

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА (ЭПДМ)

**В.Д. Юловская^{1,@}, доцент, Н.С. Конончук¹, аспирант,
Г.М. Кузьмичева¹, профессор, С.Г. Карпова², старший научный сотрудник,
Е.В. Копылова¹, доцент**

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, Москва, 119977 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: yulovskaya@mitht.ru

В работе исследовано влияние углеродных наночастиц (УНЧ – нановолокно, нанотрубки) на структуру и механические свойства ЭПДМ, в том числе изучены молекулярная подвижность зонда в полимере, механические и динамические свойства композиций. Установлено, что структура и размер углеродных наночастиц оказывает влияние на весь комплекс физико-механических, динамических и релаксационных характеристик полимерных композитов на основе ЭПДМ. Введение нановолокон приводит к повышению молекулярной подвижности в каучуке, благодаря снижению размеров микрокристаллитов в его структуре, росту прочности при растяжении при оптимальных значениях относительного удлинения.

Ключевые слова: ЭПДМ, полимерные наноконпозиционные материалы, углеродные наночастицы, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки .

THE INFLUENCE OF CARBON NANOFILLERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPDM

**V.D. Yulovskaya^{1,@}, N.S. Kononchuck¹, G.M. Kuzmicheva¹, S.G. Karpova²,
E.V. Kopylova¹**

¹M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119977 Russia

@ Corresponding author e-mail: yulovskaya@mitht.ru

The effect of carbon nanofillers (CNF) on the properties of EPDM is studied by a complex of methods. The elastomer was first modified with a curative group (sulfur, zinc oxide, stearic acid, dibenzothiazolylsulfide and tetramethylthiuramdisulfide), and then with CNF. It was found that both the structure and size of the carbon nanofillers affect the properties of EPDM. The addition of nanofibers (P11) results in an increase in the molecular mobility and strength of the elastomer. The addition of smaller nanotubes results in a glass-transition temperature raise by 8°C. The composition permittivity decreases among P11, C22, B22 from 7 to 5.

Keywords: EPDM, composite, carbon nanotubes, carbon nanofillers.

Во всех случаях при создании полимерных композитов с нанобъектами исследователям приходится решать техническую задачу получения однородного распределения последних в полимерной матрице. Основная сложность решения этой проблемы связана с тем, что нанобъекты большей частью находятся в форме агломератов, либо в виде структурированных систем. В обзоре [1] отмечалось, что сохранить нано-

размерность вводимых нанобъектов в полимерной матрице легче в расплаве, где, в отличие от раствора, сохраняется ближний порядок структуры исходного полимера, а имеющиеся в нем пустоты становятся доступными для локализации наночастиц. В композитах можно ожидать сильное, на уровне химических связей, взаимодействие между нанобъектами и полимером. Как следствие, должны изменяться

структурные характеристики и свойства композитов.

Цель работы – исследование влияния природы углеродных наноструктур на свойства ЭПДМ.

Экспериментальная часть

В работе использовали ЭПДМ-505, предоставленный фирмой Royalene, соотношение звеньев этилен–

пропилен составляет 60/40(%), содержание этилиден-норборнена 8%, вязкость по Муни ML1 +4.125°C – 55. В качестве нанообъектов использовали углеродные наноструктуры – УНС (углеродные нанотрубки – УНТ и углеродные нановолокна – УНВ), различающиеся своими характеристиками, представленными в табл. 1, и вводимые в резиновую смесь в количестве 0.5 мас.%.

Таблица 1. Характеристики углеродных наноструктур (УНС)

Обозначение образца	Тип УНС	Диаметр, нм		Длина, мкм	Получение
		Внутренний	Внешний		
P11	Углеродные нановолокна (УНВ)	–	250–300	1–2	пиролиз изопропанола [2]
B22	Многослойные углеродные нанотрубки (УНТ)	5–8	20–30	0.5–1	пиролиз бензола [2]
C22		5–15	50–130	1–5	пиролиз толуола [2]

Примечание: образцы УНС вида P11, B22, C22 – неочищенные в азотной кислоте и содержат, помимо УНС, частицы Ni-катализатора и фазу аморфного углерода.

Вулканизацию каучука проводили с использованием серосодержащей вулканизирующей системы. Смешение предварительно пластицированного каучука с УНС и вулканизирующей системой проводили на лабораторных вальцах при комнатной температуре, вводя на первой стадии УНС. Концентрация УНС в каучуке составляла 0.5%. Полученные смеси перерабатывали методом горячего прессования при температуре 170°C в течение 10 мин, толщина пластин 1 мм.

Влияние наноструктурирующих добавок на подвижность макромолекул каучука изучали методом ЭПР на спектрометре ЭПР-В с длиной волны СВЧ 3 см (X-диапазон) в температурном интервале 25–100°C, отслеживая время корреляции радикала TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Концентрация вводимого радикала составляла 10⁻³ моль/л. Радикал TEMPO обладает высокой упругостью паров и легко сорбируется полимерами при комнатной температуре. Полимеры в эластическом состоянии сорбируют достаточное количество радикала (10¹⁶-10¹⁸ спин/см³), необходимое для оценки интенсивности вращательного движения, в течение 5-10 мин [3].

Деформационно-прочностные характеристики материалов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине фирмы «Instron-1122» (Великобритания) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса v_c = 50 мм/мин. Результаты

усредняли по 5-7 образцам. Погрешность измерения прочностных характеристик не превышала 10%. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 35×5 мм.

Рентгеновская съемка образцов с вращением проведена на дифрактометрах HZG-4 (Ni-фильтр) и ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор): CuK на дифрагированном пучке в пошаговом режиме (время набора импульсов 10 с, величина шага 0.02, интервал углов 2θ 2°-80°). Первичная обработка дифракционных данных проведена по комплексу программ PROFILE FITTING V 4.0. Качественный фазовый анализ образцов выполнен с использованием базы JCPDS PDF-2, RETRIEVE и оригинальных работ [4].

Размеры частиц – величина L (область когерентного рассеяния – ОКР) рассчитаны по формуле Шеррера $L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны, 2θ ~ 25°, $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (дифракционные отражения аппроксимированы функцией Гаусса) – физическая ширина пика для изучаемой фазы, B – интегральная ширина пика, b ~ 0.14° – инструментальная поправка для эталона α-Al₂O₃. Стандартное отклонение ±5%.

Микроструктура УНС вида P11 (рис. 1а), B22 (рис. 1б), C22 (рис. 1в) изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «JEM-200CX» фирмы «JEOL LTD» (разрешение по точкам 0.3 нм; ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ).

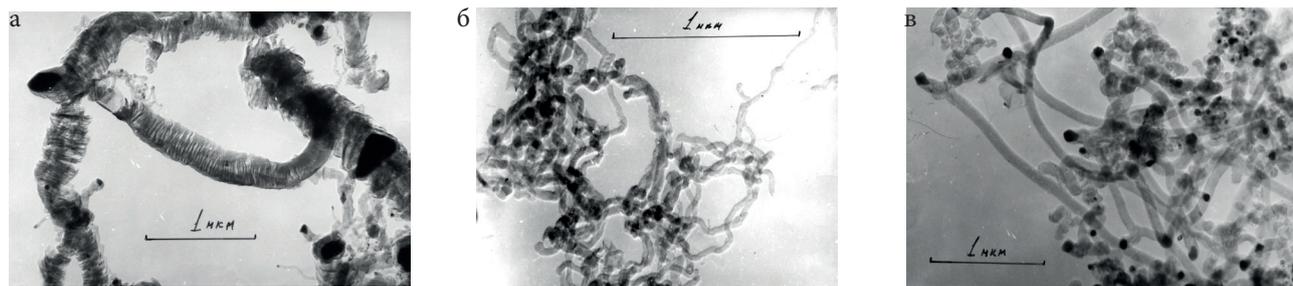


Рис. 1. Микроструктура образцов: P11 (а), B22 (б), C22 (в) по данным ПЭМ.

Результаты и их обсуждение

Влияние структуры УНС вида P11, B22, C22 на свойства ЭПДМ оценивали, вводя их в каучук в количестве 0.5%.

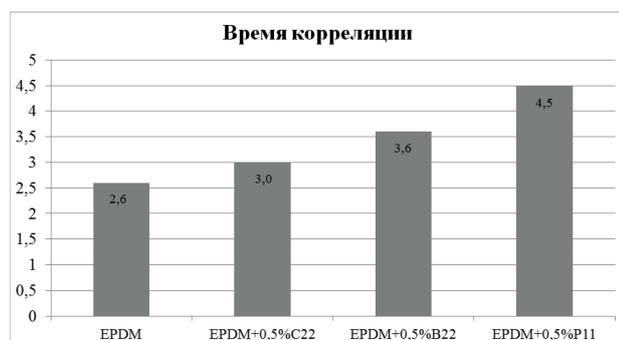


Рис. 2. Влияние УНС на молекулярную подвижность в ЭПДМ.

Из рис. 2 мы видно, что наибольшее влияние на молекулярную подвижность полимера оказывают нановолокна, характеризующиеся наибольшим внешним диаметром по сравнению с другими УНС (образец P11) (табл. 1). Их введение увеличивает время корреляции в полтора раза, т.е. значительно сни-

жается подвижность молекулярных цепей.

Согласно литературным данным для каучуков, содержащих более 60% этиленовых звеньев, наблюдаются экзотермические пики в области 20–400°C, это явление связывают с наличием так называемых микрокристаллитов в ЭПДМ, которые характеризуются высокой степенью упорядоченности участков макромолекул, входящих в них, и образованы звеньями этилена [5].

В табл. 2 представлены рассчитанные размеры кристаллитов – L (области когерентного рассеяния – ОКР) [4] для чистого ЭПДМ и для ЭПДМ с введенным в него 0.5% УНС вида P11, B22, C22. Видно, что введение нанотрубок типа B22, имеющих наименьшие размеры среди исследованных УНС (табл. 1), заметно увеличивает размер кристаллитов ЭПДМ, что приводит к увеличению энергии активации процесса стеклования материалов (табл. 3) почти в 2 раза и повышает температуру стеклования ЭПДМ на 8 град., которые определялись с помощью метода динамического механического анализа.

В то же время введение углеродных нановолокон и нанотрубок типа C22 (имеющих наибольшие диаметр и длину) незначительно влияет на температуру стеклования вулканизатов ЭПДМ и незначительно повышают энергию активации процесса (табл. 3).

Таблица 2. Влияние типа УНС, введенных в полимер в количестве 0.5 мас.%, на размер микрокристаллитов ЭПДМ

Состав смеси	ЭПДМ	ЭПДМ + P11	ЭПДМ + B22	ЭПДМ + C22
Размер кристаллитов ЭПДМ, Å	33.3	38.3	42.0	35.8

Таблица 3. Влияние типа УНС на энергию активации процесса расстеклования вулканизатов на основе ЭПДМ

Состав	Диапазон пика, °C	Энергия активация, кДж/моль	Температура стеклования, °C
ЭПДМ	-52 ÷ -33	169.5	-43
ЭПДМ+0.5% P11	-52 ÷ -33	191.6	-43.7
ЭПДМ+0.5% B22	-48 ÷ -11	321.0	-35.1
ЭПДМ+0.5% C22	-54 ÷ -22	212.3	-43.2

При этом на прочность образцов введение УНС B22 практически не оказывает влияние (рис. 3). Тогда как добавление углеродных нановолокон типа P11 увеличило прочностные характеристики почти в 2.5 раза. Это может быть связано с микроструктурой нановолокон (табл. 1), их ориентацией в процессе приготовления смеси.

Такое поведение материала может говорить о том, что на размеры кристаллитов ЭПДМ (табл. 2), а, следовательно, и на процессы стеклования большее влияние оказывает не тип УНС–трубки, волок-

на (табл. 1), а их размер, в то время как прочность определяется структурой наночастицы. В различной литературе отмечается, что УНС имеют уникальные электрические свойства [5], поэтому было исследовано влияние углеродных наносистем на диэлектрические свойства ЭПДМ. В ходе исследования было выяснено, что диэлектрическая проницаемость всех нанокомпозитов незначительно снижается с ростом частоты и мало зависит от температуры, в ряду нанокомпозитов, содержащих 0.5% УНС типа P11, C22 и B22, диэлектрическая проницаемость снижается от 7 до 5.

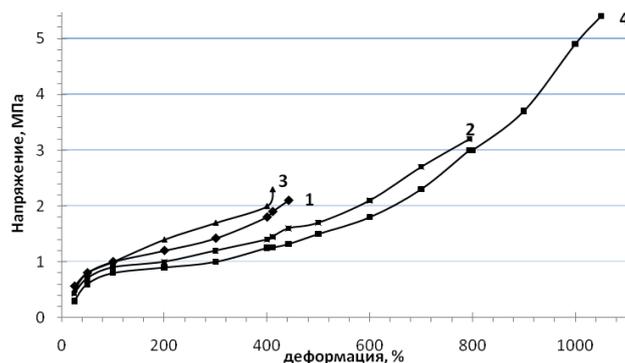


Рис. 3. Влияние типа УНС на упруго-прочностные характеристики вулканизатов ЭПДМ :
1 – ЭПДМ; 2 – ЭПДМ + C22; 3 – ЭПДМ + B22; 4 – ЭПДМ + P11.

В результате исследований, установлено, что не только структура, но и размер углеродных наночастиц оказывает влияние на весь комплекс физико-механических, динамических и релаксационных характеристик полимерных композитов на основе ЭПДМ.

Введение нановолокон приводит к повышению молекулярной подвижности каучука, при этом незначительно уменьшает размеров микрокристаллитов в его структуре, но приводит к росту прочности при растяжении при больших значениях относительного удлинения. Диэлектрическая проницаемость композиций снижается в ряду P11, C22 и B22 от 7 и до 5, при этом сохраняется температура стеклования.

Список литературы:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Сидоренко Д.С., Кузьмичева Г.М., Дубовский А.Б. // Хим. технология. 2010. № 11. С. 650–655.
3. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда (основы и применение). М.: Наука, 1976. 210 с.
4. Сидоренко Д.С., Вовк А.В., Кутылев С.А., Кузьмичева Г.М. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 52–59.
5. Печенова Н.В., Шибряева Л.С., Шершнева В.А., Евреинов Ю.В., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. Серия А. 2001. Т. 43. № 3. С. 478–485.

В.А., Евреинов Ю.В., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. Серия А. 2001. Т. 43. № 3. С. 478–485.

6. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.

References:

1. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. Nanochasticy metallov v polimerakh (Metal nanoparticles in polymers). M.: Khimiya, 2000. 672 p.
2. Sidorenko D.S., Kuz'micheva G.M., Dubovskij A.B. // Chemical technology. 2010. № 11. P. 650–655.
3. Kuznetsov A.N. Metod spinovogo zonda (osnovy i primeneniye) (The spin probe method (fundamentals and application)). M.: Nauka, 1976. 210 p.
4. Sidorenko D.S., Vovk A.V., Kutylev S.A., Kuz'micheva G.M. // Vestnik MITHT. 2009. V. 4. № 1. P. 52–59.
5. Pechenova N.V., Shibryaeva L.S., Shershnev V.A., Evreinov Yu.V., Yulovskaya V.D. // Polymer Science. Series A. 2001. V. 43. № 3. P. 478–485.
6. D'yachkov P.N. Ugl'erodnye nanotrubki: stroeniye, svoystva, primeneniya (Carbon nanotubes: structure, properties, applications). M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2006. 293 p.