

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО КАУЧУКА И ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕНОСФЕР

<sup>1,2</sup>Сухарева К.В.\*, <sup>1,2</sup>Михайлов И.А., <sup>1</sup>Булучевская А.Д., <sup>2</sup>Сухарев Н.Р., <sup>1</sup>Романов Р.Р., <sup>1,2</sup>Попов А.А.

<sup>1</sup>*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

<sup>2</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

\*sukhareva.kv@rea.ru

*В работе исследовано влияние соотношения полимеров основы в тройных полимерных композиционных материалах, содержащих в качестве третьего компонента алюмосиликатные ценосферы зол-уноса. Была показана эффективность введения 20 % ЭВА в полимерную матрицу с целью улучшения диспергирования алюмосиликатного наполнителя в эластомерной матрице, а также изучено влияние соотношения полимеров в смеси на их способность к набуханию в агрессивных средах различной полярности.*

**Ключевые слова:** алюмосиликатные ценосферы, полимерный композит, этилен-пропилен-диеновый каучук, этиленвинилацетат, ЭВА, оптическая микроскопия, устойчивость к набуханию.

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER AND ETHYLENE VINYL ACETATE WITH THE ADDITION OF ALUMINOSILICATE CENOSPHERES

<sup>1,2</sup>Sukhareva K.V.\*, <sup>1,2</sup>Mikhailov I.A., <sup>1</sup>Buluchevskaya A.D., <sup>2</sup>Sukharev N.R., <sup>1</sup>Romanov R.R., <sup>1,2</sup>Popov A.A.

<sup>1</sup>*G.V. Plekhanov Russian University of Economics*

<sup>2</sup>*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

*The study examined the influence of the base polymer ratio in ternary polymer composite materials, which include aluminosilicate cenospheres from fly ash as the third component. It demonstrated the effectiveness of introducing 20 % EVA into the polymer matrix to improve the dispersion of the aluminosilicate filler in the elastomeric matrix. Additionally, it studied the influence of the polymer ratio in the mixture on their ability to swell in aggressive environments of varying polarity.*

**Keywords:** aluminosilicate fly ash cenospheres, polymer composite, ethylene-propylene-diene rubber, ethylene vinyl acetate, EVA, optical microscopy, swelling resistance.

### Введение

Алюмосиликатные ценосферы образуются в составе золы уноса при сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС). Ценосферы имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность. Диаметр варьируется от 5 до 500 мкм. Благодаря своим характеристикам они могут эффективно использоваться в производстве теплоизоляционных и огнеупорных материалов. Поскольку материалы на основе синтетических каучуков являются достаточно дорогими, то введение ценосфер в состав композитов на их основе уменьшает процентное содержание дорогого компонента и уменьшает конечную стоимость материала. В России сейчас накоплено около 1,3 млрд тонн золошлаковых отходов. Наполнение эластомеров минеральными наполнителями является широко используемым методом улучшения таких свойств эластомерных материалов как механическая прочность, термостойкость и износостойкость. Выбор наиболее подходящих наполнителей для эластомерных композиционных материалов приводит не только к удешевлению материалов, но и в то же время улучшает их термические, механические и электрические свойства. Для упрочнения эластомеров наиболее широко используются

такие наполнители как технический углерод, диоксид кремния, карбонат кальция, каолин, гидроксид алюминия, монтмориллонитовые глины, тальк, слюда, волластонит [1]. В настоящее время алюмосиликатные ценосферы зол-уноса (ЦС) также могут быть успешно использованы для наполнения полимерных композиционных материалов благодаря своим уникальным свойствам, таким как легкий вес, сферическая форма, инертность, гладкая поверхность, низкая теплопроводность [2]. В данной работе были получены композиционные материалы на основе этилен-пропилен-диенового эластомера (далее – СКЭПТ) и этиленвинилацетата (далее – ЭВА) с различными массовыми долями алюмосиликатных ценосфер. В литературе описан опыт получения полимерных композитов на основе смесей ЭВА и СКЭПТ и изучены закономерности изменения физических свойств и морфологии в зависимости от соотношения компонентов и введения компатибилизирующих добавок [3–5]. В рамках данной работы было определено влияние введения алюмосиликатных ценосфер в полимерный композит СКЭПТ/ЭВА с различным соотношением полимеров на морфологию и стойкость эластомерных композитов к агрессивным средам.

### Материалы и методы

Характеристики и изображение объектов исследования приведены в табл. 1.

Компаундирование тройных полимерных композитов проводили на лабораторных смесительных вальцах (UBL-6175-BL, КНР). Смешение проводилось при температуре валков 70 °С в течение 10 мин при скорости вращения валков 12 об/мин. Прессование плёнок толщиной 1,5–1,7 мм проводили с помощью гидравлического ручного пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150 °С и давлении 5 МПа. Время прессования составляло 5 минут. Исследование структуры распределения ценосфер в матрице эластомера проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX3M-PSLED (Япония) при увеличении 50× и 200× в отраженном и проходящем свете.

Таблица 1

Характеристика объектов исследования (эластомерные композиты на основе СКЭПТ/ЭВА/ценосферы)

Объект исследования	Описание	Изображение
Ценосферы (ЦС)	INNOTEK (Россия) Месторождение: Экибастузская ГРЭС-2 (Казахстан); Размер частиц 50 мкм.	
Этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ)	СКЭПТ-40 (ПАО «Уфаоргсинтез»); Содержание этилен-мономера: 50–58 %; Тип диенового мономера – дициклопентадиен; Содержание диенового мономера: 5,8–7,2 %.	
Этилен винилацетат (ЭВА)	Марка ES28005, производитель LG; Содержание винилацетата: 28 %; Плотность: 0,951 г/см <sup>3</sup> .	
Тройные полимерные композиты с ценосферами (СКЭПТ/ЭВА/ЦС-30)	Композиция на основе смеси этиленпропиленового и этиленвинилацетатного сополимеров в пропорциях 80/20 % мас., содержащая 30 % мас. алюмосиликатных ценосфер от общего количества тройного композита	

Стойкость исследуемых образцов к агрессивным средам была оценена по степени их набухания в различных средах: NaOH (30 % водный раствор), индустриальное масло (И-40А). Были использованы образцы пленок размером 20×20×1,5 мм. Образцы погружали в агрессивные среды в чашках Петри. После этого через 2 ч, 4 ч, 6 ч, 10 ч, 24 ч и 48 ч образцы вынимали из агрессивной среды, обмакивали фильтровальной бумагой с обеих сторон, и измеряли вес набухших пленок. Были проанализированы по три образца для каждого отдельного состава смеси.

Степень набухания рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m$  – массы исходного образца и масса образца после выдержки в агрессивной среде.

### Результаты и обсуждение

С помощью метода оптической микроскопии было исследовано диспергирование золы-уноса в полимерной матрице полученных смесей (рис. 1).

Как видно из рис. 1, соотношение полимеров в композите оказывает сильное влияние на межфазную адгезию и совместимость между наполнителем и полимерной матрицей. Для того чтобы эластомер обладал оптимальными свойствами, компоненты смеси должны быть совместимы как между собой, так и с введенным наполнителем. На рис. 1 показано, что наполнитель внедряется в каучуковую матрицу (рис. 1б), как правило, в виде крупных скоплений агрегатов и агломератов, внутри которых зачастую находится эластомер, захваченный ими при смешении на вальцах, что свидетельствует о неравномерном распределении наполнителя по всей каучуковой матрице и приводит к плохой совместимости наполнителя с полимером на границе раздела фаз.

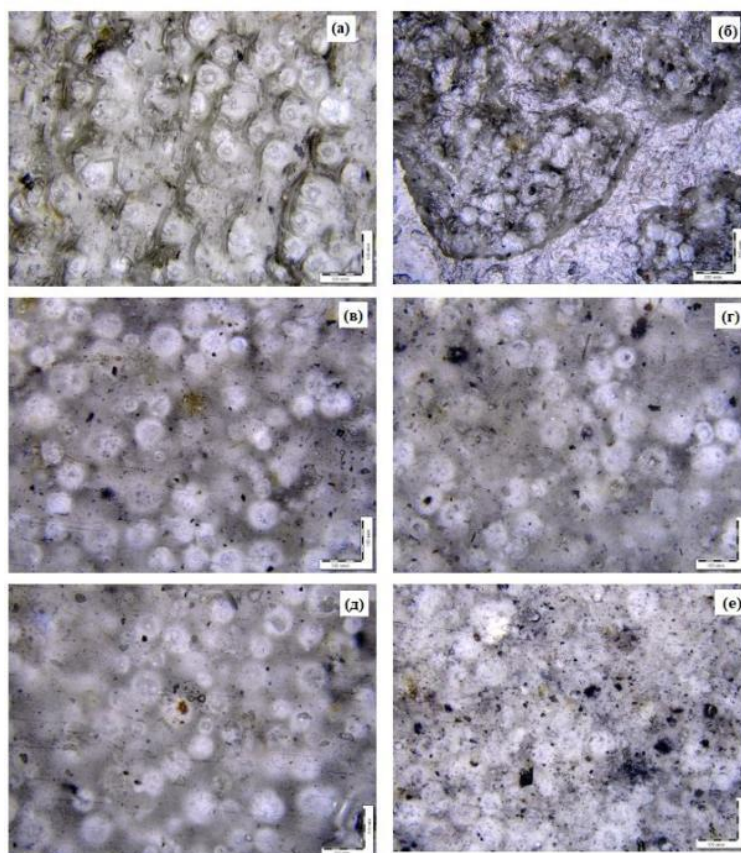


Рис. 1. Микрофотографии образцов: (а) – ЭВА/ЦС-30, (б) – СКЭПТ/ЦС-30, (в) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30, (г) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, (д) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, (е) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30 (оптический микроскоп, отраженный свет, 20×)

При этом уже в композите СКЭПТ/ЭВА/ЦС с соотношением полимеров 80:20 (рис. 1г) заметно равномерное распределение ценосфер по всему объему композита и с увеличением доли ЭВА в смеси изменение характера распределения наполнителя в композите не наблюдается. Введенный ЭВА в данном случае выполняет роль диспергатора для ценосферного наполнителя. В силу своего строения ЭВА обладает способностью своими этиленовыми звеньями взаимодействовать с макромолекулами неполярного этилен-пропилен-диенового каучука, при этом имея в структуре полярные группы винилацетата одновременно имеет сродство к алюмосиликатному наполнителю, на поверхности частиц которого присутствуют кислородсодержащие группы.

Анализ зависимости степени набухания полимерных композитов от соотношения полимеров в смеси (рис. 2) показал, что с увеличением содержания СКЭПТ повышается степень набухания композита в индустриальном масле. Согласно литературным данным в составе нефтяного масла И-40А доминирует алкановая фракция, поэтому данную среду можно отнести к парафиновым нефтяным масла, имеющим самую низкую полярность среди нефтяных масел [6]. Ввиду того, что СКЭПТ является неполярным каучуком, а ЭВА с 28 %-ным содержанием винилацетатных звеньев можно отнести к средне полярному каучуку, то увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле. Анализ зависимости времени набухания в 30 %-ном водном растворе гидроксида натрия показал, что в смесях с высоким содержанием СКЭПТ наблюдается незначительное набухания на начальном этапе и постепенное снижение степени набухания, вероятно, за счет вымывания части алюмосиликатных сфер с поверхности образца. При этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами характеризуются увеличением степени набухания со временем, в том числе за счёт протекания процессов набухания при взаимодействии гидроксида натрия с наполнителем в объеме образца.

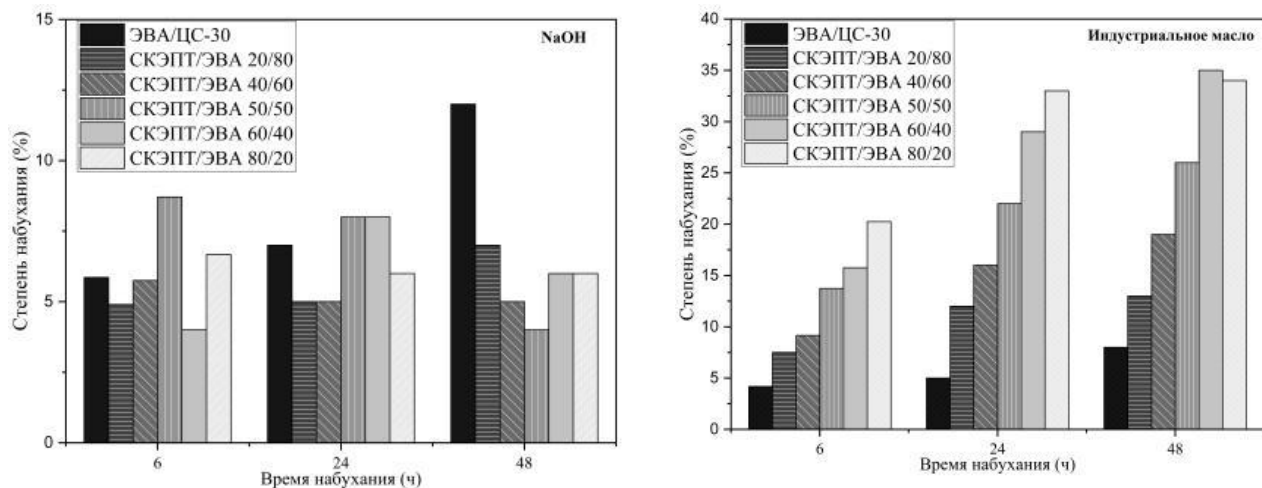


Рис. 2. Зависимость степени набухания от времени экспонирования в гидроксиде натрия (слева) и индустриальном масле (справа) образцов: ЭВА/ЦС-30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 40/60/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30

### Заключение

По результатам работы изучена возможность использования алюмосиликатных ценосфер в качестве наполнителя для композиционных материалов на основе СКЭПТ/ЭВА. Введенный в состав полимерного композита ЭВА уже в количестве 20 % выполняет роль диспергатора для алюмосиликатных ценосфер и улучшает их распределение в каучуковой матрице, предотвращая агломерацию и агрегацию наполнителя. Увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле, при этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами приводит со временем к увеличению степени набухания в водных растворах щелочей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования проводились с применением оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.*

### **Библиография**

1. Aydin E., Arel H.Ş. Characterization of high-volume fly-ash cement pastes for sustainable construction applications // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 157. P. 96–107.
2. Rafieizonooz M., Mirza J., Salim M.R., Hussin M.W., Khankhaje E. Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 116. P. 15–24.
3. Khalaf A.I., Ward A.A., Rozik N.N. Investigation of physical properties and morphology of compatibilized EPDM/EVA blends // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018. V. 31, N 3. P. 376–391.
4. Sharma B.K., Krishnanand K., Mahanwar P.A., Sarma K.S.S., Chowdhury S.R. Gamma radiation aging of EVA/EPDM blends: effect of vinyl acetate (VA) content and radiation dose on the alteration in mechanical, thermal, and morphological behavior // *Journal of Applied Polymer Sciences*. 2018. V. 135, N 18. P. 46216–46218.
5. Acharya H., Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K. Effect of layered silicate on EPDM/EVA blend nanocomposite: Dynamic mechanical, thermal, and swelling properties // *Polymer Composites*. 2008. V. 29, N 4. P. 443–450.
6. Волоцкой А.Н., Юркин Ю.В., Черкасов В.Д., Авдокин В.В., Мансурова И.А. Оценка влияния полярности пластификатора на динамические свойства полимерных материалов на основе этиленвинилацетата // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2018. № 9. С. 15–23.