

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ И ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОВУЛКАНИЗАЦИЮ С цис-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОМ¹

© 1999 г. В. А. Шершнев, В. Д. Юловская, Н. В. Лямкина, М. И. Моторнов, Ю. В. Евреинов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 02.06.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Оценено влияние микроструктуры серии образцов СКЭПТ на их термомеханические свойства, формирование сетчатых структур при вулканизации, релаксационные свойства вулканизатов. С повышением содержания этиленовых звеньев величина высокоэластической деформации снижается и смещается в область более низких температур, одновременно растет доля необратимой составляющей деформации. Скорость сшивания и плотность сетки увеличиваются в этом же направлении (при равенстве содержания звеньев диена в СКЭПТ). При уменьшении исходной вязкости СКЭПТ возрастает продолжительность индукционного периода и снижается плотность сетки вулканизатов. Данные по времени корреляции вращательной подвижности парамагнитного зонда, релаксации напряжения вулканизатов при разных температурах, росту прочности при разрыве, модулю, относительного удлинения подтверждают наличие областей повышенного межмолекулярного взаимодействия в СКЭПТ с увеличением доли этиленовых звеньев. В смесях СКИ-3 со СКЭПТ обнаружен эффект взаимоусиления при росте разницы в продолжительности индукционных периодов сшивания индивидуальных эластомеров.

Совмещение высоконенасыщенных с малоненасыщенными или насыщенными эластомерами представляет собой одну из фундаментальных задач создания материалов на основе смесей полимеров. Примером такой смеси является материал на основе полидиенов и этиленпропилендиеновых (СКЭПТ) сополимеров [1]. В этом композите соединяются высокая реакционноспособность на стадии формирования материала и высокая эластичность со стабильностью физико-механических характеристик при действии внешних агрессивных факторов. Одной из причин, усложняющих получение качественного материала из смесей СКЭПТ с полидиенами (в частности, полизопреном СКИ-3), является трудность их совулканизации [2]. Здесь решающее значение имеет плотность сетки как в композиции в целом, так и в отдельных фазах составляющих ее несовместимых эластомеров [3], фазовая организация, химиче-

ские и физические связи внутри и между фазами. В связи с этим большое значение приобретает выбор соотношения полимерных компонентов смеси и состав вулканизующей группы [4]. В литературе практически отсутствуют данные о влиянии микроструктуры каучуков на кинетические параметры формирования в них сетчатых структур и взаимосвязи данного фактора со структурой и свойствами получаемых композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили серии образцов СКЭПТ марки "Royalen" фирмы "Uniroyal" и DSM (табл. 1), различающиеся соотношением этиленовых и пропиленовых звеньев в макромолекулах, содержанием диенового сомономера (этилиденборнен), а также вязкостью по Муни. Эти СКЭПТ совмещали с промышленным СКИ-3.

Данные по ММР получали методом ГПХ при 20°C (элюент ТГФ) на гель-хроматографе "Waters УРС-IIA". Температурные области развития

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32699а).

высокоэластических деформаций определяли по данным ТМА при импульсном нагружении [5] на приборе УИП-70.

Влияние строения СКЭПТ на его структурную неоднородность оценивали методом ЭПР-спектроскопии на приборе "Спектрометр ЭПР-100" с использованием в качестве парамагнитного зонда стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЭМПО).

Реокинетические параметры формирования сетчатых структур в СКЭПТ оценивали с помощью реометра "Monsanto-100". Сшивание проводили серно-сульфенамидной системой при 150°C в прессе под давлением 200 атм.

Результаты измерения ММР и растворимости изученных СКЭПТ приведены в табл. 2. При увеличении содержания этиленовых звеньев в структуре СКЭПТ, близком к 70%, каучук теряет способность растворяться при комнатной температуре в хлороформе. Гель разрушается при 70°C полностью и вновь восстанавливается при охлаждении раствора. Это указывает на наличие прочной флюктуационной сетки, возможно, связанной с повышенной микроблочностью этиленовых звеньев в СКЭПТ [6]. Этот факт, очевидно, объясняет наблюдаемые заниженные значения молекулярной массы СКЭПТ марок R539, 778 и 4778, характеризующихся при этом высокой вязкостью Муни и имеющих некоторое ограничение в растворимости.

Как видно из данных ТМА, представленных на рис. 1а, с увеличением содержания звеньев этилена в составе СКЭПТ снижается максимальная величина высокоэластической деформации с одновременным смещением ее положения в область более низких температур. Это может быть связано с образованием устойчивых надмолекулярных структур, обусловленных микроблочным распределением звеньев этилена в сополимере. В пользу этого предположения свидетельствует увеличение времени корреляции подвижности низкомолекулярного зонда с ростом содержания этиленовых звеньев (табл. 3). Вопрос об указанных надмолекулярных структурах является предметом дальнейшего изучения другими методами. Разрушение надмолекулярных структур при импульсном нагружении происходит в интервале 20–50°C. Снижение обратимой составляющей деформации сопровождается увеличением доли необратимой составляющей (рис. 1б). Последняя тем выше, чем больше содержание звеньев этилена в СКЭПТ.

Таблица 1. Характеристики этиленпропилендиеновых каучуков (данные фирм "Uniroyal" и DSM)*

Марка СКЭПТ	Соотношение звеньев этилен : пропилен, %	Содержание этиленоруборнена, мас. %	Вязкость по Муни ML1 + 4
"Uniroyal"			
R580	52 : 48	2.5	60 (100°C)
R512	68 : 32	4.0	57 (125°C)
R539	74 : 26	5.0	70 (125°C)
DSM			
312	45 : 55	4.5	33 (125°C)
314	50 : 50	8.0	33 (125°C)
378	65 : 35	4.5	33 (125°C)
712	52 : 48	4.5	63 (125°C)
714	50 : 50	8.0	63 (125°C)
778	65 : 35	4.5	63 (125°C)
4778	70 : 30	4.5	63 (125°C)

* Авторы благодарны фирмам "Uniroyal" (США) и DSM (Голландия) за предоставление образцов СКЭПТ.

Таблица 2. Характеристики ММР исследованных образцов СКЭПТ

Марка СКЭПТ	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n
R521	2.11	1.31	1.61
R512	1.95	1.3	1.50
R539*	1.35	0.9	1.50
312	2.98	1.63	1.83
712	3.01	1.6	1.88
378	2.42	1.52	1.59
778*	2.0	1.35	1.48
4778*	1.56	1.04	1.50

* В образцах содержится гель, разрушающийся только при повышенной температуре (60–70°C).

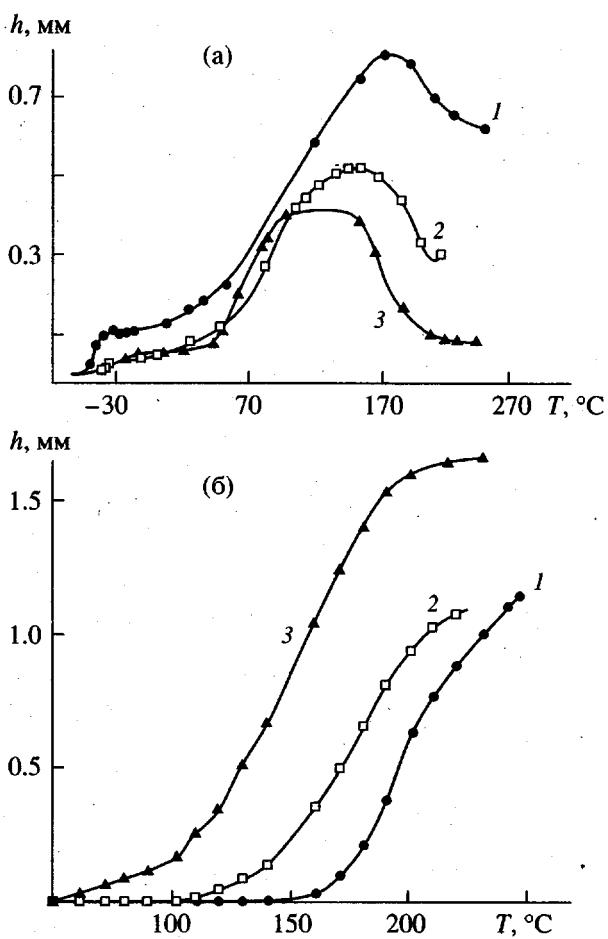


Рис. 1. Термомеханические характеристики (деформация h) СКЭПТ в зависимости от содержания этиленовых звеньев. Образцы СКЭПТ: 712 (1), 778 (2), 4778 (3). а – обратимая эластическая составляющая деформации, б – необратимая составляющая деформации.

На реометрические характеристики сшивания СКЭПТ, как видно из рис. 2, влияют содержание этиленовых звеньев, диенового сомономера и вязкость по Муни. Увеличение количества этилена в СКЭПТ, при равных величинах исходной вяз-

Таблица 3. Значения времени корреляции зонда и константы $2C_2$ уравнения Муни–Ривлина для каучуков разной структуры

Марка СКЭПТ	Время корреляции зонда $t \times 10^{10}$, с	Константа $2C_2$ в уравнении Муни–Ривлина
R580	1.2	4.5
R512	2.1	11.3

кости по Муни и этилиденнорборнена, приводит к возрастанию скорости сшивания и плотности сетки в оптимуме (при максимальном значении крутящего момента). Вязкость сополимеров заметно влияет на реометрические характеристики сшиваемых эластомеров. При уменьшении в 2 раза величины вязкости по Муни наблюдается рост длительности индукционного периода сшивания и снижение плотности сетки (СКЭПТ 378 и 778). При высокой доле диенового сомономера в СКЭПТ (8 мас. %) реометрические показатели сближаются (рис. 2), т.е. в данном случае закономерности сшивания определяются диеновым компонентом СКЭПТ.

В литературе отмечается нестабильность свойств вулканизатов СКЭПТ [7]. Одной из причин этого, на наш взгляд, может являться неравномерность распределения сивающих агентов в объеме полимера, связанная с низкой скоростью их диффузии и структурной неоднородностью каучука. С целью проверки данного предположения было исследовано влияние времени пластикации на вальцах СКЭПТ на изменение предела прочности и плотности сетки ненаполненных вулканизатов. Как видно из табл. 4, с увеличением этого времени до 20 мин наблюдается некоторый рост прочности и плотности сетки, причем в большей степени для каучука R512 с высоким содержанием этиленовых звеньев и, вероятно, повышенной степенью блочности.

Изменения, происходящие в структуре СКЭПТ при пластикации, были исследованы методом ЭПР с параметрическим зондом ТЭМПО (диаметр молекулы ~ 7 Å). Распределение такого зонда в полимере можно рассматривать как модель для низкомолекулярных сивающих агентов. Зонд, вводимый из паров, должен локализоваться главным образом в "мягких" областях и практически не проникать в области с плотной упаковкой макромолекул. Как следует из данных табл. 3, среди непластицированных каучуков наибольшее время корреляции имеет R512, каучук с высоким содержанием этиленовых звеньев. Вулканизаты этого каучука характеризуются существенно более высокими значениями константы $2C_2$ в уравнении Муни–Ривлина. Полученные результаты указывают на разную степень структурной организации исследуемых каучуков, что, вероятно, связано с увеличением микроблочности в структуре СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев.

Это подтверждается данными по релаксации напряжения, полученными на приборе Поляни, в вулканизате на основе СКЭПТ R539 с высоким содержанием этиленовых звеньев (74%) (рис. 3).

Начальная стадия релаксации при комнатной температуре проходит в течение 10 мин, и затем напряжение в образце остается постоянным. Повышение температуры опыта до 70°C сопровождается резким падением напряжения в образце (напряжение уменьшается в 3 раза в течение 15 мин прогревания), после второго цикла нагревания напряжение в образце практически не изменяется. Таким образом, можно предположить, что прогревание при 70°C приводит к разрушению областей флюктуационной сетки, обладающих повышенным уровнем межмолекулярного взаимодействия, ассоциатов. Эти данные коррелируют с описанным выше эффектом разрушения геля в невулканизованных СКЭПТ при прогревании растворов и данными ТМА. Полагаем, что с ростом содержания микроблочных областей в СКЭПТ при увеличении доли этиленовых звеньев связано увеличение относительного удлинения при разрыве, модуля упругости вулканизата при 100%-ном удлинении и рост прочности при разрыве (рис. 4).

Таким образом, на поведение СКЭПТ при смещении и сшивании существенно влияют содержание этилена и диенового сомономера и соответственно надмолекулярная организация каучука. В этой связи увеличение времени пластикации СКЭПТ способствует повышению стабильности свойств вулканизатов, благодаря разрушению части надмолекулярных структур в объеме каучука и более равномерному распределению вулканизующих агентов в смеси с образованием более однородной сетки поперечных связей.

Фактором, оказывающим значительное влияние на уровень прочностных свойств ненаполненных вулканизатов на основе СКЭПТ, является плотность сетки поперечных связей. Аналогично вулканизатам других каучуков вулканизаты СКЭПТ характеризуются экстремальной зависимостью прочностных свойств от степени сшивания. Если для СКИ-3 такой максимум соответствует плотности сетки ~60 моль сшивок/м³, то для всех изученных типов СКЭПТ максимальную прочность обеспечивают более редкие сетки – 10–20 моль сшивок/м³. В оптимуме вулканизации, определяемом по реограммам, вулканизаты СКЭПТ имеют заметно большую плотность сетки поперечных связей – 40–60 моль сшивок/м³ (табл. 4), что и приводит к снижению прочности почти в 2 раза по сравнению со значениями, полученными для "оптимальных" сеток.

Влияние природы СКЭПТ на процесс сшивания смесей СКИ-3–СКЭПТ, взятых в объемном соотношении 70 : 30, представлено на рис. 2. Это соотношение выбрано на основе полученных ранее

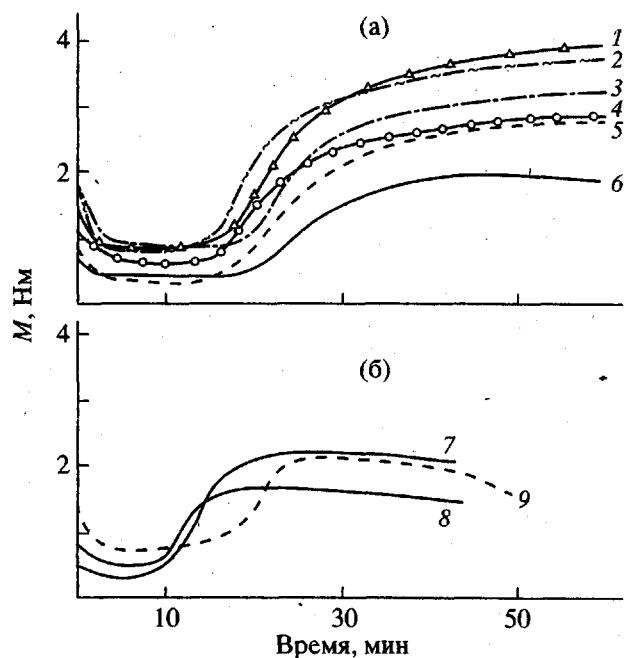


Рис. 2. Реограммы сшивания (зависимости крутящего момента M от времени) СКЭПТ (1–6) и их смесей со СКИ-3 (7–9) для образцов СКЭПТ: 4778 (1), 778 (2), 712 (3), 714 (4), 314 (5), 378 (6); смеси СКЭПТ 778 : СКИ-3 = 30 : 70 (7); смеси СКЭПТ 378 : СКИ-3 = 30 : 70 (8), а также СКИ-3 (9).

данных о формировании вторым компонентом (в данном случае СКЭПТ) непрерывной структуры в матрице первого (СКИ-3) [8, 9]. Совмещение СКИ-3 со СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев приводит к заметному сокращению индукционного периода вулканизации и времени достижения оптимума по сравнению как со СКИ-3, так и с индивидуальными СКЭПТ. Общее ускорение процесса сшивания обусловлено частичной миграцией сшивящих агентов из фазы СКЭПТ в фазу более реакционноспособного

Таблица 4. Влияние продолжительности пластикации на плотность сетки и прочность вулканизатов СКЭПТ в оптимуме вулканизации

Марка СКЭПТ	f_p , * МПа	v , моль сшивок/м ³	f_p , МПа	v , моль сшивок/м ³	f_p , МПа	v , моль сшивок/м ³
	5 мин		15 мин		20 мин	
R580	1.3	42	1.6	49	2.1	53
R512	3.2	58	3.9	62	4.3	65

* Предел прочности при разрыве.

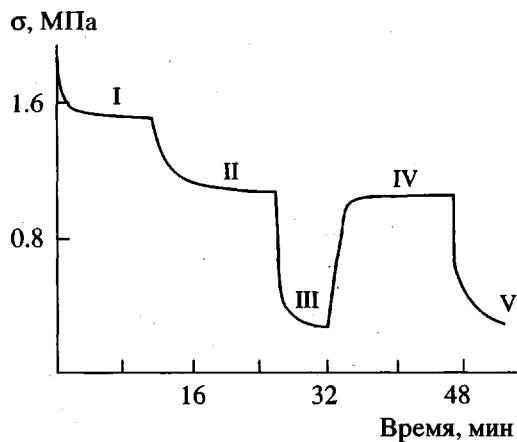


Рис. 3. Релаксация напряжения σ серно-сульфенамидного вулканизата СКЭПТ R539. I – $t_{\text{комн}}$, II – нагревание до 70°C, III – охлаждение до $t_{\text{комн}}$, IV – нагревание до 70°C, V – охлаждение до $t_{\text{комн}}$.

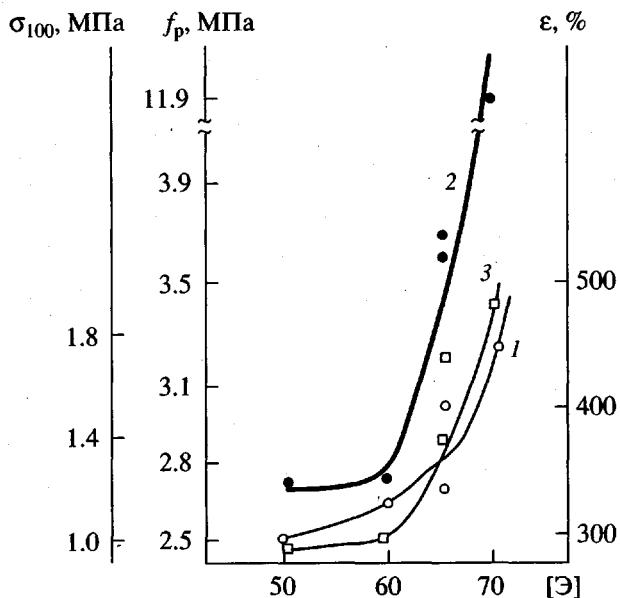


Рис. 4. Влияние содержания этиленовых звеньев в СКЭПТ [Э] на напряжение при 100%-ном удлинении σ_{100} (1), предел прочности при разрыве f_p (2) и относительное удлинение при разрыве ε (3).

СКИ-3, чему способствует их лучшая растворимость в высоконенасыщенном полидиене. Кинетика сшивания заметно влияет на свойства получаемых совулканизатов. Наблюдается эффект взаимоусиления каучуков в случае, когда возрастает разница во времени достижения гель-точки каждым из эластомеров смеси [8]. Так, прочность при разрыве ненаполненных вулканизатов СКИ-3–СКЭПТ-378 составляет 16.9 МПа, а

для совулканизатов СКИ-3–СКЭПТ-4778 – 11.3 МПа (прочность СКИ-3, СКЭПТ-378 и СКЭПТ-4778 равна 13.5, 3.6 и 6.5 МПа соответственно). Наибольшие значения прочности достигаются, как уже указывалось, в области критических соотношений СКИ-3 : СКЭПТ (70 : 30), где СКЭПТ начинает формировать свою непрерывную структуру в композите. Влияние соотношений СКИ-3 : СКЭПТ на свойства их вулканизатов является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, и при вулканизации одного СКЭПТ, и особенно при совулканизации его со СКИ-3, решающую роль играют такие параметры процесса сшивания, как время смешения с ингредиентами, длительность индукционного периода (время прогревания до гель-точки) и связанная с этим степень сшивания бинарных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стереорегулярные каучуки / Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 8. С. 78.
2. Hopper R.J. // Rub. Chem. Technol. 1976. V. 49. P. 341.
3. Brown P.S., Tinker A.J. // J. Nat. Rubber Res. 1990. V. 5. № 3. P. 157.
4. Шершинев В.А., Шундринова И.К., Юловская В.Д., Ва-силенко И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1708.
5. Шершинев В.А., Шундринова И.К., Юловская В.Д., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 136.
6. Зорина Н.М., Бухина М.Ф., Волошин В.Н., Руденко Г.А., Котова И.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1106.
7. Говорова О.А., Канаузова А.А., Савельев А.Ю. Модификация этиленпропилендиеновых каучуков и резин на их основе: Производство РТИ и АТИ: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. Вып. 7.
8. Shershnev V.A., Yulovskaja V.D. // The Wiley Polymer Networks Group. Review Series / Ed. by the te Nijenhuis K., Mijns W.J. Chichester: Weinheim; New York; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1998. P. 313.
9. Тагер А.А., Адамова Л.В., Шершинев В.А., Юловская В.Д., Лишиц С.С., Шигайкина Н.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2327.

Relationship between the Composition of Ethylene–Propylene–Diene Elastomers and Their Structural, Vulcanization, and Covulcanization Characteristics**V. A. Shershnev, V. D. Yulovskaya, N. V. Lyamkina, M. I. Motornov, and Yu. V. Evreinov***Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract—Relationship between the microstructure of a series of EPT samples and their thermomechanical properties, the formation of cross-linked structures upon vulcanization, and the relaxation properties of vulcanizates was studied. As the content of ethylene units is increased, the peak of high-elastic deformation decreases and shifts to lower temperatures; simultaneously, the fraction of irreversible component of the deformation increases. The rate of cross-linking and the network density increase in a similar manner (provided that the content of diene units in EPT remains constant). Duration of the induction period increases, and the density of vulcanizate network decreases, on decreasing the initial viscosity of EPT. An increase in the fraction of ethylene units in EPT leads to the appearance of domains with stronger intermolecular interaction, as confirmed by data on the correlation time of rotational mobility of a paramagnetic probe, the stress relaxation of vulcanizates at various temperatures, an increase in tensile strength, modulus, and breaking elongation. The effect of mutual reinforcement was observed in the polyisoprene–EPT blends with increasing difference in the induction periods of cross-linking of individual elastomers.