

Доцент В.А. Седых, профессор О.В. Карманова,
аспирант А.С. Москалёв, магистрант С.Р. Рамазанов

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, тел. (473) 249-92-37

Изучение технических и технологических свойств СтироТЭП-65

Изучены упруго-прочностные и реологические свойства дивинил-стирольного сополимера СтироТЭП-65. С целью расширения области применения СтироТЭП-65 проведена оценка его совместимости с ПММА.

Elastic-strength properties and rheology of the styrene-butadiene block copolymer StiroTEP-65 were studied. In order to expand the sphere of application StiroTEP-65 studied its compatibility with PMMA.

Ключевые слова: термоэластопласт, реология, прочность, хрупкость, совместимость

В настоящее время сохраняется спрос на термоэластопласты в различных областях народного хозяйства.

Трехблочные сополимеры, в которых средний блок обладает достаточно высокой гибкостью полимерных цепей (полибутадиен или полиизопрен), а концевые блоки являются жесткоцепными (полистирол или поли- α -метилстирол), проявляют свойства термоэластопластов (ТЭП).

Синтез таких «трехблочников» основан на анионной полимеризации с использованием «живых» полимеров [1]. Достоинством метода синтеза является возможность управления строением получаемого продукта, т.е. химическим составом, длиной и последовательностью блоков [2]. Чтобы сополимер обладал хорошей эластичностью и термопластичностью, необходимо, чтобы содержание звеньев гибкоцепных блоков в его макромолекулах составляло не менее 50 %. При содержании звеньев гибкоцепных блоков менее 50 % мономер теряет эластичность, но сохраняет термопластичность. В высокостирольных блоксополимерах типа СтироТЭП, средний блок представляет собой статистический сополимер стирола и бутадиена, включающий до 12 % 1,2-звеньев бутадиена.

Дивинил-стирольные сополимеры обладают всеми необходимыми качествами для проектирования производства и разработки многочисленных видов прозрачных плёнок и листов, отвечающих самым строгим требованиям, предъявляемым к пищевым упаковкам [3-5].

Благодаря таким свойствам как высокая прозрачность, достаточная прочность и высокая

устойчивость к стерилизации гамма-лучами, окисью этилена или электронным пучком, высокостирольные ТЭП являются превосходными материалами для прецизионных и сложных деталей, компонентов медицинских приборов и их упаковок. Легкость переработки делают его идеальным материалом для использования в производстве игрушек, вешалок для одежды, прозрачных деталей офисных приспособлений, рекламного оформления.

Используются следующие технологические способы переработки СтироТЭП-65:

- литье под давлением жестких и прочных изделий с высокой текучестью и прозрачностью;
- экструзия с раздувом; экструзия рукавных пленок, получение тонких пленок;
- каландрование пленки.

Бутадиен-стирольные сополимеры пригодны для вторичной переработки и в качестве твердых отходов разрешены к утилизации путем сжигания или захоронения на мусорных полигонах.

Было проведено изучение упруго-прочностных и реологических свойств СтироТЭП-65.

Разработанный Воронежским филиалом ФГУП НИИСК СтироТЭП-65 предназначался в качестве материала упаковочной плёнки товарного полистирола с ограниченной областью применения.

В связи с этим целью работы являлось уточнение технических свойств СтироТЭП-65 и оценка его совместимости с полиметилметакрилатом (ПММА) марки 8N.

В таблице 1 приведены характеристики изучаемого сополимера по опубликованным данным.

Т а б л и ц а 1

Технические характеристики СтироТЭП-65

Наименование показателей	Показатели
Содержание связанного стирола, %	65
Показатель полидисперсности M_w/M_n	1,3
Содержание 1,2-звеньев в полибутадиеновом блоке, %	13,9
Потери массы при сушке, %	0,4
Условная прочность при растяжении, МПа	26
Относительное удлинение, %	520
Эластичность по отскоку, %	30
Твердость по Шору А, у. ед.	90
Ударная вязкость, кДж/м ²	58,5
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190 °С; 49 Н)	20

В представленном выше сертификате не отображены в полной мере реологические показатели расплава. Поэтому первый этап работы заключался в изучении зависимости напряжения сдвига и вязкости расплава от скорости сдвига при температурах его переработки 190-200 °С.

Определяли показатель текучести расплава с помощью прибора ИИРТ-5М. Полученные данные представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры и нагрузки расплава на показатель текучести расплава СтироТЭП-65 (диаметр капилляра 2,09 мм, длина 8 мм)

Температура, °С	Нагрузка, Н	ПТР, г/10 мин
190	21,2	2,7
200	21,2	8,7
190	49,0	18,1
200	49,0	21,4

Установлено, что повышение температуры на 10 °С (с 190 до 200 °С) при нагрузке 21,2 Н приводило к увеличению текучести в 3,2 раза, а при нагрузке 49 Н - в 1,2 раза. В свою очередь, увеличение нагрузки с 21,2 до 49 Н при 190 °С приводило к росту показателя чувствительности расплава к скорости сдвига ($PTR_{49}/PTR_{21,2}$) в 6,7 раза, а при 200 °С - в 2,6 раза.

Дальнейшие исследования проводились на реометре SmartRheo-1000 с программным обеспечением «Ceast VIEW 5.94-4D». Гранулы СтироТЭП-65 прогревались в камере прибора при 190 °С и 200 °С. Расплав термоэластопласта выдавливали через калиброванные капил-

ляры диаметром 1 мм и длиной 5 и 30 мм с нарастающей скоростью.

Установлено, что с ростом скорости сдвига от 100 до 400 с⁻¹ напряжение сдвига возрастало по линейной зависимости (рисунок 1). Увеличение температуры на 10 °С приводило к снижению уровня напряжения сдвига (B , Па) и показателя кратности его изменения (A , Па·с) при длине капилляра 5 мм - в 1,1 раза, а при длине капилляра 30 мм - в 1,3 раза. Отмечено, что увеличение длины капилляра в 6 раз при 200 °С приводило к снижению показателя A в 1,2 раза, а при 190 °С он практически не изменялся (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Влияние скорости сдвига τ (с⁻¹), температуры расплава и длины капилляра на показатель кратности изменения напряжения сдвига расплава A (Па·с)

Температура испытания (длина капилляра)	Коэффициенты уравнения регрессии $Y = A \cdot \tau + B$	
	A , Па·с	B , Па
190 °С (5 мм)	136,5	25177
190 °С (30 мм)	132,0	18271
200 °С (5 мм)	124,8	14759
200 °С (30 мм)	104,2	14019

Увеличение скорости сдвига приводило к снижению вязкости расплава (рисунок. 2). Отсюда следует, что характер течения расплава СтироТЭП-65 соответствует псевдопластичным жидкостям. Увеличение температуры на 10 °С приводило к снижению вязкости и показателя кратности её изменения K (Па·с²) при длине капилляра 5 мм - в 1,7 раза, а при 30 мм - в 1,3 раза (таблица 4). Увеличение длины капилляра в 6 раз при 190 °С приводило к снижению K в 1,4 раза, а при 200 °С показатель K не зависел от изменения длины капилляра.

Т а б л и ц а 4

Влияние скорости сдвига τ (с⁻¹), температуры расплава и длины капилляра на показатель кратности изменения вязкости расплава K (Па·с²)

Температура испытания (длина капилляра)	Коэффициенты уравнения регрессии $Y = C \cdot \tau + D$	
	K , Па·с ²	D , Па·с
190 °С (5 мм)	-0,53	391
190 °С (30 мм)	-0,39	319
200 °С (5 мм)	-0,31	274
200 °С (30 мм)	-0,31	249

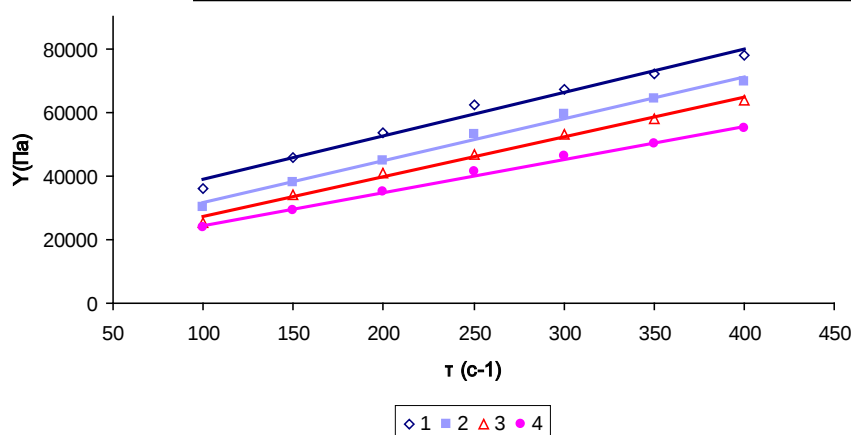


Рисунок 1 - Влияние скорости сдвига τ (с^{-1}), температуры расплава и длины капилляра (h) на напряжение сдвига Y (Па) СтироТЭП-65 (диаметр капилляра -1мм) 1 - 190 °C ($h=5$ мм), 2 - 190 °C ($h=30$ мм), 3 - 200 °C ($h=5$ мм), 4 - 200 °C ($h=30$ мм)

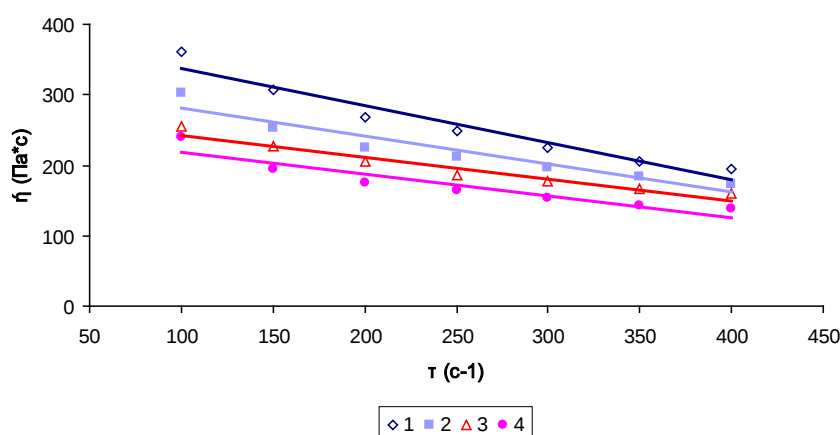


Рисунок 2 - Влияние скорости сдвига τ (с^{-1}), температуры и длины капилляра (h) на вязкость η (Па·с) расплава СтироТЭП-65 (диаметр капилляра – 1мм) 1-190 °C ($h=5$ мм), 2-190 °C ($h=30$ мм), 3-200 °C ($h=5$ мм), 4-200 °C ($h=30$ мм)

Далее была проведена оценка совместимости СтироТЭП-65 с ПММА.

С целью снижения хрупкости композиции на основе оргстекла ПММА 8N, а так же расширения области применения СтироТЭП-65, исследовалась их совместимость. Выбор оргстекла и СтироТЭП-65 в качестве компонентов смешения объясняется тем, что оба материала являются прозрачными. Основные показатели ПММА приведены в таблице 5.

Гранулы оргстекла и СтироТЭП-65 (5%) смешивали и распрессовывали в пластины толщиной 2 мм. Далее полученные образцы измельчали для проведения испытаний на установке ИИРТ-5М, предназначенной для определения показателя текучести расплава термопластов (ПТР) в соответствии с требованиями ГОСТ 11645-73 (при 190 и 200 °C).

Испытания на ударную вязкость проводили на приборе «Динстат», который предназначен для испытания образцов на ударный и статический изгиб по Шарпи (с надрезом). Результаты испытаний приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 5
Технические характеристики ПММА 8N
(по ISO 527, 179, 306, 75, 1133, 13458)

Наименование показателей	Параметры испытания	Показатели
Модуль упругости, МПа	1 мм/мин	3300
Нагрузка при разрыве, %	5 мм/мин	5,5
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	23°C	20
Температура размягчения, °C	В/50	108
Температурная деформация при нагрузке, °C	0,45 МПа 1,8 МПа	103 98
Объем расплава, MVR, м ³ /10мин	320 °C/ 3,8 кгс	3
Светопропускание, %	D 65	92

Технические показатели ПММА 8N в присутствии СтироТЭП-65

Состав композиции	Текучесть расплава (ПТР), г/10мин			Ударная вязкость, кДж/м ²			Угол разрушения, град.
	сред.	max	min	сред.	max	min	
ПММА 8N (без добавок)	0,74	0,8	0,68	15	15	15	24
ПММА 8N + 5%, мас. СтироТЭП-65	1,96	6,34	1,34	31	60	7	15

Таким образом, уточнены реологические, упруго-прочностные свойства СтироТЭП-65 и дана оценка совместимости термоэластопласта с ПММА.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ткачев, А.В. Современные технологии анионной полимеризации мономеров [Текст] / А.В. Ткачев, В.А. Седых // Вестник ВГУИТ. - 2013. - №3. - С.143-156.

2 Седых, В.А. Технология производства каучуков растворной полимеризации [Текст]: учебное пособие / В.А. Седых, А.В. Гусев, В.В. Разумов и др. - Воронеж: ВГТА, 2010. - 308 с.

3 Термоэластопласты [Текст] / под ред. В.В. Моисеева. - М.: Химия, 1985. - 184 с.

4 Лобанов, А.В. Свойства блок-сополимера стирола и бутадиена марки «СтироТЭП-70» [Текст] / А.В. Лобанов, Д.В. Прианников, А.А. Алексеев мл., В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. - 2012. - Т. 26. - №4. - С. 32-36.

5 Лобанов, А.В. Свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров [Текст] / А.В. Лобанов, А.А. Алексеев мл., В.С. Глуховской, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. - 2013. - Т. 27. - №3. - С. 82-86.

REFERENCES

1 Tkachev, A.V. Modern techniques of anionic polymerization of monomers [Text] / A.V. Tkachev, V.A Sedih // Bulletin of VSUET. - 2013. - №3. - P. 143-156

2 Sedih, V.A. Technology of production of rubber solution polymerization [Text]: tutorial / V.A. Sedih, A.V. Gusev, V.V. Razumov et al. - Voronezh: VSTA, 2010. - 308 p.

3 Thermoelastoplastic [Text] / ed V.V. Moiseev. - M.: Himiya, 1985. - 184 p.

4 Lobanov, A.V. Properties of the block copolymer of styrene and butadiene brand "Stiro-TEP-70" [Text] / A.V. Lobanov, D.V. Priyanikov, A.A. Alekseev Jr., V.S. Osipchik // Advances in Chemistry and Chemical Technology. - 2012. - V. 26. - №4. - P. 32-36.

5 Lobanov, A.V. Properties of the block copolymer of styrene and butadiene [Text] / A.V. Lobanov, A.A. Alekseev Jr., V.S. Gluhovskoy, V.S. Osipchik // Advances in Chemistry and Chemical Technology. - 2013. - V. 27. - №3. - P. 82-86.