

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

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ МОРФОЛОГИЯ - УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПП/СКЭПТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРОКСИДОМ И СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД-ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНТРИАКРИЛАТ

Ключевые слова: этиленпропиленовый каучук, полипропилен, модификация, сканирующая электронная микроскопия.

Исследовано влияние химической модификации смеси ПП/СКЭПТ состава 80/20 %мас. системой органический пероксид – полифункциональный виниловый мономер (соагент) на изменение морфологии смеси ПП/СКЭПТ и ее ударной прочности. Оценено влияние молекулярно-массовых характеристик СКЭПТ на изменение свойств смеси ПП/СКЭПТ после модификации.

Keywords: ethylene propylene rubber, polypropylene, modification, scanning electron microscopy.

The influence of chemical modification of PP / EPDM (80/20) blends with organic peroxide - polyfunctional vinyl monomer (co-agent) system on the PP/EPDM blends morphology and impact resistance was studied. The influence of EPDM molecular-mass characteristics on changing the properties of PP/EPDM blends after modification was studied.

Введение

Известно, что структура бинарных смесей ПП/СКЭПТ представляет собой двухфазную систему диспергированного каучука в ПП. Качество распределения каучука сильно влияет на ударопрочные свойства композиций. Считается, что оптимальными размерами частиц каучука, обеспечивающими повышение ударопрочных свойств композиции, является величина, в среднем, около 0,5 мкм при узком распределении по размерам [1]. Однако, как правило, при компаундировании полипропилена со СКЭПТ образуются частицы размерами существенно превышающими оптимальную величину (в несколько раз, в зависимости от соотношения вязкостей используемых полипропилена и СКЭПТ), что не позволяет достигнуть максимального эффекта повышения ударной прочности полипропилена [1, 2, 3].

Одним из наиболее существенных факторов, оказывающих влияние на диспергацию частиц каучука в полимерной матрице, является взаимодействие компонентов в межфазном слое, которое способствует стабилизации дисперсии и предотвращению коалесценции частиц СКЭПТ.

Наиболее распространенным способом усиления межфазного контакта на границе частица СКЭПТ- матрица ПП, а, следовательно, и влияния на ударопрочность смесей ПП/СКЭПТ, является химическая модификация смеси ПП/СКЭПТ при её переработке в расплаве. Считается, что во время модификации смеси ПП/СКЭПТ в присутствии пероксидного инициатора происходят, главным образом, три конкурирующих реакции: деструкция полимерных компонентов смеси, сшивание каучука и образование сополимерных продуктов ПП и СКЭПТ [4]. Два последних направления протекания химических процессов по разным механизмам должны были бы способствовать совершенствованию морфологии двухфазной смеси, влекущему за собой увеличение её ударопрочности. В этой связи, представляет интерес более глубокое изучение морфологических изменений в процессе вышеописанной моди-

фикации смеси ПП/СКЭПТ, в том числе влияние молекулярной массы СКЭПТ на морфологию модифицированных смесей ПП/СКЭПТ.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование изменений морфологии смесей ПП/СКЭПТ после их модификации пероксидом и системой пероксид/ТМПА и связанных с этим изменений ударной вязкости.

Объекты исследования

В работе использовался полипропилен марки ПП 21030 (ТУ 2211-016-05796653-95) с показателем текучести расплава 3 г/10мин, произведённый на ООО «Томскнефтехим», и две марки этиленпропилендиенового каучука производства компании Lion Sopolimer, отличающиеся, главным образом, молекулярной массой и вязкостью по Муни. Их характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики СКЭПТ

Марка СКЭПТ	Содержание этилена/ЭНБ, %мас.	Вязкость по Муни ML (1+4) 125 °C	Молекулярные массы Mn /Mw/Mz, *10 ⁵
СКЭПТ-1	57/5,0	83	0,92/4,24/9,77
СКЭПТ-2	55/3,6	38	0,57/3,04/7,45

В качестве пероксида использовался 1,4-бис(2-третбутилпероксиизопропил)бензол, нанесённый на CaCO₃, под маркой Luperox F40 производства фирмы «Arkema». В качестве соагента вулканизации использовали триметилпропантриакрилат (ТМПА) под товарной маркой Photomer 4006 производства компании COGNIS (Франция).

Экспериментальная часть

Смешение ПП и СКЭПТ в соотношении 80/20 %мас. проводили в лабораторном смесителе периодического действия Brabender с электрическим обогревом при температуре 180 °C и частоте вращения роторов 100 об/мин. Первым в смеситель вводился СКЭПТ, после 2 минут роспуска каучука в

смеситель загружался ПП, перемешивание расплава продолжалось в течение 5 мин. Затем вводился со-агент и пероксид, и по истечении 2 минут смесь выгружалась, охлаждалась и измельчалась. Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением.

Для изучения морфологических изменений двухфазной смеси ПП/СКЭПТ в процессе её химической модификации пероксидом и системой пероксид – ТМПТА применяли метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого использовалась система с электронным и фокусированным ионным пучками Quanta 200 3D, детектором вторичных электронов, ускоряющим напряжением 15кВ и увеличением 8000. Микрофотографии снимались на сколах экспериментальных образцов, полученных разрушением образца в виде бруска ударом после выдержки в жидком азоте в течение 10 мин. Полученные сколы протравливали в ксилоле при комнатной температуре в течение 10 мин для вымывания частиц каучука из матрицы ПП и далее напыляли серебро для контрастирования поверхности скола.

Определение ударной вязкости по Изоду с надрезом при температуре 23 °С проводили согласно с ASTM D 256, тип испытания А, использовался маятниковый копер Zwick с массой маятника 2,75 Дж.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана диаграмма изменения средней длины частиц каучука в смеси ПП/СКЭПТ состава 80/20 до и после её модификации пероксидом и системой пероксид/ТМПТА для каучуков, отличающихся, главным образом, молекулярной массой.

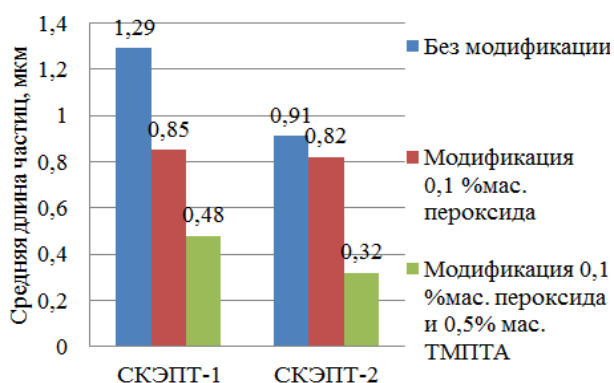


Рис. 1 - Диаграмма зависимости средней длины частиц от способа модификации бинарных смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20 для двух типов каучуков

На рис. 1 прослеживается заметное уменьшение размеров частиц каучука в матрице ПП в ряду: исходная смесь ПП/СКЭПТ – смесь ПП/СКЭПТ, модифицированная пероксидом, - смесь ПП/СКЭПТ, модифицированная системой пероксид – ТМПТА. Такой характер изменения морфологии частиц каучуковой фазы под действием модифицирующих агентов в процессе компаундирования в

расплаве ПП, по мнению авторов настоящей работы, указывает на превалирование в этих процессах химических реакций межмолекулярного взаимодействия СКЭПТ с макроцепями ПП с образованием привитых и(или) блок-сополимерных продуктов над реакциями внутримолекулярного сшивания макромолекул СКЭПТ, что, напротив, стимулировало бы агрегацию частиц каучуковой фазы, и расширение интервала распределения частиц по размерам.

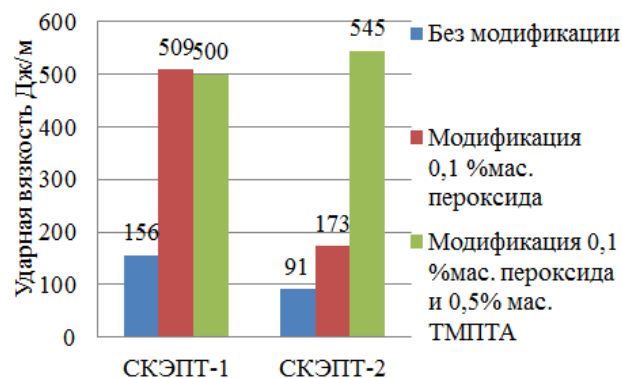


Рис. 2 - Диаграмма зависимости ударной модификации от способа модификации бинарных смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20 для двух типов каучуков

Отмечаются определённые особенности влияния природы каучука на глубину происходящих изменений размеров частиц дисперсной фазы в процессе модификации смеси ПП/СКЭПТ. Для каучука СКЭПТ-2 с более низкой молекулярной массой уменьшение среднего размера частиц и сужение распределения их по размерам наиболее заметно происходят при введении модифицирующей системы пероксид/ТМПТА (с 0,91 до 0,32 мкм, Рис. 1), что отвечает росту ударной вязкости этой композиции с 91 до 545 Дж/м (Рис. 2).

Для относительно более высокомолекулярного каучука СКЭПТ-1 в отличие от СКЭПТ-2 сильное уменьшение среднего размера частиц каучука наблюдается уже под воздействием одного только пероксидного инициатора (с 1,29 до 0,85 мкм, Рис. 1), что сопровождается значительным ростом ударной вязкости (с 156 до 509 Дж/м, Рис. 2)

Бинарная модифицирующая система пероксид-ТМПТА хотя и приводит к ещё большему уменьшению размеров частиц каучука СКЭПТ-1 в матрице ПП (до 0,48 мкм, Рис. 1), но уже не способствует дальнейшему увеличению ударопрочности таких продуктов, что может быть связано с существованием оптимального, либо критического, с точки зрения ударопрочности, размера частиц каучука, распределённых в матрице ПП, индивидуального для каждого образца каучука и определяемого структурно-химическими параметрами его макромолекул.

Интересно, что после пероксидной обработки средние размеры частиц каучуков СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 в фазе ПП становятся практически одинаковыми (Рис. 1). Однако, только в случае СКЭПТ-1 наблюдается резкое увеличение ударопрочности

получаемых композиций (рис. 2). На наш взгляд, на этом примере проявляется существенный вклад в ударопрочность смеси ПП/СКЭПТ переходной межфазной области, формируемой как известно проходными цепями макромолекул, принадлежащих двум различным фазам ПП и СКЭПТ, а также локализуемыми здесь межмолекулярными поверхностно-активными структурами: привитыми и(или) блок-сополимерами ПП-СКЭПТ [5]. В таком случае более высокомолекулярные полимерные ингредиенты должны формировать межфазную область с промежуточными относительно двух фаз свойствами существенно большего размера, по сравнению с низкомолекулярными компонентами. Структура переходной области, по-видимому, близка, либо соответствует гомогенному раствору одного компонента в другом, что не позволяет ей быть различной на фотографиях СЭМ. Стоит также отметить, что молекулярная масса каучука СКЭПТ-1 гораздо выше, чем у СКЭПТ-2, что придаёт каучуковым частицам более высокую прочность и жёсткость, особенно после пероксидной обработки и модификации системой пероксид/ТМПТА.

Относительно низкомолекулярные каучуки СКЭПТ способны, по-видимому, образовывать высокоударопрочные продукты только под влиянием активной бинарной модифицирующей системы такой, как пероксид/ТМПТА, способствующей более эффективному протеканию процессов сшивки макромолекул СКЭПТ, повышающих молекулярную массу каучука и его прочностные свойства.

Таким образом, на основании обсуждённых выше результатов электронного сканирования можно предположить, что размер частиц каучука СКЭПТ в не модифицированных смесях ПП/СКЭПТ, является функциональной зависимостью от молекулярной массы (ММ) каучука, а при модификации таких смесей зависимость от ММ нивелируется.

Определяющий вклад в увеличение ударопрочности эластифицированных композиций на основе ПП, может вносить процесс образования привитых и (или) блок-сополимеров ПП-СКЭПТ в ходе реакций химической модификации в расплаве смеси ПП/СКЭПТ под действием пероксида либо бинар-

ной системы пероксид-полифункциональный виниловый мономер, в частности ТМПТА. А в случае низкомолекулярных каучуков существенный вклад вносят также параллельно протекающие процессы сшивки макромолекул каучука.

Результаты исследования продуктов химической модификации смесей ПП/СКЭПТ реакционной системой органический пероксид и пероксид/ТМПТА, представленные в данной работе, позволяют сделать следующие **выводы**:

1. На дисперсность частиц каучука в немодифицированных смесях ПП/СКЭПТ, главным образом, влияет молекулярная масса СКЭПТ.

2. Преимуществом бинарной модифицирующей системы пероксид – соагент (ТМПТА), применяемой в процессе реакционной экструзии смеси ПП/СКЭПТ состава 80/20 % мас., по сравнению с чисто пероксидной обработкой является возможность повышения степени диспергации частиц СКЭПТ в полипропиленовой матрице, прежде всего, за счёт усиления процессов межмолекулярного взаимодействия на границах фаз ПП/СКЭПТ под влиянием компатибилизирующего действия образующихся *in situ* сополимерных продуктов привитой и (или) блочной структуры ПП –соагент-СКЭПТ.

3. Использование модифицирующей системы пероксид – соагент (ТМПТА) даёт возможность по сравнению с чисто перекисным воздействием получать высокие значения ударной вязкости продуктов на основе относительно низкомолекулярных каучуков таких, как СКЭПТ-2

Литература

1. Д. Пола, С. Ньюмана. Полимерные смеси. Том 2. «Мир», Москва, 1981. С. 453
2. В. Н. Кулезнев. Смесей полимеров. «Знание», Москва 1980. С 3040
3. W. Y. Tam, T. Cheung, R. K. Y. Li. Polymer Testing. **15**. 363-380 (1996)
4. В. К. Kim, С. Н. Choi. Journal of applied polymer science. **60**.2199-2206 (1996)
5. Ю.С. Липатов. Смесей и сплавы полимеров. «Наук. Думка», Киев. 1978, С. 38-53