

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 иницирующих агентов (например, пероксидов) и соагентов вулканизации (например, триметилпропантриакралт ТМПТА и др.).

Предполагается, что образование группировок сополимера ПП-СКЭПТ на 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 Copolymer, характеристика представлена в таблице 1. Таблица 1 – Характеристики используемой марки СКЭПТ Содержание этилена/ЭНБ, % 55/3,6 Вязкость по Муни ML (1+4; 125 оС), усл. ед. Муни 38 Молекулярные массы M_w/M_n , *10⁵ 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 °С и частоте вращения роторов 100 об/мин. Первым в смеситель вводился СКЭПТ, после 2 мин. распуска 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 С 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 оС ÷ 7оС и каучука с температурой стеклования в пределах минус 60 ÷ минус 65оС. 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 оС до 0,1 оС, 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 $\text{tg}\delta=f(T)$ 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 оС до минус 32,3 оС). 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 сополимерных 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.