

УДК 678.741:536.485

Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, С.Н. Семенова<sup>1</sup>, Р.Р. Сулейманов<sup>1</sup>, А.М. Чайкун<sup>1</sup>**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА  
В СОСТАВЕ МОРОЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36

*Исследован этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-40) как основной компонент в составе морозостойкой резины. Разработаны оптимальная вулканизирующая система и способы улучшения морозостойких показателей резины добавлением парафинового пластификатора и комбинацией СКЭПТ с полибутадиеном (СКД-Н) и силиконовым каучуком (СКТФВ-803). Показаны преимущества полученных вулканизатов по сравнению с морозостойкой резиной марки ИРП-1375, содержащей этиленпропиленовый каучук. Предложены пути дальнейшего улучшения морозостойких показателей резин на основе этиленпропилендиеновых каучуков.*

**Ключевые слова:** каучуки, этиленпропилендиеновый каучук, морозостойкость, межфазный агент, вулканизация.

Е.Н. Kablov<sup>1</sup>, S.N. Semenova<sup>1</sup>, R.R. Suleymanov<sup>1</sup>, A.M. Chaykun<sup>1</sup>**PROSPECTS FOR THE USE  
OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER  
AS PART OF COLD RESISTANT RUBBER**

*The ethylene-propylene-diene rubber (SKEPT-40) was investigated as the main component in the cold-resistant rubber. The optimal vulcanizing system and the ways to improve the cold-resistant indicators by adding the paraffin plasticizer and by combination with polybutadiene (SKD-N) and silicone rubber (SKTFV-803) are developed. The advantages of the investigated rubbers in comparison with the cold-resistant sealing rubber IRP-1375 containing ethylene-propylene rubber are shown. The ways to further improve the cold-resistant performance of rubbers based on ethylene-propylene-diene rubbers are proposed.*

**Keywords:** rubber, ethylene-propylene-diene rubber, cold resistance, compatibilizer, vulcanization.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Важным направлением работы ФГУП «ВИАМ» является улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций [1–5], в том числе создание новых морозостойких материалов, работоспособных в условиях холодного, арктического климата, стойких к старению, воздействию озона и различных погодных факторов [6–9].

В данной работе рассмотрен этиленпропилендиеновый каучук как основной компонент в составе морозостойкой резины.

Этиленпропилендиеновые каучуки (EPDM – в международной номенклатуре) присутствуют на рынке с 1963 г. В состав полимера входят этиленовые и пропиленовые звенья и небольшое количество несопряженного диена. В качестве последнего используют, как правило, 2-этилиден-5-норборнен или дициклопентадиен. Содержание

компонентов составляет приблизительно 40–75% (по массе) этилена, 20–60% (по массе) пропилена и 0–12% (по массе) диена.

Каучук EPDM является аморфным и неполярным. В химической структуре полимера основная цепь не содержит двойных связей, этим объясняется хорошая совместимость с бутилкаучуком. В то же время наличие двойной связи в макромолекуле EPDM обеспечивает некоторую совместимость этого полиолефина с близкими по полярности и параметрам растворимости диеновыми каучуками. Сочетания различных каучуков представляют как научный, так и практический интерес. Смешиваемость может достигаться за счет межмолекулярных сил, таких как ван-дер-ваальсовы силы или дипольные моменты, предотвращающих разделение полимерных фаз при переработке. Комбинации этиленпропилендиена с другими каучуками могут давать улучшение физико-механических, динамических, термических свойств готовых резин.

Характерными свойствами этиленпропилендиеновых каучуков являются: низкая газопроницаемость, превосходная стойкость к ультрафиолету и озону, хорошие механические свойства, морозостойкость, низкая стойкость к воздействию масел и топлива, низкая степень набухания в воде, отличная стойкость к действию кислот и оснований, отличные электрические свойства, низкая плотность, возможность вулканизации серой, перекисью и смолой, возможность наполнения большим количеством масла, термостойкость до 150°C, отличная стойкость к действию полярных растворителей [10].

Морозостойкость этиленпропилендиенового каучука определяется его температурой стеклования, при этом последняя зависит:

- от микроструктуры каучука – чем больше содержание этиленмономера в макромолекуле EPDM, тем ниже температура стеклования полимера;
- от содержания масла-пластификатора в каучуке – чем больше доля пластификатора, тем ниже температура стеклования.

В табл. 1 в качестве примера представлены несколько марок этиленпропилендиенового каучука производства ПАО «Уфаоргсинтез» и компании ARLANXEO с разным набором характеристик.

Таблица 1

**Характеристики некоторых каучуков марок СКЭПТ и KELTAN**

Производитель	Марка каучука	Содержание этиленмономера, % (по массе)	Тип диенового мономера*	Содержание диенового мономера	Содержание масла в общем каучуке	Температура стеклования, °C
				% (по массе)		
ПАО «Уфаоргсинтез»	СКЭПТ-40	50–58	DCPD	5,8–7,2	–	-53
Компания ARLANXEO	KELTAN 5469C	58	ENB	4,5	100	-63
	KELTAN 5465Q	64	ENB	4	50	-60
	KELTAN 4577	66	ENB	5,1	75	-62

\* DCPD – дициклопентадиен; ENB – 2-этилиден-5-норборнен.

Видно, что температура стеклования современных этиленпропилендиеновых каучуков может достигать -63°C.

Другими известными производителями EPDM на мировом рынке являются компании Versalis, Exxon Mobil, Kumho Polychem, Dow, Sumitomo Chemical. Таким образом, рассматриваемый каучук является доступным, недорогим эластомером с комплексом ценных свойств.

Этиленпропилендиеновый каучук относится к каучукам специального назначения, находит применение во всех областях промышленности и главным образом используется в уплотнительных материалах.

Цель данной работы – исследование перспектив применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины. Сравнение технических характеристик проводили со свойствами морозостойкой уплотнительной резины ИРП-1375 разработки ООО «НИИЭМИ», содержащей этиленпропиленовый каучук.

### Материалы и методы

В работе применяли следующие материалы.

Этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 производства ПАО «Уфаоргсинтез», состав эластомера: 42–50% (по массе) пропиленовых звеньев, 5,8–7,2% (по массе) дициклопентадиеновых звеньев.

Каучук цис-бутадиновый марки СКД-Н группы I производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», состав эластомера: содержание цис-звеньев – не менее 96%.

Метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803, производитель – ФГУП «НИИСК». Высокомолекулярный силиконовый каучук (M=430–680 тыс. ед.), состав полимера: молярная доля метилвинилсилоксановых звеньев 0,25–0,35%.

Усиливающие наполнители: технический углерод П-324 (N330 – в международной номенклатуре) и аэросил А-300.

Для приготовления резиновых смесей использовали лабораторные вальцы СМ350 150/150. Образцы резины готовили на гидравлическом вулканизационном прессе Pan Stone 50P.

Исследования характеристик полученных вулканизатов проводили согласно методам, представленным в табл. 2.

Таблица 2

**Оборудование и методы для измерения вулканизатов**

Характеристика	Метод	Оборудование
Кинетика вулканизации	ГОСТ 12535–84	Реометр MDR3000 фирмы MonTech
Вязкость по Муни	ГОСТ Р 54552–2011	Вискозиметр MV3000 фирмы MonTech
Условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве	ГОСТ 270–75	Разрывная машина Zwick/Roell
Твердость по Шору А	ГОСТ 263–75	Твердомер по Шору ТИР
Температура хрупкости	ГОСТ 7912–74	Прибор 2046 ПХ-1
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия	ГОСТ 13808–79	Прибор ИМ 5039
Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) после выдержки при повышенных температурах	ГОСТ 9.029–74	Сушильный шкаф SNOI 67/350, струбцина, толщиномер ТН-10-60
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения	ГОСТ 9.024–74	Разрывная машина Zwick/Roell
Структура резины	Дисперсионный анализ	DisperTester 3000 фирмы MonTech

### Результаты и обсуждение

В качестве компонентов вулканизирующей системы для резиновой смеси на основе СКЭПТ-40 исследованы органический пероксид, смесь органического пероксида с серой, а также сульфенамидный и тиурамный ускорители.

Наибольшая прочность вулканизата достигалась при использовании смеси пероксида и серы в присутствии сульфенамидного ускорителя. Это связано, вероятно, с комбинацией углерод-углеродных и полисульфидных связей в готовой резине. Как известно,

тиурамы способствуют образованию моно- и дисульфидных связей, в то время как сульфенамидный ускоритель обеспечивает образование преимущественно полисульфидных поперечных связей. Последние обладают наибольшей подвижностью и способностью перегруппировываться под воздействием нагрузки, обуславливая тем самым повышенные прочностные характеристики вулканизатов. Имеются данные, что в ряду «углерод-углеродные–моно-, ди-, полисульфидные связи» сопротивление разрыву образцов резины возрастает [11]. Следует также отметить, что сульфенамидный ускоритель имеет более высокую растворимость в этиленпропилендиеновом каучуке, чем тиурамный.

Для улучшения морозостойких характеристик резины опробован парафиновый пластификатор. Свойства вулканизатов без пластификатора и в его присутствии сравнивали со свойствами резины марки ИРП-1375. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Свойства резины на основе каучука СКЭПТ-40 в сравнении с резиной ИРП-1375**

Свойства	Значения свойств для			
	резины марки ИРП-1375	вулканизата на основе каучука СКЭПТ-40		
		без пластификатора	с пластификатором	
Условная прочность при растяжении, МПа (не менее)	10,8	18	16,6	
Относительное удлинение при разрыве, % (не менее)	160	345	400,5	
Температура хрупкости, °С (не более)	-65	-64	<(-70)	
Коэффициент морозостойкости (не менее)	0,2 (при -50°С)	0,2 (при -50°С)	0,2 (при -55°С)	

Из представленных данных видно, что вулканизаты EPDM имеют повышенные (практически в 2 раза) физико-механические характеристики по сравнению со свойствами резины ИРП-1375.

Морозостойкость определяли при измерении температуры хрупкости и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. В отсутствие пластификатора морозостойкость оставалась на уровне свойств резины ИРП-1375. Добавление пластификатора снижало температуру хрупкости более чем на 5°С, также был улучшен коэффициент морозостойкости – нижний температурный предел снизился на 5°С.

Комбинация этиленпропилендиенового каучука с другими каучуками может давать улучшенные характеристики готовых резиновых изделий.

Известно, что из-за фундаментальных различий полиолефинов и диеновых каучуков их совмещение приводит к образованию гетерогенных смесей с неудовлетворительными свойствами [12]. Однако наличие двойных связей в каучуке EPDM позволяет сочетать его, например, с небольшим количеством полибутадиена – приблизительно до 10% (по массе) в общем каучуке.

Полибутадиены с повышенным содержанием 1,4-цис-групп имеют исключительно низкую температуру стеклования – приблизительно -109°С, отличаются превосходной эластичностью и сохраняют ее при низких температурах. Известно, что стереорегулярные полибутадиены кристаллизуются. Максимальная скорость кристаллизации достигается при температуре приблизительно -60°С.

В данной работе опробован полибутадиен марки СКД-Н производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». В табл. 4 представлены некоторые характеристики вулканизатов на основе каучука СКЭПТ-40 и смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н в соотношении 95:5% (по массе) на общий каучук соответственно.

Таблица 4

**Свойства вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н  
в соотношении 95:5% (по массе) в общем каучуке**

Свойства	Значения свойств для	
	вулканизата каучука СКЭПТ-40	вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н
Остаточная деформация сжатия при деформировании на воздухе при 100°C в течение 24 ч при деформации 20%, % (не более)	34	22
Температура хрупкости, °C (не более)	-64	-70
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч, % (не более)	5,8	7
Коэффициент морозостойкости при температуре -50°C (не менее)	0,2	0,2

Из данных табл. 4 видно, что добавление полибутадиена марки СКД-Н улучшает остаточную деформацию сжатия готовой резины. Температура хрупкости вулканизата снизилась на 6°C. Несколько ухудшился показатель старения, что характерно для диеновых каучуков. Их стойкость к озону и старению меньше, чем у этиленпропилендиеновых каучуков. Коэффициент морозостойкости не изменился.

Известно, что эластические свойства резины при низких температурах связаны с порогом кристаллизации или стеклования каучуков, входящих в ее состав. Согласно уравнению Фокса [13]

$$1/T_g = \sum w_i/T_{g,i},$$

где  $T_g$  – температура стеклования резиновой смеси;  $T_{g,i}$  – температура стеклования смешиваемых каучуков в составе смеси;  $w_i$  – массовые доли каучуков, составляющих смесь,

предполагаемая температура стеклования исследованной смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н составляла приблизительно -55°C (для каучука СКЭПТ-40 температура стеклования -53°C).

Для получения морозостойкой резины представляет интерес комбинация каучука EPDM с силоксановыми каучуками [14]. Силоксановые каучуки отличаются широким диапазоном рабочих температур, превосходными показателями остаточной деформации сжатия, стойкостью к озону и старению, недостатком являются пониженные механические свойства.

Из-за разной химической природы этиленпропилендиеновые и силоксановые каучуки плохо совместимы в смеси, поэтому в данной работе большое внимание уделялось способу смешения указанных каучуков.

Использовали метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 производства ФГУП «НИИСК». Известно, что морозостойкость большинства силоксановых каучуков определяется в основном процессом кристаллизации, при этом максимальная скорость кристаллизации каучука СКТФВ-803 достигается при температуре приблизительно -80°C [15].

Содержание каучука СКТФВ-803 в общем каучуке изменяли с 0 до 30% (по массе).

В качестве усиливающего наполнителя использовали комбинацию технического углерода П-324 и аэросила А-300.

Качество смешения оценивали, изучая структуру образцов вулканизата при 100-кратном увеличении на приборе DisperTester 3000. На рис. 1 приведены изображения агломератов для разного содержания метилфенилсилоксанового каучука в резиновой смеси с указанием уровня по шкале диспертестера: 1 – плохое смешение, 10 – отличное смешение.

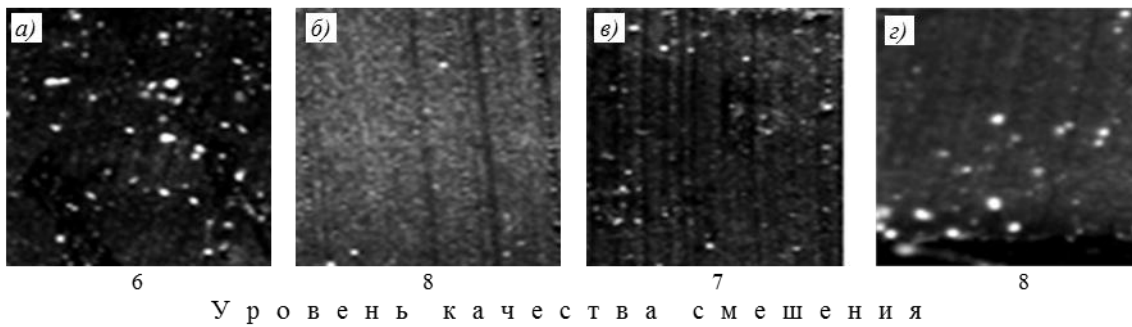


Рис. 1. Оценка диспергирования наполнителя в образцах вулканизатов по шкале DisperTester 3000 при содержании каучука СКТФВ-803 в общем каучуке, % (по массе): 0 (а), 12 (б), 19 (в) и 30 (г)

Видно, что диспергирование наполнителя удовлетворительное – на уровне 6–8 по шкале диспертестера, причем введение метилфенилсилоксанового каучука не повлияло на качество смешения. Размеры агломератов не превышали диаметра 58 мкм. Количество агломератов каждой фракции изменялось для разных образцов. Так, агломераты диаметром 3 мкм присутствовали в количествах от 400 до 1100, однако корреляции с содержанием каучука СКТФВ-803 в смеси не наблюдалось. Следует отметить, что заметное влияние на результат измерения оказывало качество приготовления резиновой смеси на вальцах.

Для смеси каучуков СКЭПТ-40+СКТФВ-308 (в соотношении 88:12% (по массе) в общем каучуке соответственно) проведено исследование свойств готовой резины. Сравнительный анализ свойств смеси каучуков с характеристиками резины ИРП-1375 представлен на рис. 2.

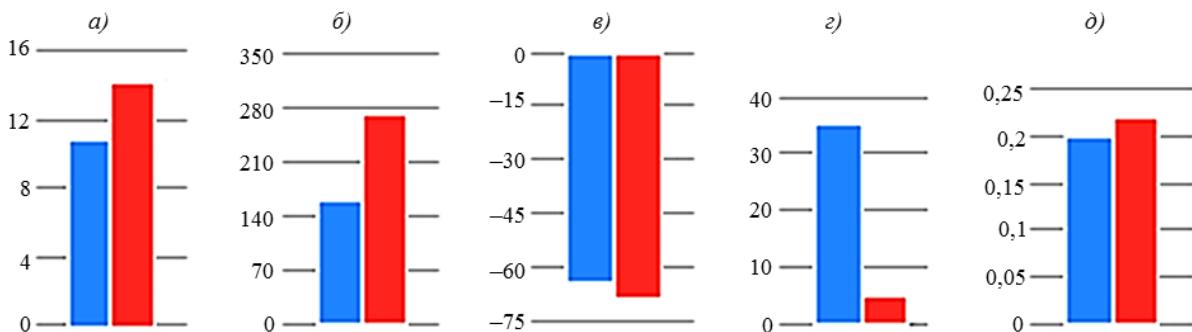


Рис. 2. Сравнительный анализ свойств вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКТФВ-803 (■) и резины ИРП-1375 (■):

а – условная прочность при растяжении, МПа (не менее); б – относительное удлинение при разрыве, % (не менее); в – температура хрупкости, °C (не более); г – уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч, % (не более); д – коэффициент морозостойкости (не менее)

Таким образом, можно заключить, что упруго-прочностные свойства улучшены на 40–50%, температура хрупкости снизилась на 4°C, при этом наблюдался небольшой положительный сдвиг у показателя коэффициента морозостойкости. Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения снизилось в 7 раз. В целом, с учетом природы входящих в состав каучуков, можно ожидать большую стойкость исследуемой резины к озону и старению, чем у резины ИРП-1375.

Для дальнейшего улучшения показателей морозостойкости представляется перспективной работа над совместимостью каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-308: оптимизация наполнителей с учетом химии поверхности их частиц, применение межфазных агентов.

### Заключения

Наличие двойных связей в структуре этиленпропилендиенового каучука позволяет использовать комбинированный вулканизирующий агент (смесь органического пероксида и серы) и тем самым улучшать упруго-прочностные характеристики вулканизата практически в 2 раза по сравнению со свойствами морозостойкой резины марки ИПП-1375, содержащей этиленпропиленовый каучук.

Использование этиленпропилендиенового каучука с пониженной температурой стеклования (до  $-63^{\circ}\text{C}$  – производство компании ARLANXEO) и/или добавление пластификатора в состав резиновой смеси улучшает морозостойкость резины на  $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$  по сравнению с морозостойкостью резины ИПП-1375.

Комбинация этиленпропилендиенового каучука с полибутадиеном или с силоксановым каучуком позволяет улучшить морозостойкие свойства готовой резины (снижение температуры хрупкости на  $5^{\circ}\text{C}$  и более), при этом морозостойкие показатели – в особенности коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению – зависят от массовой доли каучуков, составляющих смесь, и их совместимости.

Сочетание этиленпропилендиенового каучука с другими каучуками позволяет повысить не только морозостойкие свойства готовой резины, но и ее деформационные и термостойкие характеристики, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют практический интерес.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технология*. 2016. №2 (14) С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
7. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.

8. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 309–314.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2019).
10. Man der Aar N. Introduction Lanxess [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vizl.eu/cms/uploads/files/d9570e623d578b72267b0f6d29810d6f.pdf> (дата обращения: 08.04.2019).
11. Моносульфидные связи // *Справочник химика 21. Химия и химическая технология* [Электронный ресурс]. URL: <https://chem21.info/info/749977/> (дата обращения: 02.08.2019).
12. Abou-Helal M.O., El-Sabbagh S.H. A Study on the Compatibility of NR-EPDM Blends Using Electrical and Mechanical Techniques // *Journal of Elastomer and Plastics*. 2005. Vol. 37 (10). P. 319–346.
13. Jalbert R.L. *Modern Plastics Encyclopedia*. New-York: McGraw-Hill, 1984. 841 p.
14. Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Совместное использование этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучука в рецептуре морозостойкой и озоноустойчивой резины // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №9 (81). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72.
15. *Большой справочник резинщика в 2 ч.* М.: Техинформ, 2012. 1385 с.