

43. Модифицированный полимерный композит для оптических приборов, работающих при высоких температурах

А. Р. Ахметов¹, А. Е. Заикин²

¹ АО «НПО «Государственный институт прикладной оптики», Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Исследованы закономерности изменения свойств смеси полипропилена с гидрированным блок-сополимером стирол-бутадиен-стирол, полученной обычным смешением и в условиях динамической вулканизации при воздействии триаллилцианурата и диметакрилат триэтиленгликоля, на свойства полимерной смеси. Исследовано влияние длительности смешения всей композиции и длительности смешения органического пероксида 2,5 диметил-2,5-бис(терт-бутилперокси) гексана, количества масла, соотношение полимеров на механические свойства полимерной композиции. Установлены возможности и условия снижения остаточной деформации сжатия и получены оптимальные соотношения компонентов для получения сбалансированных свойств смеси полипропилена и гидрированного блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол.

Ключевые слова: Оптические приборы, Герметичность, Термоэластопласт, Полипропилен, Динамическая вулканизация, Многофункциональный мономер.

Цитирование: Ахметов, А. Р. Модифицированный полимерный композит для оптических приборов, работающих при высоких температурах / А. Р. Ахметов, А. Е. Заикин // НОЛОЕХРО 2019 : XVI международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — С. 226–229.

Введение

Приборы, погруженные в твердую или жидкую среду и работающие при высоких температурах, подвержены загрязнению внутренних систем и могут выходить из строя. Бесперебойность работы прибора обуславливается герметичностью стыковых узлов конструкции прибора. Герметичность приборов зависит от двух главных факторов: степени сжатия и степени стойкости герметика или уплотнителя. В исследовании раскрывается второй подход к решению проблемы с помощью увеличения стойкости термоэластопласта (ТЭП). ТЭП известен резиноподобными свойствами при температуре эксплуатации изделия и высокой технологичностью как термопласт.

ТЭП на основе смеси гидрированных блок-сополимеров стирол-бутадиен-стирол (ГСБС) с полипропиленом (ПП) активно внедряются благодаря высоким физикомеханическим свойствам, стойкости к высокой температуре, УФ-излучению и высокой ударной прочности при пониженной температуре. Однако данный материал уступает резине и термопластичному вулканизату на основе этиленпропиленового каучука с олефином по таким характеристикам,

как: высокое значение остаточной деформации сжатия, низкая стойкость в маслах и ползучесть при высоких температурах.

Большое количество исследований этиленпропиленого каучука с полиолефинами показал, что динамическая вулканизация [1] может улучшить свойства полимерной смеси, поэтому логично предположить, что для системы ПП с ГСБС так же возможно улучшить ее свойства. Данные об исследованиях динамической вулканизации ПП и ГСБС отсутствуют, известно только, что в этой смеси существуют отдельные четыре фазы: полипропилена (кристаллическая и аморфная), блоки полистирола и блоки статистического этилепропиленого сополимера ГСБС. Целью данной работы является исследование полимерной смеси ПП и ГСБС, а также влияние динамической вулканизации на конечные свойства смеси при введении органических пероксидов и многофункциональных мономеров (МФМ).

Полимерные смеси получали в смесителе с объемом камеры — 60 мл при 170 °С и 150 об/мин. В качестве входящего сырья использовали:

- ГСБС — синтезированный ТЭП марки SeptonV9461 японского производства;
- ПП — сополимер этилена пропилен марки PP8300G;
- пероксид — 2,5-диметил-2,5-бис(терт-бутилперокси) гексан;
- многофункциональные мономеры: триаллилцианурат (ТАЦ), диметакрилат триэтиленгликоль (ТГМ);
- стабилизаторы — антиоксидант Irganox1010 и термостабилизатор марки Irgafos168;
- пластификатор — вазелиновое масло марки MX200.

Для определения физико-механических свойств из полученных образцов получали пластины размером 120 × 120 × 2 мм при 190 °С, после термостатирования из них вырубали лопатки и провели испытания при скорости разрыва 500 мм/мин (ГОСТ 270-75). Далее из полимерной смеси ГСБС и ПП делали таблетки диаметром 13 мм, высотой 6 мм. Таблетки испытывали на стойкость к статической деформации сжатия при двух условиях по ГОСТ 9.029-74: 1 — температура 125 °С, длительность испытания 500 ч., 2 — температура 70 °С, длительность испытания 22 ч. Провели испытания на стойкость к маслу марки И-20 при двух условиях: 1 — в течении 163 ч при 125 °С, 2 — в течении 500 ч. при 125 °С; провели золь-гель анализ с помощью прибора Сокслета, путем экстрагирования ПП о-ксилолом при его температуре кипения.

Результаты и обсуждение

В первую очередь исследовали влияние технологических параметров смешения компонентов: длительность смешения всех компонентов и длительность смешения после введения пероксида. Изменяли длительность смешения смеси ПП/ГСБС/масло с 2 до 8 мин. Результаты показали, что с 6-й минуты физико-механические свойства не изменяются, поэтому дальнейшие образцы получали при этой длительности. Смешение при более 6 минутах приводит к механодеструкции полипропилена, а при меньших длительностях ухудшается гомогенность смеси, что в общем приводит к снижению механических свойств.

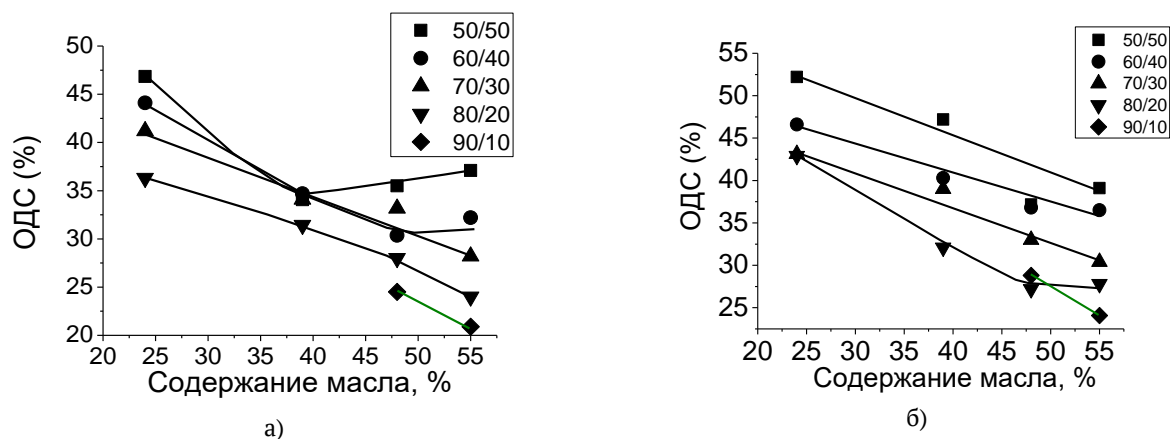


Рис. 1. Зависимость остаточной деформации сжатия (ОДС) смеси от содержания масла. На графиках обозначено различное соотношение компонентов ГСБС/ПП в мас. частях. Содержание вулканизирующих агентов: а) триаллилцианурат — 3 %, пероксид — 1,6 %, б) диметакрилат триэтиленгликоль — 3 %, пероксид — 1,6 %. Условия испытания ОДС: 70°C, 22 ч.

Таблица. Влияние длительности смешения пероксида в смеси ПП/ГСБС на ОДС.

Длительность смешения, мин	1	1,5	2	3	4	5
ОДС, %	39	37,5	35	38	39	40

Изменение длительности смешения пероксида (таблица) с 1 до 5 мин показали, что достаточно 2 мин. для получения удовлетворительных свойств остаточной деформации сжатия. Дальнейшее увеличение только снижало физико-механические свойства. Логично предположить, что это происходило из-за деструкции ПП, так как макромолекулы ПП сильно разрушаются при высоких температурах, особенно в присутствии радикалов пероксида. [2, 3].

Далее исследовали влияние соотношения полимерной пары ПП и ГСБС при динамической вулканизации (рисунок 1). Из результатов видно, что увеличение содержания масла до 55 % в смеси и доли ГСБС до 60 м. ч. приводит к снижению ОДС. Характер изменения свойств аддитивен, и снижение ОДС объясняется тем, что увеличивается доля эластичных полимерных цепей. Полимерные цепи блока этилен-пропилена ГСБС находятся в состоянии клубней и под воздействием масла сильнее раскрывает цепи, они становятся более гибкими, что так же является причиной снижения ОДС. Из результатов следует, что наименьшее значение ОДС образуется у образцов, содержащих ТАЦ, что делает его наиболее эффективным.

Однако параллельно с введением масла и увеличением доли ГСБС падает прочность (рисунки 2а и 2б) и удлинение (рисунки 2в и 2г) при разрыве, что ограничивает введение содержания масла и доли ГСБС. При большом количестве ГСБС (80–90 м. ч.) морфология смеси не является дисперсной, что в итоге приводит к неравномерному распределению нагрузки между границами полимерных фаз и вследствие чего материал разрушается.

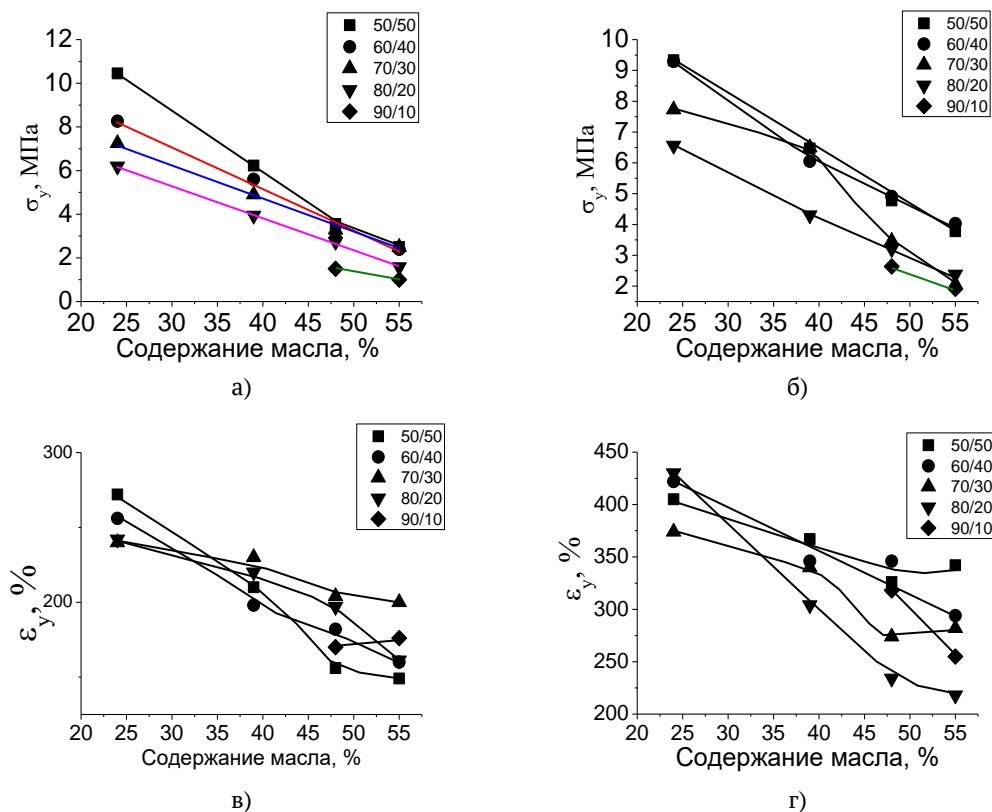


Рис. 2 Зависимость прочности при разрыве σ_y (а и б) и удлинения ϵ_y (в и г) смеси от содержания масла. На графиках обозначено различное соотношение компонентов ГСБС/ПП в мас. частях. Содержание вулканизирующих агентов: а) ТАЦ — 3 %, пероксид — 1,6 %, б) ТГМ — 3 %, пероксид — 1,6 %

Заключение

Определено, что оптимальное соотношение ПП/ГСБС/масло составляет 30/70/70 м. ч. Данная смесь показывает наиболее сбалансированные свойства между остаточной деформацией сжатия и прочностью при растяжении с удлинением и время смешения пероксида не должно превышать 2 мин. Эффективным многофункциональным мономером оказался ТАЦ, по сравнению с ТГМ.

Список источников

- [1] **De Risi, F. R.** Effect of methacrylate co-agents on peroxide cured PP/EPDM thermoplastic vulcanizates / F. R. De Risi, J. W. M. Noordermeer // Rubber chemistry and technology. — 2006. — Vol. 80. — № 5. — P. 83–99.
- [2] **Romani, F.** Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology / F. Romani, R. Corrien, V. Braga, F. Ciardelli // Polymer. — 2002. — Vol. 43. — P. 1115–1131.
- [3] **Dluzneski, P. R.** Peroxide vulcanization of elastomers / P. R. Dluzneski // Rub. Chem. Technol. — 2001. — Vol. 74. — № 3. — P. 451–492.