

УДК 665.652.2+678.065

Дослідження властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих скритими макродізоціанатами

В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовано скритий макродізоціанат (МДІ) на основі гідроксилвмісного олігодієну та блокуючого агента – *n*-хінондіоксиму. Проведено оцінку термічної стійкості скритого МДІ методом термогравіметричного аналізу. Досліджено вплив модифікатора – скритого МДІ, на фізико-механічні характеристики і структурні особливості композиційних матеріалів, отриманих на основі дисперсної гумової крихти та гідроксилвмісного кополімеру етилену з вінілацетатом. Визначено ефективні концентрації скритого МДІ та його вплив на механічні та деформаційні характеристики полімерних композиційних матеріалів. Показано, що використання скритого МДІ як модифікатора вище зазначених композитів, приводить до покращення їхніх міцнісних характеристик.*

Ключові слова: гума крихта, кополімер етилену з вінілацетатом, скритий макродізоціанат, композиційні матеріали, модифікація.

Вступ.

Властивості композиційних полімерних матеріалів залежать від взаємодії компонентів на межі розподілу фаз, наприклад, поліетилен і гума, кополімер етилен-вінілацетат і гума та інші. Адгезія залежить від спорідненості компонентів, їх здатності до суміщення, що в свою чергу, визначається хімічною будовою, наявністю функціональних і реакційноздатних груп. Для посилення взаємодії між компонентами системи проводять структурну модифікацію (функціоналізацію) компонентів. У полімерний ланцюг вводять функціональні групи, які здатні брати участь в утворенні міжмолекулярних зв'язків. При цьому в системі формується сітка міжмолекулярних фізичних зв'язків, що приводить до зменшення поверхневого натягу фаз і сприяє підвищенню міжфазової адгезії. Ефективність модифікації залежить від типу та вмісту функціональних груп у полімерних компонентах системи. При отриманні гумопластів значну роль відіграють модифікатори як пластифікатори, компатибілізатори, які також можуть утворювати додаткові хімічні або фізичні зв'язки з функціональними групами компонентів композиційних матеріалів. Перспективні матеріали для модифікації гумопластів – скриті макродізоціанати (МДІ), які не взаємодіють з вологою, а починають реагувати з компонентами за високих температур, після розблокування

ізоціанатних груп [1, 2].

Мета роботи – вивчення перспектив створення гумопластів на основі дисперсної гумової крихти, кополімеру етилену з вінілацетатом, функціоналізованого на поверхні гранул, і модифікатора на основі рідкого каучуку з функціональними групами. Дослідження структурних особливостей та фізико-механічних характеристик створених композицій.

Експериментальна частина.

Для досліджень і створення композитів використовували як наповнювач гумову крихту (ГК), отриману подрібненням амортизованих автомобільних шин методом високотемпературного зсувного подрібнення, гідроксилвмісний кополімер етилену з вінілацетатом (КЕВА) – вміст вінілацетатних груп 33 %, який синтезували за методикою, описаною у роботі [3] та скритий макродізоціанат (МДІ) на основі олігодієндіолу марки “Krasol LBH-3000” як модифікатор, який отримували за методикою [5]. Композиційні матеріали на основі 50 % функціоналізованого КЕВА 3345, 50 % ГК і модифікатора отримували шляхом механічного змішування компонентів із наступною гомогенізацією отриманих сумішей в екструдері, за відповідних деформаційних і температурних режимів, з введенням різної кількості скритого МДІ (3, 7, 15 і 20 % мас.).

Для отримання модифікованих гумопластів спочатку готували 15 %-вий розчин функціоналізованого КЕВА 3345 в перегнаному та висушеному толуолі. Отриманим розчином обробляли ГК. Для досягнення гомогенності суміш ретельно перемішували у змішувачі за кімнатної температури протягом 0,5 год., після чого сушили до досягнення постійної маси та екструдували за температури 100 °С. Отриманий екструдат подрібнювали та додавали скритий МДІ, в зазначених вище пропорціях, і екструдували за температури 100 °С, що нижче температури розблокування критого МДІ (120 °С).

Зразки для фізико-механічних досліджень у вигляді двосторонніх лопаток отримували методом прямого пресування екструдату композицій, за температури пресування 160 °С, яка вища температури розблокування МДІ, тиску пресування 5 МПа, часу витримування 5 хв. на 1 мм товщини, з наступним їх охолодженням під тиском до кімнатної температури (20 °С).

За оціночні критерії фізико-механічних властивостей були прийняті: руйнуюча напруга при розтязі (σ_r) і відносне видовження ($\Delta\epsilon$).

Показники фізико-механічних властивостей – σ_r та $\Delta\epsilon$ при розтязі визначали на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ 11262-80. Розтягування лопаток проводили за швидкості переміщення рухомого зажиму верхньої траверси 20 мм/хв. Визначали граничне значення міцності (σ_p) і видовження (ϵ), а їх середні значення вираховували за п'ятьма зразками.

Структурні особливості, кінетику реакції синтезу МДІ та хімічну будову матеріалів вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр TENSOR-38, з Фур'є-перетворювачем, фірми BRUKER, Німеччина). Рідкі каучуки знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки були зняті методом порушеного повного відбиття – з використанням приставки ППВО.

Результати досліджень і їх обговорення.

Перспективними продуктами для використання як компатибілізаторів гумонаповнених полімерних композитів є рідкі вуглеводневі каучуки (РК) – лінійні олігомерні продукти на основі олігодієнів. Їх переваги визначаються рядом властивостей, в першу чергу їх вуглеводневою природою, яка сприяє сумісності з гумовою складовою композицій і відповідно покращує адгезію до крихти [4], по-друге, вони характеризуються низькою в'язкістю та завдяки рідкій консистенції легко розподіляються на поверхні фаз і полегшують змішування всіх компонентів суміші.

Для модифікації гумопластів у роботі використано скритий МДІ, який був синтезований на основі низькомолекулярного дієнового каучуку марки "Krasol LBH-3000" за методикою [5]. Синтез критого МДІ проводили у дві стадії. На першій стадії отримували МДІ на основі олігодієніолу, який має у своєму складі гідроксильні групи, що взаємодіють з 2,4-толуїлендіізоціанатом (ТДІ). Реакцію припиняли при зменшенні

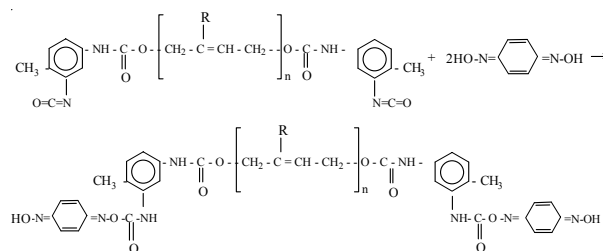


Схема 1.

NCО-груп на 50 %, що визначали методом ІЧ-спектроскопії (за зменшенням інтенсивності ізоціанатних груп).

На другій стадії отриманий МДІ змішували з *n*-хінондіоксимом (*n*-ХДО), за еквівалентного співвідношення гідроксильних і ізоціанатних груп за температури 80 °С. Реакцію вважали завершеною за відсутності NCO-груп.

Схема синтезу критого МДІ на основі олігодієнуретандіізоціанату з *n*-ХДО [5] наведена вище.

Кінетику реакції МДІ з *n*-ХДО відстежували за ІЧ-спектрами поглинання NCO-груп в області 2274 cm^{-1} відносно смуги поглинання СН-груп, інтенсивність якої в процесі реакції не змінюється (рис. 1) [6, 7].

При порівнянні спектрів (1–4) рис. 1, спостерігали зникнення смуг поглинання ізоціанатної групи (2274 cm^{-1}), появу смуги валентних коливань NH (3368 cm^{-1}) і C=O (1763 cm^{-1}) уретанової групи, перерозподіл інтенсивності деформаційних коливань NH-груп в області 1500–1531 cm^{-1} , зменшення інтенсивності поглинання C=N (1620 cm^{-1}), що свідчить про утворення олігодієніуретаноксиму – продукту реакції.

Термічну стійкість критого МДІ оцінювали методом термогравіметричного аналізу (ТГА). На рис. 2 наведена крива ТГА критого МДІ на основі олігодієніолу "Krasol LBH-3000".

Характер кривої на відрізьку від 100 до 200 °С, де втрачається до 10 % маси олігомеру, відображає процес розблокування з виділенням діізоціанату. На відрізьку

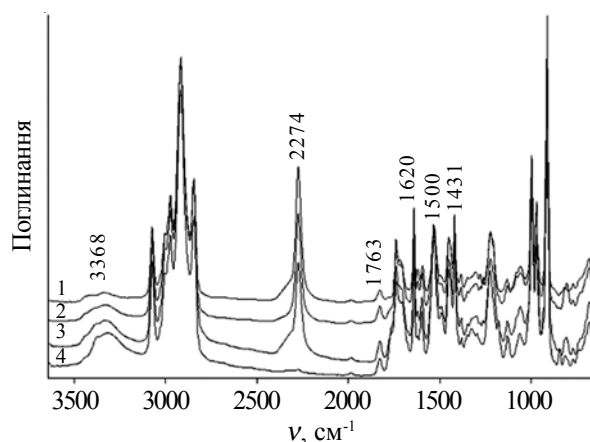


Рис. 1. Кінетика реакції олігодієнуретандіізоціанату з *n*-ХДО: ІЧ-спектри вихідної суміші (1); через 1 год. (2); через 5 год. (3); через 10 год. (4)

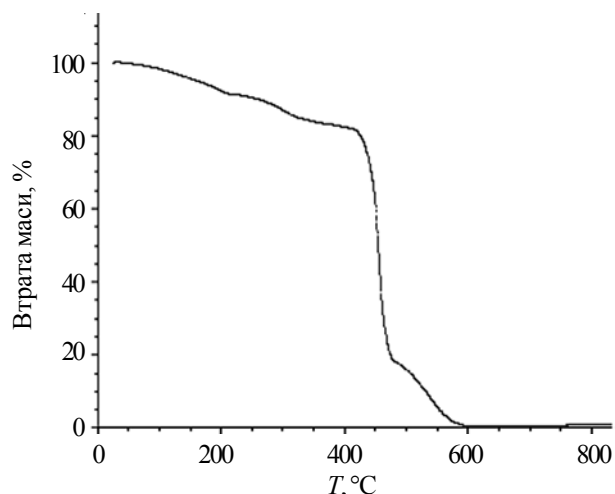


Рис. 2. Крива ТГА скритого МДІ на основі олігодієндіуретану та *n*-ХДО

від 200 до 400 °С відображено втрату ще 10 % маси, що свідчить про процес виділення летких низькомолекулярних сполук з олігомеру, 50 % втрати маси відбувається за температури 480 °С, а повна втрата маси – за 600 °С, що свідчить про те, що отриманий продукт має високу стійкість до підвищених температур [8].

Отриманий скритий МДІ був використаний як модифікуюча добавка при отриманні композицій на основі гідроксилвмісного КЕВА і ГК, його наносили безпосередньо на екструдат композицій з наступною їх гомогенізацією. З отриманих таким чином гомогенізованих композицій формували зразки для фізико-механічних випробувань. У процесі високотемпературного формування зразків композицій ($T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$) відбувається, як зазначалося вище, розблокування олігодієндіуретаноксиму, утворюються МДІ та *n*-хінондіоксим, який окислюється до *n*-динітрозобензолу (схема 3). Утворені продукти розкладу скритого МДІ далі реагують з функціональними групами, наявними у ГК і функціоналізованому гідроксильними групами КЕВА, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. Можливі схеми реакції між МДІ, *n*-динітрозобензолом, гідроксилвмісним КЕВА та ГК наведені нижче.

Дослідження фізико-механічних характеристик отриманих композитів показали, що наявність активних функціональних груп у вихідних речовинах сприяє покращенню їхніх характеристик міцності – розривної напруги при розтязті та відносного видовження. Результати фізико-механічних досліджень отриманих матеріалів наведені на рис. 3.

Отримані дані впливу модифікуючої дії блокованого МДІ на σ_r і $\Delta\epsilon$ зразків композицій вказують на те (рис. 3), що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення КЕВА, ГК і модифікатора, максимум σ_r спостерігали за вмісту 3 % мас. блокованого МДІ, що на 62 % перевищує показники σ_r в порівнянні з контрольним зразком без модифікатора. Максимум

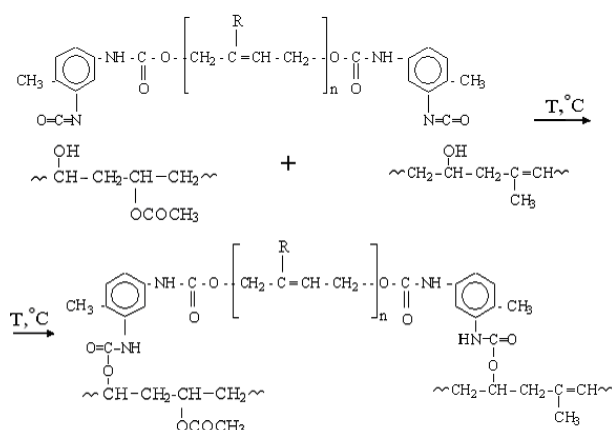


Схема 2.

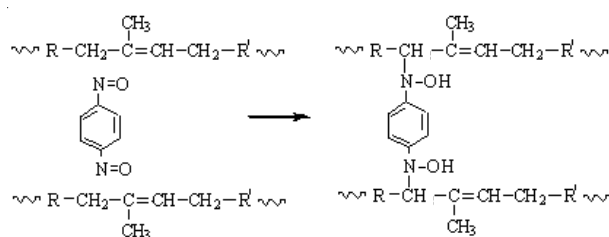


Схема 3.

для $\Delta\epsilon$ проявляється за вмісту 15 % мас. блокованого МДІ, що на 234 % перевищує показник $\Delta\epsilon$ зразка не модифікованого гумопласту.

Висновки.

Отже, проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії скритого МДІ при створенні композитів на основі функціоналізованого КЕВА 3345 і ГК. Модифікуюча дія проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів. Введення скритих МДІ в суміш 50 % ГК і 50 % КЕВА 3345 з гідроксильними групами, привело до підвищення руйнуючої напруги при розтязті та відносного

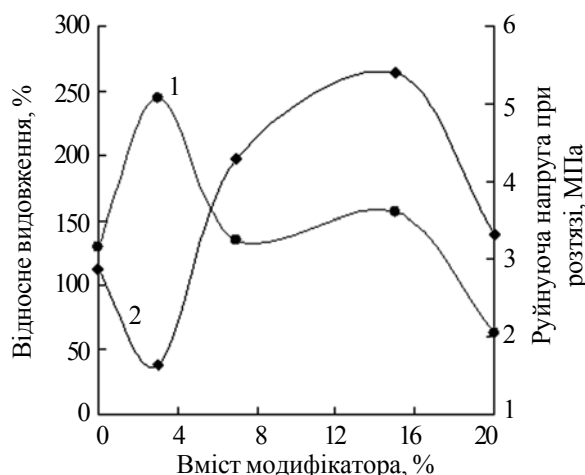


Рис. 3. Залежність руйнуючої напруги при розтязті (1) та відносного видовження (2) гумопластів від вмісту скритого МДІ

подовження у 1,6–2,3 раза, що може бути зумовлено структурно-хімічними процесами, взаємодією реакційноздатних груп, що є на поверхні крихти та у КЕВА. Отже, використання скритих МДІ показує

перспективність їх використання як модифікаторів гумопластичних матеріалів і дає можливість створювати термопластичні композити з високими механічними показниками.

Література

1. *Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г.* Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
2. *Koning C., M. Duin Van, Pagnouille C.* Strategies for compatibilization of polymer blends // Progress in Polymer Science. - 1998. - Vol. 23. - P. 707-757.
3. *Мишак В.Д., Грищенко В.К., Семиног В.В., Бойко В.П., Лебедев Е.В.* Функционализация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза и их свойства // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 38-44.
4. *Могилевич Г.Г., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. и др.* Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
5. *Мишак В.Д., Лебедев С.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Семиног В.В.* Полімерні композити на основі термопластів та дисперсної гумової крихти // Полімер. журн. – 2006. - **28**, № 3. – С. 246-254.
6. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.
7. *Наканаси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
8. *Уэнландт У.* Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 264 с.

Надійшла до редакції 16 лютого 2016 р.

Исследование свойств композиционных полимерных материалов на основе полимеров этилена с винилацетатом и резиновой крошки, модифицированных скрытыми макродиизоцианатами

В.Д. Мышак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Синтезирован скрытый макродиизоцианат (МДИ) на основе гидроксилсодержащего олигодиена и блокирующего агента - *p*-хинондиоксида. Проведена оценка термической стойкости скрытого МДИ методом термogrавиметрического анализа. Исследовано влияние модификатора – скрытого МДИ на физико-механические характеристики и структурные особенности композиционных материалов, полученных на основе дисперсной резиновой крошки и гидроксилсодержащего сополимера этилена с винилацетатом. Определены эффективные концентрации скрытого МДИ и его влияние на механические и деформационные характеристики полимерных композиционных материалов. Показано, что использование скрытого МДИ в качестве модификатора выше указанных композитов, приводит к улучшению их прочностных характеристик.*

Ключевые слова: резиновая крошка, сополимер этилена с винилацетатом, скрытый макродиизоцианат, композиционные материалы, модификация.

The study of the properties of composite polymer materials based on copolymers of ethylene with vinyl acetate and rubber crumb modified hidden macrodiisocyanate

V.D. Myshak, V.K. Grishchenko, A.V. Barantsova, V.V. Seminog

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*Synthesized hidden macrodiisocyanate (MDI) based on hydroxyl-containing oligodienes and blocking agent – *p*-hinondioksym. The evaluation of the thermal stability of hidden MDI by method thermogravimetical analysis. The influence modifier – hidden MDI on the physico-mechanical characteristics and structural features of composite materials, obtained on the basis of dispersed rubber crumb and hydroxyl-containing copolymer of ethylene with vinyl acetate have been investigated. The effective concentration of a hidden MDI and its influence on mechanical and deformation characteristics polymer composites have been determined. Shows that the use of hidden MDI as a modifier to the mentioned above composite, leads to the improvement of their strength characteristics.*

Keywords: rubber crumb, copolymer of ethylene-vinyl acetate, hidden macrodiisocyanate, composite materials, modification.