

УДК:678

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАУЧУКА НА СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

\*Т. В. Коновалова, студент, \*В.Д. Юловская, доцент,

\*\*О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник

\* кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов  
МИТХТ им. М.В.Ломоносова\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
e-mail: vicyul@rambler.ru

**П**роведен анализ влияния на свойства смесей и динамических термоэластопластов на основе полиэтилена природы вводимого эластомера. Показано, что природа каучука оказывает влияние на характер деформирования и механические свойства материалов. При искусственном старении динамические термоэластопласты на основе 1,2-полибутадиена сохраняют свои свойства и более стабильны, чем таковые на основе этиленпропилендиенового

*The influence of the elastomer nature on the properties of mixtures and of dynamic thermoplastic elastomers based on polyethylene was analyzed. It was shown that the nature of rubber affects the character of deformation and mechanical properties of materials. The dynamic thermoplastic elastomers based on 1,2-polybutadiene retain their properties upon artificial ageing and are more stable than those based on ethylenepropylenediene rubber (EPDM).*

**Ключевые слова:** термоэластопласт, композиционные материалы, этиленпропилендиеновый каучук, физико-механические характеристики ДТЭП, старение образцов.

**Key words:** thermoplastic elastomer, composites, EPDM, physical and mechanical characteristics, ageing of samples.

Динамические термоэластопласты (ДТЭП) являются разновидностью термоэластопластов (ТЭП) и получают путем смешения каучука с термопластичным полимером при одновременной вулканизации эластомера в процессе смешения (метод динамической вулканизации). Эти материалы характеризуются однородным распределением частиц каучуковой фазы в непрерывной матрице термопласта [1, 2].

Свойства ДТЭП зависят от многих факторов: от типа вулканизирующей системы, ее концентрации, от природы используемых полимеров, соотношения компонентов термопласт – каучук, размера каучуковых частиц, их степени сшивания и т.д. [1–4]. При содержании каучука более 40 мас.% механические свойства этих материалов определяются не только термопластом, но и, в большей мере, диспергированным в термопластичной матрице вулканизованным каучуком [1, 5]. Таким образом, меняя параметры каучуков, можно варьировать характеристики ДТЭП и расширить сырьевую базу для получения этих материалов.

Наибольшее распространение нашли ДТЭП на основе ПП [1, 2]. Для производства ДТЭП на основе полиэтилена (ПЭ) в качестве каучука чаще всего используют этилен-пропилендиеновые каучуки (СКЭПТ), которые обладают высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, термо- и окислительной стойкостью и близостью химической природы с ПЭ [6, 7]. Аналогичными свойствами обладает и 1,2-полибутадиен (ПБ), имеющий в основной цепи небольшое количество двойных связей [7]. Можно предположить, что ДТЭП, содержащий этот каучук, также будет обладать ценными

свойствами.

Цель работы – сравнительная оценка свойств композиций на основе ПЭ, СКЭПТ и 1,2-полибутадиена (1,2-ПБ) для определения влияния природы каучука на характеристики ДТЭП.

### Методика эксперимента

В качестве матричного полимера был выбран ПЭНД марки 276-73 со следующими характеристиками: плотность 0.91 г/см<sup>3</sup>; прочность при разрыве 41 МПа; относительное удлинение при разрыве 620%; степень кристалличности 64%. Марки и параметры использованных каучуков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные параметры каучуков

Характеристики Марка	СКЭПТ 712	1,2-ПБ
Содержание 1,2-/1,4- цис-звеньев, %	-	68 / 6.6
Соотношение этилен: пропилен, %	52:48	-
Вязкость по Муни	63	31
Содержание этилиден- норборнена, мас. %	4.5	-

Для получения ДТЭП применяли предварительно пластицированные каучуки. Пластификацию проводили на вальцах при комнатной температуре. Для их вулканизации и для проведения динамической вулканизации смеси ПЭ – каучук была выбрана серная вулканизирующая система, состоящая (на 100 мас.ч. каучука) из серы (0.75 мас.ч.), оксида цинка (1.88 мас.ч.), стеариновой кислоты (0.75 мас.ч.), тиурама Д (0.53 мас.ч.), альтакса (0.19) [8]. Контроль технологических свойств резиновых смесей проводили на реометре «Монсанто-100» с биконическим ротором при частоте вибродеформации

50 кол/мин. Испытания проводили при температуре 165°C.

Для определения оптимального времени вулканизации смеси каучук – вулканизирующая система прогревали в прессе при температуре 170°C под давлением 10 МПа в течение разных промежутков времени. Степень сшивания характеризовали обратной величиной равновесного степени набухания в бензоле при 20°C. Сушку набухших образцов проводили не менее 24 час до постоянной массы также при комнатной температуре. Массу 1 моля отрезка цепи между узлами сетки рассчитывали по уравнению Флори-Ренера [10], принимая константу Хаггинса, равной 0.49 для СКЭПТ и 0.42 для 1,2- ПБ [7]; мольный объем бензола, 89.4 см<sup>3</sup>/моль [9]; плотность каучуков, равную 0.85 (СКЭПТ) и 0.91 г/см<sup>3</sup> (1.2- ПБ) [7].

Реакционное смешение ПЭ и каучука осуществляли при 170°C и скорости вращения роторов 90 об/мин в микросмесителе типа «Брабендер» при одновременной загрузке полимеров в камеру смесителя. Вулканизирующую систему вводили на 5-ой минуте после перехода термопласта и каучука в вязкотекучее состояние, общее время смешения – 15 мин. Концентрация каучука в смеси составляла 30 и 40 мас.%. Количество вулканизирующей системы рассчитывали с учетом концентрации вводимого каучука.

Полученные смеси прессовали при температуре 170°C в течение 10 мин. Из пластин вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 5x35 мм. Толщину образцов измеряли микрометром с точностью измерения ±0.01 мм. Деформацию при разрыве и прочность материалов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине AUTOGRAPH AGS-H фирмы «Shimadzu». Скорость растяжения 20 мм/мин. В работе представлены величины напряжений и прочности при растяжении, рассчитанные на исходное сечение образцов.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе DTAS-1300 в температурном интервале от 25 до 180°C при скорости нагрева 16 град/мин.

Искусственное старение материалов проводили в воздушной среде при температуре 70°C в течение 24 ч.

#### Результаты и их обсуждение

Способность веществ к взаимному растворению, т.е. образованию гомогенной термодинамически устойчивой смеси, характеризует параметр растворимости  $\delta$ . Существует несколько способов его расчета. Например, при известной структурной формуле соединения, широко используют метод Смолы, основанный на предположении об аддитивности действия

сил сцепления отдельных атомных групп, входящих в состав молекулы низкомолекулярного вещества или элементарного звена макромолекулы [9].

Рассчитанные параметры растворимости 1,2-ПБ, СКЭПТ и ПЭ близки:  $\delta_{(ПЭ)} = 16.48$ ;  $\delta_{(СКЭПТ)} = 16.79$ ;  $\delta_{(1,2-ПБ)} = 17.05$  Дж/см<sup>3</sup>. Следовательно, можно ожидать высокий уровень технологической совместимости компонентов как в композиции ПЭ-СКЭПТ, так и в ПЭ-1,2-ПБ.

Одним из факторов, оказывающим влияние на свойства ДТЭП, является степень сшивания каучука [1, 8, 10]. В связи с этим был изучен процесс сшивания каучуков серосодержащей вулканизирующей системой (табл. 2).

Таблица 2. Вулканизационные характеристики каучуков

Характеристики	Каучуки	
	1,2-ПБ	СКЭПТ 712
	<i>Параметры вулканизации</i>	
Время начала вулканизации, $\tau_c$ , мин.	4.00	3.00
Оптимальное время вулканизации, $\tau_{c90}$ , мин.	18.00	8.00
Скорость вулканизации, $V_c$ , %/мин	7.1	20
	<i>Вулканизованные каучуки</i>	
$M_c \cdot 10^{-3}$ , моль/см <sup>3</sup>	15	1.7
Условная прочность при растяжении, МПа	2.2±0.1	5.5±0.2
Относительное удлинение при разрыве, %	480±20	390±15

Как видно из представленных данных, для СКЭПТ характерно сшивание с более высокой скоростью, чем для 1,2-ПБ. При 165°C оптимальное время вулканизации СКЭПТ составляет 8 мин, а 1,2-ПБ – 18 мин. Оба каучука вулканизируются без реверсии в узком временном интервале, индукционный период составляет 3 – 4 мин.

Реакционное смешение ПЭ и 1,2-ПБ проводили при 170°C в течение 10 мин. Учитывая, что температурный коэффициент серной вулканизации равен двум [11], можно ожидать, что этого времени будет достаточно для формирования сетчатой структуры каучука. Данные по равновесному набуханию образцов 1,2-ПБ вулканизованных при температуре 170°C показывают, что при 10 минутах достигается оптимальная густота сетки для выбранной вулканизирующей группы.

Для оценки влияния каучука на структуру ПЭ были проведены калориметрические исследования полученных композиций (табл. 3).

Таблица 3. Свойства ПЭ и динамических термоэластопластов состава 70 мас.% ПЭ и 30 мас.% каучука.

Характеристики	ПЭ	Марка каучука в ДТЭП	
		1,2-ПБ	СКЭПТ
Температура плавления, °С	134±1	132±2	132±2
Степень кристалличности, %	64±1	65±1	60±1

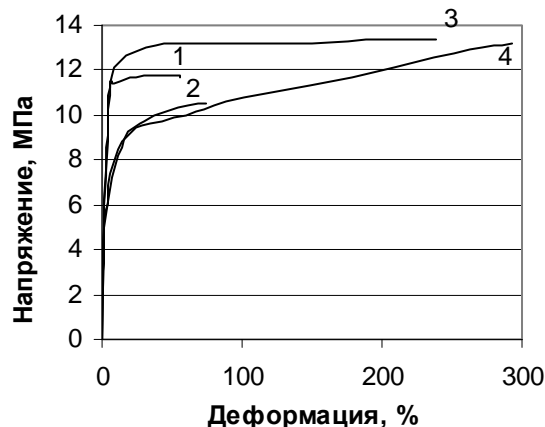
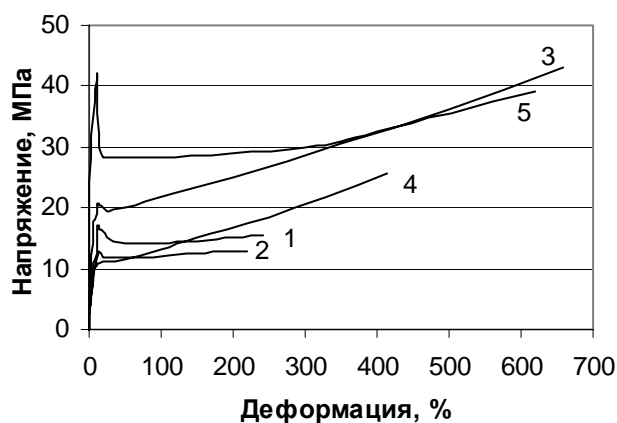


Рис. 1. Кривые растяжения композиций ПЭ (а, кривая 5), ПЭ-СКЭПТ (а) и ПЭ-1,2-ПБ (в): невулканизированные смеси, содержащие 30 (1) и 40 мас.% (2) каучука; вулканизированные композиции с содержанием каучука 30 (3) и 40 мас.% (4).

Сопоставление кривых нагрузка – удлинение показало различное поведение вулканизированных и невулканизированных смесей. При растяжении систем ПЭ – СКЭПТ, содержащих как 30, так и 40 мас.% каучука, образуется шейка (рис. 1а). Вулканизированная композиция состава 30 мас.% СКЭПТ – 70 мас.% ПЭ также деформируется неоднородно, и на ее диаграмме наблюдается зуб текучести. С увеличением концентрации каучука до 40 мас. % образец растягивается однородно, и зуб текучести вырождается.

Невулканизированные и вулканизированные системы, содержащие 1,2-ПБ, вне зависимости от концентрации каучука деформируются однородно (рис. 1б). Различие между ними заклю-

чается в характере разрушения. Разрыв смеси, содержащей 30 мас.% этого каучука, происходит хрупко, а более корректно, на начальной стадии пластического течения. Об этом свидетельствует вид разрушенных образцов, деформационное поведение которых отслеживали по заранее нанесенным меткам (рис. 2а).

Растяжение динамического вулканизата на основе смеси того же состава осуществляется однородно пластично (рис. 2б). На пластичный характер растяжения указывают большие остаточные деформации образцов. Таким образом, природа каучука влияет на характер деформирования и разрушения материалов, полученных методом динамической вулканизации.



Рис. 2. Вид разрушенных образцов на основе невулканизированной (а) и вулканизированной (б) смеси состава 30 мас.% 1,2-ПБ – 70 мас.% ПЭ.

Разное деформационное поведение исследуемых систем предопределяет и большие различия в их механических характеристиках (табл. 4).

Следует отметить, что при одинаковом ха-

рактере растяжения вулканизированных смесей, наблюдаемом при концентрации каучука 40 мас.%, при близких величинах относительного удлинения при разрыве прочность материала ПЭ-СКЭПТ выше, чем ПЭ – 1,2-ПБ. Разница в

прочности при растяжении обусловлена, очевидно, разной величиной степени сшивания каучука. В табл. 2 приведены величины  $M_c$  СКЭПТ и 1,2-ПБ, вулканизированных при 170°C в

течение 10 мин под давлением. Видно, что они различаются на порядок. При меньшей густоте сетки каучук 1,2-ПБ характеризуется и меньшей прочностью при разрыве.

Таблица 4. Механические свойства смесей на основе ПЭ и разных каучуков. \*

Каучук	Концентрация каучука, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
СКД-СР	0	$39 \pm 3$	$620 \pm 15$	$600 \pm 10$
	30	$12.1 \pm 0.5$	$60 \pm 15$	$30 \pm 5$
		$14.7 \pm 0.3$	$230 \pm 20$	$130 \pm 10$
	40	$10.9 \pm 0.5$	$70 \pm 10$	$23 \pm 3$
$13.8 \pm 0.4$		$320 \pm 18$	$154 \pm 10$	
СКЭПТ	30	$15.5 \pm 0.5$	$260 \pm 10$	$200 \pm 8$
		$40.3 \pm 0.8$	$620 \pm 15$	$370 \pm 13$
	40	$12.0 \pm 0.6$	$220 \pm 9$	$180 \pm 7$
		$24.2 \pm 0.7$	$360 \pm 15$	$140 \pm 8$

\* в числителе – невулканизированные смеси, в знаменателе – вулканизированные композиции.

Для оценки работоспособности полученных композиций в условиях повышенной температуры были проведены исследования по определению стойкости материалов к искусственному старению. Характер деформирования (рис. 3, кривые 3,4) и механические характеристики (табл. 5) состаренного динамического вулканизата на основе 1,2-ПБ не изменяются, что говорит о его стабильности.

Для динамических вулканизатов на основе СКЭПТ наблюдается незначительное увеличение относительного удлинения и прочности при растяжении после термоокислительного старения (рис. 3 кривые 1, 2, табл. 5). Следует отметить и такой нежелательный факт, как снижение модуля при небольших удлинениях, что может отрицательно сказаться на работоспособности изделий из этого материала. Следовательно, ДТЭП на основе 1,2-ПБ более стабильны в условиях искусственного старения по сравнению с ДТЭП на основе СКЭПТ. Свойства

первых под действием повышенной температуры изменяются незначительно.

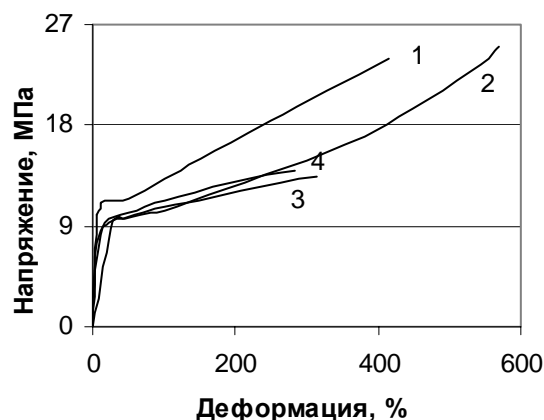


Рис. 3. Кривые растяжения исходного (1,3) и состаренного (2,4) динамического вулканизата на основе 1,2-ПБ (3,4) и СКЭПТ (1,2). Содержание каучука 40 мас.%.

Таблица 5. Механические свойства динамических вулканизатов ПЭ- СКЭПТ и ПЭ - СКД-СР, подвергшихся термоокислительному старению\*. Содержание каучука в материалах 40 мас.%.

ДТЭП	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение, %
ПЭ - СКД-СР	$13.8$	$320$	$150$
	$13.9$	$270$	$120$
ПЭ - СКЭПТ	$24.0$	$330$	$360$
	$24.5$	$570$	$330$

\* в числителе – свойства исходных, в знаменателе – состаренных ДТЭП

Таким образом, проведенный анализ свойств смесей и динамических вулканизатов на их основе показал, что природа каучука оказывает влияние на характер деформирования и механические свойства материалов. При искусственном старении ДТЭП на основе 1,2-

ПБ сохраняют свои свойства и более стабильны, чем ДТЭП на основе СКЭПТ.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0143 от 15.06.2009