

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В СМЕСЯХ ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН-ЭТИЛЕН- ПРОПИЛЕНОВЫЙ ЭЛАСТОМЕР НА ИХ СВОЙСТВА

© 2001 г. А. О. Баранов*, Н. А. Ерина*, Т. И. Мединцева*, С. А. Купцов**, Э. В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.
Принята в печать 08.04.2001 г.

Методом электронной микроскопии изучено влияние межфазного слоя, образованного введением масла в этилен-пропиленовый эластомер (СКЭП), на структуру смесей ПП-СКЭП. Присутствие масла влияет на степень дисперсности эластомерной фазы в ПП-матрице. Температура плавления ПП уменьшается с ростом содержания маслонаполненного СКЭП. Определен параметр совместимости из зависимости температуры плавления от содержания эластомера на основе уравнения Нинши–Уонга. Его отрицательное значение указывает на ограниченную совместимость ПП и маслонаполненного СКЭП. Последний уменьшает также температуру и теплоту кристаллизации ПП. Исследованы механические свойства смесей в зависимости от скорости и температуры растяжения. Модуль упругости и предел текучести смесей линейно зависят от логарифма скорости растяжения. Вычисленные в соответствии с уравнением Эйринга активационные объемы растут с увеличением содержания эластомера, причем для маслонаполненного эластомера возрастают сильнее.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия одной из наиболее активно исследуемых полимерных композиций являются смеси на основе изотактического ПП [1, 2]. Обычно в таких смесях в качестве второго компонента используют этилен-пропиленовый сополимер (СКЭП), этилен-пропилен-диеновый терполимер (СКЭПТ), бутиловый, полизобутиленовый эластомеры и т.д.

Одним из важных факторов, влияющих на характеристики материала, является структура межфазного слоя. В работе [3] было показано, что масло, введенное в СКЭПТ, при получении термопластичных эластомеров не только значительно улучшает их реологические характеристики, но и изменяет структуру межфазного слоя. Однако вулканизация эластомерной фазы может влиять на структуру межфазного слоя.

E-mail: evrut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

Чтобы исключить влияние спивки при смешении компонентов, в настоящей работе был выбран СКЭП. Кроме того, из-за отсутствия ненасыщенных звеньев в цепи эти сополимеры обладают более высокой стойкостью к высоким температурам, кислороду и озону, светостойкостью, имеют высокое сопротивление к старению и действию агрессивных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП ($M_w = 3.5 \times 10^5$, $M_n = 7.7 \times 10^4$, степень кристалличности 55%, температура плавления $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$) и этилен-пропиленовые сополимеры¹ Dutral CO 043 (СКЭП₀₄₃) (содержание пропиленовых звеньев 45%, вязкость по Муни при 125°C равна 34, содержание масла 0 мас. %) и Dutral CO 554 (СКЭП₅₅₄) (содержание пропиленовых звеньев 46%, вязкость по Муни при 125°C – 18, содержание масла 50 мас. %).

¹ Авторы благодарят фирму “Enichem Elastomeri” за любезно предоставленные образцы эластомеров.

Смеси ПП–СКЭП₀₄₃ и ПП–СКЭП₅₅₄ при варьировании содержания эластомерной фазы от 0 до 100 мас. % получали в смесителе типа “Брабендер” при 180°C и скорости вращения роторов 100 об/мин в течение 10 мин. В ходе смешения полимеров измеряли крутящий момент на роторе смесителя. Оказалось, что через 10 мин он достигал предельного значения ~0.8 от начальной величины, после чего смешение прекращали.

Чтобы исследовать влияние масла и корректно сравнивать морфологию и физико-механические свойства смесей каучуков обоих типов, соотношение основных компонентов κ , равное ПП собственно эластомер (без учета содержания масла), подбирали одинаковым для обеих систем. Были получены смеси с показателем $\kappa = 4, 1, 0.5$ и 0.25.

Образцы готовили в виде пластинок толщиной 1 мм прессованием при 180°C и давлении 10 МПа; затем образцы охлаждали под давлением со скоростью ~30 град/мин.

Реологические измерения проводили с помощью капиллярного реометра “Инстрон”. Расчет эффективной вязкости η_{eff} проводили обычным способом [4].

Теплофизические характеристики определяли методом ДСК на приборе “Mettler TA 4000” в диапазоне –100...+200°C в режимах нагревания и охлаждения при скорости изменения температуры 10 град/мин.

Морфологию полученных смесей изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Jeol JSM-35C”. Образцы для СЭМ получали методом низкотемпературного скола с экстракцией эластомерной фазы из смеси *n*-гептаном.

Механические измерения проводили на испытательной машине “Инстрон 1122” при скорости растяжения (перемещения верхнего зажима) $v_p = 1, 5, 20, 50$ или 100 мм/мин при температурах 20, 60 и 100°C. Образцы для испытаний вырезали в форме двусторонних лопаток с длиной рабочей части $l_0 = 8$ мм. Для каждой скорости испытывали по 5 образцов. Напряжение σ рассчитывали на начальное сечение образца. Модуль упругости E определяли из начального наклона диаграмм растяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура полимерных смесей в значительной мере определяется условиями смешения. Тонкое и однородное диспергирование достигается, если вязкость расплавов компонентов близка [5, 6].

В области 180–210°C при скорости сдвига $\dot{\gamma}_w > 150 \text{ с}^{-1}$ отношение вязкостей эластомера и ПП $\eta_{\text{эл}}/\eta_{\text{ПП}}$ изменяется в диапазоне 2.7–3.0 для СКЭП₀₄₃ и 1.2–1.5 для СКЭП₅₅₄. При $\dot{\gamma}_w \approx 1000 \text{ с}^{-1}$ значения η для СКЭП₅₅₄ и ПП различаются не значительно. Следовательно, вязкости смешиваемых полимеров достаточно близки в условиях эксперимента. Поэтому следовало ожидать хорошее диспергирование эластомерной фазы в ПП, особенно в смесях с избытком ПП. Это нашло подтверждение при изучении морфологии методом электронной микроскопии (рис. 1). Темные области представляют собой пустоты, образовавшиеся в результате экстракции эластомера растворителем. Из рис. 1a, 1b видно, что смеси с избытком ПП ($\kappa = 4$) имеют матричную структуру. При этом размеры и форма частиц каучука в ПП-матрице зависят от присутствия масла (рис. 1a, 1b). Пустоты, оставшиеся после экстракции СКЭП₅₅₄, имеют овальную форму, это свидетельствует о меньшей вязкости каучука и большей его податливости при сдвиговом смешении с термопластом (рис. 1a).

Иная картина наблюдается для смесей с избытком эластомера ($\kappa = 0.5$) (рис. 1в, 1г). Несмотря на то, что в обоих случаях возникает морфология типа взаимопроникающих сеток [7], наличие масла существенным образом сказывается на характере распределения компонентов. Из рис. 1в видно, что каучук СКЭП₅₅₄ диспергируется однородно с размером частиц порядка нескольких микрон. Вязкость эластомера СКЭП₀₄₃ значительно выше, чем СКЭП₅₅₄ из-за отсутствия масла. Это существенно ухудшает качество диспергирования при смешении с ПП. При этом размер частиц каучука увеличивается до десятка микрон, а их форма становится неправильной.

Как показали калориметрические исследования, температура стеклования T_c для СКЭП обоих типов, равно как и для смесей, одна и та же и лежит в области –60...–65°C. Иная картина наблюдается для температур и теплот плавления ($T_{\text{пп}}$, $\Delta H_{\text{пп}}$) и кристаллизации ($T_{\text{кр}}$, $\Delta H_{\text{кр}}$) ПП. Для смесей на основе СКЭП₀₄₃ при содержании ПП $w_{\text{пп}} \geq 50$ мас. % указанные параметры практически не изменяются, и только при избытке СКЭП они уменьшаются. Аналогичный эффект для $T_{\text{пп}}$ наблюдали в работах [8, 9].

Влияние аморфного компонента смеси на $T_{\text{пп}}$ кристаллического полимера можно проанализировать на основе уравнения Nishi–Wang [10]

$$\frac{T_{\text{пп}}}{T_{\text{пп}}^*} = 1 + B \frac{V_2}{\Delta H_{\text{пп}}^*} \Phi_2^2 \quad (1)$$

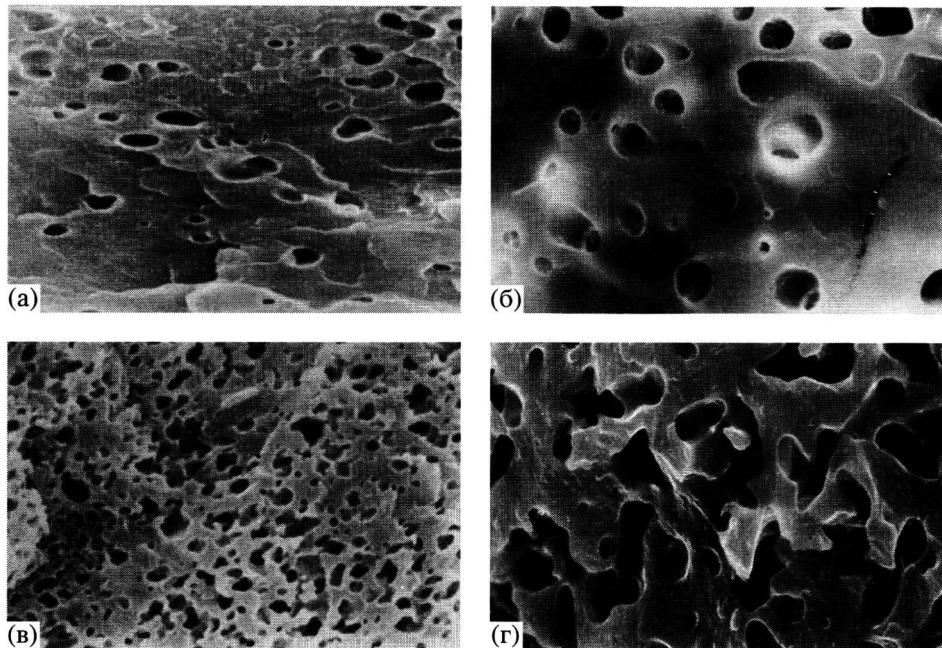


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии смесей ПП : СКЭП₅₅₄ = 67 : 33 (а), 20 : 80 (в) и ПП : СКЭП₀₄₃ = 80 : 20 (б), 20 : 80 (г). $\kappa = 4$ (а, б) и 0.5 (в, г). $\times 2000$.

Здесь $B = \frac{\chi_{12}RT}{v_2}$ при $T = T_{\text{пл}}$; $T_{\text{пл}}^*$ – температура

плавления индивидуального ПП, измеренная при тех же условиях нагревания, что и для смесей; v_2 и v_1 – мольные объемы маслонаполненного СКЭП и ПП соответственно; $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – стандартная энталпия плавления ПП; χ_{12} – параметр совместимости; φ_2 – объемная доля СКЭП в смеси; R – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1) отвечает термодинамически равновесным температурам плавления, для определения которых используется довольно трудоемкая процедура экстраполяции [11]. В данной работе $T_{\text{пл}}$ смесей измеряли при одних и тех же условиях сканирования без определения равновесных значений $T_{\text{пл}}$. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от φ_2 , согласно уравнению (1), представлена на рис. 2. Хотя эта зависимость имеет качественный характер, тем не менее можно видеть, что изменение $T_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}^*$ действительно описывается уравнением (1). Параметр B , а, следовательно, и χ_{12} , отрицательны. Это указывает на некоторую ограниченную совместимость СКЭП₅₅₄ и ПП. По всей видимости, при смешении компонентов в расплаве маслонаполненный СКЭП растворяет некоторое количество ПП молекул с низкой ММ и(или) более дефектной структурой. Это должно приводить к образованию межфазного слоя, обогащенного

молекулами эластомера и ПП, и влиять на свойства смеси.

Присутствие маслонаполненного СКЭП в смеси также должно влиять на кристаллизацию ПП. Действительно, $T_{\text{кр}}$ уменьшается с ростом содержания СКЭП₅₅₄, причем вначале $T_{\text{кр}}$ уменьшается линейно, а затем резко падает. При избытке СКЭП любого типа в смеси на ДСК-кривых при охлаждении наблюдали два пика кристаллизации. По-видимому, в этом случае формируются низкотемпературная и высокотемпературная фазы ПП.

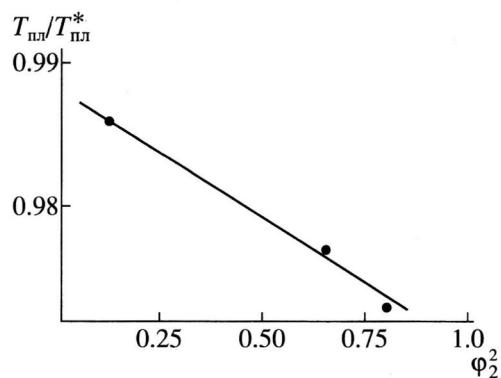


Рис. 2. Зависимость относительной температуры плавления ПП $T_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}^*$ от квадрата объемной доли СКЭП₅₅₄ φ_2^2 . $T_{\text{пл}}^*$ – температура плавления индивидуального ПП.

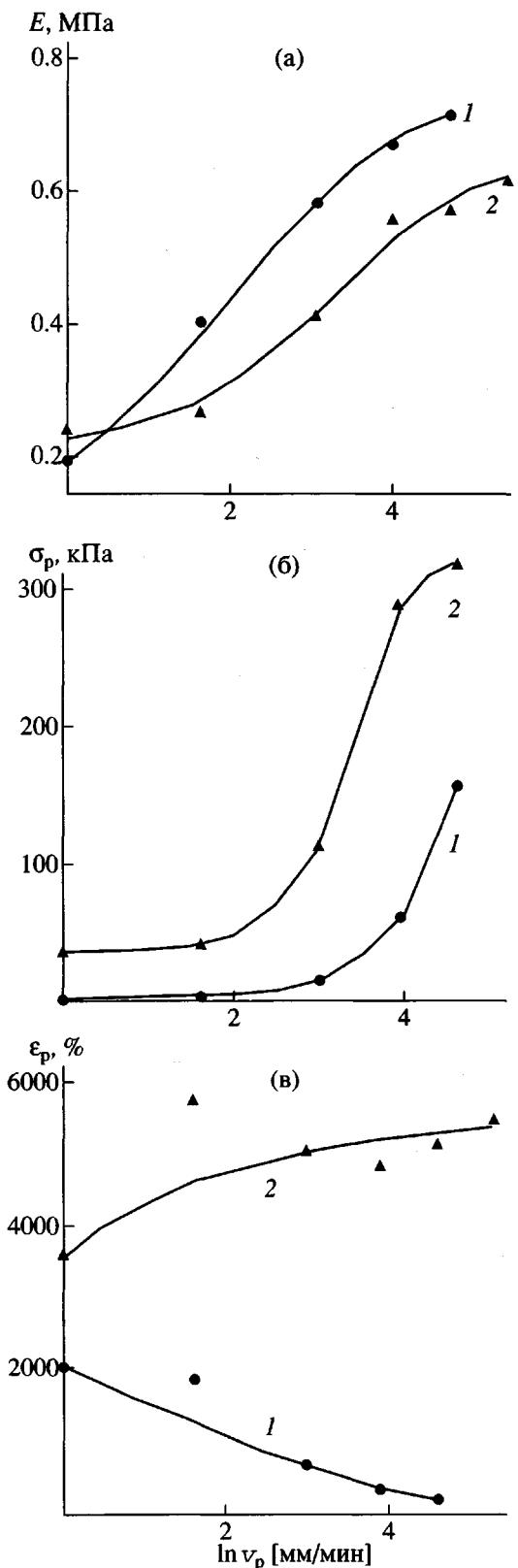


Рис. 3. Зависимости модуля упругости E (а), предельных величин прочности σ_p (б) и относительного удлинения при растяжении ϵ_p (в) СКЭП₀₄₃ (1) и СКЭП₅₅₄ (2) от логарифма скорости деформации $\ln v_p$ при 20°C.

Приведенные результаты подтверждаются анализом кинетических кривых кристаллизации. Массовую долю $w(t)$ закристаллизованного полимера к моменту времени t определяли обычным образом [12]. Оказалось, что при большом содержании эластомера независимо от присутствия масла скорость кристаллизации резко уменьшается. При содержании ПП ≥ 50 мас. % в смесях ПП–СКЭП₀₄₃ эластомер не влияет на кинетику кристаллизации. В присутствии масла в смесях ПП–СКЭП₅₅₄ индукционный период уменьшается с ростом содержания эластомера, а скорость кристаллизации ПП не зависит от содержания второго компонента. По-видимому, в данном случае молекулы второго компонента (эластомер–масло) оказываются зародышами кристаллизации ПП. Можно предположить, что при смешении ПП с маслосодержащим СКЭП происходит экстракция ПП-макромолекул и образование межфазного слоя ПП–СКЭП.

Присутствие масла в эластомере и в смеси влияет не только на теплофизические, но и на механические характеристики материала. Механические свойства при растяжении исследованного образца ПП вполне типичны [13, 14].

Диаграммы растяжения для эластомеров обоих типов также вполне характерны для аморфных полимеров. Величины модуля упругости E для СКЭП₀₄₃ и СКЭП₅₅₄ возрастают с увеличением скорости растяжения v_p , причем значения E для СКЭП₅₅₄ ниже, чем для СКЭП₀₄₃, за исключением $v_p = 1$ мм/мин (рис. 3а). Предельные величины σ_p для СКЭП₅₅₄ превышают σ_p для СКЭП₀₄₃ при всех v_p (рис. 3б). Для СКЭП обоих типов σ_p в зависимости от $\ln v_p$ изменяется аналогичным образом.

Предельная величина ϵ_p для СКЭП₀₄₃ в зависимости от v_p приведена на рис. 3в. Как видно, ϵ_p уменьшается с ростом v_p почти на порядок. В то же время для маслонаполненного эластомера СКЭП₅₅₄ ϵ_p возрастает с увеличением v_p .

Наблюдаемую зависимость ϵ_p от v_p можно объяснить исходя из следующей модели. Предельная величина удлинения ϵ_p как функция v_p имеет максимум, который объясняется релаксационными процессами [15, 16]. При введении масла в эластомер изменяется его релаксационный спектр. Тогда в исследованном диапазоне v_p для СКЭП₀₄₃ ϵ_p уменьшается с ростом v_p , а для СКЭП₅₅₄, наоборот, ϵ_p увеличивается с повышением v_p , т.е. сопоставляемые спектры отвечают различным положениям зависимости $\epsilon_p(v_p)$ по отношению к максимуму.

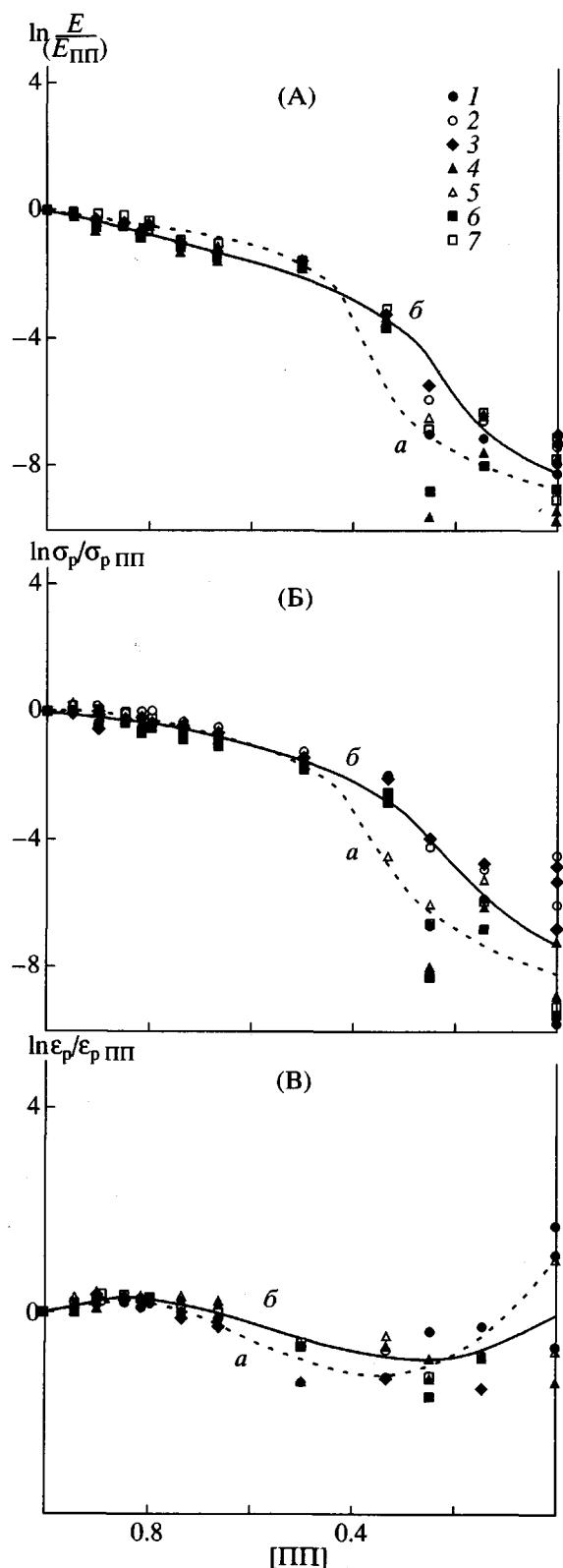


Рис. 4. Зависимости для смеси ПП–СКЭП₀₄₃ (а) и ПП–СКЭП₅₅₄ (б) приведенных характеристик $E/E_{\text{ПП}}$ (А), $\sigma_p/\sigma_{p \text{ ПП}}$ (Б) и $\epsilon_p/\epsilon_{p \text{ ПП}}$ (В) от содержания ПП. 1–3: $T = 20^\circ\text{C}$, $v_p = 1$ (1), 50 (2) и 100 $\text{мм}/\text{мин}$ (3); 4, 5: $T = 60^\circ\text{C}$, $v_p = 1$ (4) и 50 $\text{мм}/\text{мин}$ (5); 6, 7: $T = 100^\circ\text{C}$, $v_p = 1$ (6) и 50 $\text{мм}/\text{мин}$ (7).

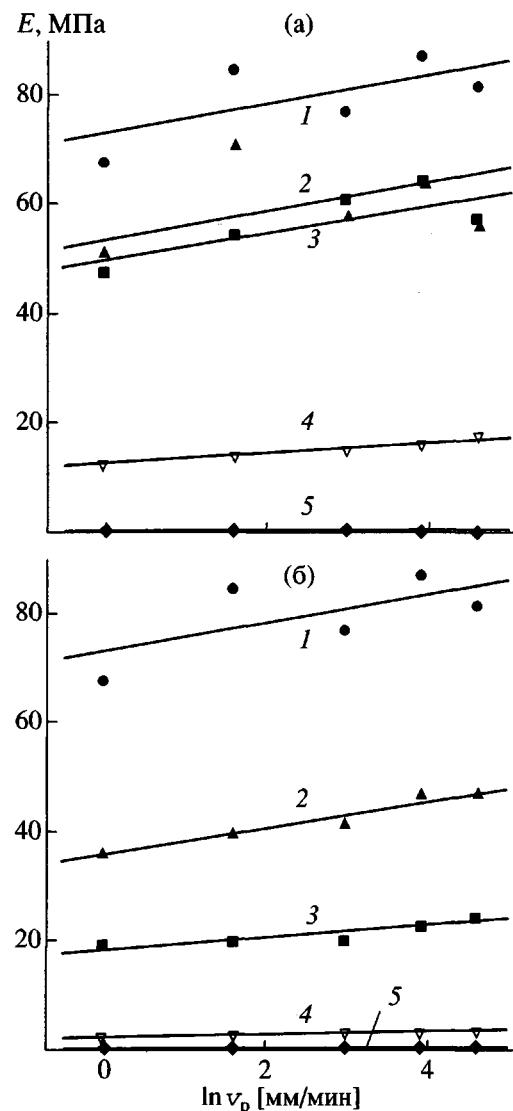


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E смесей ПП–СКЭП₀₄₃ (а) и ПП–СКЭП₅₅₄ (б) от логарифма скорости деформации $\ln v_p$. ПП : СКЭП₀₄₃ = 100 : 0 (1), 90 : 10 (2), 80 : 20 (3), 50 : 50 (4) и 0 : 100 (5). ПП : СКЭП₅₅₄ = 100 : 0 (1), 81.8 : 18.2 (2), 66.7 : 33.3 (3), 33.3 : 66.7 (4) и 0 : 100 (5).

На рис. 4 представлены зависимости E , σ_p и ϵ_p от содержания ПП. При уменьшении содержания ПП до ~50 мас. % значения E и σ_p снижаются сравнительно мало, но при дальнейшем уменьшении содержания ПП в смеси E и σ_p резко падают. По всей видимости, это обусловлено обращением фаз (рис. 1в). В то же время при уменьшении содержания ПП ϵ_p изменяется незначительно.

На рис. 5 представлены зависимости E от $\ln v_p$. Видно, что с увеличением содержания эластоме-

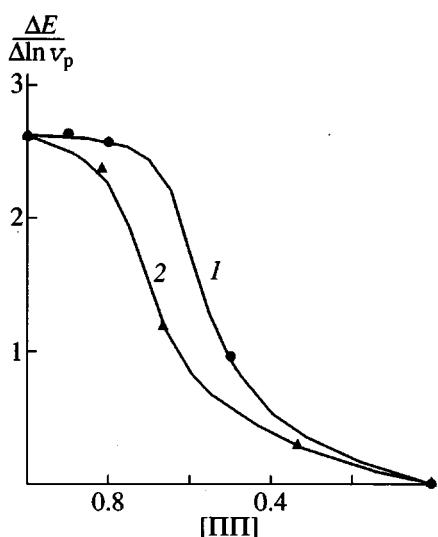


Рис. 6. Зависимости $\Delta E / \Delta \ln V_p$ от содержания ПП в смеси для ПП-СКЭП₀₄₃ (1) и ПП-СКЭП₅₅₄ (2).

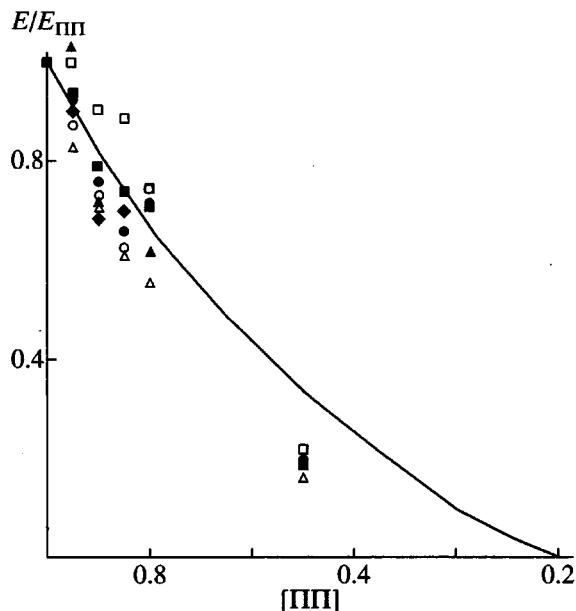


Рис. 7. Зависимость модуля упругости E от содержания ПП для смеси ПП-СКЭП₀₄₃. Кривая вычислена по уравнению Кернера. Обозначения точек те же, что и на рис. 4.

ра наклон прямых уменьшается, и для индивидуальных эластомеров E практически не зависит от V_p . Для смеси с избытком ПП в отсутствие масла наклон постоянен, но он резко падает при обращении фаз. В то же время для смесей с маслом падение E наблюдается уже при небольшом уменьшении содержания ПП (рис. 6).

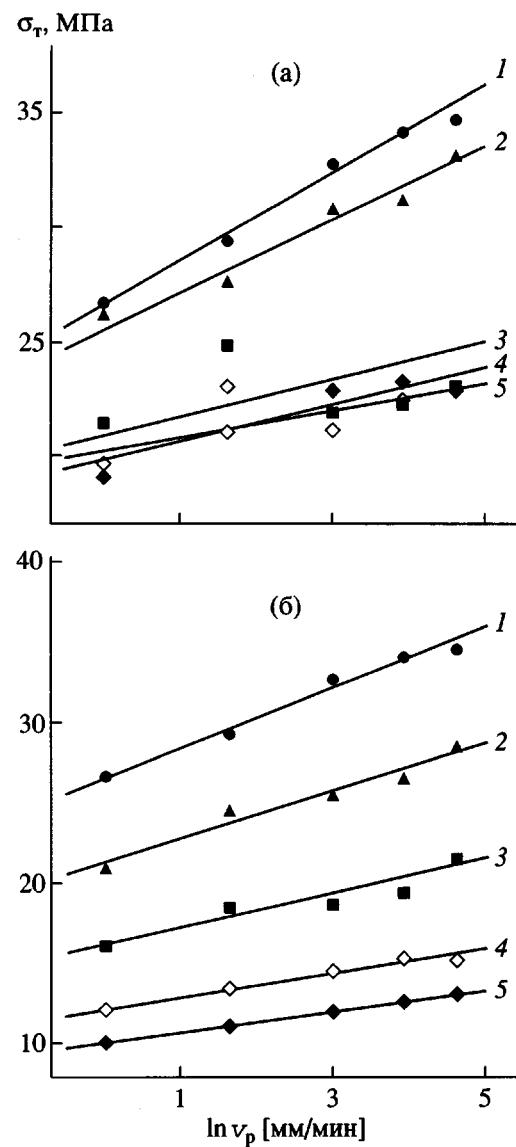


Рис. 8. Зависимости предела текучести при растяжении σ_t смесей ПП-СКЭП₀₄₃ (а) и ПП-СКЭП₅₅₄ (б) от логарифма скорости деформации $\ln V_p$. ПП : СКЭП₀₄₃ = 100 : 0 (1), 95 : 5 (2), 90 : 10 (3), 85 : 15 (4), 80 : 20 (5). ПП : СКЭП₅₅₄ = 100 : 0 (1), 90.5 : 9.5 (2), 81.8 : 18.2 (3), 73.9 : 26.1 (4) и 66.7 : 33.3 (5).

На рис. 7 представлена зависимость E от содержания ПП до 70 мас. % для смеси ПП-СКЭП₀₄₃. Количественная оценка модуля E была получена на основе уравнения Кернера [17]

$$\frac{E}{E_{\text{ПП}}} = \frac{1}{1 + \frac{15(1 - \mu_{\text{ПП}})(1 - \Phi_{\text{ПП}})}{(7 - 5\mu_{\text{ПП}})\Phi_{\text{ПП}}}},$$

Зависимость активационного объема γ от состава смесей

ПП : СКЭП ₅₅₄	$\gamma \times 10^3$, м ³ /моль	ПП : СКЭП ₅₅₄	$\gamma \times 10^3$, м ³ /моль
100 : 0	1.60	100 : 0	1.60
95 : 5	1.60	90.5 : 9.5	1.53
90 : 10	1.87	81.8 : 18.2	2.40
80 : 20	2.24	66.7 : 33.3	3.35

где $\mu_{\text{ПП}}$ – коэффициент Пуассона ПП, $\phi_{\text{ПП}}$ – объемная доля ПП в смеси. Видно, что данная модель удовлетворительно описывает экспериментальные значения E только при малом содержании ПП.

На диаграмме растяжения смесей с избытком ПП наблюдали появление предела текучести σ_t . На рис. 8 представлены зависимости σ_t от $\ln v_p$ для смесей ПП с различными марками СКЭП. Экспериментальные результаты хорошо описываются линейной зависимостью, причем тангенс угла наклона уменьшается с увеличением содержания эластомера, так же как и E . Зависимость σ_t от $\ln v_p$ была описана уравнением Эйринга [18]

$$\sigma_t = \frac{U}{\gamma} + \frac{RT}{\gamma} \ln \frac{v_p}{v_{p_0}}$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, v_{p_0} – стандартная скорость деформации, U – энергия активации, γ – активационный объем. Найденные экспериментально активационные объемы γ приведены в таблице. Значения γ растут с повышением содержания эластомера. Для маслонаполненного эластомера γ увеличивается сильнее, чем для эластомера без масла. Очевидно, это обусловлено тем, что масло способствует процессу пластического течения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Polypropylene: Structure, Blends and Composites. / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
- Polypropylene Handbook / Ed. by Moore E.P., jr. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1996.
- Прут Э.В. // IV Сессия Международной школы по-вышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. М.: НИФХИ им. В.Я. Карпова, 1998. С. 94.
- Малкин А.Я., Чальх А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Baranov A.O., Medintseva T.I., Zhorina L.A., Zelenetskii A.N., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 8. P. 1563.
- Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
- Karger-Kocsis J., Kalló A., Szafner A., Bodor G., Sényei Zs. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 37.
- Martuscelli E., Silvestre C., Bianchi L. // Polymer. 1983. V. 24. № 11. P. 1458.
- Nishi T., Wang T.T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.
- Hoffman Y.D., Weeks J.J. // J. Res. Natl. Stand. A. 1962. V. 66. P. 13.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Ерина Н.А., Кнуниц М.И., Дорфман И.Я., Крючков А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 913.
- Springer H., Schenk W., Hinrichsen G. // Colloid Polym. Sci. 1983. V. 261. № 1. P. 9.
- Разрушение / Под ред. Либовица Г. М.: Мир, 1976. Т. 7. Ч. II. С. 104.
- Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
- Krausz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1975.

The Influence of Interphase Layer on the Properties of Isotactic Polypropylene/Ethylene-Propylene Rubber Blends

A. O. Baranov*, N. A. Erina*, T. I. Medintseva*, S. A. Kuptsov**, and E. V. Prut*

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

**Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

Abstract—The influence of an interphase layer formed by introducing an oil into an ethylene-propylene synthetic rubber (EPR) on the structure of PP-EPR blends was studied by electron microscopy. The presence of the oil affects the degree of dispersion of the rubber phase in the PP matrix. The melting temperature of PP decreases with increasing the proportion of oil-extended EPR. The compatibility parameter was determined from the dependence of the melting temperature on the rubber content, using the Nishi-Wang equation. A negative value of the parameter indicates a limited compatibility of PP with oil-extended EPR. The latter also decreases the crystallization temperature and the heat of crystallization of PP. The mechanical properties of the blends were studied as functions of the temperature and rate of elongation. The elastic modulus and the yield stress of the blends linearly depend on the logarithmic elongation rate. The activation volumes calculated with the Eyring equation increase with increasing the rubber content, the increase being stronger for the oil-extended elastomer.