УДК 678.073/074

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-37-42

А. А. Селезнев, С. А. Сафронов, В. А. Навроцкий
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ
С ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aas1504@yandex.ru

Созданы термопластичные эластомеры на основе хлорсульфированного полиэтилена и полиэтилена высокого давления демонстрирующие повышенную прочность в сравнении с исходным термопластом. Установлено, что превращение сульфохлоридных групп по механизму нуклеофильного замещения в реакции с оксидом магния, а также в их радикальном распаде при термическом воздействии позволяет управлять структурой термопластичных эластомеров.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, полиэтилен, термопластичные эластомеры.

Термопластичные эластомеры (ТПЭ) нашли широкое применение благодаря комбинации высокоэластических свойств присущих эластомерам и возможности их переработки литьевыми методами. Получают ТПЭ смешением эластомера с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях. В таких условиях проходит диспергирование полимеров друг в друге. Подобное смешение можно назвать реакционным [1], поскольку макромолекулы имеют в своем составе дефектные звенья, которые в условиях получения ТПЭ могут взаимодействовать между собой с образованием эмерджентной (целостной) системы [2]. Наиболее изученными являются ТПЭ на основе полиолефинов и этилен-пропиленовых каучуков [3]. Структура ТПЭ на основе олефиновых полимеров представлена в основном диспергированной фазой эластомера, физически связанной жестким термопластом. За счет термодинамического запрета [4] в подобной биполимерной системе наблюдается склонность к разделению эластомерной и термопластичной фаз [5], что выражается в невысоких эксплуатационных характеристиках материала. Для их повышения при создании ТПЭ используют вулканизирующие агенты и проводят динамическую вулканизацию, а полученный материал называют термопластичным вулканизатом (ТПВ) [6].

Можно предположить, что высоких эксплуатационных характеристик ТПЭ на основе полиолефинов можно достигать без введения сшивающих агентов, если использовать полимер, способный к сшиванию при нагревании,

например, хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ). Ранее было обнаружено [7], что при высокотемпературном смешении в отсутствие вулканизирующей системы проходит его сшивание. Последние исследования [8] показали, что причиной сшивания являются свободные радикалы, образующиеся в результате сульфохлоридной дегградации ХСПЭ, которая проходит при его нагревании выше 130 °С. В связи с этим цель работы состоит в изучении особенностей влияния структуры на свойства ТПЭ с использованием ХСПЭ.

Экспериментальная часть

При создании ТПЭ использовали хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) марки 20И (ТУ 2211-063-56856807-05) производства ООО «Скоропусковский Синтез», Россия, массовая доля хлора 31 масс. %, серы 1,9 масс. %, плотность 1,12 г/см³. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 (ГОСТ 16837-77) производства ОАО «Казаньоргсинтез», Россия. Оксид магния (ТУ 6-09-3023-79) производства ОАО «Каустик», Волгоград, Россия, плотность 3,58 г/см³.

ТПЭ на основе ПЭВД/ХСПЭ получали в высокоскоростном резиносмесителе типа «Брабендер» при температуре 140 °С в течение 10 мин при скорости вращения роторов 70 об./мин. Рецептуры двойных композиций и систем, содержащих 5 м.ч. MgO на 100 м.ч. ХСПЭ приведены в табл. 1. Свойства ХСПЭ и его взаимодействие с оксидом магния определяли с учетом условий получения ТПЭ.

Таблица 1

ТПЭ на основе ХСПЭ и ПЭВД

Композиция	Соотношение						
ПЭВД/ХСПЭ	80/20	70/30	60/40	–	–	–	–
ПЭВД/ХСПЭ + 5 м.ч. MgO	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80

Все смеси перерабатывали методом литья под давлением на термопластавтомате HAITIAN Mars модели MA900, в температурном интервале 150–160 °С при давлении впрыска 80 МПа. Образцы получали в форме стандартной лопатки (ГОСТ 11262-80 тип 1).

Условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и относительное остаточное удлинение определяли согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили при скорости растяжения 500 мм/мин и температуре 23±2 °С. За результат принимали средние арифметические значения пяти

параллельных измерений.

Определение степени набухания образцов в о-ксилоле проводили при температуре 23±2 °С до достижения постоянной величины.

Обсуждение результатов

Прочностные характеристики известных термопластичных вулканизатов [9, 10] обычно не достигают уровня термопласта и не превышают аддитивную прочность композиции. Однако ТПЭ в присутствии ХСПЭ обладает увеличенной в 1,3–1,5 раза прочностью по сравнению с исходным ПЭВД (рис. 1).

Рис. 1. Изменение условной прочности при растяжении ПЭВД/ХСПЭ, ПЭВД/ХСПЭ содержащей 5 м.ч. MgO и аддитивная прочность композиции ПЭВД/ХСПЭ

Высокую прочность композиций можно объяснить присутствием в системе ХСПЭ. В условиях получения ТПЭ проходит сульфохлоридная деградация ХСПЭ (реакция 1), в результате которой образуются макрорадикал, диоксид серы и атом хлора, который отрывает

водород от макромолекулы ПЭВД (реакция 2). В результате рекомбинации макрорадикалов (реакция 3) образуются сшивки между макромолекулами ХСПЭ и ПЭВД, что приводит к увеличению молекулярной массы композита и повышению прочности ТПЭ.

ХСПЭ является высокомолекулярным хлорангидридом соответствующей сульфокислоты, который должен реагировать с оксидом магния по реакции нуклеофильного замещения атома хлора с образованием соответствующего ан-

гидрида (реакция 4). Реакция ХСПЭ с оксидом магния приводит к селективному сшиванию его макромолекул, в отличие от системы без оксида магния, где возможно сшивание макромолекул ХСПЭ и ПЭВД между собой.

В результате реакции сульфохлоридных групп ХСПЭ с оксидом магния прочность композитов ПЭВД/ХСПЭ (14,2 МПа, табл. 2) соответствует уровню прочности полиэтилена

(13,6 МПа), а относительное удлинение (200–260 %) заметно выше в сравнении с композициями без оксида магния.

Таблица 2

Деформационно-прочностные характеристики ТПЭ на основе ПЭВД/ХСПЭ

Соотношение ПЭВД/ХСПЭ	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение, %
ПЭВД	13,6	140	70
ПЭВД/ХСПЭ			
80/20	20,3	190	70
70/30	20,7	170	60
60/40	17,5	170	60
ПЭВД/ХСПЭ + 5 м.ч. MgO			
80/20	14,2	146	53
70/30	12,3	202	56
60/40	10,2	218	54
50/50	8,7	226	55
40/60	7,4	242	52
30/70	7,4	246	42
20/80	6,7	260	35

Рис. 2. Набухание композиций и исходных полимеров в о-ксилоле:
 а – ПЭВД и ТПЭ на основе ПЭВД/ХСПЭ; б – ХСПЭ без оксида магния, и с добавлением 5 м.ч. MgO

Доказательством образования сшитой структуры в композициях ПЭВД/ХСПЭ, в которых ХСПЭ подвергался сульфохлоридной деградации, является степень набухания в о-ксилоле (рис. 2, а) не превышающая 30 %. Для них наблюдается выход на плато, что характерно для сшитых полимерных композиций. Набухание композита ХСПЭ также характеризуется заметным плато (рис. 2, б), что подтверждает формирование сетки поперечных связей в фазе эластомера.

Степень набухания композиций, в которых ХСПЭ реагирует с оксидом магния примерно в 2 раза выше, в сравнении с композициями, в которых ХСПЭ подвергается сульфохлорид-

ной деградации, что свидетельствует о меньшей эффективности сшивания. Для композиций с соотношением ПЭВД/ХСПЭ 60/40 масс. %, максимальная степень набухания без оксида магния составляет 30 % (рис. 2, а), тогда как для композиции с оксидом магния это значение составляет 80 % (рис. 3). Степень набухания композита ХСПЭ с оксидом магния составляет 990 % (рис. 2, б), в то время как для сшитого композита ХСПЭ, степень набухания составляет 510 %. Высокие значения степени набухания композитов обусловлены селективным сшиванием макромолекул ХСПЭ в реакции с оксидом магния.

Рис. 3. Набухание композиций с оксидом магния:

1 – ПЭВД; ПЭВД/ХСПЭ с оксидом магния: 2 – (80/20); 3 – (70/30); 4 – (60/40); 5 – (50/50); 6 – (40/60); 7 – (30/70); 8 – (20/80)

Таким образом, особенности ТПЭ на основе ПЭВД и ХСПЭ, при содержании ХСПЭ 20–30 масс. %, в которых ХСПЭ подвергается сульфохлоридной деградации состоят в образовании эмерджентной полимерной системы обладающей повышенной, в зависимости от содержания ХСПЭ, прочностью (17,5–20,7 МПа) в сравнении с исходным полиэтиленом (13,6 МПа). Вариативность превращений хлорсульфированного полиэтилена позволяет создавать термопластичные эластомеры с возможностью управляемого регулирования структуры и деформационно-прочностных свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Прут, Э. В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе / Э. В. Прут, А. Н. Зелецкий // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72–87.

2. Гайдадин, А. Н. Анализ формирования структуры теропластичных вулканизатов / А. Н. Гайдадин, В. А. Навроцкий, С. А. Сафронов, Г. В. Степанов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 178–181.
3. Naskar, K Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM Blends by Dynamic Vulcanization / K. Naskar // Rubber Chemistry and Technology. – 2007. – Vol. 80, № 3. – pp. 504–519.
4. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – Москва : Химия, 1980. – 304 с.
5. Lohse, D. J Graft copolymer compatibilizers for blends of polypropylene and ethylene-propylene copolymers / D. J. Lohse, S. Datta, E. N. Kresge. // Macromolecules. – 1991. – Vol. 24, № 2. – p. 561–566.
6. Вольфсон, С. И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства / С. И. Вольфсон. – Москва : Наука. – 2004. – 173 с.
7. Smith, D. A. Characterization of the thermal decomposition of chlorosulfonated polyethylenes by thermal analysis / D. A. Smith // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1966. – Vol. 4, № 3. – pp. 215–221.

8. Гомолитическое разложение хлорангидридов сульфокислот / А. В. Навроцкий [и др.] // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 480, № 3. – С. 297–299

9. Bucknall C.B., Polymer blends: Formulation and Performance / C.B. Bucknall, D. R. Paul. – New York : John Wiley and Sons, 2000.

10. Coran, A. Y. Thermoplastics Elastomers / A. Y. Coran, R. Patel – 3rd ed. – Cincinnati: Hanser and Gardner, 2004.

REFERENCES

1. Prut, E. V. Chemical modification and mixing of polymers in the extruder-reactor / E. V. Prut, A. N. Zelenetskiy // Chemistry Uspekhi. – 2001. – Т. 70, No. 1. – P. 72–87.

2. Gaidadin A N Analysis of the formation of the structure of thermoplastic vulcanizates / A. N. Gaidadin, V. A. Navrotskiy, S. A. Safronov, G. V. Stepanov // Bulletin of Kazan Technological University. – 2014. – Т. 17, No. 22. – P. 178–181.

3. Naskar, K Thermoplastic Elastomers Based on PP/EPDM Blends by Dynamic Vulcanization / K. Naskar // Rubber Chemistry and Technology. – 2007. – Vol. 80, № 3. – pp. 504–519.

4. Kuleznev, V. N. Polymer blends / V. N. Kuleznev. – Moscow: Chemistry, 1980. – 304 p.

5. Lohse, D. J Graft copolymer compatibilizers for blends of polypropylene and ethylene-propylene copolymers / D. J. Lohse, S. Datta, E. N. Kresge. // Macromolecules. – 1991. – Vol. 24, № 2. – p. 561–566.

6. Volfson, S. I. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers: Production, processing, properties / S. I. Volfson. – Moscow: Science. – 2004. – 173 p.

7. Smith, D. A. Characterization of the thermal decomposition of chlorosulfonated polyethylenes by thermal analysis / D. A. Smith // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. – 1966. – Vol. 4, № 3. – pp. 215–221.

8. Homolytic decomposition of sulfonyl chlorides / A. V. Navrotskiy [et al.] // Doklady Chemistry. – 2018. – Т. 480. – P. 93–95

9. Bucknall C.B., Polymer blends: Formulation and Performance / C.B. Bucknall, D. R. Paul. – New York : John Wiley and Sons, 2000.

10. Coran, A. Y. Thermoplastics Elastomers / A. Y. Coran, R. Patel – 3rd ed. – Cincinnati : Hanser and Gardner, 2004.

A. A. Seleznev, S. A. Safronov, V. A. Navrotsky

FEATURES OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Thermoplastic elastomers based on chlorosulfonated polyethylene and high-pressure polyethylene have been created. It has been shown that developed thermoplastic elastomers have increased strength values in comparison with the parental polyethylene. The influence of the duality of the sulfonyl chloride groups reactivity of chlorosulfonated polyethylene on the structure formation has been shown.

Keywords: chlorosulfonated polyethylene, polyethylene, thermoplastic elastomers.