

УДК 678.742.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-83-87

Т. П. Алейникова, В. А. Навроцкий

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Получены электропроводящие эластомерные материалы на основе СКЭП-40 с улучшенными электропроводящими и физико-механическими свойствами. В качестве совулканизующих агентов использованы трет-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот, эффективность действия которых определяется их согласованным термораспадом с образованием трет-бутоксильных и метильных свободных радикалов и карбоновых кислот.

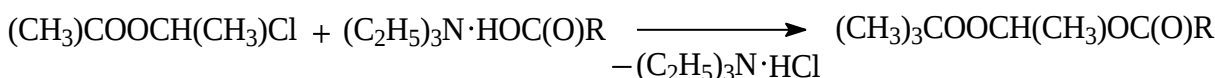
Ключевые слова: трет-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот, Ацилаль 7-9, СКЭП, согласованный термораспад, трет-бутоксильные, метильные, полимерные радикалы.

Электропроводящие эластомерные материалы широко востребованы, в частности, в кабельной промышленности для создания защитного экрана на поверхности изоляции или между изоляцией и токопроводящей жилой в высоковольтных и шахтных кабелях, в резинотехнической промышленности при производстве антистатических транспортерных лент, рукавов, клиновых ремней, элементов катодной защиты трубопроводов и других изделий [1]. Для электропроводящих полимерных материалов важнейшей характеристикой является величина их удельного объемного электрического сопротивления в сочетании с оптимальным комплексом технологических и физико-механических свойств. Проводимость таких материалов, как правило, достигается введением в композицию высокоактивных углеродов, что обеспечивает возможность образования развитой углерод-эластомерной структуры, способствующей переносу электрических зарядов [1]. В качестве эластомерной матрицы для электропроводящих материалов часто используют этилен-пропилендиеновые сополимеры, обладающие атмосферо-, озono-, морозо- и теплостойкостью, высокой прочностью и эластичностью [1, 2].

Одним из факторов, существенно влияющим на технологию создания электропроводящих полимерных материалов и обеспечения необходимых им физико-механических свойств,

является тип вулканизующих агентов. Вулканизация этиленпропиленовых сополимеров осуществляется, как правило, в присутствии пероксидов в качестве генераторов свободных радикалов [1, 2]. Наибольшее применение получили пероксид дикумила и ди-(трет-бутилпероксиизопропил)бензол (Пероксимон F-40). Однако при термическом распаде пероксида дикумила образуется высокотоксичный ацетофенон, придающий неприятный запах вулканизатам. Специфической особенностью термоллиза Пероксимона F-40 является последовательность распада двух пероксидных групп [1]. При этом константы скорости распада для этих групп отличаются почти в два раза, вызывая необходимость повышения температуры в процессе вулканизации для полного использования инициатора, что приводит к усложнению технологии. В связи с вышеизложенным поиск новых эффективных вулканизующих агентов, обеспечивающих баланс между электропроводящими, физико-механическими и технологическими свойствами полимерных материалов, является актуальной задачей.

Наибольший интерес представляет иницирующая композиция с условным названием Ацилаль 7–9 (табл. 1), полученная алкилированием триэтиламмониевых комплексов фракции синтетических жирных кислот (СЖК) C₇–C₉ α-хлорэтил-трет-бутилпероксидом [3]:



где R = C₆₋₉H₁₃₋₁₉.

Цель данной работы заключалась в изучении возможности использования Ацилала 7-9 в качестве генератора свободных радикалов, необходимых для создания электропроводящих материалов на основе этиленпропиленовых сополимеров.

Экспериментальная часть

Ацилаль 7-9 получали взаимодействием α -хлорэтил-трет-бутилпероксида с триэтиламиневыми комплексами СЖК фракции C_7-C_9 в хлороформе с выходом 80 % [3]. α -Хлорэтил-трет-бутилпероксид синтезировали по методу [3].

Состав Ацилала 7-9, приведенный в табл. 1, определяли по разности содержания индивидуальных кислот в исходной фракции СЖК C_7-C_9 и в непрореагировавших кислотах методом га-

зожидкостной хроматографии. Прямое хроматографирование смеси пероксидов невозможно в связи с их разрушением в испарителе хроматографа ($T = 473-523$ К). Поэтому был выбран косвенный метод определения состава Ацилала 7-9 с использованием пламенно-ионизационного детектора на колонке $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с неподвижной фазой, состоящей из 10 % полиэтиленгликольадипата на хроматоне N-AW с программированием температуры. В качестве эталона использовали каприловую кислоту. Количественный состав СЖК C_7-C_9 до и после взаимодействия с α -хлорэтил-трет-бутилпероксидом и состав Ацилала 7-9 приведены в табл. 1, а его физико-химические характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав исходной и непрореагировавшей фракции СЖК C_7-C_9 и состав Ацилала 7-9

R	Реагенты, % масс.	Продукты реакции, % масс.	
	RCOOH	RCOOH	$(CH_3)_3COOCH(CH_3)OC(O)R$
C_6H_{14}	19,2	12,2	26,2
C_7H_{16}	46,7	48,2	45,2
C_8H_{18}	30,3	35,3	25,3
C_9H_{20}	3,8	4,3	3,3

Таблица 2

Физико-химические характеристики Ацилала 7-9

Наименование	Значения
Молекулярная масса	283–290
Цвет	Маслянистая жидкость светло-желтого или желтого цвета
n_D^{20}	1,4275–1,4390
d_4^{20}	0,9021–0,9050
Температура кипения, К	> 573
Содержание активного кислорода, %	5,83–5,90
Время полураспада при 413 К, ч	0,28
Взрывоопасность	Не взрывоопасен
Пожароопасность	Пожароопасен
Температура вспышки, К: а) в открытом тигле б) в закрытом тигле	313 302
Растворимость	Растворим в органических растворителях, в воде не растворяется
Класс опасности	4
Хранение при Т 298 К	12 месяцев

Эластомерная матрица представлена этилен-пропилен-диеновым сополимером (СКЭП-

40), содержащим 5,8–7,2 % (масс.) дициклопентантиадиена. Ацилаль 7-9 или, для сравнения,

промышленный инициатор Пероксимон F-40 использовали в составе вулканизирующей системы. Электропроводящие материалы с Пероксимоном F-40 готовили как с добавлением стеариновой кислоты в качестве активатора вулканизации, так и в ее отсутствии. В состав с Ацилалем 7-9 стеариновую кислоту не вводили, так как при его термическом распаде в процессе вулканизации образуются в эквимолярном количестве жирные кислоты, которые как и

стеариновая кислота выполняют функцию вторичного активатора. Электропроводящие полимерные композиты готовили на лабораторных вальцах при температуре валков 338–343 К по рецептурам, приведенным в табл. 3. Вулканизацию СКЭП-40 проводили при 438 К в течение 30 минут. Сравнительные свойства вулканизатов с использованием Ацилала 7-9 и Пероксимона F-40 представлены в табл. 4.

Таблица 3

Электропроводящие материалы

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, масс. ч.				
	1	2	3	4	5
СКЭП-40	100	100	100	100	100
Пероксимон F-40	6,0	7,5	–	–	–
Ацилаль 7-9	–		6	12,5	7,5
Сера	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	10,0	7,5
Стеариновая кислота	5,0	5,0	-	-	-
Парафин	12,5	12,5	10,0	15,0	12,5
Трансформаторное масло	17,0	17,0	13,5	20,0	17,0
Технический углерод П 267 Э	75,0	75,0	65,0	85,0	75,0
Графит	30,0	30,0	20,0	40,0	30,0

Таблица 4

Свойства полученных вулканизатов

Наименование показателей	Значение показателей				
	1	2	3	4	5
Пластичность, усл. ед.	0,27	0,29	0,31	0,30	0,30
Удельное электрическое сопротивление до растяжения, Ом·см	9,2	6,6	2,1	3,0	2,8
Удельное электрическое сопротивление после 10-кратного растяжения на 20 %, Ом·см	34,0	27,1	6,4	13,3	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	9,8	11,4	10,0	10,9
Относительное удлинение при разрыве, %	305	270	490	295	320
Относительная остаточная деформация, %	33,0	29,0	42,0	30,0	39,0

Измерение удельного электрического сопротивления образцов проводили потенциометрическим методом с помощью универсального измерителя *LCRE7-11* на пластинках толщиной $1 \pm 0,2$ мм как среднеарифметическое 4-х измерений. Прочность, относительное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация определялись на разрывной машине *Zwick / Roell 5.0 kN Zwicki* по стандартной методике на образцах в форме двусторонней лопатки толщиной $1 \pm 0,2$ мм при температуре 298 К.

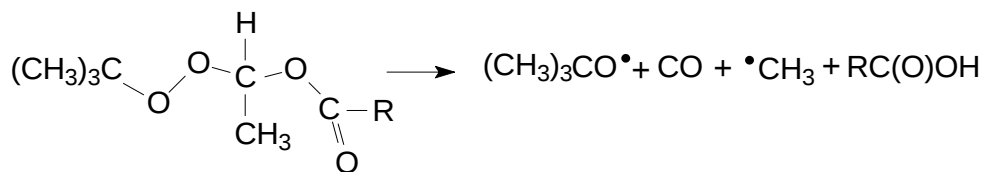
Толщину измеряли с помощью микрометра с точностью до 0,01 мм. Пластичность испытуемой смеси определяли на сжимающем пластометре при температуре 343 К и толщине образца 6 мм (6 пластинок толщиной $1 \pm 0,2$ мм).

Обсуждение результатов

Трет-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот (ТБПЭ), в том числе Ацилаль 7-9, характеризуются особенностями структуры, включающие два реакционных центра, поэтому

их термоллиз сопровождается согласованным (одновременным) превращением четырех свя-

зей: O-O, C-O, C-C и C-H с образованием двух свободных радикалов и двух молекул [3]:

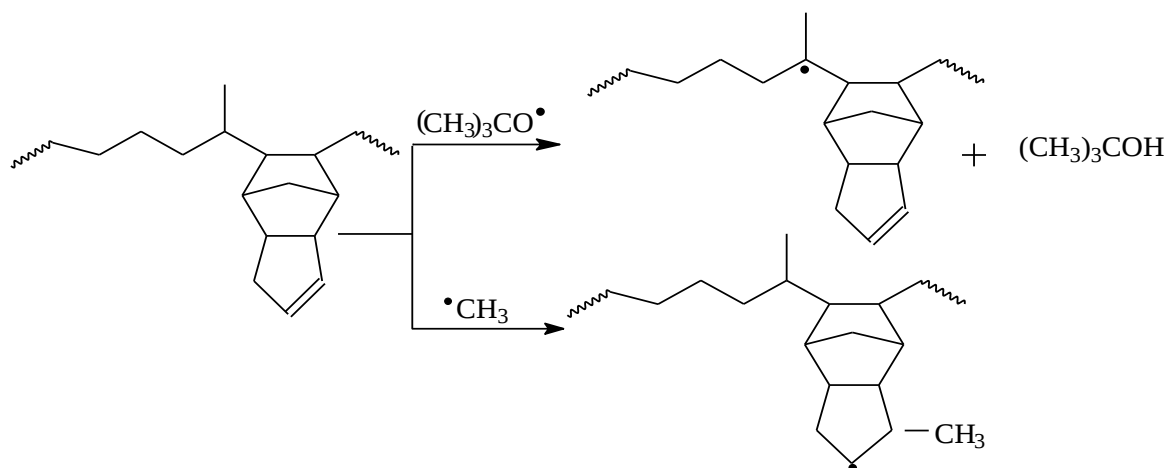


Образующиеся при термораспаде трет-бутоксильный и метильный радикалы разделены в пространстве, поэтому их квадратичный обрыв практически исключен. Это подтверждается отсутствием в продуктах распада метил-трет-бутилового эфира, который мог бы получиться только в результате рекомбинации этих радикалов. Согласованный термораспад ТБПЭ контролируется кинетикой, а константа скорости распада, как показано специальными исследованиями [4], не зависит от вязкости среды, в которой проходит эта реакция. Таким образом, учитывая особенности кинетики (независимость константы скорости термоллиза от вязкости) и механизма (одновременное генерирование кислород- и углерод-центрированного радикалов), можно предложить эфиры ТБПЭ, включая Ацилаль 7-9, в качестве компонентов вулканизующей группы для этиленпропиленовых сополимеров. Совокупность физико-химических свойств Ацилала 7-9 (табл. 2), включая высокую термическую устойчивость, нелетучесть, нетоксичность и взрывобезопасность, позволяет их использовать в реальной технологии. Способность ТБПЭ одновременно генерировать кислород-центрированные радикалы, в большинстве случаев отрывающие водород от субстрата, и углерод-центрированные алкильные радикалы, которые присоединяются по

кратным связям, обусловили выбор Ацилала 7-9 в качестве генератора свободных радикалов для создания электропроводящих эластомерных материалов.

Испытания электропроводных материалов на основе СКЭПТ-40 показали, что образцы, полученные в присутствии вулканизующей группы, включающей Ацилаль 7-9, по величине удельного электрического сопротивления ($2,8 \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}$) более, в 3 раза превосходят вулканизаты с использованием Пероксимона-40 ($9,2 \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}$) при равном по массе наполнении техуглеродом и в отсутствии стеариновой кислоты.

Приведенные результаты электрических и физико-механических испытаний резин, полученных в присутствии Ацилала 7-9, подтверждают эффективность его действия вследствие согласованного термораспада с образованием активных трет-бутоксильных и метильных радикалов вместе с карбоновыми кислотами. Исходный СКЭП-40 содержит двойную связь в третьем мономерном звене, которая обеспечивает образование сшитой структуры (вулканизата). В процессе структурирования трет-бутоксильные радикалы отрываю водород от насыщенной части молекул каучука, а метильные присоединяются по двойной связи дициклопентадиенового звена с образованием соответствующих полимерных радикалов:



Образовавшиеся полимерные радикалы взаимодействуют с серой, выполняющей роль передатчика кинетической цепи с образованием полимерных персульфенильных радикалов, образуя поперечные C-S, S-S и C-C связи или участвуют в реакциях перекрестного обрыва между собой.

Таким образом, при использовании Ацилала 7-9, в отличие от Пероксимона F-40, генерирующего только трет-бутоксильные радикалы, открывается возможность для структурирования молекул каучука за счет образования дополнительных активных центров с участием метильного радикала, тем самым увеличивая концентрацию поперечных связей.

Выделяющиеся при термораспаде Ацилала 7-9 карбоновые кислоты в процессе вулканизации, по-видимому, выполняют роль вторичного активатора, взаимодействуя с нерастворимым в каучуке оксидом цинка с образованием растворимых цинковых солей, способствуя улучшению его распределения в каучуке, а также совместимости технического углерода с каучуком, тем самым повышая эффективность его структурирования и способствуя образованию развитой углерод-эластомерной структуры, по которой осуществляется перенос электрических зарядов. Вулканизация СКЭП-40 в присутствии Пероксимона F-40 как с использованием стеариновой кислоты, выполняющей роль диспергатора, так и без нее, приводит к более низкой электрической проводимости полученных резин (табл. 4). Полифункциональность действия Ацилала 7-9 как генератора метильных и трет-бутоксильных радикалов, а также вторичного активатора обусловлена согласованным термораспадом Ацилала 7-9 с образованием указанных свободных радикалов и соответствующих

карбоновых кислот. Использование Ацилала 7-9 позволяет проводить вулканизацию в отсутствии стеариновой кислоты и получению материалов с улучшенными физико-механическими показателями по сравнению с материалами, полученными с использованием стеариновой кислоты и Пероксимона F-40.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Григорьян, А. Г. Производство кабелей и проводов с применением пластмасс и резин / А. Г. Григорьян, Д. Н. Дикерман, И. Б. Пешков. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 304 с.
2. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография в 2 ч. Ч. 1. / Б. С. Гришин. – Федеральное агентство по образованию. Казанский гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 506 с.
3. Алейникова, Т. П. Синтез и реакции α -хлоралкилпероксидов / Т. П. Алейникова, В. А. Навроцкий // ЖПХ. – 2014. – № 12. – Т. 87. – С. 1816–1827.
4. О механизме термолитиза ацилоксиалкильных пероксидов / О. В. Куш, И. А. Опейда, Н. А. Туровский, В. А. Навроцкий // Журнал физической химии. – 2005. – № 8. – Т. 79. – С. 1406–1410.

REFERENCES

1. Grigor'yan, A. G. Proizvodstvo kabelej i provodov s primeneniem plastmass i rezin / A. G. Grigor'yan, D. N. Dikerman, I. B. Peshkov. - M.: Energoatomizdat, 1992. - 304 s.
2. Grishin, B. S. Materialy rezinovoj promyshlennosti (informacionno-analiticheskaya baza dannyh): monografiya v 2 ch. CH. 1. / B. S. Grishin. - Federal'-noe agentstvo po obrazovaniyu. Kazanskij gos. tekhnol. un-t. - Kazan': KGTU, 2010. - 506 s.
3. Aleinikova, T. P. Synthesis of α -hydroxyalkyl peroxide esters and ethers as initiators of radical processes / T. P. Aleinikova, V. A. Navrockiy // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2014. - Vol. 87, No. 12. - C. 1890–1900.
4. Kushch, Q. V. Opeida I.A., Turovskii N.A., Navrotskii V.A. The mechanism of thermolysis of acyloxydialkyl peroxides / Russian Journal of Physical Chemistry A. 2005. V. 79. № 8. C.1238–1242.

T. P. Aleinikova, V. A. Navrotskiy

ELECTRICALLY CONDUCTIVE ELASTOMERIC MATERIALS USING TERT-BUTYL PEROXYETHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

Volgograd State Technical University

Abstract. Electrically conductive elastomeric materials based on EPDM-40 with improved electrically conductive and physico-mechanical properties have been obtained. Tert-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids were used as co-vulcanizing agents, the effectiveness of which is determined by their coordinated thermal decomposition with the formation of tert-butoxyl and methyl free radicals and carboxylic acids.

Keywords: tert-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids, Acylal 7-9, EPDM-40, coordinated thermal decomposition, tert-butoxyl, methyl, polymer radicals.