УДК 678.03

И. Г. Рыжикова, А. М. Волков, Н. А. Бауман,
Ю. М. Казаков, С. И. Вольфсон

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПП/СКЭПТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД/ТМПТА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ключевые слова: этиленпропиленовый каучук, полипропилен, модификация, динамический механический анализ.

Методом ДМА проведено исследование смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20 до и после модификации системой пероксид/ТМПТА. Косвенно подтверждено, что при модификации смеси ПП/СКЭПТ указанной реакционной системой образуются блок- и/или привитые сополимеры с собственными температурами стеклования, на что указывает появление и/ или увеличение промежуточных пиков на кривых ДМА.

Keywords: ethylene propylene rubber, polypropylene, modification, dynamic mechanical analysis.

PP/EPDM (80/20) blends were investigated before and after the modification with peroxide / TMPTA system by DMA method. Indirectly confirmed that the modification of PP / EPDM blends by said reaction system leads to formation of block and / or graft copolymers with its own glass transition temperature, as indicated by the occurrence and / or increasing intermediate peaks in DMA curves.

Введение

Современные ударопрочные композиции на основе ПП и СКЭПТ практически невозможно получить без физических или химических способов модификации. В первом случае в смесь основных компонентов дополнительно вводят соответствующий привитой или блок-сополимер, который локализуется предпочтительно на поверхности раздела между двумя фазами, уменьшая граничную напряженность, и улучшает взаимодействие компонентов [1-3]. Однако такой способ модификации ограничен трудностью подбора подходящего компатибилизатора, который, как правило, вводится в пределах нескольких процентов и является дорогостоящим продуктом.

Другим, и, пожалуй, более эффективным способом компатибилизации смесей ПП/СКЭПТ является образование блок- или привитого сополимера in situ во время приготовления смеси посредством реакции на межфазной границе, происходящей благодаря введению в систему инициирующих агентов (например, пероксидов) и соагентов вулканизации (например, триметилолпропантриакралт ТМПТА и др.). Предполагается, что образование группировок сополимера ПП-СКЭПТна межфазной границе уменьшает межфазное натяжение, ведет к стерической стабилизации, которая предотвращает коалесценцию дисперсной фазы в расплаве, и усиливает межфазную границу в твердом состоянии, что прямо пропорционально влияет на повышение ударной прочности смеси. Кроме того, получаемая морфология более стабильна и предсказуема [4-7].

Ранее нами было показано, что при модификации смеси ПП/СКЭПТ состава 80/20 модифицирующей системой пероксид/ТМПТА размер частиц каучука в смесях модифицированных системой пероксид/ТМПТА уменьшается с 1,0-1,3 мкм до 0,3-0,5 мкм – в зависимости от марки каучука СКЭПТ. При этом ударная вязкость указанных композиций увеличилась с 90-150 Дж/м до 500-550 Дж/м. Такие изменения морфологии и свойств смесей были связаны нами, предположительно с образованием in-situ сополимерных продуктов ПП/СКЭПТ.

Однако, следует отметить, что выделение и идентификация таких продуктов крайне затруднена. В этой связи представляется интересным проведение аналитических исследований для подтверждения наличия интерсополимеров в продуктах реакционной модификации.

Целью данной работы являлось исследование модифицированных смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20, модифицированных системой пероксид /ТМПТА методом динамического механического анализа.

Объекты исследования

В работе использовался полипропилен с показателем текучести расплава 3 г/10мин производства ООО «Томскнефтехим» и этиленпропиленовый каучук производства компании Lion Copolimer, характеристика представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики используемой марки СКЭПТ

Содержание этилена/ЭНБ, %	55/3,6
Вязкость по Муни ML (1+4; 125 ^{o}C), усл. ед. Муни	38
Молекулярные массы Mw/Mn, $*10^5$	2,69/1,43

В качестве пероксида использовался 1,4-бис(2-третбутилпероксиизопропил)бензол под маркой Luperox F40 производства фирмы «Arkema». В качестве соагента вулканизации использовали триметилолпропантриакрилат (ТМПТА) под товарной маркой Photomer 4006 производства компании COGNIS (Франция).

Экспериментальная часть

Смешение проводили в лабораторном смесителе периодического действия Brabender с электрическим обогревом при температуре 180 ºС и частоте вращения роторов 100 об/мин. Первым в смеситель вводился СКЭПТ, после 2 мин. роспуска каучука в смеситель загружался ПП, перемешивание

расплава продолжалось в течение 5 мин. После этого вводился ТМПТА и ещё через 1 мин вводился пероксид, и по истечении 2 мин смесь выгружалась, охлаждалась и измельчалась.

Динамический механический анализ (ДМА) образцов, изготовленных методом литья под давлением, проводился на приборе DMA 242 C в режиме трёхточечного изгиба со скоростью нагрева 2°С/мин и при частоте 1Гц.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь для смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20 % масс.: немодифицированных и модифицированных пероксидом 0,1 %мас. и системой пероксид 0,1 %мас./ТМПТА 0,5 %мас. Характер кривых подтверждает наличие двух несовместимых фаз: полипропилена с температурой стеклования аморфной фазы 0 °С ÷ 7°С и каучука с температурой стеклования в пределах минус 60 ÷ минус 65°С. Особое внимание обращает на себя появление, с добавлением ТМПТА в смесь, дополнительного максимума между основными пиками, отражающего появление новой фазы с промежуточной температурой стеклования. Кроме того, образец, модифицированный в присутствии ТМПТА, отличается изменением формы и заметным смещением в низкотемпературную область пика, соответствующего температуре стеклования полипропиленовой аморфной фазы (от 4,7 °С до 0,1 °С, рис. 1), что свидетельствует о повышении степени вовлечения сегментов полипропилена в образование межфазного слоя. Логично предположить, что образующаяся новая фаза по своему составу, вероятно, должна соответствовать «идеальной» смеси макромолекул каучука и ПП, сшитой фазе каучука, а скорее всего, блок- и/или привитым сополимерам типа ПП-ТМПТА-СКЭПТ. Функция таких сополимеров, главным образом, заключается в увеличении совместимости ПП и СКЭПТ, что приводит, следовательно, и к повышению ударной вязкости смеси: ударная вязкость смеси ПП/СКЭПТ, модифицированной системой пероксид/ТМПТА больше пероксидно-модифицированной на 372 Дж/м, а исходной немодифицированной смеси на 454 Дж/м.

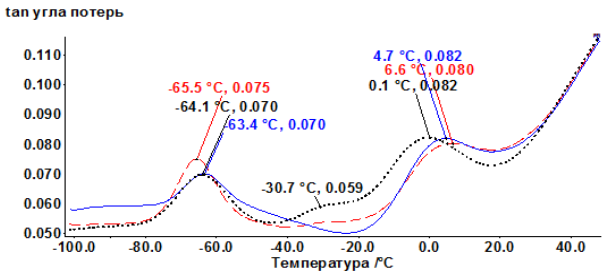

Рис. 1 - Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для смесей ПП/ СКЭПТ. Модификация: (——) – без модификации, (— —) - 0,1 %мас. пероксида, (·····) - 0,1 %мас. пероксида и 0,5 %мас. ТМПТА

На рис. 2 показана зависимость tgδ=f(T) для смеси ПП с каучуком СКЭПТ состава 80/20 % масс. и с содержанием пероксида 0,05 %мас. и различной концентрацией ТМПТА. Из рисунка видно, что для модифицированных смесей наблюдается появление промежуточного пика при 0,5%мас. ТМПТА, а при увеличении концентрации последнего пик смещается в низкотемпературную область (с минус 26,3 °С до минус 32,3 °С). То есть, можно предположить, что с ростом концентрации ТМПТА, возможно, происходит увеличение доли макромолекул каучука СКЭПТ, вовлеченных в процессы прививки.

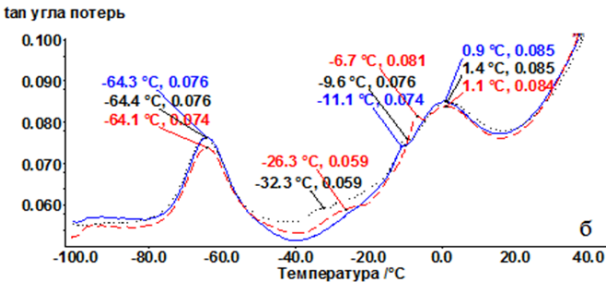

Рис. 2 - Зависимости тангенса угла механических потерь от температуры смесей ПП/ СКЭПТ, модифицированных пероксидом в количестве 0,05 %мас. и соагентом модификации ТМПТА, содержание которого: (——) - 0,2 %мас., (— —) - 0,5 %мас., (·····) - 0,8 %мас.

На рис. 3 приведены данные ДМА, отражающие температурные зависимости тангенса угла механических потерь для смеси ПП/ СКЭПТ того же состава, модифицированной 0,5 %мас. соагентов ТМПТА при варьировании концентрации пероксида. Как видно из рис. 3, тангенс угла механических потерь при температурах стеклования каучука и аморфного ПП с увеличением содержания пероксида в модифицирующей системе с ТМПТА сдвигается в сторону более низких температур, то есть наблюдается зависимость аналогичная увеличению ТМПТА (рис. 2).

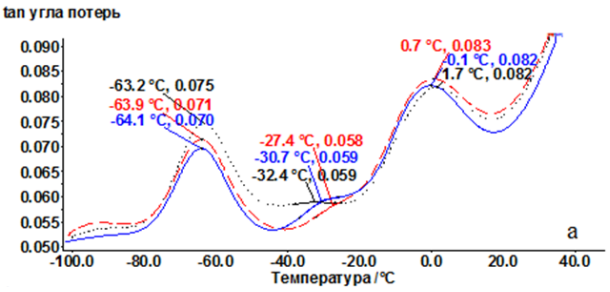

Рис. 3 - Зависимости тангенса угла механических потерь от температуры смесей ПП/ СКЭПТ, модифицированных ТМПТА в количествах 0,5 %мас. и пероксидом, содержание которого: (——) - 0,02 %мас., (— —) - 0,05 %мас., (·····) - 0,1 %мас.

Только в этом случае в результате увеличения доли пероксида растёт количество полимерных радикалов, и, соответственно, возрастает вероятность полного прореагирования ТМПТА. Стоит отметить, что при повышении содержания пероксида, кроме сопо-

лимерных продуктов типа СКЭПТ-ТМПТА-ПП, должна увеличиваться доля сополимеров ПП-СКЭПТ, и, возможно, сшитого каучука.

Таким образом, результаты, полученные методом ДМА, свидетельствуют в пользу предположения об образовании интерполимерных продуктов ПП/СКЭПТ в ходе модификации в расплаве пероксидом или системой пероксид/ТМПТА. Также показано, что концентрация сополимеров в модифицированной смеси увеличивается с ростом содержания модифицирующих агентов, что проявляется возникновением или увеличением промежуточных пиков на кривых ДМА.

Литература

1. J. W. Barlow, D. R. Paul. Polymer engineering and science. 24. 8. 525-533 (1984)
2. Э. В. Прут, А. Н. Зеленецкий. Успехи химии. 70. 72-87 (2001)
3. C. K. Byoung, S. H. Seung. Journal of Applied Polymer Science. 78. 1267-1274 (2000)
4. Y. H. Ao, S. L. Sun, Z. Y. Tan, H. X. Zhang. Journal of applied polymer science. 102. 3949-3954 (2006)
5. A. V-M. Krisztina, S. Alois. Monatshefte für Chemie. 137. 911-918 (2006)
6. K. K. Byung, H. C. Chi. Journal of applied polymer science. 60. 2199-2206 (1996)
7. H. Shariatpanahi, H. Nazokdast, B. Dabir, K. Sadaghiani, M. Hemmati. Journal of applied polymer science. 86. 3148-3159 (2002).

© **И. Г. Рыжикова -** зав. лаб. ООО «НИОСТ», rig@niost.ru; **А. М. Волков -** к.х.н., вед. науч. сотр. ООО «НИОСТ», vam@niost.ru; **Н. А. Бауман -** к.х.н., ст. науч. сотр. ООО «НИОСТ»; **Ю. М. Казаков –** к.т.н.**,** дир. по науке и технологиям ООО «НИОСТ», kum@niost.ru; **С. И. Вольфсон –** д.т.н., проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, svolfson@kstu.ru.