

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ: ИННОВАЦИИ И ПОТЕНЦИАЛ

Э.В. Прут, зав. лаб. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
д-р хим. наук, проф.

Рассмотрены вопросы динамической вулканизации и свойства смесевых термопластичных эластомеров, сочетающих свойства вулканизованных каучуков при эксплуатации и термопластов при переработке. Проанализированы области применения термопластичных эластомеров, обладающих разнообразным комплексом важных эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: смеси, термопластичные эластомеры, динамическая вулканизация, термопластичные вулканизаты, структура, свойства, переработка.

Введение. Полимеры, вследствие доступности и дешевизны исходного сырья, создания высокоэффективных промышленных процессов их синтеза и способов переработки в различные изделия, все больше вытесняют традиционные материалы. В связи с развитием в современной промышленности особых требований к полимерным изделиям появилась необходимость модификации полимеров, так как имеющаяся номенклатура основных полимерных материалов не отвечает требованиям рынка и их качеству и разнообразию.

Поэтому в настоящее время актуальной задачей является проведение теоретических и экспериментальных исследований, дающих возможность наметить принципиально новые пути получения материалов с заданными свойствами, создания и применения в промышленности новых и безотходных, энергоемких и экологически чистых технологий. Важной особенностью полимеров является их универсальность, так как требуемые свойства могут быть достигнуты за счет изменения свойств базового материала или за счет использования различных добавок, которые вместе с полимерами улучшают те свойства конечной композиции, которые недостаточно были выражены у базового полимера.

Мировой опыт показывает, что наиболее целесообразным решением проблемы создания полимерных материалов с заданными свойствами является не разработка нового сырья, зачастую дорогого и дефицитного, а модификация уже выпускаемых промышленностью полимеров и олигомеров. Это обусловлено тем, что пути модификации практически исчерпаемы ввиду наличия разнообразных по структуре и строению полимеров и олигомеров, а также способов и методов их модификации.

В последние десятилетия возрос интерес к многокомпонентным смесевым композициям. Существует бесконечное число вариантов составления полимерных композиций, с помощью которых можно получить материалы самых разнообразных свойств. При создании таких полимерных материалов имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте. Основное влияние при формировании полезных свойств смесей имеет природа дисперсной и дисперсионной фаз, объемное соотношение фаз, размеры и распределение по размерам частиц дисперсной фазы, межфазное взаимодействие и т. д.

Необычные явления и закономерности наблюдаются при создании смесевых полимерных композиций, изучении их несовместимости, исследовании закономерностей возникновения в композиции весьма неожиданной и необычной фазовой морфологии как следствия сочетания термодинамических закономерностей. Именно эти факторы определяют разнообразие смесевых полимерных материалов и их все возрастающее промышленное применение.

Термопластичные эластомеры. В последние годы в ряду многокомпонентных полимерных систем широкое развитие получили материалы, относящиеся к классу термопластичных эластомеров (ТПЭ) [1, 2]. На сегодня накопился огромный массив информации в области

ТПЭ. В последнее время в резиноперерабатывающей отрасли наметилась устойчивая тенденция замены эластомерных материалов, основу которых составляют традиционные терморективные каучуки, на композиции из термопластичных эластомеров. Более одной трети патентов, выданных в области технологии резины, связано с разработкой новых и модификацией известных ТПЭ.

Термопластичные эластомеры – это полимерные материалы, которые сочетают механические свойства вулканизированных резин при эксплуатации со способностью к переработке в изделия по технологии, характерной для линейных термопластичных полимеров. Получение подобных материалов дает возможность сочетать два важных качества, присущих каждому из компонентов, – сохранить эластичные (резиноподобные) свойства получаемого материала, и перерабатывать его как термопластичный полимер.

ТПЭ являются одним из самых активно развивающихся направлений в области разработки новых материалов. Европейский рынок термопластичных эластомеров вырос с 499 тыс. т в 2007 г. до 570 тыс. т в 2012 г. Наиболее широкое применение (40–50 %) ТПЭ находят в автомобильной отрасли.

С каждым днем растет рынок потребления термопластичных эластомеров. Постоянно ведутся исследования в области создания и получения материалов с уникальными свойствами, разрабатываются рецептуры для конкретных изделий, отвечающие требованиям как переработчиков пластмасс, так и конечных потребителей.

Крупным недостатком процесса традиционного получения вулканизированной резины остаются отходы (облои, недопрессованные изделия и т. д.), неподдающиеся прямой переработке, что влечет множество экологических проблем. Производительность оборудования в данном случае значительно ниже, чем при переработке термопластичных полимеров. В отличие от каучуков ТПЭ перерабатываются в резиновые изделия, минуя стадию вулканизации. При этом, благодаря отсутствию необходимости в вулканизации, создается возможность многократной повторной переработки отходов при изготовлении изделий.

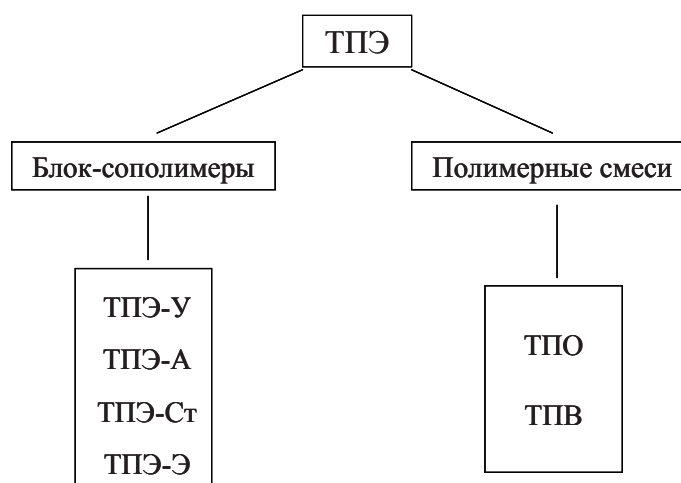
ТПЭ заменяют традиционные резины, особенно в процессе получения изделий со сложным профилем, и позволяют использовать высокопроизводительные современные технологии изготовления изделий. ТПЭ могут перерабатываться как пластмассы на стандартном оборудовании методами формования, экструзии, литья под давлением с малыми технологическими потерями, т. е. с использованием оборудования для переработки термопластичных полимеров, преимуществом которого является возможность создания полностью автоматизированного, безотходного производственного процесса. Производство ТПЭ непрерывное, более экологически чистое по сравнению с производством резин. Внедрение ТПЭ в качестве альтернативы традиционным вулканизированным резинам является результатом того, что эти материалы имеют более благоприятное соотношение цены и эксплуатационных свойств.

Области применения термоэластопластов разнообразны. Это автомобильная, кабельная, электротехническая, резиновая, полимерная промышленность, товары народного потребления и др.

ТПЭ состоят, по крайней мере, из двух фаз – жесткой термопластичной и мягкой эластичной. Жесткая фаза определяет прочность ТПЭ, а мягкая – их стабильность и эластичность. Производится два основных класса данных материалов (см. рисунок):

1. Блок-сополимеры с чередующимися мягкими и жесткими сегментами. Их сетчатая структура формируется за счет физических узлов (жестких блоков). Свойства этих ТПЭ зависят от длины и числа блоков, последовательности их соединения, химического строения блоков, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения как отдельных блоков, так и полимера в целом.

2. Смесевые материалы на основе эластомеров и термопластов, эластомерная фаза которых может иметь различную плотность поперечных связей.



Классификация ТПЭ

Первый класс ТПЭ объединяет следующие блок-сополимеры: диенсодержащие (ТПЭ-Ст), полиэфирные (ТПЭ-Э), полиуретановые (ТПЭ-У), полиамидные (ТПЭ-А). Второй класс ТПЭ объединяет широкую группу полимеров и их смесей: термопластичные олефиновые (ТПО), термопластичные вулканизаты (ТПВ). Традиционные ТПО имеют преимущества в области обработки и физических свойств перед другими термопластичными эластомерами (табл. 1).

История создания различных типов ТПЭ до 1997 г. достаточно полно отражена в обзоре N.R. Legge [3].

Изменение свойств полимеров не может быть достигнуто простым смешением их друг с другом, так как этот процесс ограничен взаимной растворимостью и совместимостью материалов. Смешение полимеров – это сложный физико-химический процесс, происходящий под действием механических и температурных воздействий.

Таблица 1

Свойства термопластичных эластомеров (ТПЭ)

Показатель	ТПЭ-Ст	ТПЭ-У	ТПЭ-Э	ТПО
Предел прочности при растяжении, МПа	24.0–35.0	25.0–55.0	16.0–45.0	9.0–27.0
	2.0–3.0	8.0–10.0	10.0–23.0	7.0–17.0
Относительное удлинение при разрыве, %	750–1000	350–550	500–800	300–600
Сопrotивление раздиру, кН/м	25–50	75–130	50–120	60–100
Твердость по Шору Эластичность по отскоку, %	A65–A90	A75–D60	A80–D70	A65–D60
	50–55	35–50	47–55	40–55
Температура хрупкости, °C	–74	–60	–53 – –74	–50 – –70

Термопластичные вулканизаты. Свойства полимерной смеси могут быть изменены за счет химического превращения одного из компонентов, что влияет на механизм смешения полимеров. При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов. Технология реакционного смешения полимеров не только открывает новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, но позволяет также создавать смеси, изготовление которых было экономически невыгодным. Используя методы органической химии, путем реакционного смешения относительно небольшого числа промышленных полимеров могут быть получены разнообразные модифицированные высокомолекулярные вещества и полимерные смеси [4-6].

Среди процессов реакционного смешения наиболее перспективным для промышленного применения является динамическая вулканизация. Данный метод основан на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит при его смешении в расплаве с термопластичным полимером. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизованного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице [1, 2, 5].

Образующиеся при динамической вулканизации смесевые термопластичные вулканизаты (ТПВ) сочетают механические свойства вулканизованных эластомеров при обычных температурах (эластичность, способность к достижению больших степеней растяжения при низких остаточных деформациях) со способностью к высокотемпературной переработке в изделия сложного профиля, характерной для линейных термопластичных полимеров. Данный способ дает возможность получать материал с превосходными эксплуатационными характеристиками. В последние годы интерес к таким материалам, успешно конкурирующим с традиционными каучуками на рынке промышленных резиновых продуктов, возрастает.

Метод динамической вулканизации позволяет разработать ТПВ на основе гибкоцепных или жесткоцепных термопластов с различным насыщением и каучуков, которые вулканизуются различными с использованием систем: пероксидами, серой, дивинилбензолом, фенольными смолами, бисмалеимидами и др. Так, например, комбинирование 11 различных эластомеров и 9 пластиков позволило получить 99 типов ТПВ [7]. При этом наилучшие свойства ТПВ наблюдались при условии смешения эластомеров и пластиков со сравнимыми поверхностными энергиями, малой длиной межузловых цепей эластомера и кристалличностью пластика порядка 15 %.

Технология получения современного типа ТПВ была разработана А.У. Coran и R. Patel [7]. Они предложили метод динамической вулканизации, основанный на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит во время его смешения с термопластичным полимером. Это приводит к получению уникальной морфологии, когда частицы вулканизованного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице. Данный способ дает возможность получать материал с превосходными эксплуатационными характеристиками и легкоперерабатываемый по безотходной технологии. Для вулканизации каучука имеется широкий спектр вулканизирующих систем, из которых можно сделать выбор в зависимости от типа каучука (табл. 2). Выпускают ТПВ с несшитой, частично или полностью вулканизованной эластомерной фазой.

А.У. Coran в большинстве экспериментов использовал серную вулканизацию. Главным недостатком последнего агента вулканизации является неприятный серный запах. Использование пероксида с полиолефином, как пластической фазы, ведет к нежелательным побочным реакциям из-за деструкции термопластика, что приводит к утрате свойств ТПВ. S. Abdou-Sabet показал, что этот недостаток может быть преодолен использованием фенольных вулканизирующих агентов для сшивания фазы этилен-пропилен-диенового эластомера. При этом были достигнуты улучшение стойкости к остаточной деформации при сжатии и стойкости к маслу, улучшены технологические характеристики материала [8].

Таблица 2

Влияние природы вулканизирующей системы на свойства ТПВ на основе этилен-пропилен-диенового эластомера/изотактического полипропилена = 60/40 мас. % [8]

Показатель	Вулканизирующая система		
	Серная	Диметил-алкилфенольная	Пероксидная
Предел прочности при растяжении, МПа	24	26	16
Относительное удлинение при разрыве, %	530	350	450
Остаточное удлинение при сжатии, % (22 ч, 100 °С)	43	24	32
Твердость по Шору	43	44	39
Набухание в масле, %	194	109	225

Таким образом, конечные свойства ТПВ на основе термопластичных кристаллических полимеров и эластомеров зависят от следующих факторов:

- молекулярной структуры и химической природы компонентов;
- условий смешения;
- соотношения компонентов;
- вязкости компонентов и их отношений;
- условий кристаллизации;
- условий переработки;
- взаимодействия между компонентами и структуры межфазных слоев;
- структуры и расположения эластомерной фазы в смеси после кристаллизации термопластичного компонента.

Создание ТПВ на основе термопластов и каучуков является многофакторной задачей, непосредственно связанной с разработкой оборудования для их получения. Для формирования структуры материала, в которой частицы вулканизированного каучука распределены в непрерывной термопластичной матрице, требуется диспергирование каучуковой составляющей одновременно с проведением реакции вулканизации. Таким образом, возникает задача по обеспечению корреляции скорости диспергирования и вулканизации каучуковой фазы до определенной плотности сшивок. Оптимальный по свойствам материал можно получить лишь при правильном выборе основной пары компонентов – термопласта и каучука, их соотношения, модифицирующих добавок, агентов вулканизации, термостабилизаторов и т. д.

ТПВ представляют собой двухфазную систему, в которой сшитые частицы каучука размером 1–2 мкм однородно распределены в термопластичной матрице.

Отличительной особенностью процесса динамической вулканизации является совмещение стадий смешения и вулканизации. Процесс сшивания эластомера при его смешении с термопластом протекает при повышенных температурах (150–220 °С), и для его проведения необходимо наличие высокоскоростного смесительного оборудования. Для получения материалов такого типа можно применять как периодические, так и непрерывные способы смешения.

Динамически вулканизированные ТПЭ обладают улучшенными свойствами по сравнению со смесями, содержащими не вулканизированные эластомеры. Наиболее важными из них, помимо способности к многократной переработке, являются: стабильная фазовая морфология, более высокие величины предельной прочности, более высокая работоспособность при повышенных температурах, повышенная усталостная прочность, стойкость к растворителям и внешним воздействиям, повышенная масло- и бензостойкость.

Основные преимущества ТПВ по сравнению с традиционными резинами: эффективное соотношение стоимости и эксплуатационных характеристик; гибкость при проектировании; снижение веса; широкий диапазон эксплуатационных температур; легкость переработки; изготовление высококачественных изделий с малыми допусками; возможность повторного формования; многократный возврат отходов в технологический цикл.

Наибольшее количество патентов (около 40 %) относится к ТПВ, полученным путем динамической вулканизации.

Сегодня за рубежом выпускается широкий спектр ТПВ, обладающих разнообразным комплексом важных эксплуатационных свойств. Несмотря на повышенный интерес к данному типу полимерных материалов, проявляемый в последние годы во всем мире, технология получения и выпуск различных видов ТПВ в промышленном масштабе на предприятиях РФ только зарождается. Это связано с особенностями технологии синтеза исходных компонентов, необходимостью специального оборудования и с низким уровнем развития отечественного рынка потребления этих материалов. В России также практически полностью отсутствует производство ТПЭ с повышенной стойкостью к действию агрессивных сред.

В табл. 3 и 4 представлены свойства ТПВ, разработанных автором статьи в ИХФ РАН.

В работе [9] впервые предложены принципы создания новых смесевых ТПВ с регулируемым комплексом свойств на основе эластомерного полипропилена [10]. Получены оригинальные смесевые полимерные материалы с пониженным значением твердости, содержащие большое количество эластомера. Разработанные смесевые ТПВ представляют собой новую группу эластомерных материалов – полиолефиновые эластомеры, не имеющих аналогов в России. Это позволяет расширить марочный ассортимент полимерных материалов и определить новые области их применения (табл. 4).

Непрерывно возрастающая степень загрязнения окружающей среды полимерными отходами делает целесообразными научные разработки, направленные на создание полимерных материалов, разрушающихся после окончания срока их эксплуатации под воздействием природных факторов. В этой связи интересной является разработка биодеструктурируемых ТПЭ.

Свойства ТПВ при переработке существенно не меняются. Это позволяет полностью использовать отходы производства ТПВ и отработанные изделия многократно перерабатывать. Создание полимерных смесей, перерабатываемых безотходно, является важной экологической задачей, обусловленной потребностью в защите окружающей среды.

Таблица 3

Свойства термопластичных вулканизатов

Показатели	ТПЭ-82	ТПЭ-80	ТПЭ-59	ТПЭ-46	ТПЭ-48
Предел прочности при растяжении, МПа	4.2	4.8	10.0	6.0	5.7
Модуль при 100 %-м удлинении при растяжении, МПа	2.5	2.6	4.4	3.6	3.4
Относительное удлинение при разрыве, %	420	530	500	380	270
Остаточное удлинение при растяжении, %	8	8	9	15	18
Твердость по Шору	69	72	80	84	86
ПТР* (190 °С, 10 кг)	5.7	1.7	2.3	11	20

Примечание: * ПТР – показатель текучести расплава.

Таблица 4

Свойства ТПВ на основе эластомерного полипропилена

Показатели	ЭПП 411	ЭПП 411	ЭПП 410	ЭПП 410
	30/70	40/60	30/70	40/60
Предел прочности при растяжении, МПа	3.0	4.8	1.1	1.3
Модуль при 100%-м удлинении при растяжении, МПа	0.7	0.75	0.5	0.6
Относительное удлинение при разрыве, %	780	960	535	600
Остаточное удлинение при растяжении, %	3	3	3	3
Твердость по Шору	37–39	42–44	37–38	41–44
ПТР (190 °С)	0.7 (5.0 kg) 16.0 (10 kg)	1.7 (2.16 kg) 13.0 (5.0 kg)	3.3 (2.16 kg)	Течет без нагрузки

С экологической точки зрения актуальными являются разработки, направленные на решение проблемы вторичного использования полимерных отходов при получении термопластичных эластомеров. Для более дешевого применения с менее жесткими техническими требованиями разработаны ТПВ на основе эластомерной фазы, в которой используется резиновая крошка [11–13].

Заключение. Таким образом, проведенный анализ научно-технической информации и патентов демонстрирует широкие возможности получения и инновационный потенциал термопластичных эластомеров.

Создающиеся при динамической вулканизации ТПВ после 40 лет развития образовали новый класс материалов, которые сочетают механические свойства вулканизированных резин со способностью к переработке по технологии, характерной для термопластичных полимеров. В последние годы интерес к таким материалам, успешно конкурирующим с традиционными вулканизированными каучуками на рынке промышленных резиновых продуктов, возрастает.

Экономические и потребительские преимущества ТПЭ таковы, что скорость роста их потребления приблизительно в два раза превышает этот показатель для вулканизированных резин. Свойства коммерческих ТПЭ постоянно улучшаются модификацией базовых полимеров и добавок, а также созданием новых типов ТПЭ. Однако механические и термические свойства ТПЭ не полностью аналогичны характеристикам вулканизированных резин. Помимо уменьшения стоимости ТПЭ, основное внимание уделяется улучшению остаточного удлинения (особенно, при температурах), адгезии, прозрачности, набуханию в масле, процессам деструкции (в особенности, для ТПЭ с низкой твердостью), горючести, переработки.

Дальнейшее развитие инновационных разработок связано с получением новых марок отечественных ТПЭ, обладающих спектром улучшенных свойств и преимуществ: повышенной тепло-, масло-, бензостойкостью в сочетании с высокими диэлектрическими параметрами, негорючестью и технологичностью.

Список литературы

1. **Thermoplastic** Elastomers: A Comprehensive Review / Eds. by N.R. Legge, G. Holden, H.G. Schroeder – Munich: Hanser Publishers, 1987.
2. **Марк Дж.** Каучук и резина. Наука и технология. Моногр. / Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2011.

3. **Legge N.R.** Thermoplastic Elastomers – Three Decades of Progress / N.R. Legge // Rubber Chem. Technol. 1989. Vol. 62. № 3.
4. **Reactive** Extrusion: Principles and Practice / Ed. by M. Xanthos – Munich: Hanser Publishers, 1992.
5. **Прут Э.В.** Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе / Э.В. Прут, А.Н. Зеленецкий // Успехи химии. – 2001. Т. 70. № 1.
6. **Платэ Н.А.** Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев. М.: Наука, 2008.
7. **Coran A.J.** EPDM – Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates / A.J. Coran, R. Patel // Rubber Chem. and Technol. 1980. Vol. 53. № 1.
8. **Полимерные** смеси. Т. II: Функциональные свойства / Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технология, 2009.
9. **Прут Э.В.** Новые полиолефиновые эластомеры / Э.В. Прут [и др.] // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 440. № 4.
10. **Недорезова П.М.** Направленный синтез гомо- и сополимеров пропилена в среде жидкого пропилена на высокоэффективных гомогенных металлоценовых катализаторах / П.М. Недорезова [и др.] // Высокомолекул. соедин. 2008. Т. 50А. № 11.
11. **Prut E.** Thermoplastic Elastomers Based on Ground Rubber Tire / E. Prut, O. Kuznetsova, L. Chepel', L. Zhorina // TPE 2005. The Eighth International Conference on Thermoplastic Elastomers. 14–15 September, Berlin, Germany. Conference Proceedings.
12. **Дементиев О.В.** Влияние динамической вулканизации на свойства полимер-эластомерных смесей, содержащих резиновую крошку / О.В. Дементиев, О.П. Кузнецова, А.П. Тихонов, Э.В. Прут // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49А. № 11.
13. **Вольфсон С.И.** Получение, переработка и свойства динамических термоэластопластов. Учебное пособие / С.И. Вольфсон. Казань, 1997.