

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И СВОЙСТВА ИХ СОВУЛКАНИЗАТОВ С *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНОМ

© 2003 г. Н. М. Ливанова\*, А. А. Попов\*, В. А. Шершнев\*\*, В. Д. Юловская\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 08.10.2002 г.  
Принята в печать 08.01.2003 г.

Исследовано влияние содержания этиленовых, пропиленовых звеньев и диена в тройных этилен-пропиленовых каучуках (СКЭПТ) на озоностойкость, физико-механические свойства, набухание совулканизатов этих эластомеров с *цис*-1,4-полиизопреном. Наибольшей озоностойкостью обладают совулканизаты со СКЭПТ, содержащим максимальное количество этиленовых звеньев. Дано объяснение наблюдающимся экспериментальным фактам.

В работах [1–3] при исследовании механизма озонозащитного действия насыщенного термопласта (ПВХ) и этиленпропилендиеновых каучуков (СКЭПТ) в смесях с бутадиен-нитрильными каучуками была установлена роль фазовой структуры, развитости межфазного слоя и образования в нем химических сшивок между компонентами. Условием защиты от озонной деструкции является образование непрерывного пространственного каркаса насыщенного компонента. Для совулканизатов эластомеров большое значение имеет также степень сшивания малоненасыщенного каучука [3].

В настоящей работе исследовано влияние на структуру и свойства совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ состава сополимера, микроструктуры цепей, наличия устойчивых надмолекулярных образований, их природы и размера. Соотношение звеньев этилена и пропилена влияет на способность этих эластомеров к совмещению и к степени сшивания компонентов [4, 5], что должно найти отражение в развитости межфазных контактов при одинаковом количестве диена в СКЭПТ и условиях вулканизации.

E-mail: popov@sky.chph.ras.ru (Попов Анатолий Анатольевич).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили совулканизаты СКИ-3 со СКЭПТ марки Royalen фирмы “Uniroyal” (США) с различным содержанием этиленовых и пропиленовых звеньев и диенового сополимера – этилиденорборнена (ЭНБ) (табл. 1). Использовали промышленный изопреновый каучук СКИ-3 с  $M_w/M_n \approx 1.2$  и  $M_\eta = (0.55–1) \times 10^6$ , вязкостью по Муни при 100°C, равной 70–75 усл. ед. Для вулканизации применяли серно-сульфенамидную систему, которую для равномерного распределения в смеси вводили отдельно в каждый из каучуков при 30–40°C. Затем проводили смешение полимерных компонентов на вальцах при 45–60°C в течение 20 мин. Вулканизацию осуществляли при 150°C в течение 20 мин в электропрессе при давлении 200 атм.

Содержание этилена и пропилена в СКЭПТ и степень изотактичности пропиленовых звеньев определяли методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра “Specord IR-71” на пленках толщиной около 40 мкм, полученных из раствора каучука в  $CCl_4$  или прессованием [6–8].

Озоностойкость и структуру вулканизатов различного состава исследовали методом релаксации напряжений при постоянной деформации растяжения в озono-воздушной и инертной среде на релаксометре ИХФ-2 [1–3, 9]. Концентрация озона составляла  $10^{-5}$  моль/л. Деформационные

**Таблица 1.** Состав, молекулярно-массовые характеристики и вязкость по Муни этиленпропилендиеновых эластомеров

Марка СКЭПТ	Соотношение этилен : пропилен, мас. % (данные фирмы)	Степень изотактичности, %	Содержание пропиленена, мас. %	Содержание ЭНБ, мас. %	$M_w \times 10^{-5}$ , [14]	$M_n \times 10^{-5}$ , [14]	ММР	Вязкость по Муни, усл. ед.	
								100°C	125°C
R 580НТ	52 : 48	15	52	2.5	—	—	Широкое	60	39
R 521	52 : 48	22	46	5	2.11	1.31	1.61	45	29
R 505	57 : 43	24	41	8	—	—	Узкое	82	55
R 512	68 : 32	20	37	4	1.95	1.30	1.50	80	57

зависимости скорости релаксации в озоносодержащей среде измеряли при 30°C, температурные зависимости в интервале 30–95°C – при деформации 100%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства СКЭПТ и их смесей с диеновыми каучуками зависят от соотношения сомономеров в СКЭПТ и микроструктуры цепи. В зависимости от этих характеристик, а также от стереоизомерного состава пропиленовых звеньев в них проявляется способность к образованию устойчивых надмолекулярных структур из этиленовых и пропиленовых последовательностей [10–12]. Для этого требуется наличие этиленовых и пропиленовых звеньев достаточно большой длины. Чем выше содержание сомономера в сополимере, тем больше длина его звеньев и выше температура разрушения, образованных ими структур [10–12].

Все исследованные СКЭПТ (за исключением R 580НТ) характеризуются высокой степенью изотактичности пропиленового сомономера (табл. 1). По данным ЭПР [10], это обуславливает образование надмолекулярных структур не только из этиленовых, но и пропиленовых последовательностей.

Особенности эластомерных свойств сополимеров определяются содержанием микрокристаллических доменов, представляющих собой полифункциональные узлы сетки. С ростом содержания этилена в сополимере количество надмолекулярных структур увеличивается.

По данным гель-анализа, содержание не растворимой в толуоле при комнатной температуре фракции в R 580НТ – 10%, R 521 – 13%, R 512 – 25%, R 505 – 7%.

При исследовании термомеханических свойств СКЭПТ фирмы “Uniroyal” установлено, что в этих сополимерах, как и в разветвленных СКЭПТ фирмы DSM [13–15], с повышением содержания этилена (R 580НТ, R 521, R 512) величина эластичной деформации в максимуме (или на плато высокоэластичности) уменьшается и при этом снижаются температурные границы начала интенсивного роста эластической и пластической деформации и максимума эластической деформации [16].

Величина пластической составляющей деформации в зависимости от состава СКЭПТ при 60°C (температура смешения эластомеров на вальцах) составляет 10% для R 512, 3.7% для R 521 и 0% для R 580НТ и R 505. Интенсивный рост пластической деформации в R 512 связан с плавлением этиленовых надмолекулярных структур.

Вязкоупругие свойства смешиваемых полимеров определяют способность их к совмещению [17, 18]. Если доля упругой деформации в процессе сдвига мала, то полимеры смешиваются хорошо. Уменьшение упруго-эластической деформации и снижение температуры начала развития пластических деформаций R 512 должно влиять на его технологические свойства и облегчать процесс гомогенизации его смесей с другими эластомерами.

В совулканизате со СКИ-3 общие закономерности влияния микроблочной структуры СКЭПТ сохраняются [13–15]. Совмещение СКИ-3 со СКЭПТ с высоким содержанием этилена приводит к ускорению процесса сшивания вследствие частичной миграции сшивающих агентов из фазы СКЭПТ в фазу СКИ-3, чему способствует лучшая их растворимость в полизопрене.

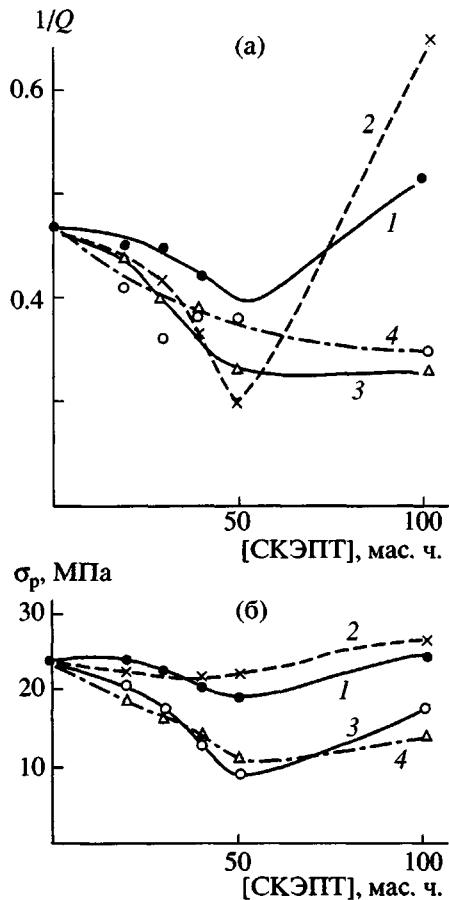


Рис. 1. Зависимость количества химических сшивок и физических узлов  $1/Q$  (а) и условной прочности на разрыв (б) совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ от состава: 1 – R 512, 2 – R 505, 3 – R 521, 4 – R 580НТ.

Физико-механические свойства и набухание совулканизатов этиленпропилендиеновых каучуков со СКИ-3 также определяются составом сополимера.

На рис. 1 приведена зависимость  $1/Q$  ( $Q$  – величина равновесного набухания) от состава совулканизата. Величина  $1/Q$  отражает не количество химических сшивок в эластомерных фазах и между фазами, а общее количество химических и физических узлов. Физические узлы – это не только зацепления полимерных цепей, но и микроблоки этиленовых и пропиленовых звеньев, являющиеся полифункциональными узлами сетки. Чем больше в сополимере этиленовых последовательностей, тем выше общее количество узлов сетки (рис. 1а), что соответствует данным гель-анализа. С увеличением содержания СКЭПТ происходит снижение  $1/Q$  совулканизатов во всех случаях. Для совулканизатов с R 580НТ и R 521 достигают-

ся минимальные значения, присущие индивидуальным СКЭПТ. Для вулканизата R 512 содержание химических и физических узлов выше, чем в совулканизате со СКИ-3 (в 1.15 раза), а для R 505 с высоким содержанием диена эта разница очень велика (2.2 раза, смесь состава 50 : 50). По-видимому, диен препятствует упорядоченности в расположении цепей, увеличивает степень совулканизации СКЭПТ со СКИ-3 и затрудняет образование микрокристаллических структур в этой композиции.

Изменение кинетики сшивания в совулканизатах по сравнению с индивидуальными каучуками влияет на свойства получаемых резин [13–15]. Для СКЭПТ характерна экстремальная зависимость прочностных свойств от степени сшивания. Максимальную прочность СКЭПТ обеспечивают в 3–6 раз более редкие сетки, чем в СКИ-3. Высокие прочностные свойства совулканизатов с использованием R 505 всех составов (рис. 1б) обусловлены лучшей его совулканизацией с матрицей. Высокие физико-механические показатели совулканизатов с R 512 объясняются большим количеством физических узлов сетки. Гомогенность смеси влияет на ее озоностойкость, поскольку определяет степень совулканизации компонентов (при одинаковом содержании диена) и прочность межфазных контактов. Параметры растворимости этилена и полизопрена близки [18, 19], вследствие чего можно ожидать увеличение сродства компонентов при высоком содержании этилена в СКЭПТ. В то же время склонность к структурообразованию, по-видимому, может препятствовать гомогенизации смеси.

На рис. 2 приведена зависимость скорости релаксации в озоне совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ от состава смеси. Для СКЭПТ с разным соотношением этилена и пропилена озоностойкость совулканизатов различна. СКЭПТ с большим содержанием этилена обеспечивает наиболее эффективную защиту. Для него наблюдается образование непрерывной сетки в матрице СКИ-3 и достижение минимальной скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде, близкой к скорости физической релаксации озоностойкого компонента, при минимальном содержании СКЭПТ (30 мас. ч.). Чем выше содержание пропилена в совулканизате, тем хуже он совмещается со СКИ-3, тем выше концентрация его в смеси, требующаяся для образования непрерывной про-

странственной сетки: 40 мас. ч. R 505, 50 мас. ч. R 521 и R 580НТ (рис. 2). Флуктуационная сетка, образующаяся в межфазном слое, редкая и не обеспечивает достаточную прочность системы в целом. Это подтверждают деформационные зависимости скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде (рис. 3).

До образования взаимопроникающих сеток вид зависимостей  $v_p$  от деформации определяется содержанием СКЭПТ. При содержании сополимеров 20 мас. ч. кривые проходят через минимум при деформации 50%. Снижение скорости озонального трещинообразования связано с тем, что деформация 30% близка к критической, при которой скорость озональной деструкции диенового каучука максимальна. Вслед за этим  $v_p$  возрастает, что можно объяснить начавшимся микрорасслоением фаз. По-видимому, изолированные частицы СКЭПТ являются концентраторами напряжений [19]. Скорость деструкции вулканизата СКИ-3 при этом с увеличением деформации монотонно снижается вследствие ориентационного эффекта [20].

Для состава 70 : 30 картина резко меняется. R 512 образует непрерывную фазу, и  $v_p$  совулканизата минимальна и практически не зависит от деформации, что свидетельствует о высокой прочности межфазного слоя. R 505 еще не образовал непрерывной сетки, и скорость озональной деструкции совулканизата определяется некоторым повышением стойкости против озонального окисления СКИ-3 вследствие ориентационного эффекта, чему аморфный R 505 не препятствует, деформируясь совместно с матрицей. При деформации 100% происходит межфазное расслоение и резкое увеличение  $v_p$ . R 580НТ с высоким содержанием пропилена ускоряет скорость озональной деструкции совулканизата.

При содержании 40 мас. ч. СКЭПТ их эффективность по защите от озонального растрескивания значительно возрастает, но для R 505 и R 580НТ наблюдается повышение скорости релаксации с увеличением деформации, что объясняется, по-видимому, межфазным расслоением при росте количества СКЭПТ и размера его включений. Наибольшее защитное действие оказывают все СКЭПТ в количестве 50 мас. ч.

На рис. 4 представлены температурные зависимости скорости релаксации напряжений в арре-

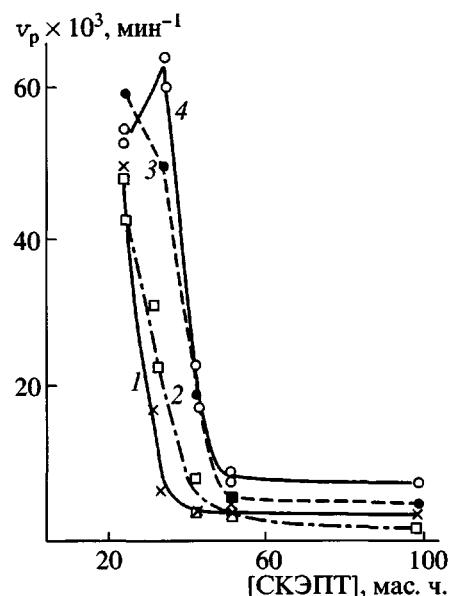
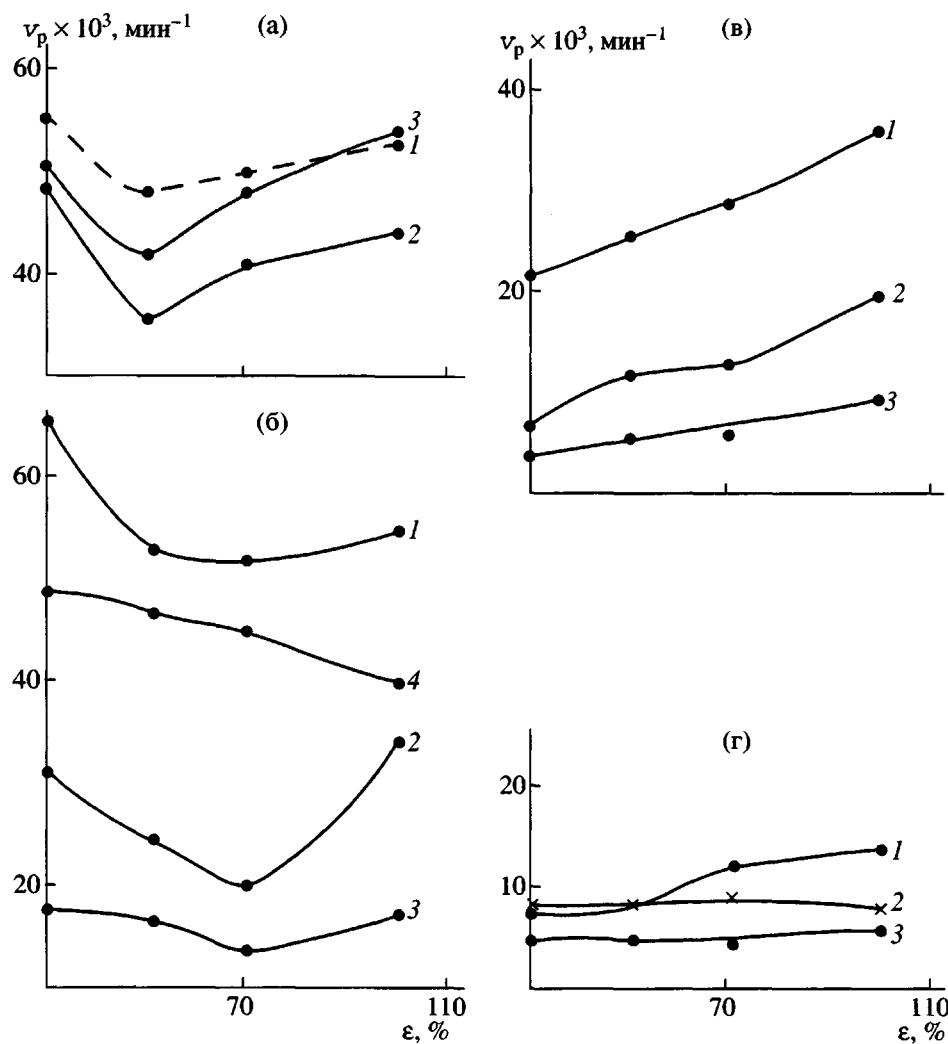


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации  $v_p$  напряжений в озоносодержащей среде совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ от состава: 1 – R 512, 2 – R 505, 3 – R 521, 4 – R 580НТ.

ниусовских координатах в озона-воздушной среде при деформации растяжения 100%. С повышением температуры скорость релаксации в вулканизате СКИ-3 растет с эффективной энергией активации 9.1 кДж/моль, что выше энергии активации взаимодействия озона с двойными связями (около 2 кДж/моль) [21]. Скорость физической релаксации СКИ-3 при 30°C и деформации 100% низкая (около  $10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>). При деформациях 100% и более проявляется нелинейность вязкоупругих свойств [22]. При этом происходит распад первоначальных физических узлов сетки и образование новых структур, ориентированных вдоль направления растягивающей силы. В результате этого возрастает условный модуль.

Температурные зависимости скорости релаксации в озонах совулканизатов СКИ-3 с наиболее аморфным каучуком R 505 всех составов идут параллельно кривой для вулканизата СКИ-3. Энергия активации озональной деструкции диеновой матрицы в присутствии СКЭПТ не меняется, что объясняется легкостью деформирования аморфного сополимера совместно с матрицей. Снижение скорости релаксации с увеличением содержания эластомера с низкой ненасыщенностью объясняется, по-видимому, торможением слияния образовавшихся на поверхности образца субмикротрешин и микротрешин.



**Рис. 3.** Зависимость от деформации скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ состава 80 : 20 (а), 70 : 30 (б), 60 : 40 (в), 50 : 50 (г). 1 – R 580HT, 2 – R 505, 3 – R 512, 4 – СКИ-3.

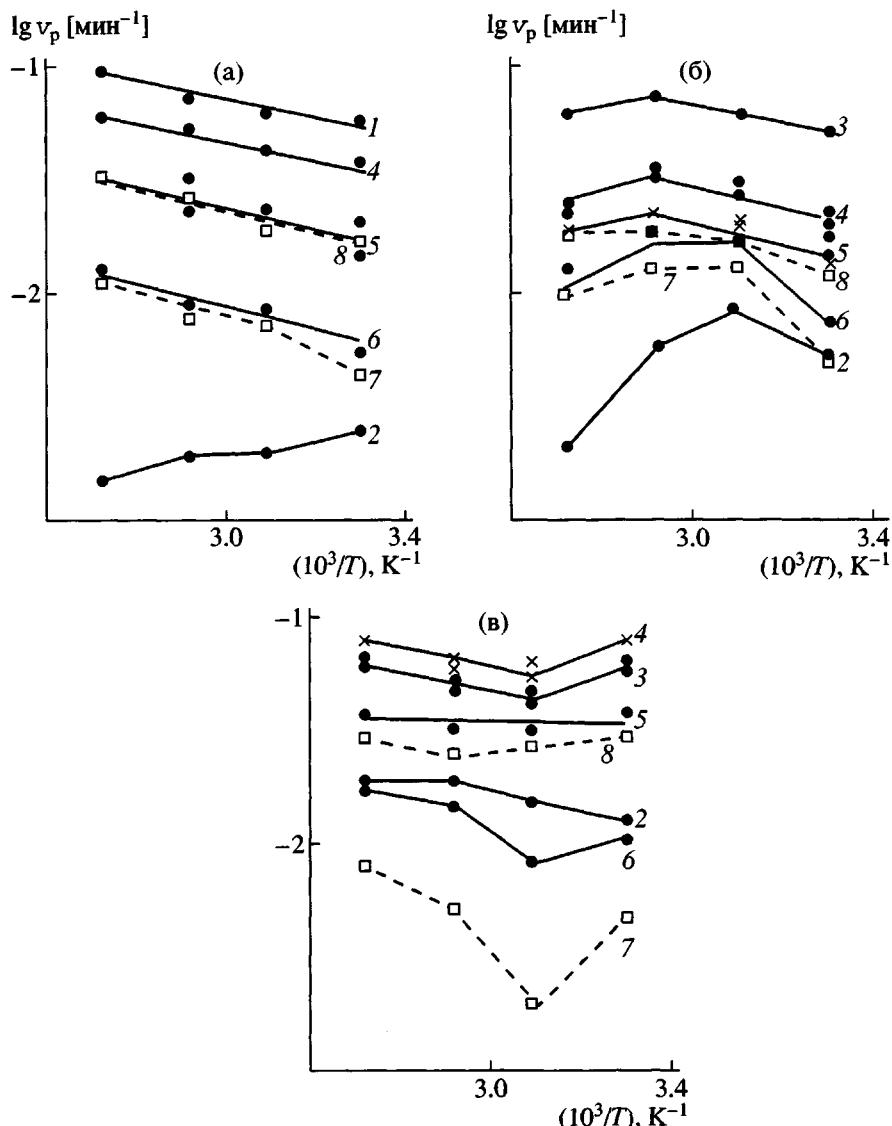
Аналогичный ход кривых наблюдается и для совулканизатов R 512 и R 580HT до температуры, не превышающей порог полного распада надмолекулярных структур (для R 512) или, наоборот,

выше его (R 580HT). Это можно объяснить влиянием на ход зависимости величины физической релаксации СКЭПТ, которая для указанных сополимеров значительно (на порядок и более) выше, чем для СКИ-3.

**Таблица 2.** Скорость химической релаксации  $v_x$  в совулканизатах СКИ-3 со СКЭПТ различного состава при 30°C и деформации 100%

Состав совулканизата	Значения $v_x \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>		
	R 512	R 505	R 580HT
80 : 20	52.0	–	52.5
70 : 30	16.6	35.5	67.6
60 : 40	11.5	16.0	28.2
50 : 50	4.6	4.2	4.4

Для совулканизатов с разным содержанием компонентов подсчитана скорость химической релаксации напряжений  $v_x$  в результате озонной деструкции диенового каучука при 30°C и  $\epsilon = 100\%$ ;  $v_x$  находили по разности скорости релаксации в озоносодержащей среде и физической релаксации, которую можно с достаточно хорошим приближением считать равной вкладу в релаксацию совулканизата этиленпропилендиенового эластомера (табл. 2).



**Рис. 4.** Температурная зависимость в аррениусовских координатах скорости релаксации в озоносодержащей среде СКИ-3 (1), вулканизатов СКЭПТ (2), совулканизатов СКИ-3 с R 505 (а), R 512 (б) и R 580НТ (в) состава 80 : 20 (3), 70 : 30 (4), 60 : 40 (5), 50 : 50 (6), и  $v_x$  в совулканизатах состава 50 : 50 (7) и 60 : 40 (8).

Скорость химической релаксации при образовании непрерывной структуры R 512 (состав 70 : 30) и R 505 (состав 60 : 40) одинаковая и в 3.6 раза больше, чем при образовании сетки R 580НТ (табл. 2). Если скорость взаимодействия озона с двойными связями каучука постоянна и не зависит от присутствия насыщенного компонента, то можно считать, что  $v_x$  определяется расстоянием между соседними элементами пространственной сетки СКЭПТ (обогащением поверхностного слоя совулканизата СКЭПТ [23] пренебрегаем). Следовательно, R 512 при меньшем содержании (на 20%) способен образовывать пространственную сетку в смеси со СКИ-3 в 3–4 раза более раз-

реженную, чем R 580НТ. Это свидетельствует о том, что степень дисперсности R 512 значительно выше, чем R 580НТ, что обусловлено большей совместимостью R 512. Чем больше в СКЭПТ пропилена, тем хуже он совмещается с полизопреном, тем крупнее его включения. В то же время при высокой деформации более мелкие включения R 512, деформируясь совместно с матрицей, могут местами приобретать такие размеры, что оказываются не способными эффективно тормозить рост и слияние микротрещин. Кроме того, склонность к структурообразованию, возможно, снижает легкость деформирования и может приводить к межфазному расслоению. Сетка

СКЭПТ с высоким содержанием пропилена, образованная более массивными частицами, обладающими большей прочностью, может служить более надежной преградой на пути роста микротрещин. Этим, по-видимому, объясняется ход зависимости  $v_x$  от температуры в совулканизатах состава 50 : 50 с R 512 и R 580НТ (рис. 4). Химическая составляющая релаксации в последнем случае меньше, чем в первом. Чем меньше содержание СКЭПТ в совулканизате, тем ближе значения скорости релаксации в озона-воздушной среде  $v_p$ , включающие физическую и химическую составляющие, и скорость химической релаксации  $v_x$ .

Таким образом, озонастойкость совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ зависит от состава сополимера. Высокое содержание в СКЭПТ этилена и его надмолекулярных образований способствует улучшению этого показателя.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
2. Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Богаевская Т.А., Фармаковская М.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1002.
3. Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Шершинев В.А., Ивашикин В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 71.
4. Шершинев В.А., Мирошников Ю.П., Вишницкий А.С. // Каучук и резина. 1985. № 9. С. 4.
5. Шершинев В.А., Шундрина И.К., Юловская В.Д., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 136.
6. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
7. Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицын Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Производство шин, резино-технических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.
8. Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1162.
9. Попов А.А., Парфенов В.М., Крашенинникова Г.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 656.
10. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 417.
11. Зорина Н.М., Бухина М.Ф., Волошин В.П., Руденко Г.А., Котова И.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1106.
12. Алигулиев Р.М., Ованесова Г.С., Хитеева Д.М., Оганян В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1452.
13. Печенова Н.В., Евреинов Ю.В., Летучий М.А., Шершинев В.А., Юловская В.Д., Мирошников Ю.П. // Каучук и резина. 2000. № 5. С. 14.
14. Шершинев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.
15. Печенова Н.В., Шибряева Л.С., Шершинев В.А., Евреинов Ю.В., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 478.
16. Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершинев В.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
17. Avgeropoulos G.N., Weissert F.C., Biddison P.H., Baum G.G.A. // Rubb. Chem. Technol. 1976. В. 49. S. 93.
18. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
19. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.
20. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
21. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
22. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
23. Ханин С.Е. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Науч.-исслед. ин-т шинной пром-сти, 1984.

**Structure and Properties of Ethylene–Propylene–Diene Elastomers  
of Their Covulcanizates with *cis*-1,4-Poly(isoprene)****N. M. Livanova\*, A. A. Popov\*, V. A. Shershnev\*\*, and V. D. Yulovskaya\*\****\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia**\*\*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

**Abstract**—The effect of the amount of ethylene and propylene units and diene in ethylene–propylene terpolymer rubbers on the ozone resistance, mechanical properties, and swelling of these elastomers with *cis*-1,4-poly(isoprene) was studied. Covulcanizates with the maximum content of ethylene units exhibited by highest ozone resistance. An explanation of the experimental findings was given.