

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:539.2:539.3

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ (СКЭПТ), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Т.И. Мединцева¹, Л.А. Жорина¹, О.П. Кузнецова¹,
Н.А. Ерина², Э.В. Прут¹**

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская область

Исследованы свойства вулканизатов СКЭПТ двух типов (в том числе маслonaполненного), полученных при 190 °С с использованием серосодержащей и смоляной вулканизирующих систем. Проведен анализ золь-фракции вулканизатов, определены значения плотностей сшивок и их механических характеристик. Показано, что присутствие масла приводит к более равномерному распределению сшивок по объему. Характер деформации и величины механических показателей определяется природой каучука и вулканизирующей системы.

Ключевые слова: *этиленпропилендиеновый эластомер, плотность сшивок, механические свойства, структура, атомно-силовая микроскопия.*

DOI: 10.26456/vtchem16

В настоящее время большое внимание уделяют процессам получения материалов методом реакционного смешения, при котором химические реакции протекают в ходе диспергирования компонентов между собой [1]. Среди подобных процессов наиболее перспективным является метод динамической вулканизации, при котором сшивание эластомера происходит одновременно при его смешении в расплаве с каким-либо термопластичным полимером. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы каучука тонко диспергированы в термопластичной матрице.

Образующиеся таким способом смесевые термопластичные вулканизаты (ТПВ) сочетают механические свойства резин при обычных температурах со способностью к высокотемпературной переработке в изделия сложного профиля, характерной для линейных термопластичных полимеров. Значительное влияние на структуру и свойства ТПВ оказывают плотность сшивок каучуковой фазы и присутствие пластификаторов – например, парафинового масла [2].

Основными агентами вулканизации эластомеров являются серные, смоляные, пероксидные, полигалогенидные, полисульфидные и другие системы [3]. Кинетические особенности различных инициаторов вулканизации, химическая природа и состав отверждающей системы позволяют варьировать полноту протекания процесса вулканизации, плотность сшивок, их химическую природу, при этом получают различные марки ТПВ.

Процесс динамической вулканизации проводят в основном при 180-210 °С, что намного превышает температуры, характерные для получения традиционных каучуков. Такой температурный режим возможен из-за присутствия в смеси второго компонента ТПВ, в качестве которого преимущественно используют изотактический ПП с температурой плавления около 165 °С [2]. Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают ТПВ на основе и ПП и СКЭПТ. Однако характеристики СКЭПТ в зависимости от концентрации и природы сшивающих агентов при повышенных температурах практически не изучены. Поэтому в данной работе проведен анализ золь-фракции, определены значения плотности сшивок, исследованы механические свойства двух видов СКЭПТ в зависимости от концентрации и природы вулканизирующей системы.

В работе использовали следующие этиленпропилендиеновые эластомеры: а) Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с содержанием пропиленовых звеньев 35%, вязкостью по Муни 44 (при 100 °С), плотностью 0.865 г/см³; б) Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535) с содержанием пропиленовых звеньев 32% и парафинового масла 50%, вязкостью по Муни 32 (при 125 °С), плотностью 0.890 г/см³. Диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-норборнен в количестве 4–5%.

Вулканизацию СКЭПТ проводили с помощью комбинации серы с ускорителями и активаторами вулканизации (СУА) [4], а также смоляной системы, состоящей из п-третбутилфенолформальдегидной смолы с добавлением ZnCl₂ в соотношении 2:1 (ФФС). Вулканизирующую систему вводили в СКЭПТ в смесителе «Брабендер» для ее предварительного гомогенного диспергирования в вязкой среде эластомера при 50 °С в течение 10 мин. Окончательную вулканизацию осуществляли в гидравлическом прессе в течение 10 мин при температуре 190 °С и давлении 10 МПа. Как было показано в работе [5], при этих условиях достигается максимальная степень сшивки каучуков при использовании СУА-системы.

Количество золь-фракции и значения плотности сшивок определяли по методике, описанной в [4]. Одноосное растяжение образцов выполняли на испытательной машине «Инстрон-1122» при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин [4]. Структурные исследования вулканизатов проводили при

помощи метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «MultiMode™ Nanoscope IIIa™» [6].

Результаты анализа золь-фракции вулканизатов СКЭПТ представлены в таблице. Видно, что в случае СУА-вулканизатов содержание золь-фракции Z_a , экстрагированной ацетоном, слабо уменьшается с ростом концентрации серы [S] для СКЭПТ-4044 и практически не зависит от [S] для маслонеполненного СКЭПТ-4535. Но значения Z_a СКЭПТ-4535 почти на порядок выше, чем СКЭПТ-4044. Содержание золь-фракции Z_m , экстрагированной толуолом, понижается с ростом [S] для СУА-вулканизатов обоих каучуков. Суммарная величина золь-фракций Z для СКЭПТ-4044 уменьшается, а плотность сшивок n существенно возрастает с ростом [S]. Для СУА-вулканизатов маслонеполненного СКЭПТ-4535 наблюдается иная зависимость – величина Z практически не изменяется, а n возрастает не так сильно с увеличением [S]. Это происходит, по-видимому, из-за снижения эффективной концентрации вулканизирующих агентов вследствие их частичной растворимости в масле.

Для сравнения был проведен анализ содержания золь-фракций невулканизованных эластомеров. Получено, что оба типа СКЭПТ при последовательной экстракции ацетоном и толуолом практически полностью растворяются.

Зависимость содержания золь-фракции, плотности сшивок и механических характеристик вулканизатов СКЭПТ

[S] / [ФФС], мас.ч.	Z_a , %	Z_m , %	Z , %	$n \cdot 10^5$, моль/см ³	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
СКЭПТ-4044							
- / -	2.0	96.2	98.2	-	1.8	3.6	3110
СУА-вулканизаты СКЭПТ-4044							
0.50 / -	5.8	33.2	39.0	2.4	2.00	9.1	1050
1.00 / -	4.6	17.0	21.6	12.9	1.80	5.4	820
1.50 / -	3.2	7.9	11.0	23.3	1.70	2.0	380
4.00 / -	3.9	7.3	11.2	29.6	1.20	1.3	250
ФФС-вулканизаты СКЭПТ-4044							
- / 3.0	1.0	45.0	45.5	2.6	4.90	4.1	360
СКЭПТ-4535							
- / -	37.8	61.0	98.8	-	0.88	1.4	1500
СУА-вулканизаты СКЭПТ-4535							
0.50 / -	42.9	16.9	52.5	1.0	0.85	1.3	850
1.00 / -	40.0	19.6	51.8	1.9	0.55	1.0	700
1.50 / -	43.3	13.7	51.0	2.4	0.61	0.8	520
4.00 / -	42.9	13.5	50.6	3.5	1.10	0.5	300
ФФС-вулканизаты СКЭПТ-4535							
- / 3.0	36.0	30.0	55.0	5.1	1.10	3.9	870
- / 6.0	37.5	25.0	53.0	7.8	1.60	2.5	510
- / 9.0	40.0	28.0	57.0	8.9	1.60	2.2	240

При СУА-вулканизации СКЭПТ-4044 наблюдаемый характер зависимостей n от $[S]$ обусловлен неравномерным распределением отверждающих агентов в объеме образца. Этот вывод подтверждается анализом так называемых «фазовых» АСМ-изображений поперечных срезов образцов СКЭПТ-4044, контраст на которых обусловлен изменением фазы колебаний зонда при взаимодействии с областями поверхности образца, имеющими разную жесткость (рис. 1). При этом темные области на изображениях соответствуют наиболее мягким участкам (с меньшей плотностью сшивки), а светлые – более жестким (с большей плотностью сшивки). Видно, что с ростом концентрации серы вулканизация протекает неоднородно в объеме образца (рис. 1 а-в). Более детально это можно наблюдать на изображениях большего разрешения (рис. 1 г-е).

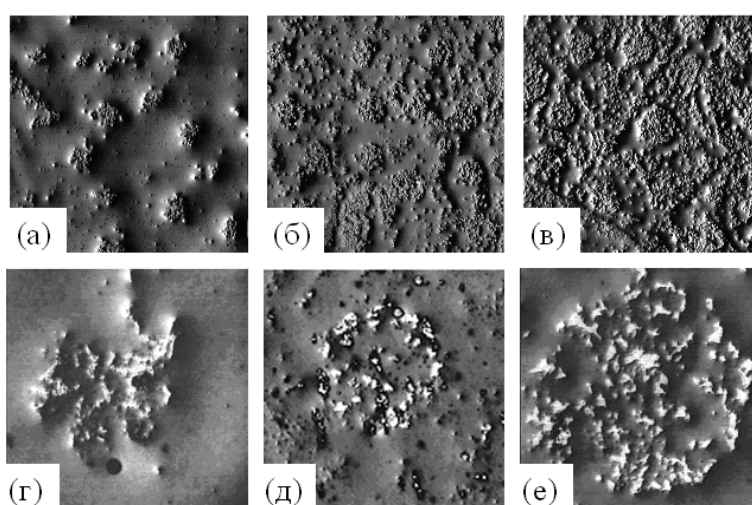


Рис. 1. АСМ-изображения СУА-вулканизатов СКЭПТ-4044, $[S] = 0.5$ (а), 1.0 (б), 1.5 мас.ч. (в). Размер изображений 30x30 (а-в) и 5x5 мкм (г-е)

Анализ АСМ-изображений поперечных срезов маслонаполненного СКЭПТ-4535 демонстрирует довольно равномерное распределение сшивок по образцу (рис. 2). Это происходит, очевидно, из-за присутствия масла, способствующего снижению вязкости каучука и, как следствие, более гомогенному распределению ингредиентов вулканизирующей системы в объеме образца.

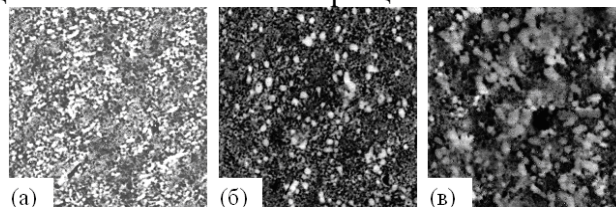


Рис. 2. АСМ-изображения СУА-вулканизатов СКЭПТ-4535, $[S] = 0.5$ (а), 1.0 (б), 1.5 мас.ч. (в). Размер изображений 10x10 мкм

В таблице представлены также значения содержания золь-фракций ФФС-вулканизатов СКЭПТ. Следует отметить, что при повышенных температурах реакция ФФС-вулканизации СКЭПТ-4044 происходит достаточно интенсивно. Поэтому в работе не удалось получить вулканизаты СКЭПТ-4044 с удовлетворительными свойствами при больших концентрациях (ФФС).

Видно, что содержание золь-фракций зависит от типа каучука и растворителя. Величина золь-фракции Z_a для ФФС-вулканизатов СКЭПТ-4044 незначительна (~1%), а для ФФС-вулканизатов СКЭПТ-4535 этот показатель практически одинаковый и составляет около 40%, как и для СУА-вулканизатов маслонеполненного каучука. Значения Z_m также практически не зависят от концентрации системы ФФС, однако их значения существенно выше, чем СУА-вулканизатов СКЭПТ-4535.

Известно, что основным механизмом вулканизации фенолформальдегидными смолами является образование хромановых соединений, а серной – образование моно-, ди- и полисульфидных мостиков [7]. Поэтому структура межузловых цепей при смоляной сшивке каучуков более сложная по сравнению с серной вследствие их химического строения. Следовательно, можно предположить, что в смоляных вулканизатах формируется более рыхлая сетка, которая легче экстрагируется толуолом.

Найдено, что плотность сшивок маслонеполненного СКЭПТ-4535 возрастает с концентрацией ФФС. Однако в отличие от СУА-вулканизатов значение n намного больше. По-видимому, полученный результат определяется различной растворимостью серной и смоляной вулканизирующих систем в парафиновом масле.

В таблице представлены также зависимости модуля упругости E , предельной прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p вулканизатов СКЭПТ-4044 и СКЭПТ-4535 от концентрации вулканизирующих систем.

Установлено, что величина модуля упругости СКЭПТ-4044 уменьшается при СУА-вулканизации, а величина E маслонеполненных СУА- и ФФС-вулканизатов незначительно возрастает с увеличением концентрации вулканизирующих агентов и плотности сшивок. При этом предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p СУА- и ФФС-вулканизатов СКЭПТ обоих типов уменьшаются с ростом n .

Известно, что при высокотемпературной серной сшивке в течение длительного времени образуются полисульфидные мостики, которые термически менее стабильные, чем моно- и дисульфидные [7]. В этом случае начинают конкурировать две реакции: вулканизации и девулканизации, или реверсии. Увеличение концентрации полисульфидов неизбежно приводит к более активной девулканизации и, как следствие, к ухудшению механических свойств материала.

Присутствие масла в каучуке приводит к уменьшению модулей упругости и предельной прочности как серных, так и смоляных вулканизатов. Однако для СУА-вулканизатов разница в величинах данных показателей меньше.

Таким образом, характер деформации и величины механических показателей определяются природой каучука и вулканизирующей системы.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2014-0006 «Разработка научных основ экологически безопасных технологий получения химических веществ и материалов, в том числе наноматериалов, с использованием нетрадиционных способов воздействия на вещество (твердофазные процессы, фотохимия, сверхкритические флюиды) и быстрых химических и физических процессов в турбулентных потоках», в 2017 г.

Список литературы

1. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 72.
2. Soran A.Y., Patel R. // Rubb. Chem. Technol. 1980. V. 53, № 1. P. 141.
3. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия, 1968.
4. Дементиенко О.В., Кузнецова О.П., Тихонов А.П., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49, № 11. С. 1969.
5. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 7. С. 1064.
6. Мединцева Т.И., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 6. С. 998.
7. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981.

PROPERTIES OF VULCANIZATES OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE TERPOLYMER OBTAINED AT HIGH TEMPERATURES

**T.I. Medintseva, L.A. Zhorina, O.P. Kuznetsova, N.A. Erina,
E.V. Prut**

Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow
MIPT, Dolgoprudny, Moscow Region

The properties of the vulcanizates of ethylene-propylene-diene terpolymer of two types (including oil-extended) obtained at 190 °C by using of sulfur and phenolic resin vulcanizing systems were investigated. The analysis of sol fraction of vulcanizates was carried out, their values of the crosslink densities and mechanical characteristics were determined. It was shown that presence of oil leads to a more uniform distribution of crosslinks by volume. The character of deformation and mechanical properties determine by terpolymer nature and type of vulcanizing system.

Keywords: *ethylene-propylene-diene terpolymer, crosslinking density, mechanical properties, structure, atomic-force microscopy.*

Об авторах:

МЕДИНЦЕВА Татьяна Ивановна – доцент, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИХФ РАН, e-mail: tatmedintseva@mail.ru

ЖОРИНА Любовь Адольфовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИХФ РАН, e-mail: 301119481@bk.ru

КУЗНЕЦОВА Ольга Павловна – доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИХФ РАН, e-mail: 123zzz321@inbox.ru

ЕРИНА Наталья Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МФТИ, e-mail: natalia.erina@mail.ru

ПРУТ Эдуард Вениаминович – профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией, ИХФ РАН, e-mail: evprut@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2017 г.