ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 6, с. 1030–1036



УДК 541.64:532.13

# ОЗОНОСТОЙКОСТЬ СОВУЛКАНИЗАТОВ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ВЯЗКОСТИ ПО МУНИ

© 2004 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.И. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 12.08.2003 г.
Принята в печать 08.12.2003 г.

Исследовано влияние содержания этиленовых, пропиленовых звеньев и звеньев диена в тройных этиленпропиленовых каучуках (СКЭПТ) с различной вязкостью по Муни на озоностойкость, количество сшивок и физических узлов в совулканизатах этих эластомеров с *цис*-1,4-полиизопреном. Показано, что озоностойкость совулканизатов зависит не только от состава СКЭПТ, но и от их вязкости по Муни.

Озоностойкость совулканизатов ненасыщенных каучуков с малоненасыщенными зависит от фазовой структуры, развитости межфазного слоя, степени сшивания эластомеров и озоностойкого компонента [1]. Максимальная защита от озонной деструкции диеновых каучуков наблюдается при образовании непрерывной структуры насыщенного (ПВХ) [2, 3] или малоненасыщенного (СКЭПТ) компонента [1].

Известно, что вязкость компонентов смеси влияет на процесс формирования фазовой структуры и межфазного слоя [4]. Однако связь вязкостных характеристик эластомеров, структуры и свойств их совулканизатов изучены недостаточно. В связи с этим в работе исследована структура и озоностойкость совулканизатов СКИ-3 со СКЭПТ различного состава и вязкости по Муни.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись совулканизаты СКИ-3 с СКЭПТ марки Keltan фирмы DSM с различным содержанием звеньев этилена, пропилена и диена – этилиденнорборнена (таблица). Использован промышленный изопреновый каучук СКИ-3 с $M_w/M_n \approx 1.2$, средневязкостной молекулярной массой (0.55–1.0) × $10^6$, вязкостью по Муни 70–75 при 100°C. Для вулканизации применяли серно-сульфенамидную систему, которую для равномерного распределения в смеси вводили отдельно в каждый из каучуков при 30–40°C. Затем полимерные компоненты смешивали 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.

Озоностойкость и структуру вулканизатов различного состава исследовали методом релаксации напряжений при постоянной деформации растяжения в озоновоздушной среде на релаксометре ИХФ-2 [5]. Концентрация озона составляла $10^{-5}$ моль/л. Деформационные зависимости скорости релаксации в озоносодержащей среде снимали при 30°C.

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

Равновесное набухание совулканизатов в толуоле в течение 1 суток определяли весовым методом.

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

Состав, молекулярно-массовые характеристики и вязкость по Муни этиленпропилендиеновых эластомеров

| Марка СКЭПТ | Соотношение звеньев этилен : пропилен, мас. % (данные фирмы) | Степень изотактичности пропиленовых звеньев, % | Содержание звеньев, мас. % | | Содержание геля, % | $M_w \times 10^{-5}$ [11] | $M_n \times 10^{-5}$ [11] | $M_w/M_n$ | Вязкость по Муни при 125°C, усл. ед. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | пропилена (найдено нами) | этилиден-норборнена, (данные фирмы) | | | | | |
| 312 | 45 : 55 | 14 | 50 | 4.5 | 2 | 2.98 | 1.63 | 1.83 | 33 |
| 314 | 50 : 50 | 14 | 43 | 8 | 2 | – | – | Широкое | 33 |
| 378 | 65 : 35 | 10 | 33 | 4.5 | 8 | 2.42 | 1.52 | 1.59 | 33 |
| 712 | 52 : 48 | 11 | 43 | 4.5 | 13 | 3.01 | 1.6 | 1.88 | 63 |
| 714 | 50 : 50 | 12 | 43 | 8 | 9 | – | – | – | 63 |
| 778 | 65 : 35 | 13 | 30 | 4.5 | 11 | 2.0 | 1.35 | 1.48 | 63 |
| 4778 | 70 : 30 | 8–9 | 28 | 4.5 | 11 | 1.56 | 1.04 | 1.50 | 63 |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы две серии совулканизатов полиизопрена с разветвленными и линейным (марка 4778) СКЭПТ, различающихся соотношением звеньев сомономеров и вязкостью по Муни (таблица). В каждой серии с определенной вязкостью по Муни (33 или 63 усл. ед. при 125°C) в сополимерах меняется соотношение звеньев этилена и пропилена, а также содержание диена.

Изучение свойств совулканизатов *цис*-1,4-полиизопрена (СКИ-3) со СКЭПТ фирмы "Uniroyal" (США) [9] показали, что озоностойкость смесей зависит от соотношения звеньев сомономеров в СКЭПТ. Непрерывная сетка этиленпропилендиенового эластомера с большим количеством звеньев этилена образуется при содержании его в совулканизате 30%, а с большим количеством звеньев пропилена – при содержании СКЭПТ 50%. Скорость релаксации напряжений в результате озонной деструкции диенового каучука при образовании непрерывной структуры СКЭПТ с высоким содержанием звеньев этилена в 3.6 раза больше, чем при возникновении сетки СКЭПТ с высоким содержанием звеньев пропилена. Если константа скорости взаимодействия озона с двойными связями каучука [10] не зависит от содержания звеньев насыщенного компонента, то скорость химической релаксации определяется густотой сетки СКЭПТ в матрице СКИ-3. Отсюда следует вывод, что сополимер, обогащенный звеньями этилена, способен образовывать пространственную сетку при его меньшем содержании в смеси, но частицы этой сетки характеризуются более высокой дисперсностью, а расстояние между соседними элементами велико, т.е. сетка менее густая. Следовательно, его степень дисперсности выше, чем эластомера, в котором много звеньев пропилена. Это подтверждено анализом морфологических характеристик смесей СКИ-3–СКЭПТ различного состава (компьютерная обработка оптических микрофотографий) [11, 12].

Параметры растворимости полиэтилена и полиизопрена близки [13], вследствие чего можно ожидать увеличения сродства компонентов при высоком содержании звеньев этилена в СКЭПТ. В то же время склонность к образованию ассоциатов при высоком содержании звеньев этилена в СКЭПТ (комплементарность) [14], по-видимому, понижает совместимость компонентов и препятствует гомогенизации смеси. Данные по адгезии невулканизованных [11, 12] и вулканизованных смесей показывают, что сопротивление расслаиванию $f$ уменьшается с ростом содержания звеньев этилена в сополимере: значения $f$ сополимеров R 580HT и R 512 [9] при контакте с пластинами СКИ-3 равно 1.80 и 0.68 кН/м соответственно; это

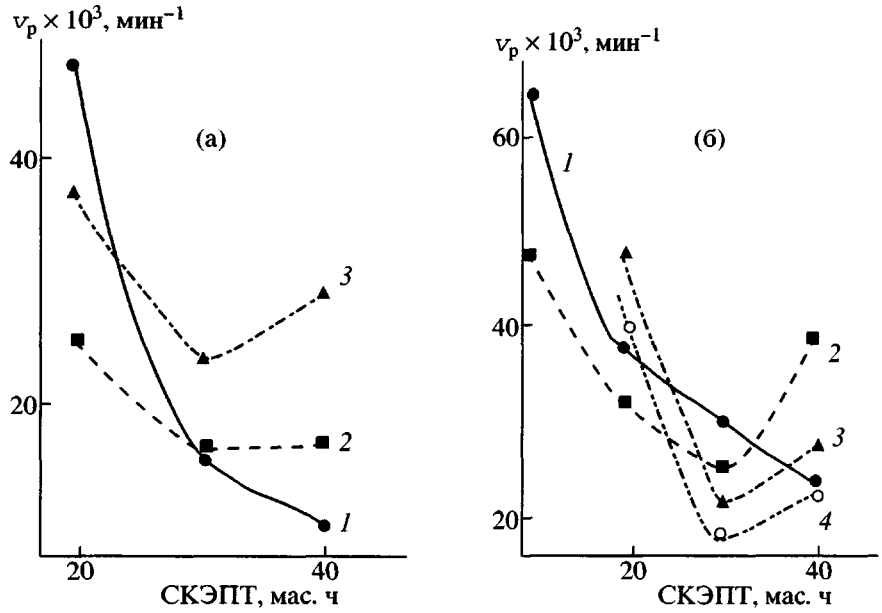


**Рис. 1.** Зависимость скорости релаксации напряжений в озоно-воздушной среде от состава совулканизатов, содержащих СКЭПТ с низкой (а) и высокой вязкостью по Муни (б); а: 312 (*1*), 314 (*2*), 378 (*3*); б: 712 (*1*), 714 (*2*), 778 (*3*) и 4778 (*4*). $T$ = 30°C, ε = 30%.

может быть связано с интенсивным образованием упорядоченных микрообластей из этиленовых последовательностей в СКЭПТ типа R 512 [15, 16]. Один из возможных вариантов объяснения высокого значения $f$ и смешанного адгезионно-когезионного механизма расслаивания невулканизованных пластин СКИ-3 со СКЭПТ с высоким содержанием звеньев пропилена является пониженное структрообразование этиленовых звеньев в таких сополимерах. Большее количество свободных этиленовых звеньев, имеющих более высокое термодинамическое сродство с полиизопреном, обеспечивают высокую прочность контактов.

Следует также принять во внимание условия получения совулканизатов. Совулканизация смесей происходит при температуре 150°C и давлении 200 атм. Эта температура много выше температуры полного распада ассоциатов этиленовых звеньев [15, 17]. В результате облегчается процесс сегментальной совместимости в межфазном слое, а сшивание компонентов фиксирует связи между фазами и отчасти предотвращает их расслоение при понижении температуры и формировании надмолекулярных структур. Данный процесс и коалесценция частиц, по-видимому, приводят к значительному укрупнению частиц в совулканизате и достижению ими размеров, приближающихся к размерам частиц СКЭПТ 712 [11, 12]. Кроме того, лучшее совмещение СКИ-3 со СКЭПТ с высоким содержанием звеньев этилена можно объяснить низкой температурой начала интенсивного роста пластической деформации по сравнению с сополимерами, содержащими много пропиленовых звеньев [17]. Вязкоупругие свойства смешиваемых полимеров определяют способность их к совмещению [14]. Если доля упругой деформации диспергируемого полимера в процессе сдвига мала, то полимеры смешиваются хорошо. Увеличение жесткости эластичной дисперсионной среды в некоторых совулканизатах приводит к понижению их прочностных показателей [18].

Ниже будет показано, что количество химических сшивок и физических узлов в смеси с высоковязкими СКЭПТ увеличивается с ростом содержания звеньев этилена. Это обусловлено миграцией компонентов вулканизующей группы в аморфную часть таких СКЭПТ и СКИ-3.

На рис. 1 приведены зависимости скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде для серий образцов с различной вязкостью по Муни. Общим для них является то, что СКЭПТ с высоким содержанием звеньев пропилена дает максимальное понижение скорости озонной деструкции при более высокой его концентрации в смеси

(более 40 мас. ч.) по сравнению со СКЭПТ с большим количеством звеньев этиленового сомономера (30 мас. ч.). Это находится в соответствии с полученными ранее данными [9].

Различия между сериями состоят в том, что в совулканизатах с низковязкими СКЭПТ, содержащими много звеньев пропилена (СКЭПТ 312 и СКЭПТ 314) общий уровень скорости озонного растрескивания при возникновении непрерывной структуры СКЭПТ в матрице СКИ-3 или близких к этой границе составах (70:30 и 60:40) ниже, чем с высоковязкими (СКЭПТ 712 и СКЭПТ 714). При малом содержании СКЭПТ (10%) скорость деструкции совулканизата и вулканизата СКИ-3 сопоставима. По-видимому, достижимая в процессе смешения степень гомогенизации смесей каучуков выше в случае, когда диспергируемый компонент имеет низкую вязкость по Муни. Но при этом скорость релаксации в озоне совулканизатов со СКЭПТ, обогащенным этиленовым сомономером, в обеих сериях близка. Очевидно, при высокой вязкости этиленпропилендиенового эластомера недостаточная степень гомогенизации смеси компенсируется улучшением совмещения компонентов благодаря низкой температуре начала интенсивного роста пластической деформации [17]. Характерно, что для смесей с высоковязкими СКЭПТ (марки 714, 778, 4778) повышается скорость релаксации напряжений при содержании сополимера в количестве большем, чем это необходимо для возникновения непрерывной сетки. Обусловлено это, по-видимому, образованием при недостаточной гомогенизации смеси крупных включений СКЭПТ, служащих концентраторами напряжений в диеновой матрице [13]. Аналогичный эффект наблюдается также при высоком содержании в СКЭПТ диена, способствующего более прочному сшиванию с матрицей. Линейный СКЭПТ 4778 с высокой вязкостью несколько эффективнее защищает, чем разветвленный СКЭПТ 778 близкого состава, но и для него наблюдается некоторое увеличение скорости озонной деструкции при большом содержании в смеси (состав 60:40); это связано с общим ростом неоднородности структуры совулканизатов таких составов [13].

Изложенное выше подтверждают данные по зависимости скорости релаксации напряжений в озоносодержащей среде от величины деформации (рис. 2). Если сравнивать деформационные зависимости для совулканизатов со СКЭПТ низкой и высокой вязкости по Муни одного состава (рис. 2), то обнаруживается, что на кривых для СКЭПТ с большим содержанием звеньев пропилена (марки 312, 712) отчетливо видны максимумы, появление которых связано с частичным межфазным расслоением. Вероятно, уменьшение количества сшивок на межфазной границе, приходящееся на единицу массы диспергированного компонента, в растянутом совулканизате способствуют созданию локальных перенапряжений, приводящих к микрорасслоению. Оно наблюдается в наибольшей степени в составах 70:30 и 60:40 при использовании низковязкого СКЭПТ и 80:20 и 70:30 – для высоковязкого. При малом содержании СКЭПТ ход зависимости $v_p$ от деформации для этих совулканизатов аналогичен кривой для вулканизата СКИ-3 (рис. 2б и 2г). Это обусловлено дискретностью фазы СКЭПТ в матрице СКИ-3. Подобное явление характерно для совулканизатов со СКЭПТ с высоким содержанием диена (СКЭПТ 314 и СКЭПТ 714) в составах 70:30 (низкая вязкость по Муни) и 80:20 (высокая вязкость по Муни). Если разветвленный сополимер содержит много звеньев этилена (СКЭПТ 378 и СКЭПТ 778), в большинстве случаев происходит постепенное понижение скорости релаксации в озоне с ростом деформации. Исключение составляет состав 70:30 с низковязким СКЭПТ 378, повторяющий ход кривой для вулканизата СКИ-3. Это подтверждает вывод, сделанный в работе [9], о том, что при совмещении с СКИ-3 сополимера с высоким содержанием звеньев этилена образующаяся при небольшом количестве СКЭПТ (30 мас. ч.) его разреженная пространственная сетка имеет небольшую прочность при высоких деформациях и температурах. Линейный СКЭПТ 4778 эффективнее разветвленного СКЭПТ 778 при малом содержании в совулканизате (состав 80:20) и проявляет признаки межфазного расслоения (деформация 50%) при более высоком содержании. Далее скорость релаксации понижается в соответствии с ходом этой зависимости для диенового каучука.

Количество химических сшивок и физических узлов, обусловленных межмолекулярным взаимодействием в эластомерах [15–18], оценено по величине равновесного набухания в толуоле ($1/Q$) совулканизатов состава СКИ-3:СКЭПТ = 70:30.

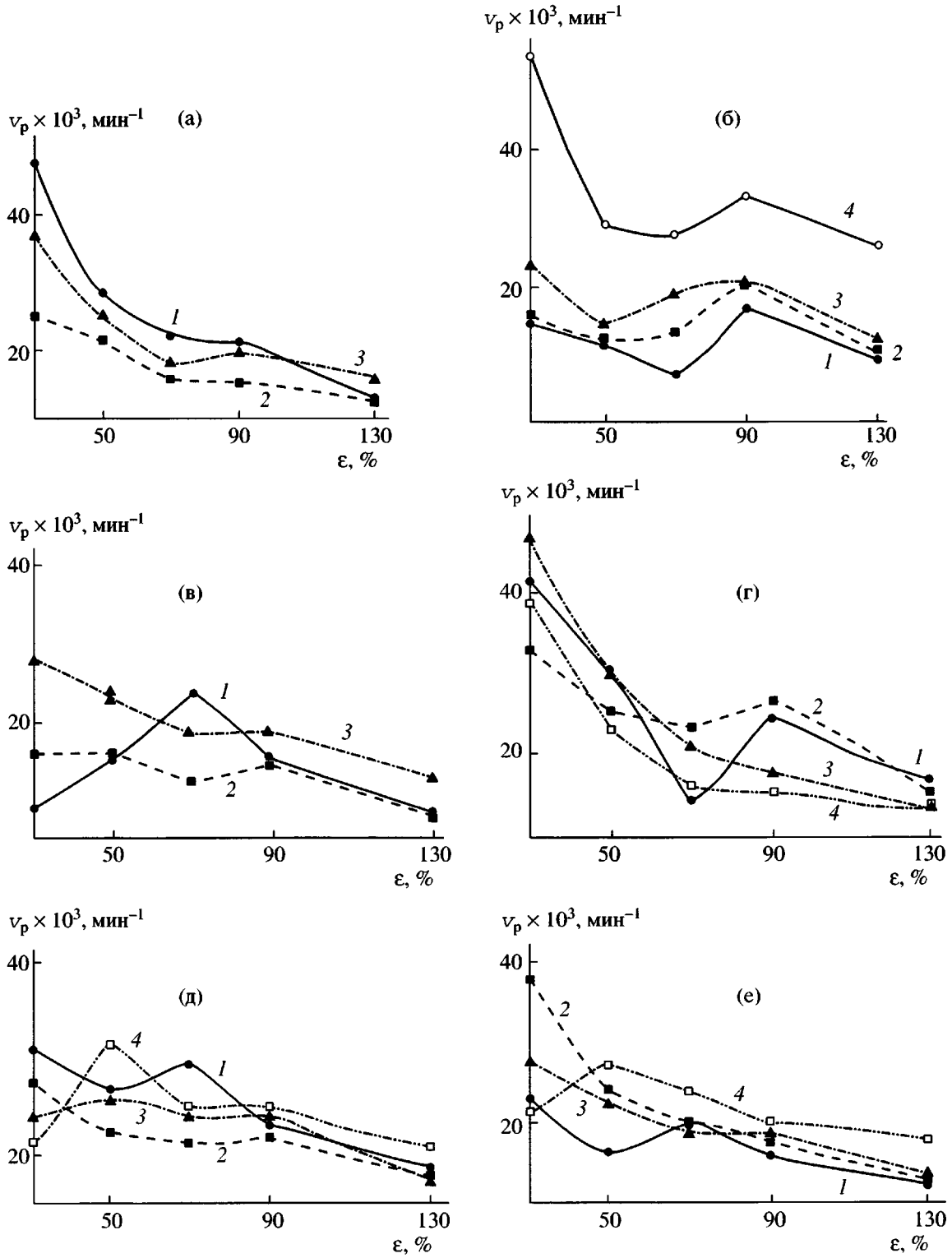


**Рис. 2.** Деформационные зависимости скорости озонной деструкции в совулканизатах со СКЭПТ низкой (а–в) и высокой вязкости по Муни (г–е). На рис. 2б кривая *4* для СКИ-3. Остальные обозначения кривых те же, что на рис. 1. Состав 80:20 (а, г), 70:30 (б, д), 60:40 (в, е). $T$ = 30°C.

При использовании СКЭПТ марок 312, 314, 378, 712, 714, 778 и 4778 $1/Q$ составляет 0.054, 0.140, 0.096, 0.099, 0.143, 0.170 и 0.163 соответственно.

Упорядоченные структуры имеют более плотную упаковку фрагментов цепей, что делает их недоступными для молекул серы, ускорителей

вулканизации и других компонентов вулканизующих систем. Они влияют на перераспределение вулканизующих агентов в смеси каучуков, на периоды индукции вулканизации и плотность сетки поперечных связей в эластомерных фазах [17].

Как видно, в совулканизатах СКИ-3 и СКЭПТ с большим содержанием звеньев этилена количество химических сшивок и физических узлов выше, чем при использовании СКЭПТ, содержащего много пропилена. Низковязкие СКЭПТ различаются по содержанию не растворимой в толуоле фракции (табл. 1), что должно отразиться на оценке количества химических связей. По этой причине более корректным является сравнение количества химических сшивок в совулканизатах с использованием СКЭПТ с высокой вязкостью по Муни, имеющих одинаковое количество нерастворимой фракции (~10%). Для этих систем можно констатировать, что степень сшивания выше, если СКЭПТ содержит больше звеньев этилена.

Из деформационных зависимостей скорости озонной деструкции следует, что увеличение скорости релаксации происходит при 70%-ной деформации в совулканизатах с низковязкими СКЭПТ с высоким содержанием звеньев пропилена. Следовательно, в этих образцах прочность межфазных контактов слабее, так как количество сшивок в межфазном слое меньше.

Максимальное количество химических связей между фрагментами цепей наблюдается в совулканизатах со СКЭПТ, имеющими в своем составе много звеньев диена.

В экспериментальной части работы принимала участие И.С. Даниэлян.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Шершнев В.А., Ивашкин В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 71.

2. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.

3. *Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г., Богаевская Т.А., Фармаковская М.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1002.

4. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1.

5. *Попов А.А., Парфенов В.М., Крашенинникова Г.А., Заиков Г.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 656.

6. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.

7. *Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Производство шин, резинотехнических 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. *Ливанова Н.М., Попов А.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 742.

10. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.

11. *Печенова Н.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2000.

12. *Печенова Н.В., Евреинов Ю.В., Летучий М.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д., Мирошников Ю.П.* // Каучук и резина. 2000. № 5. С. 14.

13. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.

14. *Кулезнев В.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.

15. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 417.

16. *Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 903.

17. *Шершнев В.А., Юловская В.Д., Лямкина Н.В., Моторнов М.И., Евреинов Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 462.

18. *Соколова Л.В., Евреинов Ю.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 244.

19. *Шершнев В.А., Мирошников Ю.П., Вишницкий А.С.* // Каучук и резина. 1985. № 9. С. 4.

# Ozone Resistance of 1,4-*cis*-Polyisoprene Covulcanizates with Ethylene–Propylene–Diene Elastomers with Different Compositions and Mooney Viscosities

**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 effects of the content of ethylene, propylene, and diene units in ethylene–propylene–diene terpolymers (EPDMs) with varying Mooney viscosity on ozone resistance and amount of chemical crosslinks and physical junctions in covulcanizates of these elastomers with 1,4-*cis*-polyisoroprene were investigated. It was shown that the ozone resistance of the examined covulcanizates depends not only on the composition of EPDM rubbers but also on their Mooney viscosity.