источников и приложения.

В руководстве работы принимали участие к.х.н. Сабилов Р.К. и к.т.н. Охотина Н.А. Автор выражает свою глубокую благодарность сотрудникам ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» за помощь при обсуждении результатов работы.

Объекты и методы исследования

В работе были исследованы композиционные материалы – динамические термоэластопласты (ДТЭП) на основе изотактического полипропилена (ПП) марки 01030 «Бален» и бутадиен-нитрильного каучука (БНКС). Содерж-

жание каучука в ДТЭП составляло 50-70%, поскольку материалы такого состава имеют наибольший потребительский спрос.

В качестве наполнителей использовали: продукт марки Cloisite 15A (ММТ) фирмы Rockwood (США), представляющий собой природный Na^+ -монтмориллонит, модифицированный четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) типа $[(\text{RH})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$, где R – остаток гидрированных жирных кислот $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$, с исходной катионной обменной емкостью 125 мг-экв/100 г; слоистый алюмосиликат бентонит Березовского месторождения Республики Татарстан (БП), содержащий 60% монтмориллонитовой фракции, с катионной обменной емкостью 60 мг-экв/100 г. В качестве модификаторов для обработки бентонита использованы ЧАС: алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$, где $n=10-18$ (Катамин АБ) и додецилтриметиламмоний хлорид $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ (ДАХ) при соотношении глина : ЧАС = 1 : 0,2. Модифицированные глины имеют следующие условные обозначения: ММТ, БП-КАБ, БП-ДАХ.

Смешение полимерных компонентов между собой и с наполнителями проводилось в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия «Brabender» с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов. Использовалась серная вулканизирующая система.

Для исследования структуры и свойств композитов применялись дисперсионный анализ, гель-проникающая хроматография, расчетный и экспериментальный методы определения параметров растворимости полимеров, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, реологические и стандартные методы исследования физико-механических свойств композиций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Совместимость компонентов ДТЭП и оценка их адгезионных свойств

Для разработки и получения дисперсно-наполненных систем с высокими физико-механическими свойствами необходимо было оценить степень совместимости бутадиен-нитрильных каучуков с полипропиленом, определить термодинамические и энергетические параметры их взаимодействия (адгезионную прочность системы полиолефин-эластомер), а также оценить совместимость модифицированных глин – слоистых силикатов с основными компонентами ДТЭП.

Для оценки совместимости полипропилена с бутадиен-нитрильными каучуками были найдены их параметры растворимости δ путем теоретиче-

ского расчета (по методу Аскадского) и экспериментального определения (по методу Хансена), рассчитаны их полярности и параметр совместимости.

По методу Хансена была изучена растворимость ПП и БНКС различных марок в 33 растворителях, для которых известны дисперсионная, полярная и водородная составляющие параметров растворимости. В результате построения объемных моделей с осями координат, соответствующих трехмерным параметрам растворимости, найдена область растворимости, представляющая собой сферу, координаты центра которой являются параметрами растворимости данного вещества.

По доле полярной и водородной составляющих в параметрах растворимости полимеров были рассчитаны показатели полярности ζ ПП и БНКС.

Условия смешения полиолефина с эластомером наиболее благоприятны, если энтальпия смешения стремится к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов, и характеризуется параметром совместимости β .

Результаты расчетов и экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Параметры растворимости δ , полярности ζ и совместимости β для системы бутадиен-нитрильный каучук – полипропилен

Полимер	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}					ζ	Параметр совместимости, β, МДж/м ³	
	Расчет- ный	Экспериментальный					Расчет- ный	Экспери- менталь- ный
		δ	δ	δ _d	δ _p			
БНКС-18	17,1	17,7	16,9	3,5	3,9	0,09	0,8	0,5
БНКС-28	18,1	18,6	17,1	5,5	4,7	0,15	3,4	2,6
БНКС-40	19,0	19,6	17,2	6,8	6,5	0,23	7,3	6,8
ПП	16,2	17,0	16,8	1,9	2,1	0,03	-	-

Как видно из табл. 1, наиболее близкими значениями приведенных параметров характеризуется пара БНКС-18 – ПП, следовательно, она будет обладать большим сродством друг к другу.

По найденным значениям параметра растворимости по формуле Гильдебранта-Вуда была рассчитана поверхностная энергия полимеров σ^* (табл. 2).

С учетом энергии когезии ΔE^* , рассчитанной при определении параметра растворимости, и значений поверхностной энергии полимеров σ^* были рассчитаны параметры α , характеризующие адгезионные свойства полимеров, и отношения α каучуков к α ПП (табл. 2). Параметр α равен отношению эффективной мольной энергии когезии к поверхностной энергии.

Как видно из табл. 2, минимальной адгезионной способностью характеризуется ПП, а максимальной БНКС-18.

Таблица 2 – Оценка адгезионных свойств полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков

Полимер	$\Delta E^*,$ Дж/моль	$\sigma^*,$ мДж/м ²	$\alpha \cdot 10^{-3},$ м ² /моль	$\alpha_k/\alpha_{пп}$
ПП	8115	31,3	259	1,0
БНКС-18	10817-11125	24,4	443-456	1,71-1,76
БНКС-28	11846-12154	28,7	413-423	1,59-1,63
БНКС-40	12772-13183	35,4	361-372	1,39-1,44

Затем была оценена совместимость модифицированного слоистого силиката ММТ Cloisite 15А с полипропиленом и каучуком путем сравнения полярности компонентов ДТЭП и органоглины. Для определения полярности модифицированной глины изучили степень ее набухания в жидкостях различной полярности, в том числе и в воде.

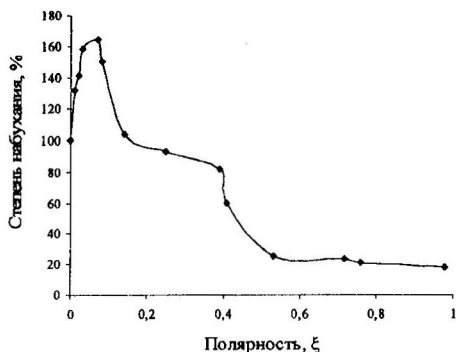


Рисунок 1 – Зависимость степени набухания модифицированной глины от полярности растворителя

На рис. 1 представлена зависимость степени набухания глины от полярности растворителей, из которой видно, что наблюдается максимум набухания в жидкостях с полярностью ξ около 0,07 (о- и п-ксилолы, хлороформ). Это свидетельствует о том, что полярность большей части поверхности органоглины близка по полярности к БНКС-18, равной 0,09. Одновременно органоглина набухает и в воде (18%), что указывает на мозаичность поверхности глины, то

есть на наличие адсорбционных центров разных видов, способных одновременно и независимо друг от друга адсорбировать вещества с различными полярными и неполярными группами. Преобладание гидрофобной поверхности глины в результате модифицирования определяет сродство ММТ к полиолефину и каучуку. Система БНКС-ММТ будет иметь более высокую адгезионную связь, чем система ПП-ММТ, т.к. каучук содержит в своем составе полярные и неполярные группы, способные к взаимодействию с ММТ.

На основании проведенных исследований для получения ДТЭП был выбран бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18.

2. Изучение свойств и структуры композитов на основе ДТЭП и модифицированных глин

Динамические термоэластопласты были изготовлены путем смешения в двухроторном смесителе периодического действия в расплаве ПП марки 01030 «Бален» и БНКС-18 при содержании каучука 50-70 мас. ч. на 100 мас. ч. смеси полимеров. Для вулканизации каучуковой составляющей ДТЭП использовалась серная система, смеси не содержали других наполнителей, кроме слоистых наполнителей. Органоглины ММТ Cloisite 15A и бентониты Березовского месторождения БП– Катамин АБ, БП–ДАХ вводились при изготовлении ДТЭП либо в каучук, либо в полипропилен.

Результаты физико-механических испытаний композитов на разрывной машине Inspect mini представлены в табл. 5. Из данных таблицы следует, что наилучшим комплексом свойств обладают композиты, содержащие 1-3 мас. ч. ММТ Cloisite 15A, введенных в каучук.

Таблица 3 – Деформационно-прочностные свойства дисперсно-наполненных ДТЭП в зависимости от содержания и различной последовательности введения ММТ при разном соотношении БНКС-18 и ПП

Соотношение БНКС-18:ПП	Последовательность введения ММТ	Содержание ММТ, мас.ч.	σ , МПа	E, МПа	ϵ , %
1	2	3	4	5	6
Композиции с ММТ Cloisite 15A					
70:30	–	0	4,0	80,1	159
	БНКС+(ПП+ММТ)	1	4,6	109,6	196
	БНКС+(ПП+ММТ)	3	4,74	110,0	204
	БНКС+(ПП+ММТ)	5	4,78	110,5	208
	(БНКС+ ММТ)+ПП	1	4,82	107,0	185
	(БНКС+ ММТ)+ПП	3	5,0	108,4	219
	(БНКС+ ММТ)+ПП	5	4,94	118,8	191
50:50	–	0	8,2	170	238
	БНКС+(ПП+ММТ)	1	8,8	285	336
	БНКС+(ПП+ММТ)	3	9,0	292	344
	БНКС+(ПП+ММТ)	5	8,9	306	320
	(БНКС+ ММТ)+ПП	1	9,0	329	344
	(БНКС+ ММТ)+ПП	3	9,1	335	350
	(БНКС+ ММТ)+ПП	5	8,9	359	326

1	2	3	4	5	6
Композиции с БП-ДАХ					
70:30	–	0	4,0	80,1	158
	БНКС+(ПП+ БП-ДАХ)	1	4,0	91	140
	БНКС+(ПП+ БП-ДАХ)	3	4,2	96	176
	БНКС+(ПП+ БП-ДАХ)	5	4,1	99	148
	БНКС+(ПП+ БП-ДАХ)	7	3,8	65	176
	(БНКС+ БП-ДАХ)+ПП	1	4,6	102	202
	(БНКС+ БП-ДАХ)+ПП	3	4,4	102	198
	(БНКС+ БП-ДАХ)+ПП	5	4,3	100	184
	(БНКС+ БП-ДАХ)+ПП	7	3,9	74	208
Композиции с БП-Катамин АБ					
70:30	–	0	4,0	80,1	158
	БНКС+(ПП+ БП-КАБ)	1	4,0	91	123
	БНКС+(ПП+ БП-КАБ)	3	4,1	94	142
	БНКС+(ПП+ БП-КАБ)	5	3,9	71	164
	БНКС+(ПП+ БП-КАБ)	7	3,9	57	164
	(БНКС+ БП-КАБ)+ПП	1	4,0	94	154
	(БНКС+ БП-КАБ)+ПП	3	4,2	95	146
	(БНКС+ БП-КАБ)+ПП	5	4,2	80	174
	(БНКС+ БП-КАБ)+ПП	7	4,0	58	210

По сравнению с ненаполненным ДТЭП, величина модуля упругости E возрастает в 1,94-2,11 раза, прочность при растяжении σ – в 1,09÷1,11 раза и величина относительного удлинения при разрыве ϵ – в 1,37÷1,47 раза.

При введении в ДТЭП отечественного монтмориллонита БП-ДАХ также наблюдается улучшение деформационно-прочностных характеристик наполненного композита при введении наполнителя в каучук.

Так, модуль упругости увеличивается в 1,25-1,27 раза, прочность при разрыве – 1,08 – 1,15 раза, а относительное удлинение – 1,16 – 1,28 раза. Применение в ДТЭП монтмориллонита, модифицированного Катамином АБ, незначительно повышает физико-механические характеристики наполненного композита.

Для установления структуры композитов были проведены рентгеноструктурные исследования ДТЭП на дифрактометре D8 ADVANCE. Установлено, что в ДТЭП, полученных путем введения слоистого силиката в расплав полимера происходит сдвиг базальных рефлексов слоистого силиката в область меньших углов, что указывает на раздвижение слоев в результате внедрения полимерных молекул (табл. 4). Причем в ДТЭП, полученных при введении БП-катамин АБ в каучук БНКС-18, этот сдвиг более существенен, чем при введении в ПП. Необходимо также отметить, что в образцах ДТЭП на

основе ММТ, добавленного в БНКС-18, на дифрактограммах отсутствует пик, соответствующий ММТ, что свидетельствует об эксфолиации частиц наполнителя ММТ Cloisite 15A.

Таблица 4 – Изменение межслоевых расстояний в наполнителях после их смешения с БНКС-18 и ГПП

Наполнитель, 1 мас.ч.	Межслоевое расстояние в глине d, нм		Межслоевое расстояние в глине после смешения в расплаве полимера d, нм	
	исходное	модифиц.	БНКС-18	ГПП
ММТ Cloisite 15A	1,17	3,1	Эксфолиация силикатных пластин	3,5
БП-Катамин АБ	1,15	1,95	2,5	2,2

Равномерность распределения ММТ Cloisite 15A по толщине образца была подтверждена данными элементного анализа среза композитов на растровом сканирующем электронном микроскопе XL-30 Philips с энергодисперсионной приставкой EDAX для микрозондового анализа.

Поскольку ДТЭП на основе БНКС предназначены для работы в условиях воздействия масел, топлив, смазок и т.п., было изучено влияние органо-глин на устойчивость композитов к действию агрессивных сред. Были определены степень набухания в бензине АИ-92 и моторном масле при различных температурах и степень изменения деформационно-прочностных свойств материалов после набухания (табл. 5 и 6).

Введение ММТ Cloisite 15A и глин Березовского месторождения существенно на 20-63% уменьшает степень набухания полученных композитов в бензине АИ-92 и моторном масле (табл. 5). Для наполненных ДТЭП, полученных при соотношении БНКС-18:ГПП = 50:50 снижение степени набухания в этих углеводородах составило 10-40%.

В табл. 6 приведены значения коэффициентов стойкости к действию агрессивных сред по изменению прочности при разрыве после набухания. Как видно из таблицы, образцы ДТЭП, содержащие модифицированные глины, более стойкие к действию агрессивных сред, чем ненаполненные ДТЭП. Повышение коэффициентов стойкости к действию моторного масла при температурах 70 и 125°C можно объяснить как за счет довулканизации эластомерной фазы, так и за счет повышения термостойкости композита при введении слоистых силикатов. Аналогичные результаты были получены для композитов ДТЭП-БП-КАБ и ДТЭП-БП-ДАХ.

Таблица 5 – Степень набухания ДТЭП, наполненных органоглинами, в агрессивных средах и при различных температурах

Агрессивная среда	Температура, °С	Содержание наполнителя, мас.ч.	Степень набухания композита, %		
			ДТЭП-ММТ	ДТЭП-БП-ДАХ	ДТЭП-БП-КАБ
Соотношение БНКС-18:ПП = 70:30					
Бензин АИ-92	23	0	15,0	15	15
		1	5,8/8,0*	11/12	10/10
		3	5,6/7,6	8,0/9	13/11
		5	6,9/6,0	12/11	13/10
		7	—	13,5/12	13/13
Моторное масло	23	0	6,0	6	6
		1	3,8/3,1	3/2,4	3/2,4
		3	3,4/3,1	3,5/2,9	3/2,7
		5	3,1/3,0	3,7/4,0	2,5/3,4
		7	—	3,0/3,5	2,4/2,4
	70	0	27	27	27
		1	16/16	19/17	18,4/20
		3	15/16	18,4/18,5	18/20
		5	14/15	19/19	18/20
		7	—	18,7/18,5	17,6/19
	125	0	34	34	34
		1	19/21	24/22	24/25
		3	20/21	22/22	22/24
		5	22/23	23/23	22/23
		7	—	23/23	24/24

* здесь и далее в числителе приведено значение для образцов, полученных при введении наполнителя в ПП, а в знаменателе – при введении наполнителя в БНКС-18; аналогично – в табл. 7 и 8).

Таблица 6 – Коэффициенты стойкости ДТЭП к набуханию в бензине, моторном масле при различных температурах

Соотношение БНКС- 18:ПП	Последовательность введения ММТ	Содержание ММТ, мас.ч.	Коэффициент стойкости, К			
			Бензин А-92	Моторное масло		
			23°C	23°C	70°C	125°C
70:30	—	0	0,92	0,90	0,36	0,33
	БНКС+(ПП+ММТ)	1	1,02	1,02	0,38	0,37
	БНКС+(ПП+ММТ)	3	1,02	1,01	0,40	0,35
	БНКС+(ПП+ММТ)	5	1,05	1,01	0,42	0,38
	(БНКС+ ММТ)+ПП	1	1,02	1,04	0,45	0,46
	(БНКС+ ММТ)+ПП	3	1,06	1,07	0,50	0,41
	(БНКС+ ММТ)+ПП	5	1,05	1,06	0,54	0,45
50:50	—	0	0,97	0,95	0,60	0,55
	БНКС+(ПП+ММТ)	1	1,00	0,95	0,60	0,46
	БНКС+(ПП+ММТ)	3	1,00	1,00	0,70	0,70
	БНКС+(ПП+ММТ)	5	0,98	1,05	0,75	0,70
	(БНКС+ ММТ)+ПП	1	1,06	1,20	0,70	0,68
	(БНКС+ ММТ)+ПП	3	1,04	1,01	0,88	0,85
	(БНКС+ ММТ)+ПП	5	1,03	1,00	0,90	0,70

Было проведено также термостарение образцов при 70°C и 125°C в течение 72 ч (табл. 7).

Как следует из данных табл. 7, дисперсно-наполненные ДТЭП имеют более высокие физико-механические показатели после старения по сравнению с ненаполненными ДТЭП, как для БНКС-18:ПП = 70:30, так и БНКС-18:ПП= 50:50.

Для оценки влияния органоглин на термические свойства композитов были проведены исследования на синхронном термоанализаторе STA 409 РС фирмы NETZSCH (табл. 8).

Таблица 7 – Результаты термостарения ДТЭП (время старения 72 ч)

Температура старения, °С	Содержание наполнителя, мас.ч.	Е, МПа	σ , МПа	ε , %
БНКС-18:ПП = 70:30, ММТ Cloisite 15A				
70	0	84	3,7	142
	1	86/98,5	4,1/4,5	194/194
	3	93,0/94	4,3/4,6	192/228
	5	98,8/106,6	4,3/4,6	180/214
125	0	82,4	4,2	152
	1	90,5/91	5,1/5,1	210/250
	3	91/97,4	5,0/5,4	192/220
	5	98/102,6	4,8/5,3	166/204
БНКС-18:ПП = 70:30, БП-Катамин АБ				
70	0	84	3,7	142
	1	88/97,6	3,6/4,3	136/204
	3	92,5/93,8	3,9/4,1	152/208
	5	81,9/83,9	3,6/3,9	162/182
	7	77,2/78,2	3,9/4,0	178/210
125	0	82,4	4,2	152
	1	79/86,2	4,2/5,1	134/212
	3	81/88,5	4,6/5,0	170/232
	5	77/83	4,2/4,5	202/204
	7	77/82	4,5/4,6	212/218
БНКС-18:ПП = 70:30, БП-ДАХ				
70	0	84	3,7	142
	1	85,0/86,8	3,1/3,8	148/158
	3	88,0/90,7	3,8/3,9	146/156
	5	85,0/88,8	3,5/4,7	110/140
	7	81,0/83,0	3,7/4,4	164/172
125	0	82,4	4,2	152
	1	81,0/87,0	4,0/4,4	108/163
	3	87,7/88,0	4,1/4,6	126/166
	5	83,0/76,0	3,8/4,3	130/164
	7	78,7/80,0	4,3/4,4	140/186
БНКС-18:ПП = 50:50, ММТ Cloisite 15A				
70	0	242	7,9	248
	1	274/278	8,3/8,3	255/344
	3	270/274	8,0/8,3	236/309
	5	271/275	7,9/8,0	239/314
125	0	267	8,9	278
	1	250/272,6	8,6/8,8	248/273
	3	245/266,8	8,5/8,5	235/258
	5	245/265	8,3/8,4	228/248

Таблица 8 – Термическое поведение образцов ДТЭП
(БНКС-18:ПП = 70:30), наполненных различными органоглинами

Содержание наполнителя, мас.ч.	Температура начала деструкции, °С			Потеря массы при 400 °С, %		
	ДТЭП-ММТ	ДТЭП-БП-ДАХ	ДТЭП-БП-КАБ	ДТЭП-ММТ	ДТЭП-БП-ДАХ	ДТЭП-БП-КАБ
0	269			59,5		
1	327/350	320/330	329/331	55,3/50,5	47,5/49,2	46,0/50,2
3	314/343	311/321	334/328	54,8/40,4	51,1/51,1	44,3/49,2
5	320/340	317/321	328/324	52,5/36,0	50,5/49,8	36,6/48,9
7	–	320/323	329/333	–	41,5/45,5	43,1/33,0

Как следует из данных табл. 8, модификация ДТЭП слоистыми силикатами повышает температуру начала деструкции и снижает потерю массы при высокотемпературном нагреве. Введение в ДТЭП слоистого силиката при равном соотношении БНКС-18 и ПП также сопровождается повышением на 30°C температуры начала деструкции.

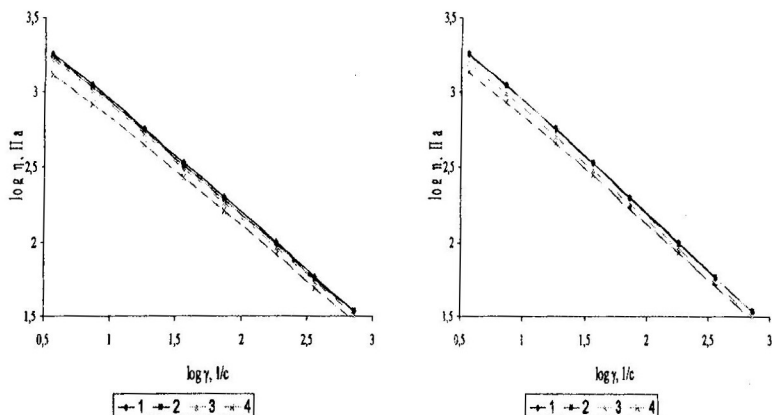
Следовательно, получаются более термостабильные композиты, что и проявлялось в приведенных выше результатах исследований.

Минеральные наполнители, как правило повышают огнестойкость материалов при введении в достаточно больших количествах. Поэтому нами была оценена огнестойкость композитов, содержащих 1 мас. ч. органоглин. Испытания были проведены в ФГУ «Чебоксарское ПО им. В.И. Чапаева» и показали, что скорость горения образцов ДТЭП-ММТ и ДТЭП-БП-КАБ меньше на 30% и 10%, соответственно, по сравнению с исходным ненаполненным ДТЭП.

Для оценки технологических свойств разработанных композиций были изучены вязкоупругие и упруго-гистерезисные свойства на вискозиметре МРТ Монсанто и динамическом реометре RPA 2000. На рис. 2 приведены кривые зависимости вязкости от скорости сдвига для ДТЭП, наполненных ММТ Cloisite 15A при температуре 210°C, соответствующей температуре переработки ДТЭП в изделие.

Вид кривых течения не зависит от способа ввода наполнителя (в каучук или в ПП), а введение наполнителя при любом содержании (1-5 мас. ч.) сопровождается снижением вязкости. Аналогичное поведение наблюдается и при введении отечественных наполнителей.

Следовательно, введение модифицированных глин в количестве от 1 до 7 мас. ч. не приведет к повышению вязкости расплава ДТЭП и не усложнит процесс переработки таких композитов.



1 – ДТЭП не наполненный; 2 – ДТЭП с 1 мас. ч. ММТ;
3 – ДТЭП с 3 мас. ч. ММТ; 4 – ДТЭП с 5 мас. ч. ММТ

Рисунок 2 – Зависимость вязкости от скорости сдвига при 210°C для ДТЭП, наполненных: а – Cloisite 15A в каучуке; б – Cloisite 15A в ПП

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны динамические термоэластопласты на основе ПП и БНКС, наполненные импортными или отечественными органомглинами, с улучшенными свойствами, сравнимыми со свойствами известного зарубежного материала Geolast (табл. 9).

Таблица 9 – Сравнительные характеристики ДТЭП, наполненного 3 мас.ч. ММТ Cloisite 15A и ДТЭП марки Geolast

Наименование показателей	Разработанный ДТЭП		Geolast 701-70	Geolast 701-80
Твердость по Шору А, усл.ед.	68	80	70	80
σ , МПа	5,0	9,1	5,5	8,0
ϵ , %	219,0	350,0	220	300
E , МПа	108,4	335	—	—
Степень набухания при 23°C:				
бензин, %	7,6	9,8	7	—
масло, 23°C %	3,1	2,0	—	—
масло, 70°C %	16	15	18,8*	18,8*
Температура начала деструкции, °C	343	334	—	—
* степень набухания при 100°C				

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые получены нанокмпозиционные материалы на основе динамически вулканизованных термоэластопластов, состоящих из полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и нанонаполнителя монтмориллонита Cloisite 15A (США) и монтмориллонитовой глины Березовского месторождения республика Татарстан, модифицированной ДАХ и Катамином АБ.

2. Изучена совместимость полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков и проведена оценка их совместимости с модифицированными слоистыми силикатами отечественного и зарубежного производства. Установлено, что наилучшим средством к наполнителю, а следовательно, способностью интеркалироваться в межслоевое пространство органоглины и эксфолироваться, обладает бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18, что было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

3. Определен порядок введения монтмориллонита в компоненты смеси полимеров, а именно, наилучшие свойства композиционного материала достигаются при введении нанонаполнителя в каучук.

4. На основании реологических исследований установлено, что введение 1-7 мас.ч. модифицированного монтмориллонита в расплав смеси полиолефина и эластомера не приводит к повышению вязкости расплава ДТЭП и не усложняет процесс переработки нанокмполитов в изделие.

5. Разработанные композиты, содержащие 1-3 мас.ч. ММТ Cloisite 15A и 3-5 мас.ч. монтмориллонитов Березовского месторождения, характеризуются в сравнении с ненаполненным ДТЭП существенным улучшением комплекса свойств, а именно:

- увеличиваются деформационно-прочностные характеристики: модуль упругости – в 1,25 – 2,1 раза, прочность при разрыве – в 1,1 раза, относительное удлинение при разрыве – 1,16 – 1,47 раза;
- повышается термостабильность: увеличивается температура начала деструкции на 40-80°C, уменьшается потеря массы на 10 – 25%, снижается скорость горения материала на 10 – 30%, возрастает маслобензостойкость на 35-40%.

6. Выпущена опытная партия разработанного материала, который успешно прошел лабораторные испытания и рекомендован к внедрению в производство.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Вольфсон, С.И. Изучение влияния органоглины на свойства динамических термоэластопластов/ С.И. Вольфсон, А.И. Нигматуллина, Р.К.Сабилов, Т.З. Лы-

гина, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина// Журнал прикладной химии. – 2010 – т. 83, Вып. 1 - С. 126-129.

2. Нигматуллина, А.И. Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, С.В. Крылова// Вестник Казанского технологического университета – 2009 - № 6 - С. 204-207.

3. Вольфсон, С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К.Сабилов, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина – 2010 - № 3 – С. 11-14.

4. Вольфсон, С.И. Нанокompозиты на основе полибутена-1/ С.И. Вольфсон, Г.Х. Идиятуллина, Р.К. Сабилов, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина// Вестник Казанского технологического университета – 2009 - № 6 - С. 160-167.

5. Нигматуллина, А.И. Свойства динамических термоэластопластов, содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, М.С. Шалдыбина// Вестник Казанского технологического университета – 2010 - № 9 - С. 329-333.

6. Вольфсон, С.И. Изучение структуры и морфологии полибутена-1, модифицированного монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Г.Х. Идиятуллина, Р.К.Сабилов, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина// Вестник Казанского технологического университета – 2010 - № 9 - С. 313-317.

Научные статьи и материалы конференций

1.Volfson, S. Dynamically vulcanized thermoelastoplastics based on butadiene-acrylonitrile rubber and polypropylene modified nanofiller/ S. Volfson, A. Nigmatullina, N. Okhotina, R. Sabirov, E. Gotlib // Scientific Israel Polymer Advantages. 2010, V. 4. P. 72-80.

2. Нигматуллина, А.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты, модифицированные слоистым нанонаполнителем/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Р.К.Сабилов// Современные наукоемкие технологии. М.: Академия Естествознания, 2010, №4, С. 64-65.

3. Нигматуллина, А.И. Использование слоистых наполнителей в динамических термоэластопластах/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Л.Ю. Закирова, Э.Н. Шарипов, А.П. Савельчев, М.Ф. Ильязов// 24 международная научно-практическая конференция. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология - 2008».Тезисы докладов – Москва, 2008 – С.144.

4. Вольфсон, С.И. Динамические термоэластопласты на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированные нанонаполнителем/ С.И. Вольфсон, А.И. Нигматуллина, Н.А. Охотина, Р.К. Сабилов, Е.М. Готлиб// Материалы Международного симпозиума «Нanomатериалы для защиты промышленных и подземных конструкций», 2010, Усть-Каменогорск, С. 193-197.

5. Нигматуллина, А.И. Изучение влияния органоглины на свойства динамических термоэластопластов/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина,

Р.К. Сабилов// 4 Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» Тезисы докладов – Иваново, 2009 – С.170.

6. Вольфсон, С.И. Получение, структура, свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем/ С.И. Вольфсон, А.И. Нигматуллина, Н.А. Охотина, Р.К.Сабилов, Т.З. Лыгина// Вторая Всесоюзная научно-техническая конференция «Каучук и резина 2010»: Тез. докл. – М., 2010–С.245.

7. Нигматуллина, А.И. Маслобензостойкие динамические термоэластопласты, модифицированные органоглиной: получение, структура, свойства/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Р.К.Сабилов, М.Е. Шалдыбина, Т.З. Лыгина// Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2010» Сборник тезисов – Москва, 2010. – с.303.

8. Нигматуллина, А.И. Влияние монтмориллонита на свойства динамических термоэластопластов/ А.И. Нигматуллина, А.В.Ужегов, Д.А. Ведяшкина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина// 12 международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» - 4 Кирпичниковские чтения. Тезисы докладов – 2008, С.131.

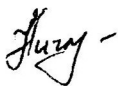
9. Нигматуллина, А.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные наноглинами/ А.И. Нигматуллина, А.В.Ужегов, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина// 12 международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» - 4 Кирпичниковские чтения. Тезисы докладов – 2008, С.140 -141.

10. Нигматуллина, А.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные органоглинами: получение, структура, свойства.// А.И. Нигматуллина, И.Ю. Акберов, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина// 13 международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» - 5 Кирпичниковские чтения. Тезисы докладов – Казань: Издательство КГТУ, 2009, С.261.

11. Нигматуллина, А.И. Определение адгезионной способности компонентов динамических термоэластопластов расчетным методом/ А.И. Нигматуллина, А.А. Андреев, Р.Ф. Шайхутдинов, Н.А. Охотина// 13 международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» - 5 Кирпичниковские чтения. Тезисы докладов – Казань: Издательство КГТУ, 2009, С.293.

12. Нигматуллина, А.И. Оценка полярности компонентов динамических термоэластопластов, наполненных наноглиной// А.И. Нигматуллина, Д.С. Симакова, М.Е. Шалдыбина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина// 13 международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» - 5 Кирпичниковские чтения. Тезисы докладов – Казань: Издательство КГТУ, 2009, С.302.

Соискатель



А.И. Нигматуллина

Заказ № **301**

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, Казань, К. Маркса, 68

