

Модифицированные этиленпропиленовые каучуки с ненасыщенными каучуками и реакционноспособными низкомолекулярными соединениями

Ш. М. Мамедов^a, Э. Н. Ахмедов^b, С. В. Рзаева^{b,*}

^aИнститут радиационных проблем Министерства науки и образования Республики Азербайджан,
г. Баку, AZ1143, Азербайджан

^bАзербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
г. Баку, 1010, Азербайджан

*e-mail: soni_76@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023

После доработки 06.03.2024

Принята к публикации 11.03.2024

Исследовано влияние добавок ненасыщенных каучуков и реакционноспособных низкомолекулярных соединений на структуру и свойства модифицированных этилен-пропиленовых каучуков (СКЭП). Методы синтеза предполагают введение указанных компонентов в процесс вулканизации с целью улучшения ключевых характеристик полимерных материалов. Результаты исследования охватывают анализ реологических, термических и механических свойств модифицированных СКЭП. Установлено, что введение ненасыщенных каучуков и реакционноспособных низкомолекулярных соединений приводит к существенным изменениям в структуре полимерной матрицы. Полученные композиты проявляют улучшенные механические свойства, включая повышенную прочность и эластичность. Реологический анализ выявил изменения в вязкоупругих свойствах материала, что свидетельствует о модификации внутренней сетки полимера. Представленные результаты расширяют понимание процессов модификации эластомеров и подчеркивают потенциал указанных добавок для создания полимерных материалов с оптимизированными свойствами. Практическая значимость этих результатов может пролить свет на новые пути разработки современных полимерных композитов с улучшенной производительностью и долговечностью.

Ключевые слова: этиленпропиленовый каучук, бинарные смеси, дикумилпероксид, вулканизаты, время вулканизации

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.2.64>

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии в области полимерных материалов постоянно развиваются, стремясь к улучшению свойств и расширению областей их применения. В этой статье исследование, посвященное влиянию различных компонентов на технологические свойства полимерных смесей, играют важную роль в оптимизации производства и создании материалов с улучшенными характеристиками.

Настоящая статья посвящена анализу воздействия бутадиен-нитрильного каучука (БНК) на комплекс технологических свойств бинарных смесей, основанных на синтетическом каучуке на этиленпропиленовой основе (СКЭП). БНК, известный своей уникальной структурой, содержащей блоки бутадиена и акрилонитрила, представляет собой перспективный компонент для модификации полимерных материалов [1–4]. В сочетании с СКЭП, устойчивым к высоким температурам и агрессивным средам, эти композиции обещают расширить границы применения эластомеров.

Основной целью нашего исследования является системный анализ механических,

термических, химических и реологических свойств бинарных смесей БНК и СКЭП. Мы стремимся выявить оптимальные пропорции компонентов, обеспечивающие максимальное улучшение технологических характеристик, с учетом потребностей конечных пользователей.

Результаты данного исследования не только внесут вклад в наше понимание влияния компонентов на свойства эластомерных материалов, но также могут поддержать разработку новых материалов, способных сочетать в себе преимущества обоих компонентов.

Бутадиен-акрилонитрильный каучук – это каучуковый синтетический полимер, также известный под торговой маркой Nitrile Rubber (NBR). Этиленпропиленовые каучуки являются другим типом синтетического каучука, который включает в себя полимеры, основанные на этилене и пропилене.

Исследования влияния БНК на комплекс технологических свойств бинарных смесей на основе СКЭП могут включать ряд аспектов:

1. Механические свойства:

- прочность на разрыв;
- удлинение при разрыве;
- износостойкость.

Таблица 1. Свойства НРС в качестве вулканизирующих агентов

Соединения, испытанные в качестве НРС для полимерных систем СКЭП-БНК	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Растворимость	Удельная поверхность адсорбции, м ² /г	Диаметр, размер частиц, Нм	Разница электроотрицательности	Скорость структурирования по Муни, мин	Энергия ионизации, кДж/моль
4,4'-дитиобис-N-фенил малеимид (ДТБФМ)	147–150°	1,26	хлороформ					
2,5-диметил-2,5-дитил пероксид гексан (пероксид дикумила - ПД)	224–230°	0,264	ацетон					
2,4-диамин-6-фенил симм-триазин (ДАФСТ)	105–115°	1,17	толуол					
Сложный эфир нафтеновой кислоты (ЭНК)	120–130°	1,102	ацетон					
Технический углерод печной (ПЗ2С) $c_{x,y}$				75–85	36–40			
Оксид цинка (ZnO)			щелочи	20–35	35–40	2,0	5	905,8
Оксид магния (MgO)			вода	20–25	4–50	2,30	8	737,9
Оксид кадмия (CdO)			вода	22–25	45–22	2,12	7	867,2
Оксид кальция (CaO)			вода	18–22	50–58	1,5–1,7	12	589,4

2. Термические свойства:

- температурная стойкость;
- теплопроводность;
- теплоемкость.

3. Химические свойства:

- взаимодействие с химическими веществами;
- устойчивость к окислению и агрессивным средам.

4. Реологические свойства:

- вязкость и текучесть смесей при различных температурах и деформационных условиях.

5. Эластомерные свойства:

- воспроизводимость формы после деформации;
- упругость.

6. Обработка и формирование:

- влияние на процессы формирования и обработки, такие как экструзия и прессование.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются: этиленпропиленовые (СКЭП) и бутадиен-нитрильные каучуки (БНК), низкомолекулярные реакционно-способные соединения (НРС): 4,4'-дитиобис-N-фенилмалеимид (ДТБФМ), 2,5-диметил-2,5-дитрет-бутилпероксид (ДТБП) гексан (пероксид дикумила – ПД), 2,4-диамин-6-фенил-симм-триазин (ДАФСТ). Характеристика НРС дана в табл. 1.

Этиленпропиленовые каучуки получают при каталитической сополимеризации этилена и пропилена в присутствии комплексообразующих катализаторов. Молекулы СКЭП состоят из чередующихся звеньев этилена и пропилена. Содержание звеньев составляет 30–50 моль%.

Бутадиен-нитрильные каучуки получают радикальной полимеризацией в водных эмульсиях [5–7].

Исходными мономерами служат бутадиен-1,3 и нитрилакриловая кислота (НАК). Молекулы БНК состоят из чередующихся звеньев бутадиена, которые полимеризуются в основном в положении 1,4 и частично в положении 1,2, и нитрилакриловой кислоты.

Остальные использованные в работе компоненты эластомерных смесей и растворителей были получены в серийном производстве и удовлетворяют требованиям соответствующих ГОСТ и ТУ.

Изготовление эластомерных смесей.

Совмещение СКЭП-50 и СКН-40 проводили на лабораторных вальцах при соотношении 50:50 при температуре 40–70 °С в течение 5–7 мин.

Рецепты эластомерных смесей приводятся по ходу изложения материала. Исследование модификации и структурирующего действия НРС на полимерных системах (СКЭП-БНК) проводили на модельных смесях, содержащих полимерные системы, один из НРС и оксид металла.

После совмещения полимеров на вальцах для получения высококачественных смесей вводили в состав полимерных систем НРС. Предварительно пластифицировали на вальцах в течение 12–15 мин. Общая продолжительность изготовления модельных смесей составила 15–18 мин.

Вулканизация (сшивание) и предварительный подогрев смесей осуществляли в лабораторных прессах с размером плит 600×600 мм при давлении 300 атм. В случае комбинированной радиационно-термической вулканизации смесь, предварительно прогретую в прессах при 150 °С в течение 5–7 мин., облучали с помощью источника ионизирующего излучения CO^{60} . Конструкцией, примененной для этой цели, служила радиационная установка К-25. Пресс-формы с образцами или детали после предварительного прогрева в прессе были помещены в центральный канал установки К-25, после чего производилось радиационное облучение.

В случае радиационной вулканизации образцы и эластомерные материалы формовали в прессе (без дальнейшей выдержки при повышенной температуре), а затем также в пресс-формах загружали в центральный канал установки К-25 и облучали. Мощность источника излучения в период исследования составляла 4,9 гр/с. Режимы вулканизации в каждом случае приводятся по ходу изложения материала.

В процессе пластикации полимерных систем можно выделить три стадии:

1. Деструкция каучука. На этой стадии молекулярная масса полимерных систем СКЭП-БНК уменьшается, что сопровождается снижением вязкости при τ 5 мин. Полимерная смесь полностью растворима, однако увеличение эластического восстановления указывает на протекающее на этой стадии его сшивание с БНК и образование разветвленных структур.

2. Структурирование полимерных систем. На этой стадии сшивания преобладает спад деструкции. Наблюдается возрастание молекулярной массы (η), также повышается и число цепей сетки ($1/M_c$).

3. Гелеобразование. Наблюдается быстрое увеличение содержания и плотности геля до некоторой практически постоянной величины. Молекулярная масса золь-фракции полимерных систем резко снижается. Вязкость по Муни пройдя через максимум уменьшается. Кроме того, наблюдается снижение жесткости и пластичности полимерных систем в связи с ростом выхода сшивания.

Методы исследования свойств эластомерных смесей и вулканизатов. Пластичность эластомерных смесей определяли на пластомере

при 20 °С (ГОСТ 415–75) и вычисляли по формуле:

$$P = S \times R,$$

где S – мягкость; R – отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия.

Жесткость эластомерных смесей определяли на дефометре (ГОСТ 10201–75).

Исследование способности к преждевременной вулканизации эластомерных смесей и вязкости смесей производилось на вискозиметре ВР-2. Испытание проводилось в соответствии с ГОСТ 19920.19–74.

Реологические свойства (характеристическая вязкость) термических и радиационных вулканизатов определяли в толуоле при 20°С по известной методике на капиллярном вискозиметре типа Убеллоде.

Расчет проводили по уравнению Марка–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ при значении константы $K = 1,9 \times 10^4$ и $\alpha = 0,64$ для толуола.

Параметры проставленной сетки полученных вулканизатов (концентрация поперечных связей (n')), число сшитых молекул ($1/M_{nc}$) определяли методом равновесного набухания в толуоле. Образцы вулканизатов выдерживали в толуоле в течение суток.

Степень равновесного набухания рассчитывали по уравнению:

$$Q = \frac{\rho_k \left(\frac{P_{наб}}{P_{нач}} - 1 \right) + S}{\rho P (F - S)},$$

где ρ_k – плотность каучука, г/см³; ρ_p – плотность растворителя, г/см³, $P_{наб}$, $P_{нач}$ – начальная масса и масса набухшего образца, г; S – золь-фракции; F – относительное содержание каучука в образце (по рецепту).

Изменение молекулярной структуры модифицированного полимерного состава определяли методом Фурье-спектроскопии в области 700–3200 см.

Полимерные системы растворяли в толуоле в течение 24 ч. Пленки каучука получали путем нанесения раствора на подложку и постоянного испарения растворителя. Спектры образцов регистрировали после прогрева в прессе.

Густоту пространственной сетки полученных вулканизатов исследовали методом золь-гель анализа, при этом экстрагировали образцы горячим ацетоном в течение 24 ч, высушивали их до постоянной массы, а затем вновь экстрагировали холодным бензолом в течение 30 ч.

Физико-механические свойства вулканизатов (прочность, относительное удлинение, накопление остаточной деформации, эластичность, твердость) определяли в соответствии с

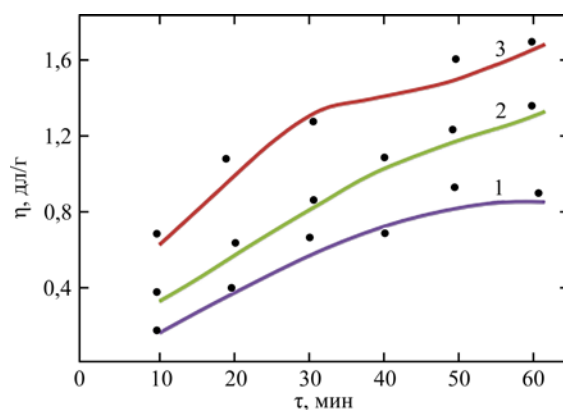


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости в полимерных системах от продолжительности вулканизации при 423 К:
1 – СКЭП-БНК (80:20); 2 – СКЭП-БНК (70:30); 3 – СКЭП-БНК (60:40).

общими требованиями при проведении физико-механических испытаний по ГОСТ 269–88, ГОСТ 270-76, ГОСТ 261-79, ГОСТ 241-84, ГОСТ 271-77, ГОСТ 263-75.

Набухание наполненных вулканизатов в агрессивных средах определяли в соответствии с ТУ 38005204–81 при 100 °С.

Исследование теплостойкости вулканизатов проводили в термостате и с помощью дифференциального термического анализа. Запись термографических кривых осуществляли на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости подъема температуры 5°С/мин в массе образца 350 г. Образцы предварительно измельчали до состояния крошки и затем помещали в тигли.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕТКИ ВУЛКАНИЗАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИД ДИКУМИЛА (СКЭП-БНК-ПД)

Вулканизация СКЭП вследствие особенностей их химического строения не может быть осуществлена серой в сочетании с органическими ускорителями вулканизации. Эти вулканизирующие агенты могут быть использованы только для СКЭП с относительно большим числом непредельных групп (винильная в боковой цепи), такие каучуки могут вулканизоваться либо серой, либо органическими продуктами пероксида.

Для вулканизации СКЭП при различных соотношениях с БНК применяли пероксид дикумила (ПД). Достижимая при этом скорость вулканизации зависит не только от выбора ПД, его дозировки и температуры вулканизации, но также в значительной степени и от структуры полимерных систем (СКЭП-БНК).

На рис. 1 приведены данные по изменению характеристической вязкости полимерных систем в зависимости от времени вулканизации. Исследования показали, что с увеличением времени вулканизации повышается молеку-

лярная масса у всех полимерных систем. Для системы СКЭП-БНК-ПД при соотношениях 80:20 характеристическая вязкость составляет $0,6 \times 10^{-4}$ (рис. 1, кривая 1), а для систем (70:30) и (60:40) – $1,1 \times 10^{-4}$ и $1,5 \times 10^{-4}$ (кривые 2, 3).

Из полученных кривых следует, что при термическом воздействии на все исследуемые полимерные системы происходят реакции, приводящие к процессу сшивания СКЭП за счет двойных связей (винильные группы).

Необходимо отметить, что при различных соотношениях полимерных систем в присутствии ПД по-разному происходит процесс структурирования после прогрева в прессе при температуре 423 К. Применение ПД в гетерогенных системах обеспечивает достаточно быстрое сшивание при соотношениях 60:40.

При повышении содержания ПД от 3,0 до 6,0 мас.ч. происходят следующие изменения. Исследование вулканизации полимерных систем при введении в систему ПД выше 3,0 мас.ч. (5,6 мас.ч.) показало, что активации процесса сшивания в этом случае не наблюдается. Полученные экспериментальные данные показывают, что образование с относительно высоким выходом сшивков при вулканизации насыщенного СКЭП при соотношениях с БНК (60:40) под действием температуры возможно лишь в присутствии вулканизирующего агента пероксида дикумила.

СКЭП, поскольку не имеют двойных связей, не могут быть сшитыми после прогрева (423 К). Особенно большое практическое значение имеет формирование ненасыщенных винильных групп в микромолекуле СКЭП и реакционноспособных низкомолекулярных пероксид дикумила при контроле сшивания, образующихся за счет того, что полимерная цепь превращается в свободный радикал, который насыщается другим же радикалом с образованием С-С связей, приводящих к улучшению выхода параметра пространственных сеток вулканизатов [2].

Из представленных данных видно (табл. 2), что в пределах 20–40 мин. прогрев в

Таблица 2. Изменение параметров пространственной сетки полимерных систем от продолжительности пероксидной вулканизации (423 К × 60')

№	Состав	Продолжительность вулканизации, мин.	Число поперечных связей, $n'_c \times 10^{-19} \text{ см}^3$	Число сшитых молекул, $1/M_{нт}$ моль/см ³	Молекулярная масса золь-фракции, %	Степень набухания в толуоле, %	Доля золь-фракции, S %
1	СКЭП-БНК-ПД (80:20)	20	2,7	1,59	5140	61,8	0,68
		40	3,2	1,32	5280	54,3	0,77
		60	4,8	1,25	5500	48,8	0,85
2	СКЭП-БНК-ПД (70:30)	20	3,3	1,81	6200	55,0	0,74
		40	3,9	1,67	6340	47,4	0,86
		60	5,3	1,55	6660	40,1	0,92
3	СКЭП-БНК-ПД (60:40)	20	4,0	1,89	6540	49,9	0,87
		40	4,7	1,74	6750	44,2	0,95
		60	6,2	1,69	7020	39,5	1,23

пероксидных образцах вызывает ускорение процесса структурирования полимерных систем. Выход концентрации поперечных связей (n'_c) наблюдается при режиме 423 К × 60' для смеси 1 (80:20) $4,8 \times 10^{-19} \text{ см}^3$, а для других смесей (2, 3) – $5,3 \times 10^{-19} \text{ см}^3$ и $6,2 \times 10^{-19} \text{ см}^3$. Такое же изменение наблюдается для молекулярной массы золь-фракции ($1/M_{нс}$).

Одновременно следует отметить, что низкий выход числа сшитых молекул ($1/M_{нт}$), вероятно, связан с расходом молекул на одно см³ вулканизата в процессе прогрева, который приводит к появлению новых поперечных связей, в результате повышается густота пространственной сетки вулканизатов. Это подтверждается снижением образцов массы после набухания в толуоле в течение 24 ч.

Таким образом, установлено, что густота сеток и степень поперечного сшивания у пероксидных вулканизатов (60:40) больше, чем у полимерных систем 1 и 2.

ВЛИЯНИЕ σ - И γ -ОБЛУЧЕНИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ СКЭП-БНК

Поскольку образование свободных радикалов в полимерных цепях во многих случаях вызывает их структурирование, то, по существу, для вулканизации могут быть использованы все те химические или физические методы, применение которых приводит к образованию радикалов на полимерных цепях. Образование таких радикалов в результате дегидрирования и, следовательно, сшивание полимеров достигаются под действием излучения высокой энергии, которое, таким образом, можно рассматривать как своего рода косвенный вулканизирующий агент.

Реологический метод позволяет получить важную информацию для оценки эффективности действия γ -облучения на молекулярное строение полимерных систем, а также понять сущность процесса переработки СКЭП. Все это обуславливает несомненный интерес к реологическому методу исследования радиационных вулканизатов как эффективному способу решения вышеуказанных проблем.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что характеристическая вязкость при малых дозах (200 кГр) для полимерных систем 1 (80:20) составляет 0,3, а для полимерных систем 2 и 3 с возрастанием поглощенной дозы увеличивается молекулярная масса (0,5; 0,9).

С возрастанием вязкости (выше 600–800 кГр) характеристическая вязкость полимерных систем падает. Уменьшение молекулярной массы полимерных систем – результат деструкции главной цепи полимера. Минимальное повышение вязкости в области значений поглощенной дозы 200–500 кГр может быть связано с образованием пространственных структур вследствие реакции внутримолекулярного поперечного сшивания [5, 8, 9].

Применение золь-гель метода для оценки эффективности действия γ -облучения на структуры полимерных систем (СКЭП-БНК) представляет интерес в том отношении, что в отличие от пероксидных вулканизатов позволяет производить оценку влияния БНК при различных соотношениях на выход параметров пространственной сетки вулканизатов.

Результаты эксперимента показывают, что накопление поперечных связей при облучении с большой скоростью происходит при соотношении образцов 60:40 (рис. 3). При этом эффективный радиационно-химический выход (РХВ) числа цепей сетки при дозах 500 кГр составляет

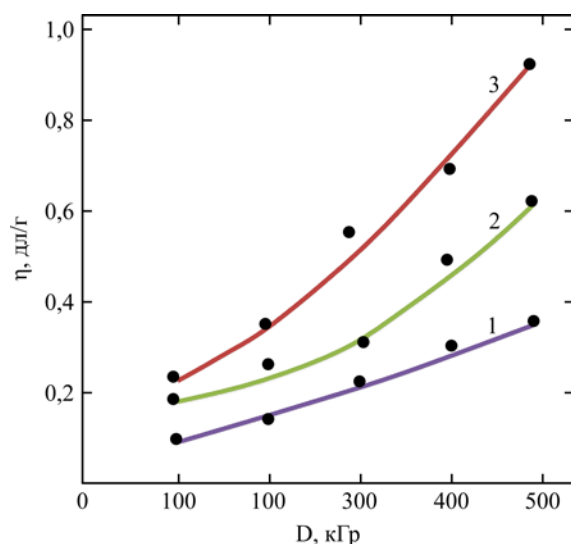


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полимерных систем (СКЭП-БНК) от дозы облучения: 1 – СКЭП-БНК (80:20); 2 – СКЭП-БНК (70:30); 3 – СКЭП-БНК (60:40).

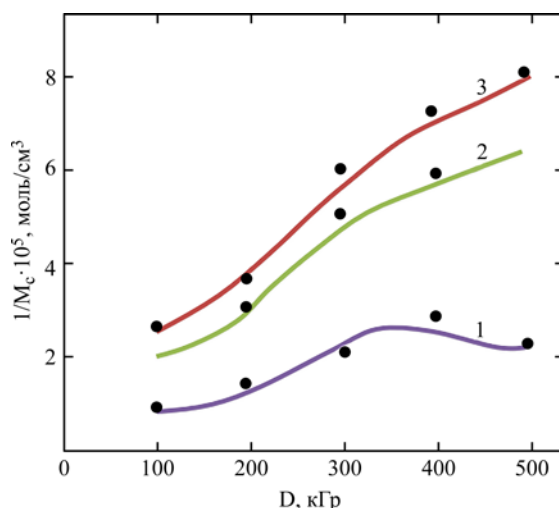


Рис. 3. Зависимость выхода числа цепей сетки в полимерных системах от дозы облучения: 1 – СКЭП-БНК (80:20); 2 – СКЭП-БНК (70:30); 3 – СКЭП-БНК (60:40).

8,0 связей на 100 эВ и 2,1 связи у образца 3 (80:20).

При одной и той же дозе 400 кГр выход числа сшитых молекул в образце 1 составляет $2,1 \cdot 10^5$, а в других (2, 3) – $2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ моль/см³ (рис. 4.)

Следует отметить, что изменение среднечисленной молекулярной массы связано с процессами сшивания, которые приводят к росту параметров густоты пространственной сетки вулканизатов. С повышением дозы облучения интенсифицируются межмолекулярные цепные реакции, развивающиеся в полимерных системах. Наличие поперечных С-С связей может привести к дополнительному сшиванию или к дополнительной деструкции в зависимости от содержания БНК. Возможно, именно это обстоятельство приводит к повышению выхода поперечных связей в полимерных системах при разных соотношениях.

Таким образом, сопоставление данных по изменению радиационно-химического выхода сшивков поперечных связей показывает, что в

процессе радиолитического полимеризации систем СКЭП-БНК происходит увеличение общей ненасыщенности в макромолекуле СКЭП и повышение чувствительности к действию излучения, проявляющиеся в росте эффективного выхода сшивания, молекулярной массы и поперечных связей в области доз 100–500 кГр.

Учитывая технические свойства модифицированных термических и радиационных вулканизатов, можно рекомендовать полимерные системы (СКЭП-БНК) при соотношениях 60:40 для исследования в дальнейшем других показателей композиций.

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЕТКИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ СКЭП-БНК В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Процесс вулканизации насыщенных каучуков существенно отличается от процесса вулканизации ненасыщенного каучука. Для радиа-

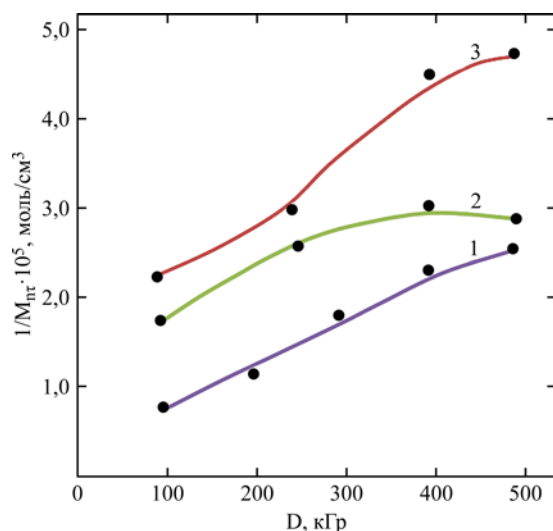


Рис. 4. Зависимость концентрации числа сшитых молекул в полимерных системах от дозы облучения: 1 – СКЭП-БНК (80:20); 2 – СКЭП-БНК (70:30); 3 – СКЭП-БНК (60:40).

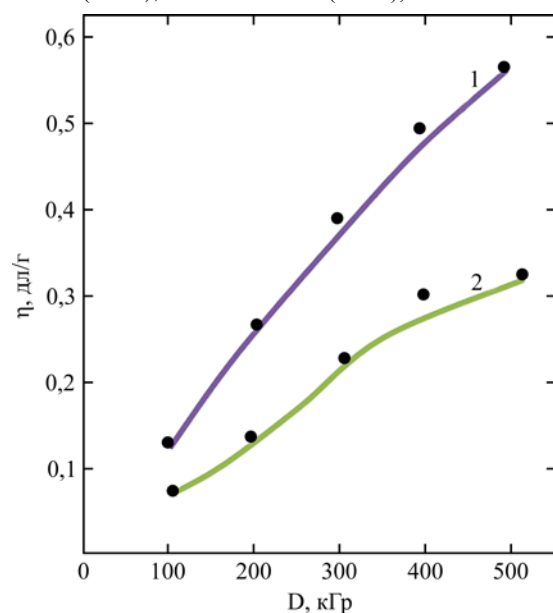


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости вулканизатов от продолжительности облучения: 1 – СКЭП-БНК-ZnO; 2 – СКЭП-БНК-MgO.

ционной вулканизации смесей на основе полимерных систем СКЭП-БНК необходимы оксиды металлов, причем в качестве сшивающего агента большей частью применяются различные сорта оксидов металла.

Взаимодействие эластомеров с низкомолекулярными оксидами металлов является важным фактором при вулканизации под действием γ -квантов, поскольку радиационные вулканизаты, не содержащие низкомолекулярные добавки, не обладают необходимым комплексом свойств. Структурирование эластомеров путем введения в качестве сшивающего агента оксидов металлов достигается при сравнительно небольших поглощенных дозах.

В связи с изложенным представляется целесообразным использовать при вулканизации полимерных систем (СКЭП-БНК, 60:40) методом радиационной вулканизации введение в

полимерную систему низкомолекулярных сшивающих агентов – оксидов цинка и магния.

Для выбора наиболее рациональных путей радиационной вулканизации полимерных смесей СКЭП-БНК проведены исследования по установлению общих закономерностей влияния γ -облучения на структуру и свойства вулканизатов. При этом принимали во внимание влияние структуры и состава СКЭП-БНК на радиационно-химический выход. Оценивали число цепей сетки ($1/M_c$) и число сшитых молекул ($1/M_{cr}$), возникающих в результате взаимодействия между низкомолекулярными компонентами и эластомером, которые в итоге определяют вулканизатов. Согласно литературным данным, оксид цинка и магния обладает наименьшей шириной запрещенной зоны. Степень дисперсности ZnO и MgO оказывает значительное влияние на ее активность при радиационной вулканизации.

Таблица 3. Число цепей сетки и число сшитых молекул в радиационных вулканизатах, по данным о набухании в толуоле после облучения дозой 500 кГр

Вулканизация	Число цепей сетки, $1/M_c \times 10^5$ моль/см ³	Число сшитых молекул, $1/M_{пс} \times 10^5$ моль/см ³	Химические связи
СКЭП-БНК-S	8,6	2,7	C-S-C
СКЭП-БНК-ZnO	6,3	1,4	C-C
СКЭП-БНК-MgO	4,0	0,8	C-C

Таблица 4. Зависимость скорости структурирования смесей на основе СКЭП-БНК (60:40) с ДТБФМ от вида оксида металла

№	Состав	Продолжительность вулканизации, мин	Число поперечных связей, $n'_c \times 10^{-19}$, см ⁻³	Прочность при разрыве, ρ_z , МПа	Относительное удлинение, E %	Остаточное удлинение, ϵ %
1	СКЭП-БНК-ПД-ZnO	60	6,3	8,5	750	24
2	СКЭП-БНК-ПД-ZnO-ДТБМ	20	10,0	12,7	700	18
3	СКЭП-БНК-ПД-MgO-ДТБМ	30	8,3	11,0	680	12

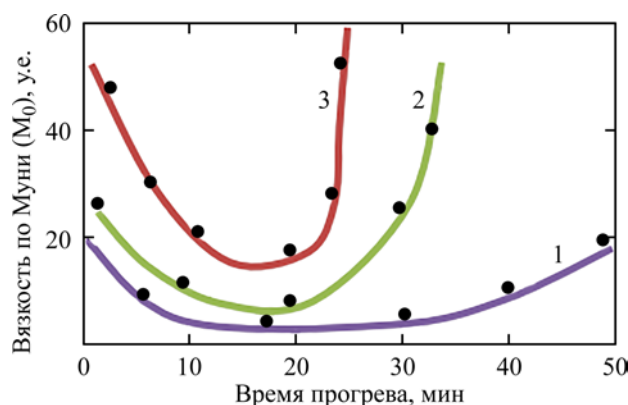


Рис. 6. Изменение вязкости эластомерных смесей на основе полимерных систем СКЭП-БНК (60:40) в процессе прогрева при 436 К: 1 – СКЭП-БНК-ПД-ZnO; 2 – СКЭП-БНК-ПД-MgO-ДТБФМ; 3 – СКЭП-БНК-ПД-ZnO-ДТБФМ.

Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что с повышением дозы облучения от 100 до 500 кГр возрастает значение показателя, который условно можно называть характеристической вязкостью растворов.

При этом для образца 1 наблюдается большая скорость изменения молекулярной массы, которая содержит связи C-C, что обеспечивает более высокие значения характеристической вязкости, чем для вулканизата 2 (СКЭП-БНК-MgO). Дальнейшее повышение дозы облучения (выше 500 кГр) сопровождается уменьшением характеристической вязкости, что, по нашему мнению, свидетельствует о снижении структурирования.

Результаты золь-гель анализа приведены в табл. 3. Они показывают число цепей сетки и число сшитых молекул в исследованных образцах и указывают на то, что наиболее активной из исследуемых структурирующих систем является система 1 (СКЭП-БНК-ZnO). Это свидетельствует о том, что оксиды металла

принимают непосредственное участие в процессе структурирования. Густота образующейся пространственной сетки у образца 1 выше, чем у вулканизата с участием MgO.

Таким образом, анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод об эффективности использования низкомолекулярных добавок – оксида цинка и магния – в качестве сшивающего агента для радиационной вулканизации.

ВЛИЯНИЕ МАЛЕИМИДА НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ СКЭП-БНК ОКСИДОМ МЕТАЛЛА

Для интенсификации процесса вулканизации эластомерных смесей, а также для создания эластомерных материалов на основе модифицированных каучуков общего назначения, отличающихся высокой теплоустойчивостью и устойчивостью к агрессивным средам, необходима разработка принципиально новых вулканизирующих систем.

Одним из эффективных путей решения является применение в качестве вулканизирующих агентов соединений с функциональными группами, обеспечивающих образование в процессе вулканизации эластомерных смесей термостойких поперечных связей. Наибольший интерес из соединений такого типа представляют производные малеимида (4,4'-дитиобис-N-фенилмалеимид – ДТБФМ). Производные малеимида мало изучены при вулканизации насыщенного СКЭП и описаны в основном в патентной литературе [6, 8].

Кроме универсальной способности вулканизовать практически все каучуки общего и специального назначения, малеимида проявляют себя как ускорители сшивания полимеров.

Результаты исследования показали, что процесс сшивания полимерных систем при отсутствии ДТБФМ протекает медленно и степень поперечного сшивания невелика (рис. 6, табл. 4). Ускорение процесса вулканизации полимерных систем наблюдается лишь в присутствии ДТБФМ, характеризующегося наибольшей реакционной способностью. При этом число поперечных связей в эластомере возрастает почти в два раза.

Эффективность структурирующего действия ДТБФМ повышается в присутствии инициаторов (оксидов цинка и магния). Согласно ранее проведенным исследованиям и литературным данным [3–8], при вулканизации эластомерных смесей малеимидами в присутствии оксидов металлов в результате взаимодействия двойных связей малеимидных колец с макрорадикалами каучука, образующимися под действием радикалов инициатора, возникают поперечные связи структур.

Характерной особенностью вулканизации систем исследуемым малеимидом является отсутствие явления реверсии в процессе высокотемпературной вулканизации. При исследовании влияния инициаторов на вулканизационную активность с ДТБФМ установлено, что наиболее высокая стойкость к вулканизации достигается при применении оксида цинка и ДТБФМ (рис. 6), наименьшая – без ДТБФМ. Прочностные свойства вулканизатов, содержащих разные оксиды металлов, показаны в табл. 4.

Проведенные испытания показали (табл. 4), что наибольшие пределы прочности при разрыве и относительное удлинение наблюдаются у вулканизата с оксидом цинка. Причина повышенной прочности указывает на образование в присутствии ДТБФМ и исследуемых инициаторов (MgO, ZnO) различных вулканизационных активностей, в которых наряду с малеимидными присутствуют и другие поперечные связи,

строение и концентрация которых зависят от типа применяемых инициаторов. Так, оксид цинка способен, по-видимому, не только ускорить процесс вулканизации малеимидами, но и выступить в роли самостоятельного структурирующего агента, образующего C-C и C-S-C поперечные связи, которые приводят к повышению прочностных свойств малеимидных вулканизатов.

Таким образом, эффективность действия систем на основе малеимида (ДТБФМ) существенно зависит от строения как самого малеимида, так и инициатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ состояния научных и прикладных исследований в области реологии и переработки насыщенных эластомеров показал возможность целенаправленного регулирования структуры СКЭП путем введения (прививки) в макромолекулу СКЭП высокомолекулярного ненасыщенного бутадиен-нитрильного каучука, приводящего к образованию межмолекулярных связей в результате радиационного и пероксидного сшивания, которые способствуют изменению структуры и свойств СКЭП.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что реологические свойства модифицированных полимерных систем определяют не только изменения характеристической вязкости, но и макроскопические характеристики геля. Увеличение молекулярной массы полимерных образцов приводит к росту выхода числа цепей сетки, которое влияет на параметр пространственной сетки полученных вулканизатов при участии полимерного пероксида.

Приведенные исследования позволяют выявить влияние ускорителя (ДТБФМ) активатора (ZnO) технического углерода на процесс вулканизации модифицированного СКЭП при различных совмещениях с БНК (80:20; 70:30; 60:40). Установлены активность низкомолекулярных продуктов и их роль в процессе вулканизации, а также кинетические параметры.

При совмещении насыщенного СКЭП с БНК каучуки, композиции обладают повышенной непредельностью и вследствие этого более высокой скоростью вулканизации.

При соотношении компонентов 60:40 обеспечивается по возможности равная скорость сшивания обоих полимерных фаз.

Экспериментальным путем установлено, что в ходе вулканизации СКЭП при совмещении с непредельным БНК от (60:40) при помощи пероксид дикумила в макромолекуле протекает реакция первого порядка. В отличие от вулкани-

зации тиурамами наблюдается прямая пропорциональность между расходом сшивающего агента (ПД), числом образовавшихся мест сшивки и увеличением молекулярной массы. По этой причине, вероятно, распад ПД протекает гомологическим путем с образованием радикальных продуктов, и сшивание происходит по радикальному механизму.

ВЫВОДЫ

В ходе проведенного исследования, направленного на изучение влияния ненасыщенных каучуков и реакционноспособных низкомолекулярных соединений на структуру и свойства модифицированных этиленпропиленовых каучуков, были сделаны следующие ключевые выводы:

- Модификация СКЭП сказывается положительно на механических свойствах композитов. Улучшенная прочность и эластичность указывают на эффективное укрепление полимерной матрицы за счет введения ненасыщенных компонентов.

- Реологический анализ выявил изменения в вязкоупругих свойствах модифицированных СКЭП, что свидетельствует о формировании новых взаимосвязей между молекулами полимера и добавленными компонентами.

- Полученные результаты не только представляют новые научные данные в области модификации полимеров, но и имеют практическую значимость. Модифицированные СКЭП обладают улучшенными свойствами, что может быть полезным в различных промышленных приложениях, требующих высокопроизводительных эластомеров.

В целом, представленная статья раскрывает перспективы создания высокопроизводительных полимерных композитов путем модификации этиленпропиленовых каучуков с использованием ненасыщенных каучуков и реакционноспособных низкомолекулярных соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liyanaarachchi, L.A.D.A. and Liyanage, N.M.V.K., The effectiveness of a water-soluble synthetic acrylic polymer in enhancing reinforcing action of silica in carboxylated acrylonitrile butadiene rubber latex, *Moratuwa Eng. Res. Conf. (MERCVon)*, 2015, p. 240. <https://doi.org/10.1109/MERCCon.2015.7112352>
2. Ramasinghe, R.L.P., Gannoruwa, G.K.B.M. and Liyanage, N.M.V.K., Use of surface modified silica in reinforcing carboxylated nitrile rubber latex, *Moratuwa Eng. Res. Conf. (MERCVon)*, 2016, p. 361. <https://doi.org/10.1109/MERCCon.2016.7480168>
3. Maansilla, M.A., Marzocca, A.J., Macchi, C. and Somoza, A., Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties, *Polym. Test.*, 2017, vol. 63, p. 150. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025>
4. Lipińska, M. and Imiela, M., Morphology, rheology and curing of (ethylene-propylene elastomer/hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber) blends reinforced by POSS and organoclay, *Polym. Test.*, 2019, vol. 75, p. 26. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.020>
5. Ahmedov, E., Mammadov, N. and Rzayeva, S., The mechanism of electric discharge effect on the modification process of linear low-density polyethylene, *Przegląd Elektrotech.*, 2023, vol. 99, no. 6, p. 208. <https://doi.org/10.15199/48.2023.06.42>
6. Рзаева, С.В., Исследование структурных и механических свойств модифицированных этиленпропиленовых каучуков в присутствии 4,4'-дифенилпиперидина, *Вестник науки*, 2022, т. 5, № 7, с. 104.
7. Ahmedov, E., Safiyev, E., Rzayeva S., Mammadov N., et al., Obtaining a graft copolymer of polyethylene by electrodischarge synthesis, *Przegląd Elektrotech.*, 2023, vol. 99, no. 11, p. 100. <https://doi.org/10.15199/48.2023.11.17>
8. Mammadov, Sh.M., Rzayeva, S.A., Gojayeva T.F., Garibov, A.A., et al., Radiation-chemical structure of acrylonitrile butadiene rubber with copolymer vinyl chloride and vinyl acetate, *Amer. J. Polymer Sci.*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 76. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130304.03>
9. Althues, H., Simon, P., Philipp F. and Kaskel, S., Integration of zinc oxide nanoparticles into transparent poly(butanediolmonoacrylate) via photopolymerisation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, vol. 6, no. 2, p. 409. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.917>

Summary

The article deals with the study of the influence of additives of unsaturated rubbers and reactive low-molecular compounds on the structure and properties of modified ethylene propylene rubbers (EPR). Synthesis methods involve the introduction of those components into the vulcanization process in order to improve the key characteristics of polymer materials. The results of the analysis of rheological, thermal, and mechanical properties of modified EPR are presented. During the experiments, it was established that the introduction of unsaturated rubbers and reactive low-molecular compounds leads to significant changes in the structure of the polymer matrix. The resulting composites exhibit improved mechanical properties, including increased strength and elasticity. The rheological analysis revealed changes in the viscoelastic properties of the material, indicating modification of the internal polymer network. The presented results expand the understanding of elastomer modification processes and also highlight the potential of those additives to create polymer materials with optimized properties. The practical significance of the obtained results may shed light on new ways to develop advanced polymer composites with improved performance and durability.

Keywords: ethylene propylene rubber, binary mixtures, dicumyl peroxide, vulcanizates, vulcanization period