

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПП/СКЭПТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРОКСИДОМ И СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД/ТМПТА

Ключевые слова: этиленпропиленовый каучук, полипропилен, модификация, физико-механические свойства.

Проведено исследование влияния модификации пероксидом и системой пероксид/ТМПТА на показатель текучести расплава и основные физико-механические свойства смесей ПП/СКЭПТ состава 80/20. Оценено влияние молекулярно-массовых характеристик СКЭПТ на изменения основных эксплуатационных свойств смесей ПП/СКЭПТ

Keywords: ethylene propylene rubber, polypropylene, modification, mechanical properties.

The influence of PP / EPDM (80/20) blends modification with peroxide / TMPTA system on the melt flow and basic mechanical properties was studied. The influence of EPDM molecular-mass characteristics on the basic performance properties of the PP/EPDM blends was studied.

Введение

В настоящее время смеси полипропилена и этиленпропиленового каучука занимают одно из лидирующих положений среди выпускаемых компаундов на базе полипропилена, что связано с возможностью использования таких материалов в интервале температур от минус 60 до плюс 135 °C [1]. Модифицированный этиленпропиленовым каучуком полипропилен широко используется в автомобильной промышленности как ударопрочный материал бампера автомобиля, что обусловлено высокой способностью таких композиций поглощать энергию удара [2]. Ударопрочный полипропилен применяется также для производства различных изделий в других отраслях техники, например, в производстве бытовых изделий, в строительной индустрии, товаров народного потребления.

Несмотря на структурное подобие, СКЭПТ термодинамически несовместим с полипропиленом. Фаза СКЭПТ существует в виде отдельных частиц в матрице полипропилена. Плохое диспергирование каучука отрицательно сказывается на повышении ударопрочности получаемых композиций [3]. Кроме того, введение каучука в ПП ведёт, как известно, к снижению жёсткости и повышению вязкости композиций, что неблагоприятно сказывается на технологичности композиций и других эксплуатационных характеристиках таких материалов.

Вместе с тем требования к современным ударопрочным композициям на основе ПП и СКЭПТ постоянно растут и заключают в себе не только высокие показатели ударопрочности, но и высокие значения показателя текучести расплава, а также повышенные значения других физико-механических показателей. Всё это заставляет производителей полипропиленовых компаундов искать пути совершенствования подобных материалов.

Одним из современных способов улучшения эксплуатационных характеристик композиций на основе смесей полиолефинов является их реакционная модификация во время переработки в расплаве [4]. Такой способ совершенствования свойств композиций можно осуществить благодаря введе-

нию в систему вулканизирующих агентов (например, пероксидов) и соагентов вулканизации (например, триметилпропантриакрлата (ТМПТА) и др.). При реакции этих добавок с полимерами смеси образуются блок и/или привитые сополимеры, сшитые частицы каучука, а кроме того происходит деструкция макромолекул полимеров. Образование сополимеров на основе ПП и СКЭПТ на межфазной границе уменьшает межфазное натяжение, ведет к стерической стабилизации частиц каучука, которая предотвращает коалесценцию дисперсной фазы в расплаве полимера, и усиливает межфазную границу в твердом состоянии [5-7], что прямо пропорционально влияет основные физико-механические свойства смесей ПП/СКЭПТ.

Целью данной работы являлось исследование влияния модификации смесей ПП/СКЭПТ пероксидом и системой пероксид/ТМПТА на комплекс эксплуатационных свойств указанных смесей, а именно на ПТР, ударную вязкость, модуль упругости, прочность и удлинение при разрыве. А также оценка влияния молекулярной массы каучука СКЭПТ на указанные свойства.

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 CaCO_3 , под маркой Luperox F40 производства фирмы «Arkema». В качестве соагента вулканизации использовали триметилпропантриакрилат (ТМПТА) 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 °С 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 соагент и пероксид, и по истечении 2 минут смесь выгружалась, охлаждалась и измельчалась. Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением.

Определение показателя текучести расплава при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 Н проводили в соответствии с ASTM D 1238-04C, использовался пластометр фирмы Zwick.

Определение предела прочности при разрыве и относительной деформации при разрыве проводили в соответствии с ASTM D 638, использовалась разрывная машина Zwick 010, скорость испытания 50 мм/мин.

Определение модуля упругости при изгибе проводили в соответствии с ASTM D 790, вид испытания – трёхточечный изгиб, скорость испытания – 1,3 мм/мин, использовалась машина Zwick 005.

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

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана зависимость ПТР от способа модификации полимерной смеси ПП/СКЭПТ. В целом, можно отметить, что применение пероксидно-модифицирующих систем, как и ожидалось, способствует росту ПТР модифицированных смесей. Однако уровень ПТР, как видно из рисунка, зависит от состава модифицирующей системы (только пероксидом или системой пероксид/ТМПТА) и молекулярно-массовых характеристик используемого каучука. Можно отметить следующее: наибольший уровень ПТР можно достичь только при использовании пероксидной модификации. В этом случае превалирующую роль будет играть молекулярная масса (ММ) каучука. Как видно из рис.1, наибольший ПТР имеет модифицированная композиция со СКЭПТ-2, имеющим более низкую ММ и вязкость по Муни, чем СКЭПТ-1.

Ведение в состав модифицирующей системы соагента ТМПТА значительно снижает ПТР полученной композиции (рис. 1). Дело в том, что соагент ТМПТА содержит активные в радикальных

реакциях акрилатные группировки, которые, по-видимому, ускоряют процессы сшивания цепей ПП и СКЭПТ как между собой, так и в «перекрёстном» варианте (с образованием сополимерных продуктов), что закономерно, приводит к возрастанию вязкости, то есть снижению ПТР смеси ПП/СКЭПТ. Однако и в этой системе проявляется влияние ММ каучука. Более низкая вязкость каучука СКЭПТ-2 способствует более эффективному его распределению в матрице полипропилен ещё до модификации. Это приводит к увеличению площади поверхности раздела фаз ПП-СКЭПТ, и, соответственно, к более эффективному взаимодействию компонентов смеси с введённой модифицирующей системой, результатом которого является повышение ММ каучука за счёт сшивки и образование сополимерных продуктов типа ПП-ТМПТА-СКЭПТ. Всё это ведёт к повышению степени взаимодействия ПП и СКЭПТ, и, следовательно, к более низкому уровню ПТР, чем в случае с высокомолекулярным каучуком СКЭПТ-1.

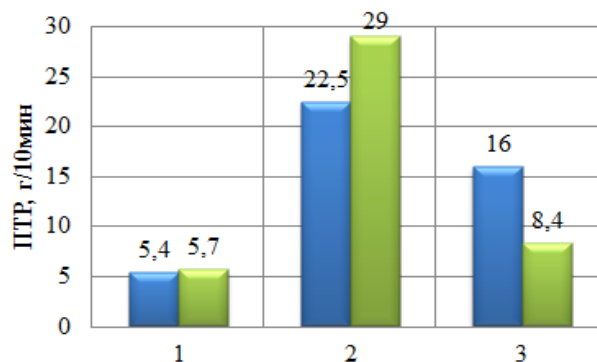


Рис. 1 - Зависимость ПТР композиций ПП/СКЭПТ от состава модифицирующих агентов: 1 – немодифицированная система, 2- модификация пероксидом 0,1 % мас., 3- модификация системой пероксид 0,1 %мас./ТМПТА 0,5 %мас. ■ - СКЭПТ-1, ■ - СКЭПТ-2

Далее нами было оценено влияние состава модифицирующей системы и ММ СКЭПТ на ударную вязкость смеси ПП/СКЭПТ. Так на рис. 2 можно наблюдать, что смесь с более высокомолекулярным каучуком СКЭПТ-1 достигает высокого уровня ударной вязкости (более 500 Дж/м) как при пероксидной модификации, так и при модификации системой пероксид/ТМПТА. В то время как для смеси с низкомолекулярным каучуком высокий уровень ударной вязкости достигается только при модификации пероксидом в присутствии ТМПТА. Можно предположить, что повышенная ударная вязкость смесей ПП с высокомолекулярным СКЭПТ обусловлена следующими причинами: во-первых, более высокой прочностью частиц каучука за счёт высокой исходной ММ и возросшей ММ каучука за счёт его сшивки под действием пероксидного инициатора, а во-вторых, при модификации более высокомолекулярный СКЭПТ-1, возможно, образуют более длинные блоки при прививке к макромолекулам ПП, что позволяет им более глубоко проникать в частицы каучука, и взаимодействовать при этом с фазой ПП.

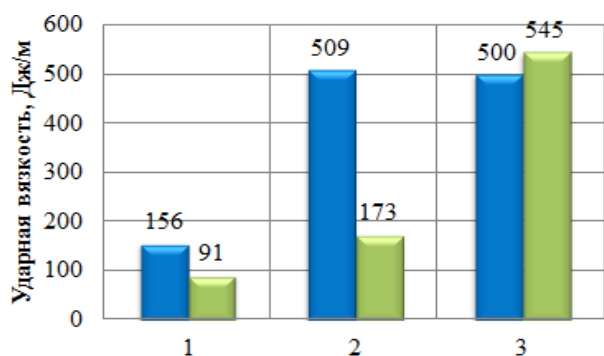


Рис. 2 - Зависимость ударной вязкости композиций ПП/СКЭПТ от состава модифицирующих агентов: 1 – немодифицированная система, 2- модификация пероксидом 0,1 % мас., 3- модификация системой пероксид 0,1 %мас./ТМПТА 0,5 % мас. ■ - СКЭПТ-1, ■ - СКЭПТ-2

Для низкомолекулярного каучука необходимые условия для достижения высокого уровня ударной вязкости, а именно достаточная ММ и/или эффективное взаимодействие с матрицей ПП - достигаются только при модификации системой пероксид/ТМПТА.

Указанные выше преимущества каучука СКЭПТ-1 (в частности, высокая ММ) проявляются и на прочностных характеристиках смесей ПП/СКЭПТ после их пероксидной модификации (рис. 3 и 4).

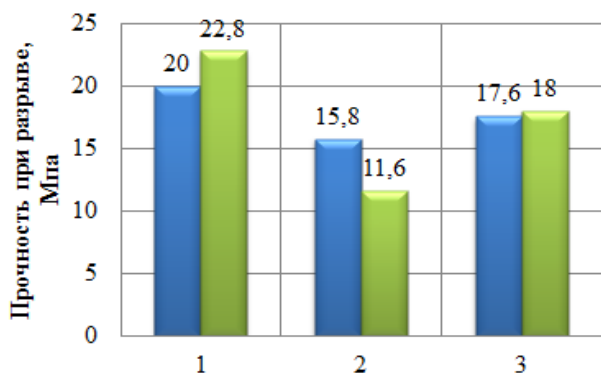


Рис. 3 - Зависимость прочности при разрыве композиций ПП/СКЭПТ от состава модифицирующих агентов: 1 – немодифицированная система, 2- модификация пероксидом 0,1 %мас., 3- модификация системой пероксид 0,1 %мас./ТМПТА 0,5 % мас. ■ - СКЭПТ-1, ■ - СКЭПТ-2

Особое внимание обращает на себя рис. 4, из которого видно, что наибольшее относительное удлинение характерно для смесей с каучуком СКЭПТ-1, что опять же обусловлено более высокой массой макромолекул каучука, которые при растяжении разворачиваются в более длинные цепи.

Однако, как можно заметить, применение модифицирующей системы пероксид/ТМПТА оказывает более выраженное положительное влияние на прочностные характеристики смеси ПП с низкомолекулярным СКЭПТ-2: в этом случае как прочность, так и относительное удлинение при разрыве

для смесей с высоко- и низкомолекулярным СКЭПТ, находятся на одном уровне (рис. 3 и 4).

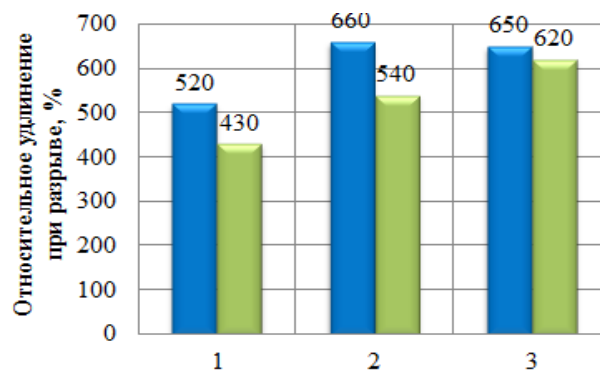


Рис. 4 - Зависимость удлинения при разрыве композиций ПП/СКЭПТ от состава модифицирующих агентов: 1 – немодифицированная система, 2- модификация пероксидом 0,1 % мас., 3- модификация системой пероксид 0,1 %мас./ТМПТА 0,5 % мас. ■ - СКЭПТ-1, ■ - СКЭПТ-2

Стоит отметить, что модуль упругости пероксидно-модифицированных композиций в среднем снижается на 100 МПа по сравнению с исходными смесями (с 930 до 830 МПа для смеси с СКЭПТ -1 и с 1000 до 900 для смеси с СКЭПТ-2), что, вероятно, связано с улучшением морфологии смеси и, соответственно, повышением эластичности композиции. Для смесей, модифицированных системой пероксид/ТМПТА значения модуля упругости выше пероксидно-модифицированных смесей и практически не отличаются от значений исходных смесей (950 МПа для смесей с СКЭПТ 1 и 970 для СКЭПТ-1). Скорее всего, это связано с повышением жёсткости сшитых каучуковых частиц при взаимодействии с активным сшивающим агентом ТМПТА.

Таким образом, проведённые эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1. Наибольший уровень ПТР ударопрочной композиции ПП/СКЭПТ достигается при использовании однокомпонентной пероксидной модифицирующей системы.

2. Применение каучуков с высокой ММ даёт возможность получать ударопрочные композиции на основе ПП с применением только пероксидной модификации.

3. Использование для модификации смесей ПП/СКЭПТ системы пероксида и полифункционального соагента ТМПТА, даёт возможность по сравнению с пероксидным воздействием улучшить комплекс основных физико-механических свойств продуктов на основе относительно низкомолекулярного каучука СКЭПТ-2, а для смесей с высокомолекулярным СКЭПТ-1 – сохранить модуль упругости на уровне исходных немодифицированных смесей.

4. Использование модифицирующих систем позволяет получать композиции ПП/СКЭПТ с наилучшей прочностью и удлинением при разрыве. Наилучшим комплексом свойств (реологическими и физико-механическими) обладают смеси ПП/СКЭПТ с высокомолекулярным каучуком.

Литература

1. C. A. Harper. Handbook of plastics, elastomers and composites. McGraw Hill Handbooks. 210 (2004)
2. В. П. Буряк. Полимерные материалы. 7. 6-15 (2007)
3. C. L. Wang, S. J. Wang, W. G. Zheng. Original Papers. Phis. stat. sol.. 141. 253. 253-260 (1994)
4. H. Shariatpanahi, H. Nazokdast, B. Dabir, K. Sadaghiani, M. Hemmati. Journal of applied polymer science. 86. 3148-3159 (2002)
5. Y. H. Ao, S. L. Sun, Z. Y. Tan, H. X. Zhang. Journal of applied polymer science. 102. 3949-3954 (2006)
6. A. V-M. Krisztina, S. Alois. Monatshefte für Chemie. 137. 911-918 (2006)
7. K. K. Byung, H. C. Chi. Journal of applied polymer science. 60. 2199-2206 (1996)

© **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.