

УДК 541.64:539.2

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА, КАУЧУКОВ И ПАРАФИНОВОГО МАСЛА<sup>1</sup>

© 2003 г. В. К. Скачкова, Н. А. Ерина, Л. М. Чепель, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 26.11.2002 г.  
Принята в печать 19.08.2003 г.

Методом изотермического ТГА исследовано влияние парафинового масла на термоокислительную стабильность термопластичных эластомеров на основе ПП и маслонаполненного этиленпропилендиенового эластомера (СКЭПТ). Объектами исследования были также двух- и трехкомпонентные модельные смеси, представляющие собой различные комбинации компонентов, составляющих термопластичные эластомеры: ПП–масло, СКЭПТ–масло, ПП–СКЭПТ–масло. Для сравнительного анализа исследованы смеси ПП с каучуком другой природы (СКН-40). На основании полученных данных сделано заключение о том, что при  $T \geq 280^\circ\text{C}$  масло не только не подвергается интенсивной деструкции с образованием летучих продуктов, но и участвует в реакциях термоструктурирования наряду с ПП и СКЭПТ. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология термопластичного эластомера до и после ТГА-испытаний. Показано, что в ходе термообработки формируется приповерхностная многослойная структура. Сделано предположение, что эта структура препятствует диффузии кислорода в объем и способна предохранять основную часть термопластичного эластомера от термоокислительной деструкции.

### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] была показана возможность термоокислительной стабилизации смесей ПП с тройным этиленпропилендиеновым каучуком (СКЭПТ) без введения специальных стабилизаторов за счет реализации структурных превращений компонентов исходной полимерной композиции при термообработке. Специфические особенности термоокислительной стабильности смесей ПП с каучуками были проиллюстрированы данными изотермического ТГА при  $280^\circ\text{C}$ , согласно которым значения потери массы смесей ПП со СКЭПТ почти не изменялись при увеличении содержания ПП в смеси вплоть до 80 мас.% и практически совпадали с соответствующими значениями для индивидуального каучука. Это было неожиданным результатом, поскольку ПП из-за наличия третичного углерода обладает значи-

тельно более низкой термоокислительной стабильностью по сравнению с каучуком. Так, в сопоставимых условиях ( $280^\circ\text{C}$ , 180 мин) термоокислительная деструкция ПП протекала с образованием ~75% летучих продуктов, а потеря массы СКЭПТ не превышала 15%. Соответствующие показатели для смесей, содержащих 20 и 80% ПП, составляли 14 и 15.6%. Было предположено, что стабилизация термоокислительной деструкции смеси обеспечивается за счет формирования на поверхности образца структуры, ограничивающей диффузию кислорода к наименее устойчивому к термоокислительному воздействию ПП. При этом решающий фактор в достижении стабилизирующего эффекта – химическое средство каучука и ПП.

Настоящая работа является продолжением предшествующего исследования и посвящена изучению влияния парафинового масла на термоокислительную стабильность ПП, СКЭПТ и их микрогетерогенных смесей на примере модельных композиций. Парафиновое масло входит в состав маслонаполненных каучуков и термопластичных эластомеров на их основе, что позволяет

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32947).

E-mail skachkova@polymer.chph.ras.ru (Скачкова Вера Константиновна).

получать материалы с улучшенными технологическими и реологическими характеристиками [2]. Исследование методом изотермического ТГА модельных смесей ПП–масло, СКЭПТ–масло, ПП–СКЭПТ–масло позволило выявить возможность участия компонентов смеси во вторичных реакциях термоструктурирования, конкурирующих с реакциями деструкции с образованием летучих продуктов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП со следующими характеристиками:  $M_w = 3.5 \times 10^5$ ,  $M_n = 7.7 \times 10^4$ , степень кристалличности 58%,  $T_{mp} = 165^\circ\text{C}$ . Парафиновое масло, состоящее в основном из низкомолекулярных полиолефинов, при  $15^\circ\text{C}$  имеет плотность 0.860–0.895 г/см<sup>3</sup>; показатель преломления 1.48–1.49 при  $20^\circ\text{C}$ ; вязкость  $(0.80\text{--}0.95) \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с при  $50^\circ\text{C}$ ,  $(0.09\text{--}0.17) \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с при  $100^\circ\text{C}$ . Нитрильный каучук СКН-40 содержит 36.4% звеньев акрилонитрила, имеет плотность 0.986 г/см<sup>3</sup>, вязкость по Муни 85 ( $100^\circ\text{C}$ ). Тройные этиленпропилендиеновые эластомеры СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 марки “Dutral” (Италия, фирма “Enichem Elastomer”), различающиеся содержанием парафинового масла, характеризуются следующими показателями: плотность 0.875 и 0.880 г/см<sup>3</sup>, содержание пропилена 35 и 32%, вязкость по Муни 44 ( $125^\circ\text{C}$ ) и 32 ( $125^\circ\text{C}$ ), содержание масла 0 и 55% соответственно.

Термопластические эластомеры на основе ПП и маслонаполненного СКЭПТ получали в двухшнековом экструдере (“Berstorff”, Германия) с соотношением  $L:D = 25$  при температуре смешения  $190^\circ\text{C}$  и скорости вращения шнеков 100 об/мин.

Для получения двойных и тройных модельных композиций (ПП–масло, СКЭПТ-1–масло, ПП–СКЭПТ-1–масло) с различным содержанием парафинового масла (от 0 до 50 мас. %) использовали смеситель закрытого типа “Брабендер” при  $190^\circ\text{C}$ , скорости вращения роторов 100 об/мин, времени перемешивания 10 мин.

Пленки и пластины из исследуемых композиций, ПП и СКЭПТ прессовали при температуре  $190^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа.

ТГА осуществляли в изотермических условиях на воздухе при  $280^\circ\text{C}$  с использованием автомата

Данные изотермического ТГА образцов ПП–СКЭПТ-2 и ПП–СКН-40

Соотношение ПП : каучук, мас. ч.	Вид образца	Потери массы (%) после термообработки при $280^\circ\text{C}$ в течение 180 мин	
		каучук	композиция
80 : 20*	Пластины	2.8	39.5
95 : 5	»	15.1	37.6
80 : 20	»	15.1	15.6
50 : 50	»	15.1	15.8
30 : 70	»	15.1	14.1
80 : 20	Экструдат	15.1	15.3
50 : 50	Пленки	14.6	23.2

\* Смесь ПП с СКН-40.

ческих термовесов АТВ-2. Навеска образца составляла 60 мг.

Структурные исследования проводили с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [3] на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode<sup>TM</sup> Nanoscope III<sup>TM</sup> (“Digital Instruments”, США) в режиме соударений или прерывистого контакта [4]. Точность измерений составляла 5%. В эксперименте использовали Si зонды с жесткостью  $\sim 40$  Н/м и резонансной частотой 150–200 кГц. С целью получения предельно плоской, бездефектной поверхности образца для исследования методом АСМ предварительно делали поперечный срез стренга методом низкотемпературного микротомирования (“Microstar”, США) алмазным ножом при  $-110^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты ТГА-измерений, проведенных на воздухе в изотермических условиях при  $280^\circ\text{C}$  для смесей ПП–каучук. Рассмотрены эластомеры, как обладающие химическим средством по отношению к ПП (маслонаполненный СКЭПТ-2), так и не проявляющие такого (СКН-40). Термостабильность смесей и исходных каучуков характеризуют значения потерь массы в течение 180 мин.

Видно, что в сопоставимых условиях наименьшие потери массы и соответственно наибольший стабилизирующий эффект наблюдается для смесей, содержащих СКЭПТ-2. По сравнению со смесями ПП–СКЭПТ-2 термостабильность смеси

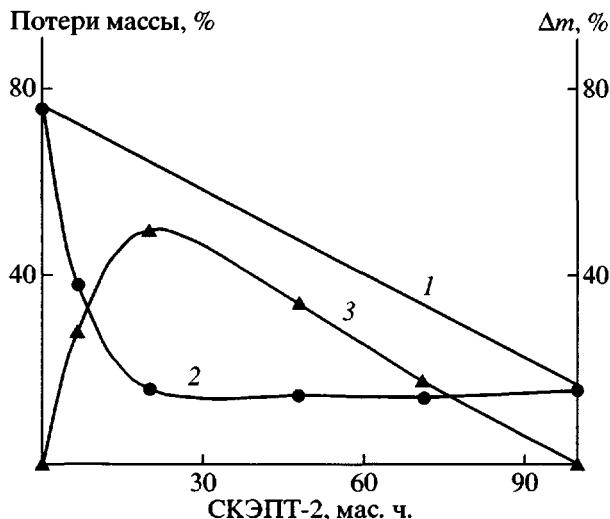


Рис. 1. Зависимость потери массы смесей ПП-СКЭПТ-2 от содержания СКЭПТ-2: кривая 1 вычислена по аддитивному закону, 2 – экспериментальная кривая, 3 – отклонение экспериментальных данных от аддитивного закона.

ПП-СКН-40 гораздо ниже при том же соотношении ПП:эластомер = 80:20, несмотря на более высокую термостабильность индивидуального СКН-40 по сравнению со СКЭПТ-2. Очевидно, определяющим фактором для проявления стабилизирующего эффекта за счет формирования на поверхности образца структуры, препятствующей диффузии кислорода, в первую очередь является химическое средство компонентов исходной смеси, а не термостабильность исходных компонентов.

Кроме того, для оценки стабилизирующего эффекта за счет формирования защитного слоя на поверхности образца использовали величину  $\Delta m$ , которая является разницей между рассчитанными по аддитивному закону и экспериментальными значениями потерь массы по данным ТГА для исследованных смесей:

$$\Delta m = [\alpha m_1 + (1 - \alpha)m_2] - m_c,$$

где  $\alpha$  – массовая доля ПП в композиции;  $m_1$  – потеря массы ПП;  $m_2$  – потеря массы каучука;  $m_c$  – потеря массы смеси.

Для смесей ПП-СКЭПТ-2 на рис. 1 представлены зависимости рассмотренных выше величин ( $[\alpha m_1 + (1 - \alpha)m_2]$ ;  $m_c$ ;  $\Delta m$ ) от содержания СКЭПТ-2. Для смесей с различным содержанием СКЭПТ-2 (5–70 мас. %) максимальное значение  $\Delta m$  достига-

ется в смеси, содержащей ~20% СКЭПТ-2. Таким образом, влияние соотношения компонентов на термоокислительную деструкцию смеси особенно ярко проявляется при варьировании содержания СКЭПТ-2 в диапазоне 0–20 мас. %. При последующем увеличении содержания СКЭПТ-2 величина  $\Delta m$  изменяется симбатно аддитивному закону. Это обусловлено тем, что экспериментальная величина потери массы не меняется в диапазоне содержания СКЭПТ-2 от 20 до 100 мас. %.

Процесс термоокислительной деструкции проходит с поверхности образца. Поэтому важно рассмотреть влияние размеров образца, а именно отношение поверхности образца  $S$  к его объему  $V$ , на значение потери массы. Как видно из таблицы, данные ТГА для экструдата диаметром 2 мм и прессованных пластин такой же толщины имеют близкие результаты в отличие от пленок толщиной  $100 \pm 10$  мкм. Как и следовало ожидать, значение потери массы выше для пленок, что обусловлено большей величиной  $S:V$ .

В связи с обнаруженным эффектом термоокислительной стабилизации в смесях ПП с маслосодержащим СКЭПТ-2 даже при очень высоком содержании ПП принципиальным являлось исследование влияния присутствия масла на термоокислительную стойкость каждого из компонентов. С этой целью были исследованы как двойные модельные системы ПП-масло, СКЭПТ-1-масло, так и тройные композиции ПП-СКЭПТ-1-масло при различном соотношении компонентов. Результаты исследования термоокислительной деструкции модельных смесей методом ТГА на воздухе в изотермических условиях при 280°C приведены на рис. 2. Исследование в данном случае подвергали пленки толщиной 100 мкм. Из рис. 2 (кривые 1–3) следует, что введение в ПП этиленпропиленового масла резко понижает потери массы смесей (кривые 2 и 3) по сравнению с чистым ПП (кривая 1), подобно тому, как было показано ранее для термопластичных эластомеров на основе ПП и СКЭПТ [1]. По-видимому, в композиции ПП-масло на поверхности образца также формируется структура, препятствующая развитию термоокислительной деструкции, которую можно обнаружить визуально по темной окраске. С повышением содержания масла в исходной смеси от 30 до 50% потери массы несколько уменьшаются, что, вероятно, связано с интенсификацией в присутствии масла вторичных реакций тер-

моструктурирования на поверхности образца при термоокислительном воздействии, в которых масло может принимать участие наряду с ПП.

В аналогичных условиях для смеси СКЭПТ-1–масло, напротив, наблюдаются несколько более высокие значения потери массы по сравнению с чистым каучуком (разница достигает 6–8%), что может быть связано с меньшей вероятностью вторичных реакций с продуктами деструкции в среде каучука (рис. 2, кривые 4–6). В отличие от ПП в этом случае вторичные реакции протекают в диффузационной области за счет повышенной вязкости системы.

Перейдем к рассмотрению тройных модельных смесей ПП–СКЭПТ-1–масло. Как отмечено выше, последовательность введения масла была различной: его вводили либо в смесь ПП–СКЭПТ-1, либо сначала в СКЭПТ-1, а затем получали тройную смесь в целом. Из рис. 2 (кривые 8 и 9) видно, что значения потери массы в обоих случаях сопоставимы и сравнимы с соответствующим показателем для исследуемых в настоящей работе термоэластопластов. Следует, однако, отметить, что при введении масла непосредственно в смесь ПП–СКЭПТ-1, а не в каучук, наблюдается заметное снижение потерь массы с увеличением времени термообработки, что, по-видимому, связано с более активным участием масла в смеси с ПП и каучуком в реакциях термоструктурирования.

Подводя итог приведенным выше данным, можно сделать следующее заключение: масло не препятствует формированию на поверхности микрогетерогенной смеси ПП–СКЭПТ структуры, предохраняющей образец от термоокислительной деструкции; масло не подвергается интенсивной термоокислительной деструкции с образованием летучих продуктов; масло участвует в реакциях термоструктурирования наряду с ПП и СКЭПТ.

Реакции термоструктурирования в смесях, содержащих низкомолекулярные полиолефины на основе этилена и пропилена (масло), осуществляются, вероятно, не только за счет присутствующих в них кратных связей, но и реакционноспособных структур, образовавшихся при термоокислительном воздействии, как при изготовлении смесей (температура смешения 190°C), так и в процессе высокотемпературной термообработки в условиях ТГА.

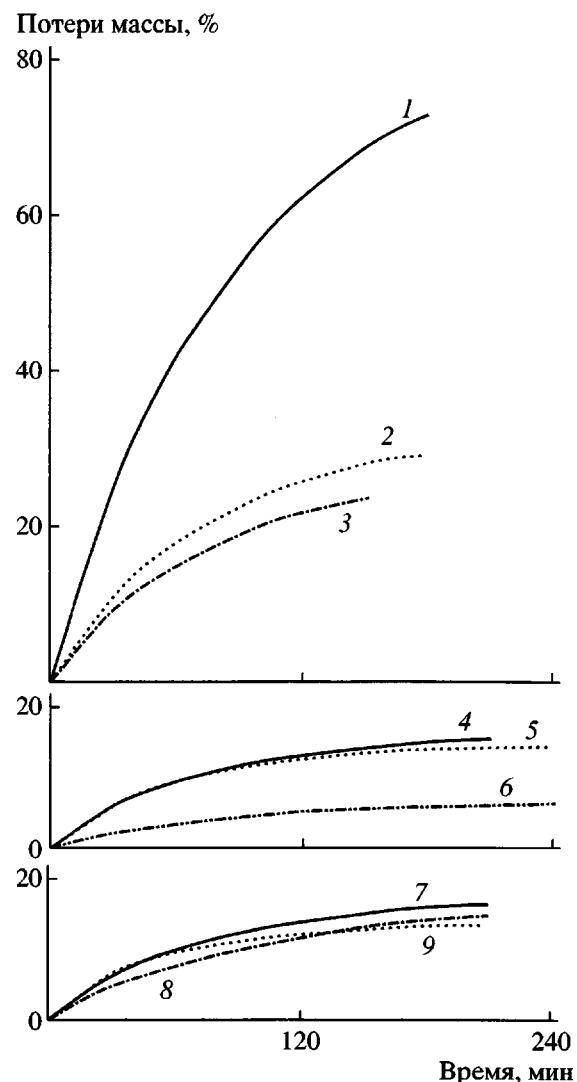


Рис. 2. Кривые ТГА (280°C, воздух) индивидуальных компонентов и модельных смесей на основе ПП, СКЭПТ-1 и этиленпропиленового масла (соотношение компонентов в исходных смесях приведено в массовых частях): 1 – ПП (100); 2 – ПП:масло (70:30); 3 – ПП:масло (50:50); 4 – СКЭПТ-1 (100); 5 – СКЭПТ-1:масло (70:30); 6 – СКЭПТ-1:масло (50:50); 7 – ПП:СКЭПТ-1 (50:50); 8 – [ПП:СКЭПТ-1(50:50)]:масло (50:50); 9 – ПП:[СКЭПТ-1:масло (70:30)] (50:50).

Другим возможным предположением, объясняющим сохранение относительно высокой термостабильности систем, содержащих масло, является формирование специфической морфологической структуры. Поэтому следующая часть работы была посвящена изучению исходной структуры термопластичного эластомера (на примере смеси ПП:СКЭПТ-2 = 50:50) и ее трансформации в ходе термического воздействия с по-

мощью метода АСМ в режиме прерывистого контакта. Такой режим позволял избежать повреждения поверхности материала во время ее сканирования Si-зондом. Это особенно важно при исследовании мягких и обладающих высокой адгезией полимеров, таких как эластомеры.

На рис. 3а–3г приведены структурные микрофотографии поверхности поперечного среза образца в виде стренга до и после термообработки. Для исходного образца структурная картина представляет собой достаточно равномерное распределение частиц эластомера почти сферической формы в ПП-матрице (рис. 3а). Размер частиц дисперсной фазы варьируется от 0,3 до 3,5 мкм. Следует отметить, что подобная морфологическая структура наблюдалась на всей площади образца – от центра к периферии.

После ТГА поперечный срез образца сначала исследовали методом оптической микроскопии, который позволил визуализировать несколько по-разному окрашенных радиально расположенных зон, среди которых можно выделить центральную зону, практически не изменившую своего первоначального цвета и занимающую основную площадь среза (~80%) и оболочку, состоящую из нескольких подслоев в виде концентрических окружностей: промежуточного светло-коричневого слоя и очень рыхлого периферийного слоя черного цвета.

Судя по незначительному изменению цвета в центральной области, полагаем, что процессы термоокисления и термодеструкции ее существенно не затронули. Однако АСМ-исследования свидетельствуют о значительной морфологической перестройке в образце вообще и в этой зоне в частности (рис. 3б–3г). Видно, что существенно изменился не только размер, но и характер распределения частиц дисперсной фазы в ПП-матрице. В центре образца наблюдается существенное агрегирование частиц каучука с образованием островов неправильной формы размером (до 15 мкм) (рис. 3б). Видно, что в отдельных зонах значительно нарушено соотношение компонентов в сторону увеличения доли эластомера. При этом морфология здесь представляет структуру взаимопроникающих сеток. Структурная трансформация тем сильнее, чем ближе зона к периферии экструдата. В области, соседствующей с центральной, можно наблюдать дальнейшее увеличе-

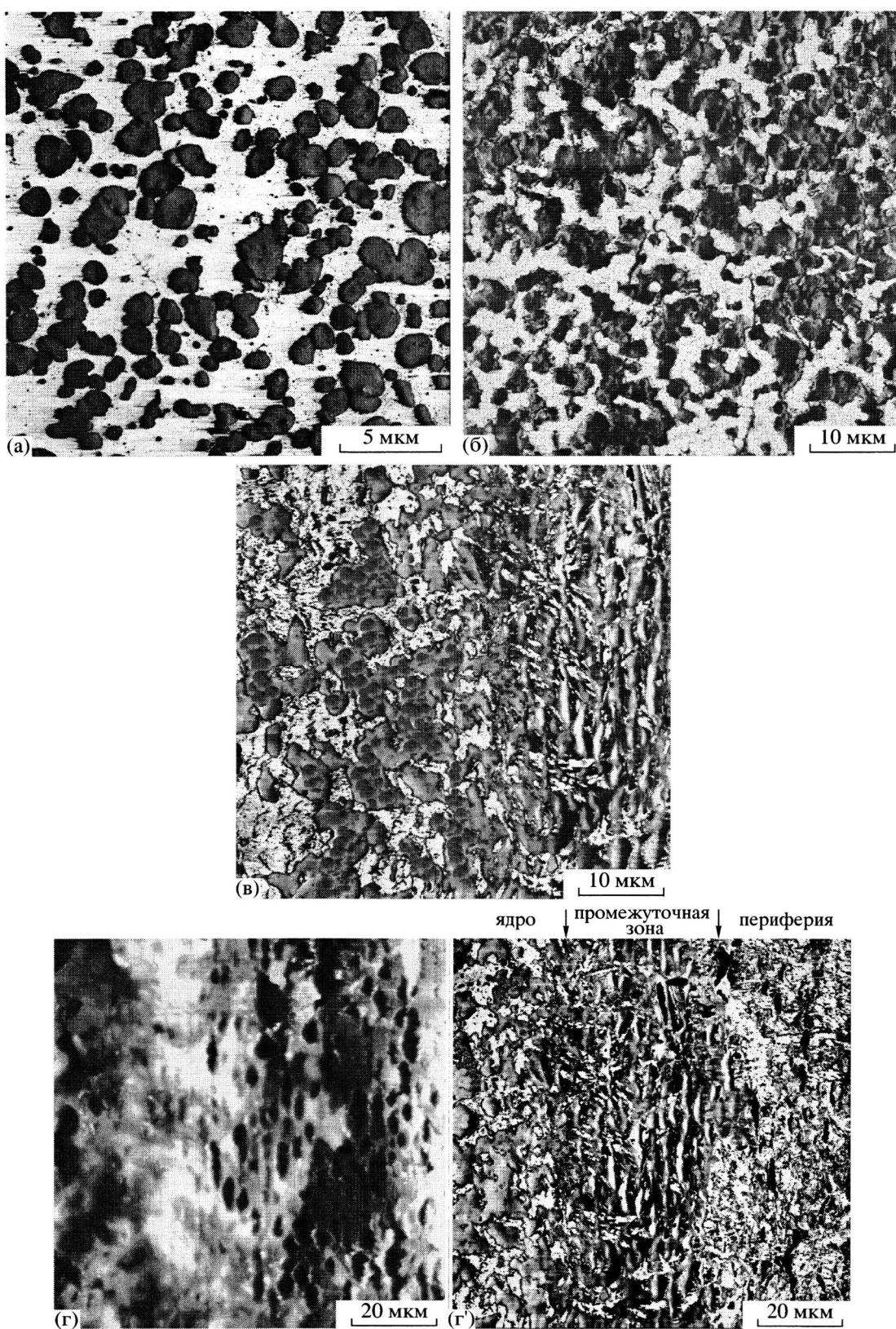
ние размера дисперсированных частиц каучука в результате их коалесценции до 20 мкм (рис. 3в).

Рисунок 3г' демонстрирует следующее: периферийная область претерпела самые значительные структурные изменения, в результате которых частицы каучуковой фазы слились в непрерывные продольные тяжи шириной 2–3 мкм, образовав своеобразный каркас в направлении, перпендикулярном радиальному. В этой зоне выделяются два подслоя: более плотный промежуточный слой шириной 15–20 мкм и рыхлый периферийный слой шириной 30–50 мкм. На рис. 3г, отражающем топографический профиль поверхности, видно наличие в самой крайней области большого количества пустот, достигающих размера ~3 × 5 мкм. Пустоты являются результатом удаления частиц материала при низкотемпературном микротомировании образца. В свою очередь это свидетельство потери адгезионной связи между компонентами смеси в результате термической деградации в ходе ТГА.

Можно представить такую схему формирования плотного обогащенного каучуком предповерхностного слоя. Под воздействием температуры ПП на поверхности образца интенсивно окисляется и в конечном итоге выгорает. Оставшиеся частицы более термостойкого каучука, частично окисленные и модифицированные реакционноспособными фрагментами, уплотняются, задерживая диффузию кислорода внутрь образца. В свою очередь внутри образца, по-видимому, создается избыточное давление за счет летучих продуктов деструкции, что приводит к деформации частиц эластомера в вытянутые формы за счет резкого изменения динамики течения системы в целом.

АСМ-исследование дает основание предположить, что диффузии кислорода в объем образца препятствует не только наружный слой, в состав которого входят продукты деструкции, как предполагалось ранее [1], но и предповерхностный с плотной упаковкой частиц каучука.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно выделить следующие основные факторы, влияющие на формирование на поверхности образца термостабилизирующей структуры: химическое средство компонентов смеси; присутствие в реакционной системе термореактивных функциональных групп, способных



**Рис. 3.** АСМ-изображения структуры поперечного среза экструдата термопластичного эластомера до и после термогравиметрического анализа. Для рис. а–в и г' полученный контраст является следствием сдвига фазы колебаний зонда из-за различий в свойствах компонентов смеси. а – исходная структура, б – центральная зона после ТГА, в – переходная зона после ТГА, г – топография поверхности образца (полученный контраст является следствием перепада высот в 1 мкм), г' – периферийная зона после ТГА.

участвовать во вторичных реакциях термоструктурирования, а также достаточная молекулярная подвижность системы, способствующая протеканию реакций термоструктурирования в полимерной матрице и на поверхности частиц каучука. Наряду с химическими процессами термоструктурирования определяющее влияние на формирование термостабилизирующего поверхностного слоя, по-видимому, оказывает размер, форма и характер распределения частиц каучука в среде ПП на поверхности образца и в приповерхностном слое.

Авторы благодарят фирму “Digital Instruments/Veeco Metrology Group” за предоставлен-

ную возможность проведения структурных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачкова В.К., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. 2000. Т. 42. № 9. С. 1563.
2. Прут Э.В. Тр. Междунар. школы повышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. М.: НИФХИ им. Карпова, 1988. С. 94.
3. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 57.
4. Zhong Q., In-nis D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. P. 1688.

## Thermooxidative Stability and Morphology of Polypropylene–Rubber–Paraffin Oil Blends

V. K. Skachkova, N. A. Erina, L. M. Chepel', and E. V. Prut

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The effect of paraffin oil on the thermooxidative stability of thermoplastic elastomers based on PP and oil-extended ethylene–propylene–diene elastomer (EPDM) was studied by isothermal thermogravimetry (TGA). Two- and three-component model blends involving various combinations of thermoplastic elastomers (PP–oil, EPDM–oil, PP–EPDM–oil) were also investigated. For the purpose of comparison, PP blends with rubber of different nature (SKN-40) were studied. Based on the data obtained, it was concluded that, at  $T \geq 280^\circ\text{C}$ , not only does the oil shows intensive degradation with the formation of volatile products, but it also participates in thermal structurization along with PP and EPDM. Using atomic force microscopy, the morphology of thermoplastic elastomers before and after TGA tests was investigated. It was shown that, upon heat treatment, a multilayer structure is formed near the polymer surface. It was suggested that this structure hinders oxygen diffusion into the polymer bulk and thus can prevent the major part of the thermoplastic elastomer from thermooxidative degradation.