

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕН-ТРОЙНОЙ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫЙ СОПОЛИМЕР

© 1995 г. Н. А. Ерина, С. Г. Карпова, О. А. Леднева, Л. В. Компаниец, А. А. Попов, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 17.06.94 г.

Исследована взаимосвязь способа смешения со структурой и свойствами смесей ПП и тройного этилен-пропилен-дициклопентадиенового сополимера. Показано, что применение метода упруго-деформационного воздействия позволяет на основе термодинамически несовместимых полимеров в определенной области составов получить материал, который благодаря однородному распределению высокодисперсной каучуковой фазы в ПП-матрице обладает высокими механическими характеристиками.

В предыдущих работах [1, 2] мы рассмотрели влияние состава смеси и условий смешения компонентов, в особенности интенсивности сдвигового воздействия, на структурную однородность и свойства смесей частично кристаллических полимеров ПП и ПЭВП. Было показано, что в определенной области составов увеличение напряжения сдвига приводит к заметному разрушению кристаллитов (до размера 2.0 - 4.0 нм) того компонента, который является дисперсной фазой, и формированию однородной структуры межкристаллитных областей с более плотной упаковкой цепей во всей области составов.

Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязи способ смешения-структура-свойства для механических смесей полимеров различного состава, в которых одним из компонентов является частично кристаллический термопластичный полимер - ПП, а другим - аморфный эластомер - невулканизированный этилен-пропилен-дициклопентадиеновый сополимер (СКЭПТ), близкий по химическому сродству к ПП.

Известно, что при малом содержании эластомера в смеси можно получить ударопрочные пластики, а при больших - термоэластопласти, обладающие резиноподобными свойствами [3]. В обоих случаях свойства получаемых материалов будут определяться главным образом наличием межфазного взаимодействия, степенью дисперсности и однородностью распределения частиц одного компонента в матрице другого.

Достижение необходимой структуры и вместе с тем оптимального комплекса свойств в таких высоковязких системах возможно только либо при применении высокоскоростного смесительного оборудования, либо с помощью некоторых новых методов смешения полимеров. Одним из

них является метод упруго-деформационного воздействия (УДВ), позволяющий совместить процессы смешения компонентов, диспергирования (измельчения) материала и в некоторых случаях химической модификации, которая связана с протеканием механохимических превращений и образованием сополимеров на границе раздела фаз в момент смешения компонентов [4, 5].

Как показано в работах [6, 7] методами ДСК и РСА, в результате больших деформаций сдвига, реализуемых при УДВ, частицы образующихся порошков обладают ориентированной структурой, что дает возможность получать материал с более высокими прочностными характеристиками. В связи с этим интересно исследовать как морфологическую структуру образцов, полученных из порошков смесей ПП-СКЭПТ, так и изменения в кристаллических и аморфных областях, происходящих в результате сложного механотермического воздействия в процессе УДВ.

Объектами исследования служили изотактический ПП с $\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$, степенью кристалличности 58% и СКЭПТ-40 с вязкостью по Муни 36 - 45, содержанием пропиленовых звеньев 38 - 40 мол. % и содержанием непредельных связей 1.5 - 1.9 мол. %.

Смешение компонентов при соотношении ПП : СКЭПТ = 100 : 0, 95 : 5, 85 : 15, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 15 : 85, 0 : 100 проводили как традиционным способом - в расплаве, в лабораторном одношнековом экструдере, обычно применяемом для смешения термопластов (отношение длины шнека к его диаметру 20, скорость вращения 20 об/мин, температура расплава 200°C), так и методом УДВ на базе того же экструдера, но модифицированного на выходе специальным роторным элементом,

создающим интенсивную сдвиговую деформацию расплава в момент его резкого охлаждения в узком кольцевом зазоре.

В данной работе неожиданным было то, что при смешении ПП и СКЭПТ методом УДВ их смеси получались в виде порошков для всех исследованных составов, даже при явном избытке каучука (85 мас. %), когда наличие упругих обратимых деформаций, присущих эластомеру, казалось бы должно было приводить к увеличению сопротивляемости материала разрушению и препятствовать его измельчению. Однако при повышении содержания каучука менялась лишь степень дисперсности порошков из-за преобладания процессов агломерации. Индивидуальный СКЭПТ в отсутствие ПП не измельчался совсем.

Структурные исследования смесей проводили методами ИК- и ЭПР-спектроскопии как описано ранее [2]. Деформационно-прочностные свойства образцов определяли при одноосном растяжении на испытательной машине "Инстрон 1122". Условия приготовления образцов и испытаний также описаны в работе [2].

Морфологическую структуру полученных смесей исследовали методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе "JSM-35C Jeol". Образцы для микроскопических исследований готовили методом низкотемпературного скола в жидким азоте. Для улучшения контрастности изображения каучуковую фазу вымывали *n*-гептаном при комнатной температуре в течение 24 ч. Для снятия статического заряда на поверхность образца напыляли слой золота.

Процесс диспергирования в системе вязкоупругих полимеров, какими являются ПП и СКЭПТ должен осуществляться согласно динамической теории Рэлея-Тейлора-Томотики через следующие стадии: деформирование первичных частиц в волокна (или жидкие цилиндры), распад этих волокон на капли и коалесценция последних [8]. В соответствии с уравнением

$$r = \frac{(12/\pi) W \sigma \phi}{\eta \dot{\gamma} - (4/\pi) W \phi U},$$

где U – энергия разрушения дисперсной фазы, σ – межфазное напряжение, ϕ – объемная доля дисперсной фазы, η – эффективная вязкость смеси, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, W – вероятность столкновений, приводящих к агрегации [9], формирование устойчивой дисперсии частиц с радиусом r определяется величиной сдвигового воздействия, вязкоупругими свойствами компонентов, соотношением их вязкостей и объемной долей дисперсной фазы.

Согласно теоретическим расчетам, наилучшее диспергирование достигается при соотношении вязкостей капли и матрицы $\mu = 0.632$ [10]. Для ис-

следуемой в настоящей работе пары полимеров при 20°C величина $\mu = 1.6$. Поэтому трудно было ожидать удовлетворительного взаимного распределения компонентов.

Проведенные микроскопические исследования (рис. 1а, 1б) подтвердили это предположение и показали, что при смешении ПП и СКЭПТ в расплаве на указанном смесительном оборудовании не удается достичь однородного диспергирования каучука в ПП-матрице из-за неудовлетворительного соотношения вязкостей компонентов и невысоких скоростей сдвига. При увеличении содержания СКЭПТ к тому же возрастает вероятность агрегации его частиц и при соотношении компонентов, близком к 1:1, обе фазы становятся непрерывными, образуя так называемую матричную структуру (рис. 1в). При дальнейшем увеличении содержания каучука (больше 50 мас. %) ПП уже не образует непрерывного каркаса, вследствие чего не удается получить монолитных образцов для микроскопических исследований после селективного растворения каучука в *n*-гептане.

В соответствии с приведенным выше уравнением уменьшить размер дисперсной фазы при заданном значении μ можно, увеличивая, например, скорость сдвига $\dot{\gamma}$. При УДВ смешение компонентов происходит в узком кольцевом зазоре и при той же скорости вращения ротора, что и при смешении в расплаве, резко возрастает не только скорость сдвига, составляющая по приблизительным оценкам для ПП ~85 с⁻¹ [6], но и напряжение сдвига $\eta \dot{\gamma}$. Это обусловлено резким увеличением общей вязкости системы в момент охлаждения расплава, попадающего в зазор смесительного элемента. Развивающее напряжение сдвига, видимо, превышает плотность энергии разрушения каучука и в результате на выходе получается не только мелкодисперсный порошок, но и материал с совершенно другой морфологической структурой (рис. 1г, 1д, 1е, 1ж), в котором размер частиц каучуковой фазы уменьшается до 0.1 - 2 мкм. При этом ПП как полимер с меньшей вязкостью образует непрерывную матрицу при его содержании в смеси вплоть до 15 мас. %.

Морфологическая структура полученных композиций должна существенным образом отразиться на их деформационно-прочностных свойствах. На рис. 2 представлены зависимости относительного удлинения ε_p и прочности σ_p при разрыве, а также модуля упругости E от состава смеси и способа смешения. Видно, что метод УДВ обеспечивает более высокое качество смешения, чем смешение в расплаве на указанном оборудовании. При упруго-деформационном воздействии наблюдается положительное отклонение величин ε_p , σ_p и E от аддитивных значений, вплоть до той области составов, когда оба полимера образуют

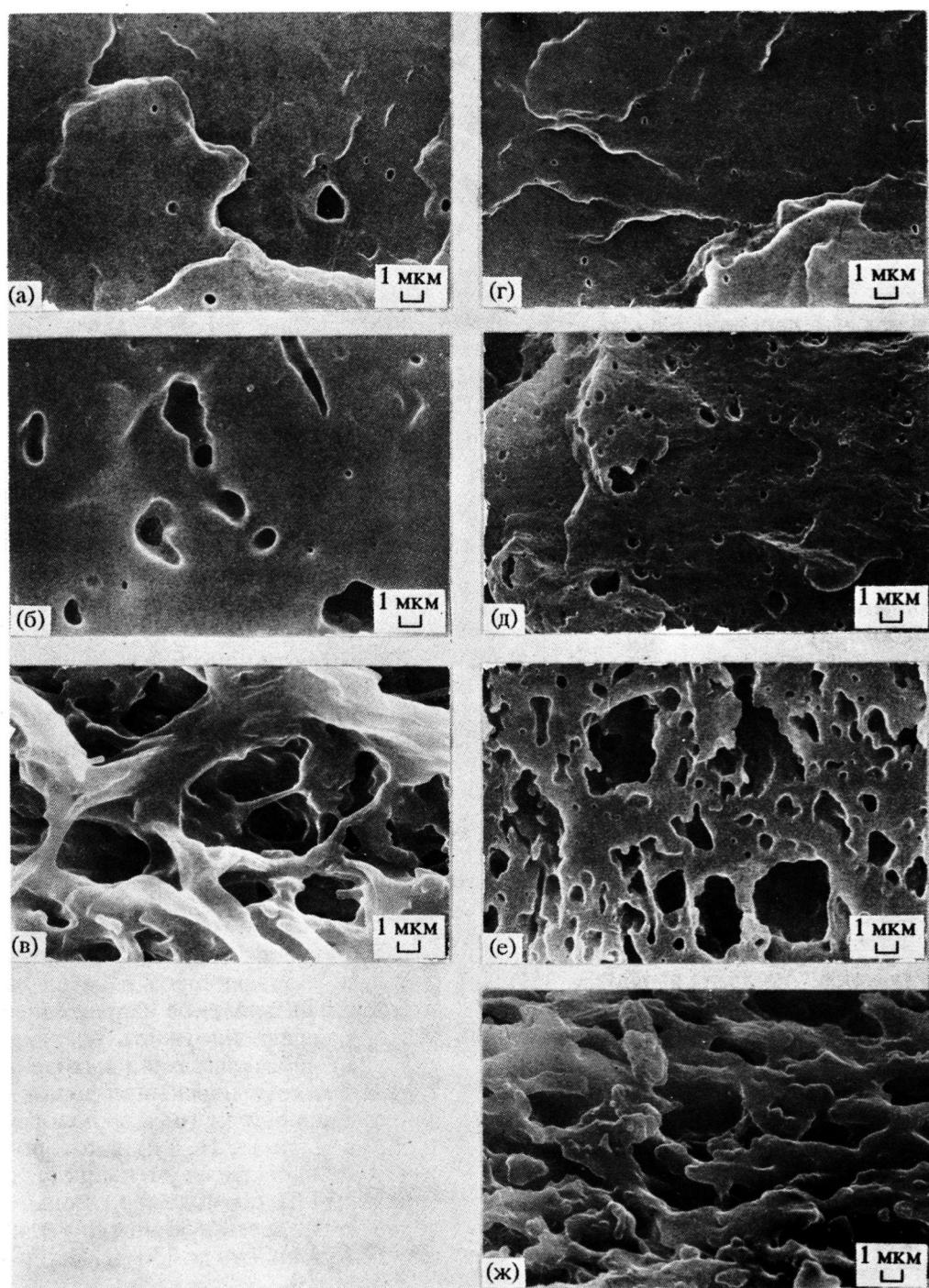


Рис. 1. Микрофотографии поверхности низкотемпературных сколов после селективного растворения СКЭПТ в *n*-гептане для образцов, полученных смешением в расплаве (а - в) и методом УДВ (г - ж) при соотношении ПП : СКЭПТ = 95 : 5 (а, г), 85 : 15 (б, д), 50 : 50 (в, е) и 30 : 70 (ж).

непрерывную фазу. Величина этого отклонения тем больше, чем ниже содержание СКЭПТ в смеси и чем меньше размер частиц его фазы.

Интересно, что при небольших добавках каучука (5 - 15 мас. %) одновременно ϵ_p и E для композиций в данной области составов выше, чем для индивидуальных компонентов (рис. 2а, 2в).

Эффект усиления жесткого, обычно хрупкого стеклообразного, полимера более низкомодульным полимером хорошо известен и широко используется при получении ударопрочных пластиков [11]. К сожалению, в настоящий момент нет полного теоретического описания, дающего представление о влиянии каучуковой фазы на

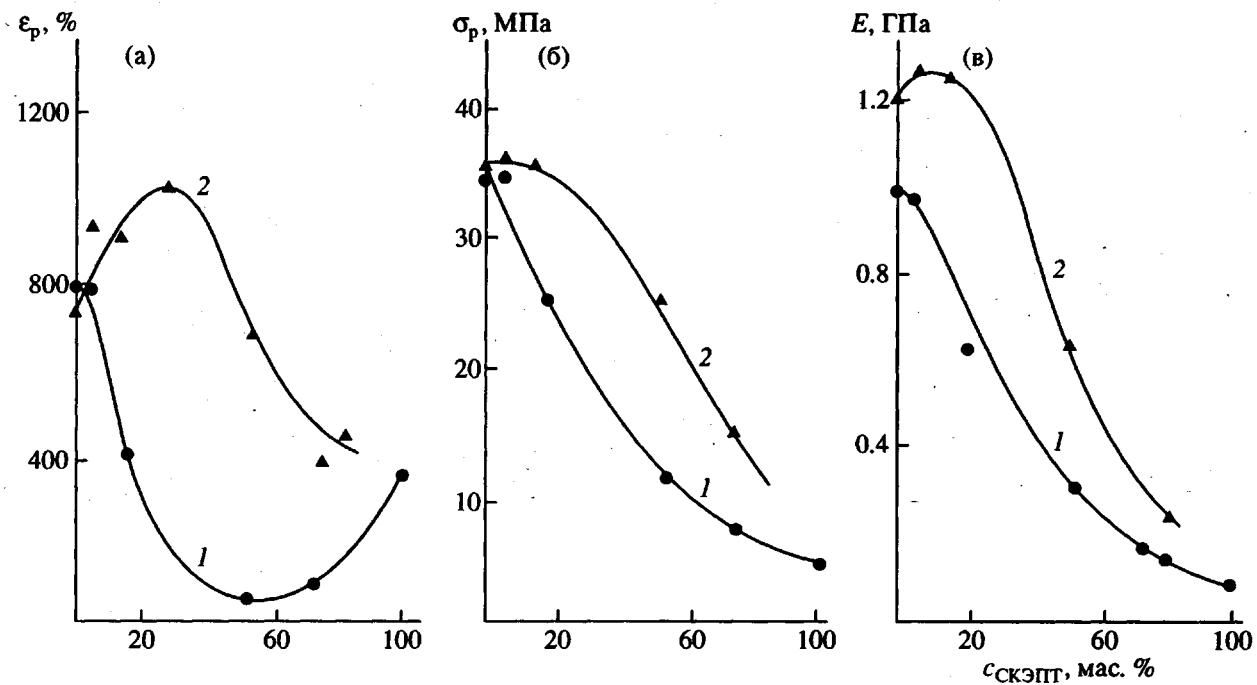


Рис. 2. Зависимости относительного удлинения ϵ_p , предела прочности σ_p при разрыве и модуля упругости E от состава композиций, полученных смешением в расплаве (1) и методом УДВ (2).

поведение кристаллических полимеров в условиях больших, в том числе пластических деформаций.

Механизм разрушения композиционного материала связан со скоростями зарождения, роста и разветвления дефекта, зависящими от размера и формы частиц дисперсной фазы, ее природы, а также с наличием взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз [12, 13]. Очевидно, влияние всех этих факторов имеет место и при деформировании и при разрушении смесей, полученных методом УДВ.

Судя по характеру зависимостей ϵ_p и σ_p от состава (рис. 2а, 2б, кривые 2), при смешении ПП и СКЭПТ методом УДВ и содержании СКЭПТ не больше 30 мас. % удалось получить морфологическую структуру материала, близкую к оптимальной: однородное распределение в ПП-матрице высокодисперсной каучуковой фазы с размером частиц 0.1 - 3.0 мкм. В результате этого дефект, возникающий при деформировании образца, многократно меняет направление своего роста, сталкиваясь с большим количеством мелких вязких частиц каучука, что приводит к быстрой диссиpации энергии разрушения. Кроме того, возможное эффективное взаимодействие компонентов вследствие развитой поверхности межфазного контакта также позволяет достичь больших величин деформации и прочности.

С увеличением содержания каучука (больше 30 мас. %) возрастает вероятность коалесценции его частиц при смешении, что приводит к увели-

чению размера частиц дисперсной фазы и ухудшению однородности ее распределения (рис. 1е). Как следствие, уменьшается поверхность межфазного контакта и исчезает эффект усиления.

Зависимость E от состава в таких композициях, как ПП-СКЭПТ, хорошо прогнозируется механическими моделями для двухфазных полимерных систем, состоящих из компонентов с сильно отличающимися вязкостями [14]. Однако появление максимума на зависимостях модуля упругости от состава смеси в области небольших содержаний СКЭПТ (рис. 2в), который наблюдался и для смесей ПП-ПЭВП [2, 15], нельзя объяснить в рамках существующих моделей. Возможно, что такое изменение E композиции обусловлено мелкодисперсным состоянием каучука в этой области концентраций. Известно, что в тех случаях, когда размер частиц дисперсной фазы меньше 10^4 нм, она переходит в коллоидно-дисперсное состояние и теряет один из основных признаков фазы – независимость свойств от объема [9]. Возможно поэтому, небольшие количества мелкодисперсного более мягкого компонента не вносят своего вклада в общий модуль упругости смеси и последний полностью определяется только жесткостью матрицы.

Однако наличие каучука должно повлиять на кристаллизацию ПП-матрицы и привести к формированию надмолекулярной структуры ПП, отличной от той, которая образуется при его независимой кристаллизации. О таком влиянии свидетельствуют данные, представленные на рис. 3 и 4.

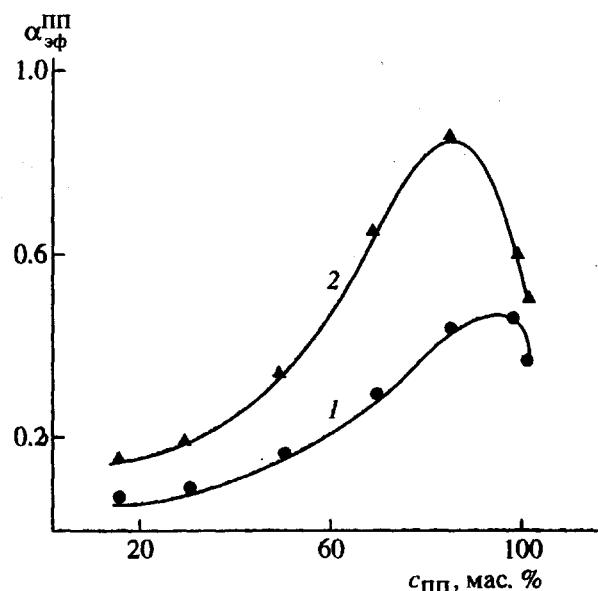


Рис. 3. Концентрационные зависимости эффективного коэффициента экстинкции ПП $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПП}}$ композиций, полученных смешением в расплаве (1) и методом УДВ (2).

На рис. 3 для различных способов смешения приведены концентрационные зависимости эффективного коэффициента экстинкции ПП $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПП}}$, полученного нормированием величины оптической плотности (полоса 840 см^{-1}) на толщину образца и общее содержание ПП в смеси ($c_{\text{ПП}}$). Поскольку ответственными за поглощение при этой длине волн являются лишь упорядоченные последовательности звеньев ПП в кристаллических областях [16], то $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПП}} = \gamma \alpha_{\text{уп}}^{\text{ПП}}$, где γ – доля упорядоченных звеньев.

Из рис. 3 видно, что зависимость $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПП}}(c_{\text{ПП}})$ имеет максимум при содержании каучука в смеси 5 мас. % независимо от способа смешения. Принимая во внимание рассуждения, изложенные в работе [2], такой вид кривых можно объяснить влиянием мелкодисперсной фазы каучука на кристаллизацию ПП-матрицы при наличии их эффективного взаимодействия: небольшие добавки СКЭПТ увеличивают долю упорядоченных цепей в кристаллических областях ПП. Наблюдаемый максимум согласуется с ростом модуля упругости именно в этой области концентраций (рис. 2в). Дальнейшее увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к образованию более дефектной структуры ПП при его кристаллизации.

Кроме того, из рис. 3 следует, что величина γ при смешении в расплаве (кривая 1) ниже, чем при УДВ (кривая 2) во всей области составов. Это

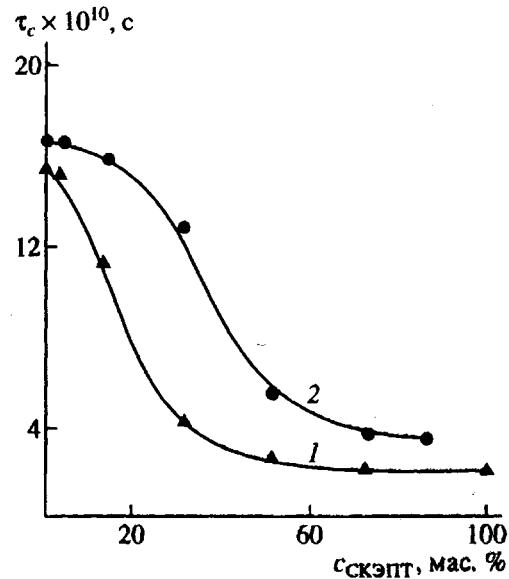


Рис. 4. Зависимость времени корреляции спино-волнового зонда τ_c от состава композиций, полученных смешением в расплаве (1) и методом УДВ (2).

обусловлено сохранением ориентации ПП, происходящей в ходе УДВ, о чем упоминалось ранее [6].

Структуру аморфных участков исследовали методом парамагнитного зонда, который позволяет оценить молекулярную подвижность именно в неупорядоченных областях (рис. 4). Как и следовало ожидать, с увеличением содержания СКЭПТ в смеси время корреляции τ_c , которое характеризует среднее время пребывания молекул зонда в некоторой пространственной ориентации, падает независимо от способа смешения. Это связано с увеличением общей доли аморфных областей в смеси. Однако падение τ_c при введении небольших количеств каучука при смешении методом УДВ (кривая 2) менее резкое, чем при смешении в расплаве (кривая 1), что свидетельствует о более плотной упаковке в аморфных прослойках в первом случае, также связанной с сохранением ориентированной структуры.

Таким образом, при смешении ПП и СКЭПТ методом УДВ в результате реализации высоких сдвиговых деформаций в определенной области составов удается получить однородное высокодисперсное распределение каучуковой фазы в ПП-матрице с более упорядоченной, чем при смешении в расплаве, структурой аморфных и кристаллических областей. Это позволяет получить материал с комплексом высоких эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Вильяма и Мэри Грив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купцов С.А., Жорин В.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 150.
2. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед.
3. Polymer Blends / Ed. by Paul. D., Newman S. New York: Acad. Press, 1978.
4. Ениколов Н.С., Фридман М.Л. Будущее науки. М.: Знание, 1986.
5. Даниелян В.Г., Чепель Л.М., Владимиров Л.В., Кармилов А.Ю., Зеленецкий А.Н., Тополкараев В.А., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 386.
6. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Куняниц М.И., Прут Э.В., Ениколов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
7. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 262.
8. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные смеси на основе полимеров. Л.: Химия, 1981.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
10. Chaffey C.E., Mason S.G. // J. Coll. Interface Sci. 1966. V. 21. P. 254.
11. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.
12. Брагау С.Д. Многокомпонентные полимерные смеси. М.: Химия, 1974.
13. Bascom W.D., Collington R.L., Jones R.L., Peyser P. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 2545.
14. Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н., Малкина А.Я. М.: Химия, 1974.
15. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Крючков А.Н., Куняниц М.И., Прут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 609.
16. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.

The Effect of Blending Conditions on the Structure and Properties of Polymer Blends: Polypropylene-(Ethylene-Propylene-Diene Ternary Copolymer)

N. A. Erina, S. G. Karpova, O. A. Ledneva, L. V. Kompaniets, A. A. Popov, and E. V. Prut

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – The interplay between the structure and properties of the blends of polypropylene with ethylene-propylene-dicyclopentadiene copolymer and the method used to prepare the blend was studied. The elastic-strain blending makes it possible to prepare, starting from thermodynamically incompatible polymers, the material, which, owing to the highly uniform distribution of rubber microparticles in PP matrix, shows high mechanical properties.