

УДК:

Вплив вулканізуючих систем на властивості прищеплених блоккополімерів і полімерних композитів на їх основі наповнені дисперсними еластомерними відходами

В.Д. Мишак, О.М. Сірик, В.К. Грищенко, Г.П. Сировець, Є.В. Лебедєв

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

Проведені дослідження впливу типу вулканізуючої системи на процес структурування синтезованих прищеплених блоккополімерів на основі функціоналізованих кополімерів етилену з вінілацетатом і відповідних олігомерів соєвої чи лляної олій або синтетичного низькомолекулярного каучуку та їх гумонаповнених композитів. Встановлено, що як сірковмісна так і тіурамдисульфідвмісна вулканізуючі системи впливають на процес структурування композицій, їхні фізико-механічні та теплофізичні характеристики. Отримані результати можуть бути використані для промислового отримання вулканізованих композиційних матеріалів з використанням як матриці прищеплених блоккополімерів і вулканізуючих систем, як сірковмісних так і тіурамдисульфідвмісних.

Ключові слова: прищеплений блоккополімер, вулканізуюча система, композиційні матеріали, ІЧ-спектроскопія, ДСК.

Вступ.

Останнім часом за умов наростаючого дефіциту вуглеводневої сировини інтенсивно розвиваються дослідження зі створення і виробництва полімерних композиційних матеріалів на основі вторинної полімерної сировини та компонентів рослинного походження, зокрема зі створення олігомерів, полімерів і блоккополімерів на основі рослинних олій [1–4]. Раніше [5, 6] була показана можливість синтезу гідроксилвмісних олігомерів на основі соєвої олії та синтезу на їх основі прищеплених блоккополімерів (ПБК) реакцією уретаноутворення. Отримані блоккополімери цікаві для використання як компатибілізуючі добавки при створенні полімерних композиційних матеріалів так і безпосередньо полімерні матриці. Наявність у складі ПБК фрагментів рослинних олій та синтетичних каучуків, які містять подвійні зв'язки, дає змогу використовувати вулканізуючі компоненти при отриманні композиційних матеріалів на їх основі. Такі композити за своїми характеристиками, особливостями отримання і переробки принципово відрізняються від звичайних наповнених термопластів, оскільки суміщають властивості вулканізованих каучуків (при експлуатації) і термопластів [7–9].

Метою роботи було вивчення впливу вулканізуючих систем на фізико-механічні властивості прищеплених блоккополімерів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА) і олігомерів рослинних олій або низькомолекулярного синтетичного каучуку та

полімерних композитів на їх основі, наповнених гумовою крихтою (ГК).

Об'єкти і методи дослідження.

В роботі використовували прищеплені блоккополімери на основі КЕВА і олігомерів рослинних олій (лляної чи соєвої) або низькомолекулярного синтетичного полібутадієнового каучуку (НСК) з кінцевими гідроксильними групами і молекулярною масою 3000, марки Krasol LBH 3000 (виробництва Чехії) та композити на їх основі з ГК [6, 10]. Низькомолекулярний синтетичний каучук і реакційноздатні олігомери рослинних олій, які були використані для синтезу ПБК, містять у своїй будові подвійні зв'язки, як і девулканізована ГК.

Для отримання зшитих кополімерів і композитів були використані дві зшиваючі системи: перша складала – сірка, альтакс (добензотіазолдисульфід), оксид цинку; друга – дитіодиморфолін (ДТДМ), тетраметилтіурамдисульфід (ТМТД), оксид цинку. З метою отримання зшитих ПБК на основі лляної або соєвої рослинних олій, до 20 %-вого розчину прищепленого блоккополімеру в толуолі додавали відповідну кількість зшиваючої системи. Суміш ретельно перемішували за кімнатної температури протягом 1 год. Гомогенізовану суміш виливали на тефлонову підкладку та сушили у вакуумній термошафі за $T=60$ °С до постійної маси. Отримані полімерні суміші подрібнювали і формували з них методом прямого пре-

сування вулканізовані зразки прищеплених блоккополімерів за $T=140\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 3 МПа протягом 30 хв., які були використані для дослідження властивостей. Зшиті композиційні матеріали на основі прищепленого блоккополімеру і ГК за співвідношення компонентів 50:50 отримували вищезазначеним методом, попередньо отримавши полімерну суміш прищепленого блоккополімеру з ГК. У роботі використовували ГК, фракції 0,05–0,20 мм, отриману з відпрацьованих шин на черв'ячно-роторному диспергаторі-екструдері „Декчер”, методом високотемпературного зсувного подрібнення [11].

Зшитий ПБК на основі макродіізоціанату (МДІ) низькомолекулярного синтетичного каучуку отримували шляхом механічного змішування подрібненого модифікованого кополімеру та зшиваючої системи, з подальшою гомогенізацією отриманої суміші в одношнековому екструдері, за температури в зонах обігріву: I зона – $90\text{ }^\circ\text{C}$, II зона – $100\text{ }^\circ\text{C}$, формуюча головка – $100\text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий екструдат подрібнювали за вищезазначених умов і формували зразки методом прямого пресування, які були використані для дослідження фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Зшиті композити ПБК і ГК за співвідношення компонентів 50:50 отримували аналогічним способом, тільки на першій стадії отримання суміші прищеплений блоккополімер-зшиваюча система додавали відповідну кількість ГК.

Хімічну будову кополімерів, гумопластів та їх вулканізованих аналогів вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр з Фур'є перетворенням “TENSOR-37” (фірми “BRUKER”, Німеччина). Полімерні зразки знімали методом порушеного повного внутрішнього відбиття (МППВВ).

Теплофізичні властивості кополімерів і композитів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра марки Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту в інтервалі температур від -90 до $+180\text{ }^\circ\text{C}$, вага зразків становила 0,008–0,018 г. У процесі вимірювань використаний режим сканування зразків «нагрівання-охолодження-нагрівання», при цьому для аналізу зразків матеріалів використані криві ДСК, отримані при першому нагріванні, для аналізу температурних переходів – криві ДСК, отримані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії отримання зразків. За температуру склування зразків (T_g) прийнято середину ендотермічного переходу, на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення зразків взято температуру піку ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$).

Випробування зразків на розривну міцність (σ_p) і відносне видовження (ϵ) проводили на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ

11262-80, за швидкості деформації 20 мм/хв., робоча зона становила 40 мм. Визначали граничне значення σ_p і ϵ та розраховували їхнє середнє значення за п'ятьма зразками.

Твердість за Шором кополімерів і композитів визначали твердоміром Шора моделі ТША-100-1 зі шкалою А. Випробування проводили за ГОСТ 263-75, товщина зразків становила 6 мм.

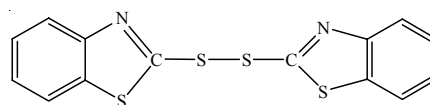
Результати дослідження та їх обговорення.

Як було зазначено в [12], синтезовані ПБК на основі кополімерів етилену з вінілацетатом і олігомерів рослинних олій або низькомолекулярного каучуку можуть використовуватися не тільки як компатибілізатори при створенні композиційних матеріалів на основі вторинних термопластів і еластомерних відходів (ГК), а й безпосередньо як матриці при створенні композитів. Оскільки до складу ПБК входять олігомери на основі рослинних олій (ляної чи соєвої) або синтетичного низькомолекулярного каучуку, які містять у своєму складі ненасичені подвійні зв'язки як у складі дигліцеридів та етаноламідів жирних кислот рослинних олій, так і полібутадієну відповідно, це відкриває можливості отримання вулканізованих композиційних матеріалів. Реакційна здатність подвійних зв'язків ненасичених дигліцеридів така ж, як і у полібутадієну, тому методи вулканізації, які успішно використовуються при утворенні гуми, можуть застосовуватися і для полімеризації композитів на основі ПБК, у складі якого є олігомерні компоненти на основі ляної чи соєвої олій або синтетичного низькомолекулярного бутадієнового каучуку. Відомі роботи з отримання вулканізованих систем на основі ненасичених рослинних олій, в результаті яких утворюються гумоподібні матеріали [13–15].

В основі процесу вулканізації ПБК, які містять олігомерні блоки на основі ляної або соєвої олій чи блоки низькомолекулярного каучуку, лежать реакції ненасичених зв'язків і атомів водню в α -положенні цих блоків ПБК із компонентами вулканізуючих систем.

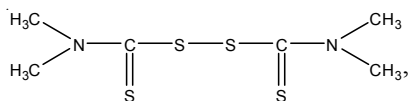
При цьому швидкість утворення поперечних зв'язків залежить, в першу чергу, від природи вулканізуючого агента і прискорювача вулканізації.

Як було зазначено в експериментальній частині для визначення впливу типу вулканізуючої системи на процес структурування ПБК і гумовмісних композитів на їх основі, було використано два типи вулканізуючої системи: в першому випадку, сірковмісну вулканізуючу систему, яка містила сірку – вулканізуючий агент, прискорювач високої активності типу альтакс (ди-(2 бензтіазоліл) дисульфід):

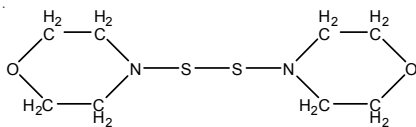


і активатор вулканізації – оксид цинку (ZnO); в друго-

му випадку, вулканізуюча система містила тертраметилтіурамдисульфід (ТМТД):



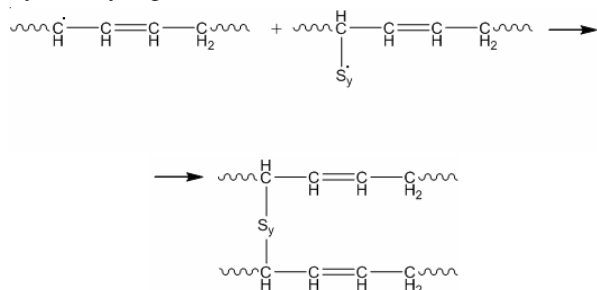
дитіодиморфолін (ДТДМ):



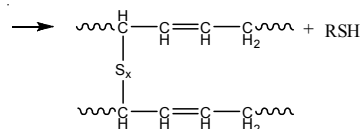
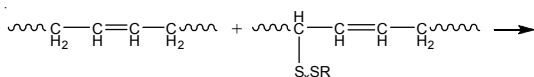
та оксид цинку (ZnO).

Особливості сірчаної вулканізації ПБК за наявності прискорювачів тіазольного типу (альтаксу) та активатора вулканізації ZnO полягають у перебігу гетерогенних процесів з врахуванням типохімічних особливостей реакцій, які відбуваються. При цьому автори [16] зазначають, що при виготовленні вулканізуючої суміші як правило сірка і прискорювач вулканізації сорбуються на поверхні часток активатора (ZnO). В результаті хімічних реакцій між ними утворюються активні сполуки фрагментів прискорювача з сіркою у вигляді підвісок різної сульфідності, при цьому їхня реакційна здатність зростає зі збільшенням сульфідності сірчаного ланцюга за наявності іонів і поверхні активатора ZnO. Під впливом цих радикалів виникають вільні полімерні радикали каучуку, які далі утворюють тривимірну структуру вулканізату.

Зокрема, початковим актом сірчаної вулканізації за наявності прискорювача типу альтакс (ди-(2 бензтіазоліл) дисульфід (ДБТД)) і активатора процесу ZnO є обмінні реакції елементарної сірки з ДБТД, у результаті якої утворюються проміжні полісульфідні з'єднання, які розпадаються з виділенням активних радикалів сірки [17]. У свою чергу вони взаємодіють з подвійними зв'язками полімерних ланок ПБК або відривають лабільний гідроген від молекул дієнового блоку ПБК з утворенням полімерних радикалів. У результаті взаємодії сірковмісних макрорадикалів з полімерними радикалами утворюються поперечні зв'язки різного ступеня сульфідності:



або взаємодії полісульфідних підвісок з макромолекулами ПБК:



У випадку використання вулканізуючої системи без сірки на основі суміші прискорювачів вулканізації тетраметилтіурамдисульфід і дитіодиморфоліну та активатора вулканізації ZnO відбуваються процеси вулканізації, які супроводжуються цілим рядом хімічних реакцій, пов'язаних з розпадом тіурамдисульфід при дії температури на два різних радикали з неспареними електронами на атомах сірки і карбону [17], їх взаємодії між собою за наявності оксиду цинку з утворенням проміжних полісульфідів, так і з молекулярними ланками каучуку, а в нашому випадку - з молекулярними ланцюгами ПБК (дієнового або дигліцеридного блоків), і при цьому утворюються поперечні зв'язки

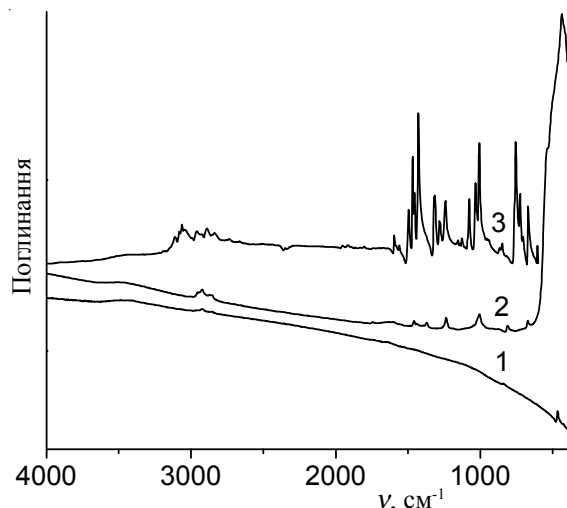


Рис. 1. ІЧ-спектри компонентів зшиваючої системи: 1 – S; 2 – ZnO; 3 – альтакс

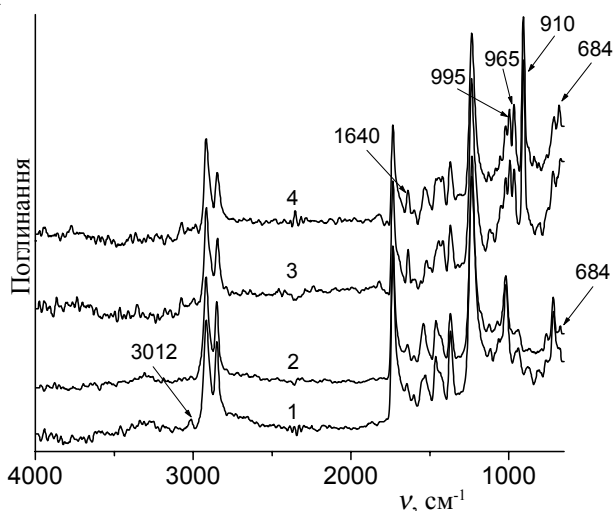


Рис. 2. ІЧ-спектри ПБК на основі РЗО лляної олії та композиту ПБК на основі МДІ НСК з ГК: 1, 3 – вихідних; та 2, 4 – з додаванням зшиваючої системи (S, альтакс, ZnO) відповідно

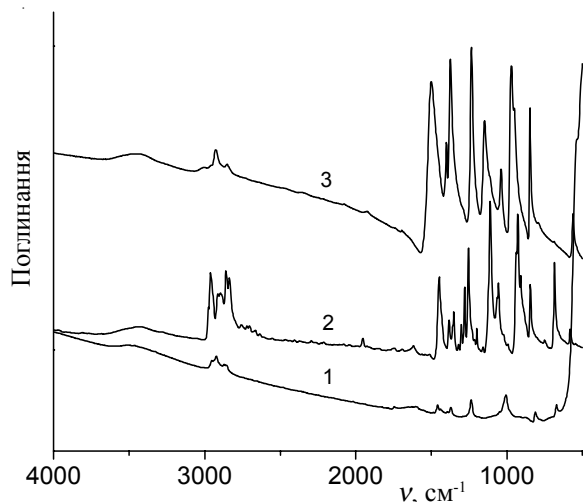


Рис. 3. ІЧ-спектри компонентів зшиваючої системи: 1 – ZnO; 2 – ДТДМ; 3 – ТМТД

типу $R-S_x-R$.

Проведені структурні дослідження методом ІЧ-електроскопії зразків ПБК на основі олігомерів лляної або соєвої олій чи низькомолекулярного каучуку за наявності сірковмісної вулканізуючої системи та вулканізуючої системи, яка не містить сірки. На рис. 1 подані ІЧ-спектри складових вулканізуючої системи: S, ZnO, альтакс, на рис. 2 – спектри ПБК на основі реакційноздатних олігомерів лляної олій та композиту із використанням ПБК на основі МДІ низькомолекулярного синтетичного каучуку з ГК, вихідних і з використанням сірковмісної зшиваючої системи.

ПБК на основі РЗО рослинних олій, як і ПБК на основі МДІ НСК, містять у своєму складі подвійні зв'язки, що підтверджується наявністю на ІЧ-спектрах відповідних кополімерів і композитів смуг валентних коливань (ν) $=CH-$ і $>C=C<$ зв'язків з максимумами за 3012 і 1640 cm^{-1} відповідно (рис. 2, криві 1, 3). На спектрі композиту ПБК на основі МДІ НСК наявні смуги поглинання позаплощинних деформаційних коливань (δ) зв'язку СН у групах з подвійним зв'язком різних типів за 995, 965 і 911 cm^{-1} , які характерні для бутадієнового каучуку. Після зшивання кополімерів і композитів зшиваючою системою на основі сірки відбувається зниження інтенсивності ν коливань $=CH-$ і $>C=C<$ зв'язків з максимумами за 3012 і 1640 cm^{-1} відповідно (рис. 2, криві 2, 4), що свідчить про розкриття подвійних зв'язків. На спектрі композиту ПБК на основі МДІ НСК з ГК (рис. 2, крива 4), в результаті зшивання сірковмісною зшиваючою системою спостерігається зниження інтенсивності δ коливань зв'язку СН у групах з подвійним зв'язком за 995 і 911 cm^{-1} . Натомість з'являються малоінтенсивні коливання зв'язку C-S за 684 cm^{-1} (рис. 2, криві 2, 4).

На рис. 3 наведені ІЧ-спектри компонентів зшиваючої системи складу: ТМТД, ДТДМ, ZnO, на рис. 4 – спектри ПБК на основі реакційноздатних олігомерів

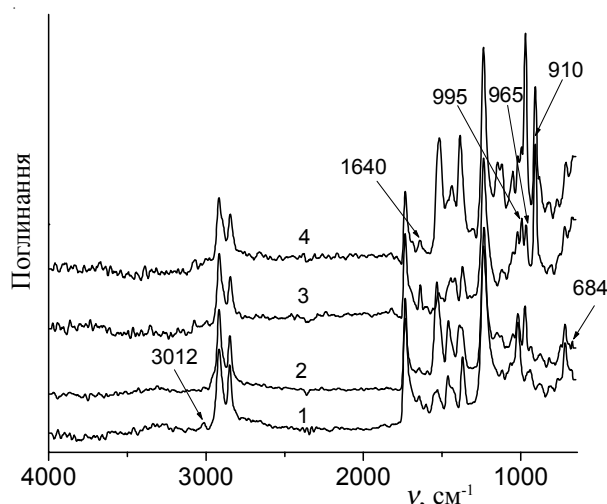


Рис. 4. ІЧ-спектри ПБК на основі РЗО лляної олій та композиту ПБК на основі МДІ НСК з ГК: 1, 3 – вихідних; 2, 4 – з додаванням зшиваючої системи (ДТДМ, ТМТД, ZnO) відповідно

лляної олій і композитів на основі ПБК і МДІ низькомолекулярного синтетичного каучуку з ГК, вихідних і з використанням наведеної зшиваючої системи.

За результатами досліджень встановлено, що при зшиванні кополімерів і композитів такою зшиваючою системою на спектрах спостерігається зниження інтенсивності смуг валентних коливань $=CH-$ і $>C=C<$ зв'язків з максимумами за 3012 і 1640 cm^{-1} відповідно (рис. 4, криві 2, 4). Процес зшивання кополімерів і композитів відбувається з утворенням нових зв'язків, які характеризуються появою інтенсивних смуг з максимумами при 970, 1390, 1440 і 1520 cm^{-1} (рис. 4, криві 2, 4). Утворені смуги перекрили смуги δ коливань зв'язку СН у групах з подвійним зв'язком за 995, 965 і 911 cm^{-1} , які характерні для бутадієнового каучуку, що не дає змоги говорити про зміни, які відбуваються в цій області в результаті зшивання композиту (рис. 4, крива 4). На всіх спектрах зшитих кополімерів і композитів наявна смуга малоінтенсивних коливань зв'язку C-S за 684 cm^{-1} (рис. 4, криві 2, 4) з незначним зменшенням, що свідчить про різний ступінь перебігу реакції.

При використанні зшиваючої системи на основі S профіль смуг δ коливань зв'язків СН в області 1300–1500 cm^{-1} змінився в меншій мірі (рис. 2, криві 2, 4) порівняно зі смугами на спектрах кополімерів і композитів, отриманих з використанням зшиваючої системи на основі ТМТД, ДТДМ і ZnO (рис. 4, криві 2, 4), що свідчить про вищий ступінь перебігу реакції у випадку використання зшиваючої системи складу: ТМТД, ДТДМ і ZnO.

Зміни в спектрах ПБК і їх композитів, за наявності двох різних вулканізуючих систем, свідчать про перебіг хімічних процесів при їх вулканізації, які впливають на їхні фізико-механічні характеристики.

Таблиця 1. Деформаційно-міцнісні характеристики та твердість за Шором А кополімерів, композиційних полімерних матеріалів та їх вулканізованих аналогів

Кополімер / композит	Зшиваюча система					Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Твердість за Шором А
	Альтакс, % мас	S, % мас	ZnO, % мас	ДТДМ, % мас	ТМТД, % мас			
ПБК на основі МДІ НСК	-	-	-	-	-	9,13	1296	59
	0,9	1,5	2,5	-	-	10,23	1994	59
	-	-	3	2	2	6,53	1136	57
ПБК на основі РЗО соєвої олії	-	-	-	-	-	11,68	1989	69
	0,9	1,5	2,5	-	-	11,49	1098	72
	-	-	3	2	2	12,78	1336	70
ПБК на основі РЗО лляної олії	-	-	-	-	-	10,99	1674	70
	0,9	1,5	2,5	-	-	11,27	1338	72
	-	-	3	2	2	12,26	1272	71
ПБК на основі МДІ НСК + ГК (50:50 % мас.)	-	-	-	-	-	3,65	359	63
	0,9	1,5	2,5	-	-	3,25	175	67
	-	-	3	2	2	2,38	212	68
ПБК на РЗО соєвої олії + ГК(50:50 % мас.)	-	-	-	-	-	3,30	155	68
	0,9	1,5	2,5	-	-	3,48	157	74
	-	-	3	2	2	2,74	61,1	77
ПБК на РЗО лляної олії + ГК(50:50 % мас.)	-	-	-	-	-	3,37	356	69
	0,9	1,5	2,5	-	-	3,74	294	74
	-	-	3	2	2	2,71	261	77

З наведених в табл. 1 даних видно як змінюються розривна міцність і відносне видовження при розтязі та твердість за Шором А композитів на основі ПБК, що вказує на те, що підбором відповідних прискорювачів, активаторів вулканізації, вулканізуючих агентів можна істотним чином змінювати властивості полімерних композитів і отримувати останні з заданим комплексом фізико-механічних показників.

Зокрема, при введенні в ПБК на основі лляної, або соєвої олій вулканізуючої системи, яка містить сірку, спостерігається як зростання розривної міцності, так і істотне зниження показника відносного видовження (44,8 % для ПБК на соєвій олії та 20,1 % для ПБК на лляній олії відповідно), що безпосередньо вказує на структурування системи під дією вулканізуючих агентів, при цьому також зростає і показник твердості за Шором А на 3 і 2 одиниці для композитів на основі цих ПБК відповідно.

Для ПБК на основі синтетичного каучуку спостерігається зростання міцності на 12 %, при цьому зростає і відносне видовження на 53 % у випадку використання сірковмісної вулканізуючої системи (табл. 1). При використанні вулканізуючої системи на основі суміші тетраметилтіурамдисульфід, дитіодиморфоліну та оксиду цинку для композитів на основі цих же ПБК спостерігаються подібні закономірності. Зокрема, розривна міцність зростає на 9,4 % для ПБК на основі олігомерів соєвої олії і на 11,6 % для ПБК на основі олігомерів лляної олії та спостерігається значне зниження показника відносного видовження для

обох систем на 32,8 % і 24,0 % відповідно, що також вказує на ефективність і структурування цих композицій під дією вулканізуючої системи, яке не містить сірки (табл. 1). Ці ж закономірності спостерігаються для ПБК на основі синтетичного каучуку.

Аналіз фізико-механічних характеристик композитів, які містять наповнювач у вигляді дисперсної ГК (50 % мас.), показує, що спостерігаються відповідні закономірності при використанні як сірковмісної вулканізуючої системи, так і системи без сірки, на основі тіурамдисульфідів. Як видно з наведених в табл. 1 даних, введення ГК у композити на основі всіх трьох типів ПБК приводить до зниження показника σ_p у 2,5 раза у випадку ПБК на основі синтетичного каучуку та у 3,2 і 3,3 раза у випадку ПБК на основі олігомерів соєвої і лляної олій відповідно, а зниження показника ϵ при розриві для них ще більш істотне: для ПБК на основі синтетичного каучуку у 3,6 раза (з 1296 до 259 %), для ПБК на основі олігомерів соєвої олії у 12,8 раза (з 1989 до 155 %) і ПБК на основі олігомерів лляної олії у 4,7 раза (з 1674 до 356 %) (табл. 1).

Введення вулканізуючих систем обох типів у гунонаповнені композити на основі ПБК приводить до подальшого зниження показників ϵ і зростання показника твердості за Шором А, в порівнянні з ненаповненими системами, що свідчить про їх вплив на процес структурування композитів, зростання вмісту поперечних зв'язків і твердості композитів.

Як видно з наведених в таблиці даних фізико-механічних показників композитів на основі різних типів

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики кополімерів, композиційних полімерних матеріалів та їх вулканізованих аналогів

Полімер	Зшиваюча система	T початку склування, °С	T кінця склування, °С	ΔT , °С	T_c , °С	ΔC_p , Дж/(г·град)	T_m , °С	ΔH_m , Дж/г
ПБК на основі РЗО лляної олії	-	-51,0	-12,2	38,8	-40,2	0,743	50,0	3,32
	S, альтакс, ZnO	-45,6	-31,5	14,1	-37,8	0,288	50,6	3,11
	ДТДМ, ТМТД, ZnO	-45,0	-29,6	15,4	-36,6	0,314	51,9	2,88
50% ПБК на основі РЗО лляної олії + 50%ГК	-	-65,8	-59,4	6,4	-63,6	0,104	54,0	1,71
		-38,4	-27,2	11,2	-30,0	0,136		
	S, альтакс, ZnO	-61,7	-55,0	6,7	-57,2	0,117	53,5	1,46
		-41,2	-25,6	15,6	-34,8	0,172		
	ДТДМ, ТМТД, ZnO	-60,8	-54,9	5,9	-58,5	0,085	54,1	1,64
-37,5		-26,1	11,4	-28,0	0,156			
ПБК на основі РЗО соєвої олії	-	-51,6	-10,9	40,7	-40,5	0,683	55,0	2,52
ПБК на основі МДІ НСК	-	-41,5	-28,7	12,8	-36,8	0,324	53,0	1,19
	S, альтакс, ZnO	-42,2	-31,7	10,5	-36,7	0,375	51,6	1,07
	ДТДМ, ТМТД, ZnO	-41,1	-29,9	11,2	-35,3	0,380	52,6	1,03

ПБК, склад вулканізуючої системи впливає на формування вулканізаційної структури та фізичні властивості композитів, тобто, шляхом відповідного компонування вулканізуючих систем, а саме типу прискорювача, вулканізуючого агента і активатора, можна отримувати вулканізати з різним характером поперечних зв'язків і різним їх співвідношенням. Відомо [17], що вулканізація за допомогою сірки або сірковмісних вулканізуючих систем за наявності тіазолів приводить до утворення, в основному, полісульфідних міжмолекулярних зв'язків типу $C-S_x-C$, які характеризуються малою енергією (27,5 ккал/моль), а вулканізація тіурамвмісними системами приводить до утворення більш міцних моноссульфідних зв'язків типу $C-S-C$ (енергія яких становить 54,5 ккал/моль) і деякої кількості карбон-карбованих зв'язків $C-C$ (64,0 ккал/моль).

Про вплив вулканізуючих систем на теплофізичні властивості ПБК і композитів на їх основі можна судити за даними, отриманими методом диференційно-сканувальної калориметрії (ДСК) [18]. Подані в табл. 2 дані свідчать, що тип вулканізуючої системи впливає на такі теплофізичні характеристики ПБК і їх композитів, наповнених ГК, як температура склування (T_c , °С) і температурний інтервал склування (ΔT , °С), питомою теплоємністю (ΔC_p), температуру плавлення (T_m , °С) та ін. Зокрема, при введенні сірковмісної вулканізуючої системи в ПБК на основі олігомерів лляної олії

в результаті вулканізуючих процесів зшивання та утворення поперечних зв'язків спостерігається значне зниження ΔT композиту із 38,8 °С для вихідного ПБК до 14,1 °С для ПБК із вулканізуючою системою, при цьому значним чином знижується ΔC_p композиту за наявності зшиваючої системи [18]. Так, ΔC_p вихідного кополімеру становить 0,743 Дж/(г·град.), а композиту з вулканізуючою системою – 0,288 Дж/(г·град.) (табл. 2). Утворення поперечних зв'язків у результаті вулканізації приводить до зростання, як видно з даних табл. 2, температури плавлення на 0,6 °С, в порівнянні з вихідним ПБК, за наявності сірковмісної вулканізуючої системи, та на 1,9 °С у випадку тіурамвмісної вулканізуючої системи.

Для ПБК на основі синтетичного каучуку спостерігаються подібні закономірності. Як видно з даних табл. 2, T_c знижується при введенні в ПБК обох типів вулканізуючих систем із -36,8 °С для вихідного ПБК до -35,3 °С для ПБК, що містить вулканізуючу систему на основі тіурамдисульфиду.

Дослідження впливу обох вулканізуючих систем на процес структурування гумонаповнених композицій на основі ПБК, отриманого із використанням реакційноздатних олігомерів лляної олії, показує появу другої температури склування (за рахунок гумового компонента композиції), зниження інтервалів

склування композитів та зростання температури плавлення композитів.

Отже, проведені дослідження впливу типу вулканізуючої системи на процес структурування синтезованих ПБК на основі кополімерів етилену з вінілацетатом і функціоналізованих олігомерів соєвої чи лляної олій, або синтетичного низькомолекулярного каучуку та їх гумонаповнених композитів показують, що як сірковмісна, так і тіурамдисульфідвмісна вулканізуючі системи впливають на процес структурування

композицій, їхні фізико-механічні та теплофізичні характеристики. Отримані результати можуть бути використані для промислового отримання вулканізованих композиційних матеріалів, із використанням як матриці прищеплених кополімерів на основі функціоналізованих олігомерів рослинних олій чи низькомолекулярного синтетичного каучуку і вулканізуючих систем, як сірковмісних, так і тіурамдисульфідвмісних.

Література

1. Li F., Hanson M.V., Larock R.C. // *Polymer*.-2001.- №42.- P.1567-1579.
2. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. // *Полімер. журн.* - 2011.- **33**, № 2. -С. 159-164.
3. Zlatanovic A., Petrovic Z.S., Dusek K. // *Biomacromolecules*. – 2002. - **3**, № 5. - P. 1048–1056.
4. Koprululu Alev, Onen Aysen, Serhatli I. Ersin, Guner F. Seniha / *Progress in Organic Coatings*. – 2008. – **63**, № 4. – P. 365–371.
5. Сірик О.М., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В. // *Полімер. журн.* - 2012. - **34**, № 3. – С. 293-297.
6. Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К., Сировець А.П., Лебедєв Є.В. // *Полімер. журн.* – 2013. - **35**, № 3. – С. 312-320.
7. Вольфсон С.И. Динамические вулканизационные термоэластопласты. Получение переработка, свойства. - М.: Наука, 2004. – 173 с.
8. Аббасов А.М., Аббасов Л.М., Биранов Я.М. // *Каучук и резина*. – 2005. - № 6. – С. 25-28.
9. Вольфсон С.И., Ярулин Р.С., Сабиров Р.К. // *Каучук и резина*. – 2005. - № 6. – С. 25-28.
10. Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К., Лебедєв Є.В. // *Полімер. журн.* - 2013. - **35**, № 1. - С. 101-109.
11. Бойко Т.А., Пасько Н.І., Савельєва Н.В., Поднебесний А.П. // *Хімічна промисловість України*.- 2003.- **57**, № 4.- С. 50-54.
12. Сірик О.М. Синтез і властивості модифікованих компатибілізаторів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом, олігомерів рослинних олій, низькомолекулярного каучуку та композитів з їх використанням : автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2013. – 20 с.
13. Hatice Mutlu, Selim H. Kusefoglu // *J. of Applied Polymer Sci.* – 2009. – **113**, № 3. - P. 1925-1934.
14. Erhan S. M., Kleiman R. // *J. of the American Oil Chemists' Society*. – 1993. – **70**, № 3. - P. 309-311.
15. Erhan S. M., Kleiman R. // *J. of the American Oil Chemists' Society*. – 1990. – **67**, № 10. – P. 670-674.
16. Карманов О.В., Калмыков В.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2006. – **8**, № 2. – С. 112-116.
17. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. - Л.: Химия, 1972. - 560 с.
18. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, Ленинград. отд., 1990. – 256 с.

Надійшла до редакції 2014 р.

Влияние вулканизирующих систем на свойства привитых блоксополимеров и полимерных композитов на их основе с дисперсными эластомерными отходами

В.Д. Мишак, Е.Н. Сирьк, В.К. Грищенко, А.П. Сыровец, Е.В. Лебедєв

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

Проведены исследования влияния типа вулканизирующей системы на процесс структурирования синтезированных привитых блоксополимеров на основе кополимеров этилена с винилацетатом и функционализированных олигомеров соевого или льняного масел либо синтетического низкомолекулярного каучука и их резиноподобных композитов. Установлено, что как серосодержащая, так и тиурамдисульфидсодержащая вулканизирующая система влияет на процесс структурирования композиций, их физико-механические и теплофизические характеристики. Полученные результаты могут быть использованы для промышленного получения вулканизированных композиционных материалов, с использованием в качестве матрицы привитых блоксополимеров на основе кополимеров этилена с винилацетатом и функционализированных олигомеров растительных масел или низкомолекулярного синтетического каучука и вулканизирующих систем как серосодержащих, так и тиурамдисульфидсодержащих.

Ключевые слова: привитой блоксополимер, сшивающая система, композиционные материалы, ИК-спектроскопия, ДСК.

Effect of vulcanizing systems on the properties of grafted block copolymers and polymer composites based on them with dispersed elastomeric waste

V.D. Myshak, O. M. Siryk, V.K. Grishchenko, A.P. Syrovets, E.V. Lebedev

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

Investigation of the influence of type vulcanizing system on the structuring of various types of grafted block copolymers based on functionalized oligomers of soybean oil, linseed oil, or low molecular weight synthetic rubber and their composites with rubber crumb was conducted. The results show that both sulfur-containing and thiuramdisulfide-containing vulcanizing system affects the process of structuring the compositions, their physico-mechanical and thermal characteristics. The obtained results can serve as an example for the industrial production of vulcanized composite material, using as a matrix graft copolymers based on functionalized oligomers of vegetable oils or low molecular weight synthetic rubber and vulcanizing systems such as sulfur-containing and thiuramdisulfide-containing.

Keywords: graft block copolymer, vulcanizing system, composites, IR-spectroscopy, DSC.