

DOI: 10.12737/22761

*Прут Э.В., д-р хим. наук, проф.  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Черкашина Н.И., канд. техн. наук, доц.,  
Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ\*

natalipv13@mail.ru

*В данной работе представлены данные по разработке полимерных композиционных материалов на основе термопластичных эластомеров. В качестве исходных материалов для синтеза матрицы были выбраны следующие компоненты: изотактический полипропилен и тройной этилен-пропилен-диеновый эластомер (СКЭПТ). Диеновым компонентом в составе СКЭПТ являлся этилиденнорборнен в количестве 4–5 %. Динамическую вулканизацию эластомера проводили с использованием элементной серы. В качестве наполнителя полимерных композиционных материалов использовали кремнегель диметилполисилоксана. Синтез наполнителя осуществлялся по золь-гель технологии. Содержание наполнителя в композите варьировалось от 10 до 80 % масс. Смешение матрицы и наполнителя осуществляли в двухроторном лабораторном смесителе типа «Брабендер». Установлено, что максимальное возможное содержание наполнителя для используемой матрицы составило 80 %. При большем введении наполнителя смешение компонентов было затруднено. При содержании наполнителя от 10 до 70 % такие параметры как предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе и модуль продольной упругости растут, а при большем введении наполнителя до 80 % масс. заметно снижаются. Таким образом, можно сделать вывод, что максимальное содержание наполнителя в композите составляет 70 %. Дальнейшие исследования необходимо направить на оценку радиационной стойкости разработанных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** полимерный композит, термопластичные эластомеры, метод горячего пресования.

**Введение.** С целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с другими веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки [1]. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %. Введением добавок изменяет физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные, а также радиационно-защитные и радиационно-стойкие характеристики исходного (базового) полимера [2–5].

В данной работе представлены данные по разработке полимерных композиционных материалов на основе термопластичных эластомеров. Известно, что термопластичные эластомеры (ТПЭ) на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и их сополимеров) и эластомеров являются одними из перспективных материалов для практического использования, так как характеризуются хорошим сопротивлением к изгибу и истиранию, широким интервалом рабочих температур, стойкостью к щелочам, ми-

неральным кислотам, воде и полярным органическим растворителям, хорошими электрическими свойствами [6–9]. ТПЭ заменяют традиционные резины, особенно в процессе получения изделий со сложным профилем, и позволяют использовать высокопроизводительные современные технологии изготовления изделий [10]. Наиболее распространенными сочетаниями используемых полимерных смесей являются комбинации олефиновых эластомеров и олефиновых термопластов. Сочетания этого типа лучше всего представляют смеси СКЭПТ и полипропилена (ПП), которые имеют близкие параметры растворимости [11–12] и использовались в данной работе.

В качестве наполнителя для создания полимерных композиционных материалов на основе высоконаполненных термопластичных эластомеров использовали кремнегель диметилполисилоксана. Ранее было установлено, что предлагаемый наполнитель значительно повышает радиационную стойкость композитов к воздействию электронного облучения [13].

**Методология.** В качестве исходных материалов для синтеза матрицы были выбраны следующие компоненты: изотактический ПП марки Ставролен PPG 1035 – 08 (Производитель ООО

«Лукойл-Нефтехим») и тройной этилен-пропилен-диеновый эластомер, не содержащий масло Buna 6470 фирмы «Bayer» (Германия) (СКЭПТ). Диеновым компонентом в составе СКЭПТ являлся этилиденнорборнен в количестве 4–5 %. Динамическую вулканизацию эластомера проводили с использованием элементарной серы.

Полипропилен – синтетический термопластичный неполярный полимер, принадлежащий к классу полиолефинов. Продукт полимеризации пропилена. Твердое вещество белого цвета.

Существуют изотактический, синдиотактический и атактический полипропилен (ПП). В данной работе для синтеза термопластичного эластомера был выбран ПП с изотактической структурой, так как он отличается большой степенью кристалличности, высокой прочностью, твердостью и теплостойкостью. Изотактические полимеры тверже на 20 % и жестче на 50 % по сравнению с атактическими ПП [14]. Химическое строение изотактического полипропилена представлено на рис. 1.

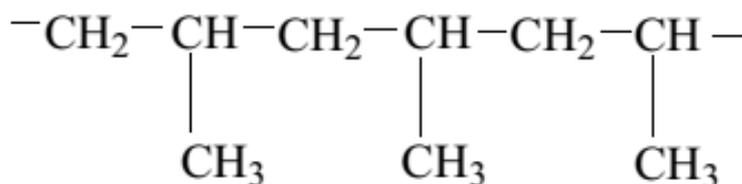


Рис. 1. Химическое строение изотактического полипропилена

Основные свойства используемого ПП представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Основные свойства ПП

п/п	Параметр	Значение
1	Показатель текучести расплава, г/10мин.	4,9
2	Модуль упругости при изгибе, МПа	964
3	Модуль упругости при растяжении, МПа	1110
4	Ударная вязкость с надрезом, Дж/м <sup>2</sup>	4650
5	Относительное удлинение при разрыве, %	550
6	Предел текучести, МПа	29,5
7	Температура плавления, °С	166,5
8	Температура кристаллизации, °С	120
9	Энтальпия плавления, Дж/г	61,5
10	Энтальпия кристаллизации, Дж/г	85
11	Степень кристалличности, %	42
12	Начальная температура разложения, °С	260

Этиленпропиленовые каучуки производят из достаточно доступного дешевого исходного

сырья: этилена и пропилена. Для получения полимеров, способных вулканизоваться серой, этилен и пропилен сополимеризуют с диеновым мономером, получая тройные этиленпропиленовые каучуки. В качестве третьих мономеров используют несопряженные линейные и циклические диены (например, этилиденнорборнен). Содержат 40-70 мол. % этиленовых звеньев. Основные свойства используемого СКЭПТ марки Buna 6470 фирмы «Bayer» (Германия) представлены в таблице 2.

В качестве наполнителя полимерных композиционных материалов использовали кремнегель диметилполисилоксана. Синтез наполнителя осуществлялся по золь-гель технологии согласно [15].

**Основная часть.** Общая схема получения композита представлена на рисунке 2. В качестве матрицы использовали термопластичный эластомер, полученный на основе изотактического полипропилена и эластомера методом динамической вулканизации. В качестве наполнителя применяли легкий высокодисперсный наполнитель – кремнегель диметилполисилоксана. Содержание наполнителя в композите варьировалось от 10 до 80 % масс.

Таблица 2

#### Основные свойства используемого СКЭПТ марки Buna 6470

СКЭПТ	Содержание, % масс			Молекулярная масса (ГПХ)		ММР M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	Этилена	Пропилена	ЭНБ	M <sub>n</sub> · 10 <sup>5</sup>	M <sub>w</sub> · 10 <sup>5</sup>	
Buna 6470	70	25	5	1,7	3,2	1,9

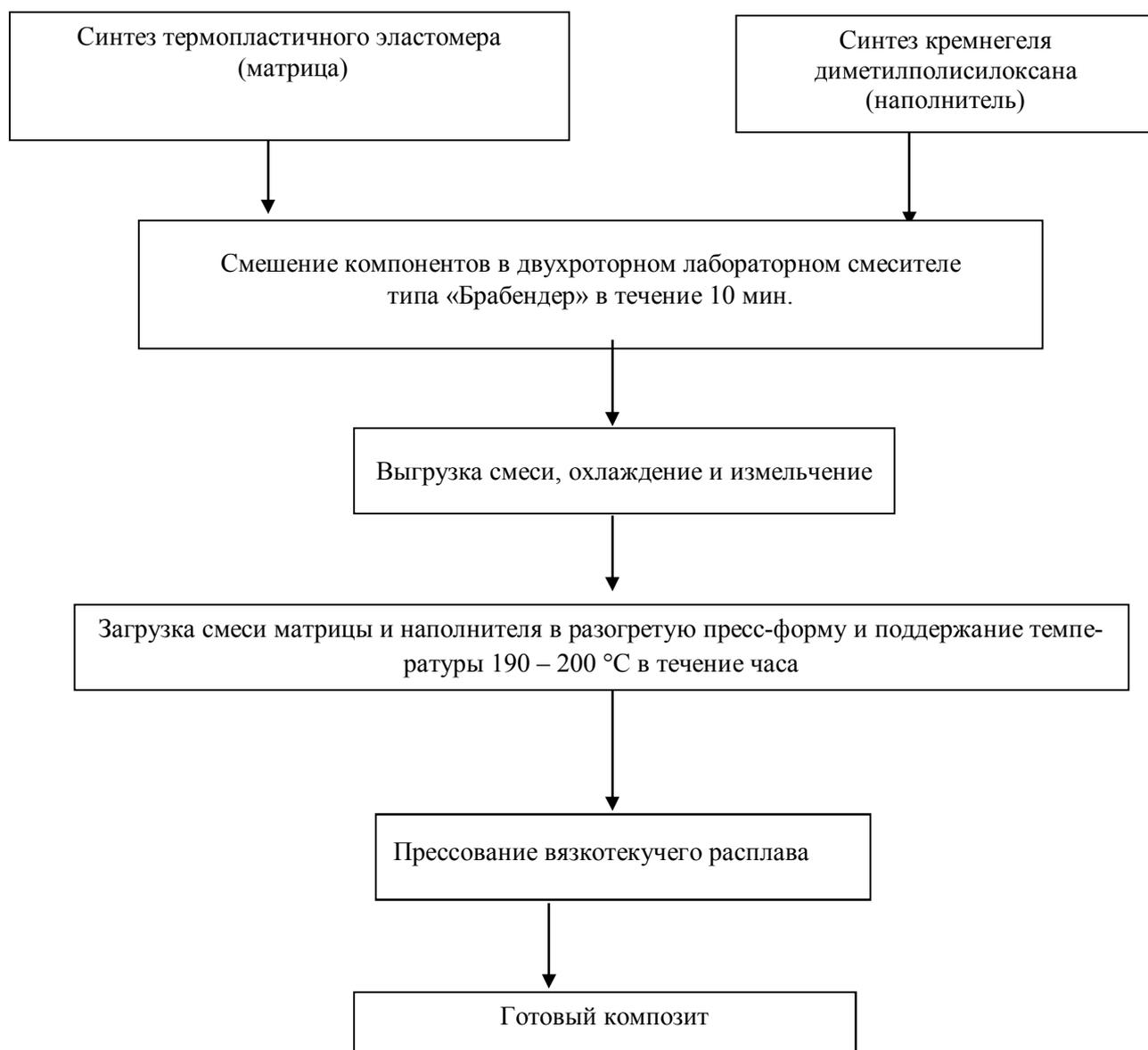


Рис. 2. Технологическая схема получения композитов

Вначале происходил синтез матрицы (предлагаемого термопластичного эластомера). После получения гомогенной смеси термопластичного эластомера, не выгружая композицию в смеситель, дополнительно загружали синтезированный наполнитель, и происходило дополнительное перемешивание используемых компонентов в течение 10 мин. Используемый метод смешения основан на использовании интенсивных механических воздействий и неизотермических условий процесса, что позволяет получать гомогенные по структуре смеси с узким распределением по размерам дисперсной фазы. Получаемые таким образом композиционные материалы будут иметь высокие значения физико-механических характеристик. Далее композицию выгружали, охлаждали и измельчали.

На следующей стадии синтеза полученную смесь матрицы и наполнителя загружали в пресс-форму, нагревали до температуры (190 – 200 °С) и поддерживали ее в течение часа. После нагрева происходило прессование при высоком давлении 1 ГПа.

Использование предлагаемого метода смешения компонентов, разработанного в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН позволяет целенаправленно провести физико-химическую модификацию поверхности наполнителя в процессе смешения вследствие топохимических реакций между наполнителем и термопластичным эластомером при высоком удельном давлении прессования. Благодаря такому подходу в синтезируемом материале будет образована прочная химическая связь между полимером и наполнителем.

Таблица 3

## Физико-механические характеристики полученных высоконаполненных композитов

Содержание наполнителя, мас. %	Параметр			
	Плотность, г/см <sup>3</sup>	R <sub>раст.</sub> , МПа	R <sub>изг.</sub> , МПа	Модуль продольной упругости E, ГПа
10	0,910	4,9	15	2,9
40	1,010	5,2	21	3,1
70	1,110	5,6	25	3,6
80	1,120	5,2	20	3,5

Максимально возможное содержание наполнителя для используемой матрицы составило 80 %. При большем введении наполнителя смешение компонентов было затруднено.

При содержании наполнителя от 10 до 70 % такие параметры как предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе и модуль продольной упругости растут. При большем введении наполнителя (до 80 % масс.) заметно снижаются. Таким образом, можно сделать вывод, что максимальное содержание наполнителя в композите составляет 70 %.

**Выводы:** В ходе исследования разработаны составы и технологии получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. В качестве матрицы для создания полимерных композиционных материалов использовали термопластичный эластомер на основе полипропилена (ПП) и этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ), полученный методом динамической вулканизации. В качестве наполнителя полимерных композиционных материалов использовали кремнегель диметилполисилоксана. Содержание наполнителя в композите варьировалось от 10 до 80 % масс.

Смешение матрицы и наполнителя осуществляли в двухроторном лабораторном смесителе типа «Брабендер». Используемый метод смешения основан на использовании интенсивных механических воздействий и неизотермических условий процесса, что позволяет получать однородные по структуре смеси с узким распределением по размерам дисперсной фазы. Получаемые таким образом композиционные материалы имеют высокие значения физико-механических характеристик.

Установлено, что максимальное возможное содержание наполнителя для используемой матрицы составило 80 %. При большем введении наполнителя смешение компонентов было затруднено.

При содержании наполнителя от 10 до 70 % такие параметры как предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе и модуль продольной упругости растут, а при большем

введении наполнителя до 80 % масс. заметно снижаются. Таким образом, можно сделать вывод, что максимальное содержание наполнителя в композите составляет 70 %. Дальнейшие исследования необходимо направить на оценку радиационной стойкости разработанных композиционных материалов.

*\*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ по договору № 16-38-50095/16 от 23 марта 2016 г.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
2. Функциональные наполнители для пластмасс, под ред. Марино Ксантос, Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева, Изд-во Научные основы и технологии, 2010. 576 с.
3. Ярцев В.П., Подольская М.А. Композиты на основе полиэфирной смолы с полимерными добавками // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20. № 3. С. 557–563.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 49–57.
5. Файзуллин И.З., Имамудинов И.В., Хамидов В.Я., Мусин И.Н., Вольфсон С.И. Влияние наполнителей и технологических добавок на реологические свойства древесно – полимерных композитов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 10. С. 148–150.
6. Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С., Глуховской В.С., Аристов В.М., Алексеев Мл А.А. Свойства высокостирольного бутадienstирольного блок-сополимера // Пластические массы. 2013. № 4. С. 12–15.
7. Степанов А.В., Задеренко Т.В., Гончарук Г.П., Карпова С.Г., Юловская В.Д., Серенко О.А. Структура и свойства смесей на основе по-

лиэтилена и этиленпропилендиенового каучука // Каучук и резина. 2010. № 3. С. 8–11.

8. Калинин В. Термопластичные эластомеры: особенности переработки // Пластикс №11 (93) 2010 С. 50–51.

9. Степанов Г.В., Навроцкий В.А., Гайдадин А.Н., Ермолин А.С. Термопластичные эластомеры на основе сополимера этилена с винилацетатом // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 4 (159). С. 101–106.

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

11. Прут Э.В., Мединцева Т.И. Термопластичные вулканизаты: динамическая вулканизация, структура, свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №8. С. 29–36.

12. Прут Э.В., Мединцева Т.И. Термопластичные вулканизаты: динамическая вулканизация, структура, свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №9. С. 33–41.

13. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Носков А.В., Ястребинский Р.Н. Теоретический расчет среднего пробега электронов энергий до 10 МэВ в полимерном композите // Вопросы атомной науки и техники. 2015. №5(99). С. 32–35.

14. Прут Э.В. Термопластичные эластомеры: инновации и потенциал // Инноватика и экспертиза. 2013. выпуск 1(10). С. 68-75.

15. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Павленко З.В. Синтез нанодисперсного наполнителя для полимерных композиционных материалов терморегулирующего назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Том 8. № 5. С. 21–37.

---

**Prut E.V., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V.**  
**DEVELOPMENT OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON THERMOPLASTIC ELASTOMERS**

*This paper presents data on the development of polymer composite materials based on thermoplastic elastomers. As starting materials for the synthesis of the matrix components were selected as follows: isotactic polypropylene and ternary ethylene-propylene-diene elastomer (EPDM). Diene component in EPDM are ethylidene norbornene composition in an amount of 4–5 %. Dynamic vulcanization was carried out using the elastomer element sulfur. The filler polymer composite materials used silica gel with dimethyl polysiloxane. Synthesis was carried out by filling the sol-gel technology. The filler content in the composite varied from 10 to 80 % by weight. Mixing of filler and the matrix was performed in a laboratory twin-rotor mixer, type "Brabender". It is found that the maximum possible filler content of the matrix used was 80 %. With the introduction of more filler mixing of the components it has been difficult. When the filler content from 10 to 70 % of parameters such as tensile strength, flexural strength and modulus of longitudinal elasticity increasing and administered at higher filler and 80 wt%. markedly reduced. Thus, it can be concluded that the content of filler in the composite is 70 %. Further research should be directed to the evaluation of the radiation resistance of the developed composite materials.*

**Key words:** *the polymer composite, thermoplastic elastomers, hot pressing method.*

---

**Прут Эдуард Вениаминович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН

Адрес: Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

E-mail: evprut@mail.ru

**Черкашина Наталья Игоревна**, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: natalipv13@mail.ru

**Ястребинская Анна Викторовна**, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: karanna1@mail.ru