

УДК 541.64:539.3

## ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ<sup>1</sup>

© 2005 г. Г. М. Трофимова, Л. В. Компаниец, Д. Д. Новиков, Э. В. Прут

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

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.06.2004 г.

Принята в печать 29.11.2004 г.

Исследовано влияние содержания резиновой крошки на механические свойства композита на основе изотактического ПП в расплаве в смесителе закрытого типа “Брабендер” и при упруго-деформационном воздействии. Показано, что механические свойства композита не зависят от условий смешения. С ростом содержания резиновой крошки наблюдаются три области с различным характером механизма деформирования резинопластов: менее 0.1 об. ч.; 0.1–0.75 об. ч.; более 0.75 об. ч. Предложены уравнения для описания зависимости модуля упругости и предела прочности от содержания частиц резиновой крошки при хрупком разрушении композита в области 0.1–0.75 об. ч.

Механические свойства многокомпонентных полимерных систем обусловлены их двухфазной структурой и существенно зависят от условий смешения. Изменяя условия смешения, особенно интенсивность сдвиговых деформаций, можно варьировать степень гетерогенности композиций на разных структурных уровнях и получать материалы, характеристики которых отличны от та-ковых для индивидуальных компонентов. В Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН был предложен и развит новый метод смешения – метод упруго-деформационного воздействия [1, 2], который позволил получить материалы с повышенными значениями механических ха-рактеристик [3, 4]. Так, в работе [3] было показано, что смешение ПП и ПЭВП методом уп-руго-деформационного воздействия приводит к изменению структуры аморфных областей по сравнению со смешением в расплаве. Это обус-ловливает рост модуля упругости и предельной величины прочности, причем наиболее сильный эффект наблюдается в смесях с избытком ПП. Аналогичный эффект наблюдался и при смеше-нии ПП и тройного этилен-пропиленового сополимера методом упруго-деформационного воз-действия [4].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке European Union (Inco-Europenius “Recrutor” – Contract ICA2-CT-2001-10003).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениамино-вич).

При смешении термопластичных полимеров с измельченной резиной были получены новые ма-териалы – композиты, так называемые резино-пласты [5]. По своему составу резинопласти подобны термопластичным эластомерам, в которых час-тицы вулканизированного каучука распределены в полимерной матрице [6]. Однако по своей струк-туре и свойствам резинопласти – дисперсно-на-полненные полимерные композиты [7]. Но отли-чие композитов полимер–частицы резины и по-лимер–минеральный наполнитель состоит в разнице между жесткостью дисперсной фазы и матрицы. В работах [8, 9] была показана возмож-ность получения композиций с содержанием ре-зиновых частиц до 90 об. %. При этом термоплас-тичный полимер являлся матрицей.

Остается открытым вопрос, как влияют усло-вия смешения на механические свойства резино-пластов в широком концентрационном диапа-зоне. В настоящей работе исследовано влияние условий смешения на деформационные ха-ракте-ристики резинопластов на основе изотактическо-го ПП и резиновой крошки, полученной методом упруго-деформационного измельчения из аморти-зованных шин [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие материа-лы: изотактический ПП марки 210310-16 (Россия) с  $M_n = 7.7 \times 10^4$  и  $M_w = 3.4 \times 10^5$  плотностью

$\rho = 0.907 \text{ г/см}^3$ , степенью кристалличности 55%, температурой плавления  $165^\circ\text{C}$ , показателем текучести расплава  $2.3 \text{ г/10 мин}$  (при  $T = 190^\circ\text{C}$  и нагрузке 2.16 кг); резиновую крошку (РК), полученную из протекторов шин грузовых автомобилей. В состав данной резины входят полизопреновый каучук – 43 мас. ч. и каучук СКД – 57 мас. ч. Исходную крошку подвергали измельчению на роторном диспергаторе, сконструированном на основе одношнекового экструдера ИХФ РАН [4]. После измельчения методом упруго-деформационного воздействия получали крошку с размером частиц 0.2–0.63 мм.

Смешение компонентов при соотношении ПП : РК = 1.00 : 0, 0.95 : 0.05, 0.90 : 0.10, 0.80 : 0.20, 0.75 : 0.25, 0.60 : 0.40, 0.50 : 0.50, 0.30 : 0.70, 0.25 : 0.75, 0.10 : 0.90 проводили как традиционным способом – в расплаве в смесителе закрытого типа “Брабендер” при  $190^\circ\text{C}$  в течение 10 мин и скорости вращения роторов 100 об/мин, так и методом упруго-деформационного воздействия в одношнековом экструдере (отношение длины к его диаметру 15, скорость вращения 20 об/мин, температура расплава  $190^\circ\text{C}$ ), снабженном на выходе роторной насадкой, охлаждаемой до температуры меньше температуры кристаллизации ПП. При смешении методом упруго-деформационного воздействия в узком кольцевом зазоре возникали интенсивные сдвиговые деформации [3, 4].

Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при  $190^\circ\text{C}$  и давлении 12 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением проточной водой до комнатной температуры. Затем из пластин вырубали двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм.

Одноосное растяжение образцов осуществляли на испытательной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин. Из диаграмм растяжения напряжение  $\sigma$ -удлинение  $\epsilon$  определяли модуль упругости  $E$  по начальному наклону диаграммы, предел прочности  $\sigma_p$  и удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ . Напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Результаты усредняли по пяти–шести образцам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [11–13] представлен характерный вид диаграммы растяжения ПП. При введении в ПП уже небольшого количества РК (~0.05 об. ч.): резко сокращается область распространения шейки вдоль образца. При повышении содержания РК до ~0.2 об. ч. на диаграммах отсутствует зуб текучести. Для этой композиции на диаграмме растяжения можно выделить два участка: на первом напряжение возрастает практически пропорционально деформации, на втором напряжение увеличивается медленнее, чем на первом участке, т.е. наблюдается пластическая деформация на небольшом участке.

В работе [9] в отличие от результатов настоящей работы в аналогичном случае происходит хрупкое разрушение образцов. При дальнейшем повышении содержания РК тангенс наклона зависимости  $\sigma-\epsilon$  на первом участке уменьшается, а на втором напряжение практически не зависит от деформации, и область пластической деформации возрастает. Аналогичный вид диаграмм растяжения наблюдали и для резинопластов, полученных смешением методом упруго-деформационного воздействия. Согласно работе [9], при концентрации РК более ~0.5 об. ч. имеет место макрооднородное деформирование резинопласта. Таким образом, при увеличении содержания РК происходит изменение вида диаграмм растяжения, которое не зависит от условий смешения компонентов.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от содержания  $\phi$  РК. Видно, что  $E$  и  $\sigma_p$  понижаются с ростом  $\phi$  (рис. 1), а значение  $\epsilon_p$  резко падает при введении РК и составляет 10–13% до  $\phi \approx 0.7$  об. ч. Дальнейшее повышение содержания РК приводит к увеличению  $\epsilon_p$  (рис. 2). При этом значения механических параметров практически не зависят от условий смешения. При большом содержании РК могут протекать два процесса – диспергирование и коалесценция, вследствие которых изменяется размер частиц дисперсной фазы и однородность ее распределения, особенно при смешении методом упруго-деформационного воздействия [2, 4]. Экспериментально подтвердить данное предположение затруднительно. Однако анализ результатов по измельчению резин методом упруго-деформационного измельчения [2, 10, 14, 15] и смешению полимеров методом уп-

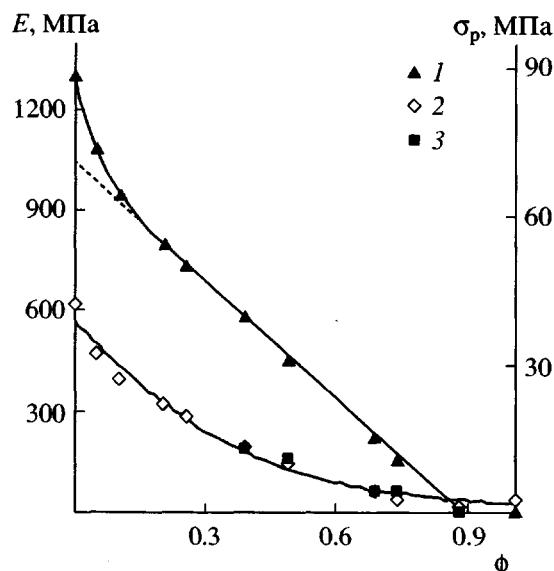


Рис. 1. Зависимости модуля упругости  $E$  (1) и прочности  $\sigma_p$  (2, 3) от  $\phi$  РК: 1, 2 – для смешения компонентов в “Брабендере”; 3 – методом упруго-деформационного воздействия.

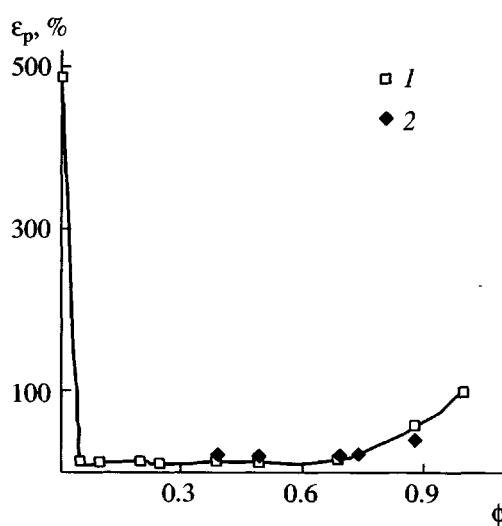


Рис. 2. Зависимость удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  от  $\phi$  РК для смешения компонентов в “Брабендере” (1) и методом упруго-деформационного воздействия (2).

упруго-деформационного воздействия [2–4, 10, 15] позволяет предположить, что морфология полученных композиций изменяется. Но это не отражается заметным образом на деформационно-прочностных свойствах резинопластов.

В работе [14] были разработаны пресс-материалы на основе только РК без дополнительного введения второго компонента (термопласта или каучука) и вулканизующих агентов. Для пресс-материалов из РК, изучаемых в настоящей работе, получены следующие механические характеристики:  $E \approx 3$  МПа,  $\sigma_p \approx 2.5$  МПа,  $\epsilon_p \approx 100\%$ . Эти данные совместно с значениями  $E$ ,  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  для ПП позволяют проанализировать зависимости  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от содержания РК. Из рис. 1 видно, что при содержании РК 0.1–0.85 об. ч. модуль упругости  $E$  линейно зависит от РК:

$$E = 1030 - 1100\phi, \quad (1)$$

а в диапазонах  $\phi = 0$ –0.1 об. ч. величина  $E$  уменьшается от 1300 до 950 МПа и при  $\phi = 0.85$ –1.0 об. ч. – от 50 до 3 МПа.

В работе [16] было предложено уравнение для зависимости предела прочности композита  $\sigma_p$  от содержания РК:

$$\sigma_p = \sigma_0(1 - \alpha\phi^{2/3}), \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  – предел прочности матрицы, а коэффициент  $\alpha$  учитывает распределение напряжений в области дисперсных частиц, величина которых определяется межфазным взаимодействием. Если по уравнению (2) рассчитать экспериментальные данные для резинопласта, то получим линейную зависимость в интервале  $\phi = 0.05$ –0.75 об. ч. (рис. 3), т.е. в том же диапазоне, в котором наблюдали линейную зависимость  $E(\phi)$ . Из экспериментальных данных следует, что  $\alpha$  незначительно отличается от единицы. Следовательно, уравнение (2) можно представить так [17]:

$$\sigma_p = \sigma_0(1 - \phi^{2/3}) \quad (3)$$

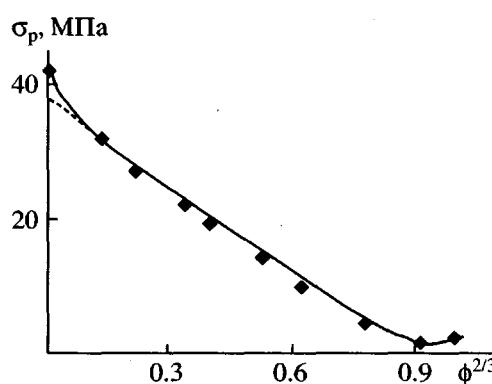


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma_p$  от  $\phi^{2/3}$  для смешения компонентов в “Брабендере”.

Излом при  $\phi^{2/3} \approx 0.9$  отвечает переходу от хрупкого к пластическому разрушению [9].

В работе [9] авторы получили следующее выражение для предела прочности композита  $\sigma_p$ :

$$\sigma_p = \sigma_y(1 - \phi^{2/3}) \quad (4)$$

( $\sigma_y$  – предел текучести матрицы). Следовательно, в уравнениях (3) и (4) коэффициенты перед скобкой отличаются по физическому смыслу.

На рис. 2 представлены зависимости  $\varepsilon_p$  от  $\phi$ . Введение РК приводит к резкому снижению деформативности резинопластов. Наблюдается хрупкое разрушение материала на диаграммах растяжения при  $\phi \geq 0.1$  об. ч. В диапазоне  $\phi = 0.1 - 0.7$  об. ч. величина  $\varepsilon_p$  остается практически постоянной. При  $\phi > 0.7$  об. ч. деформативность резинопласта возрастает.

Таким образом, при варьировании содержания РК в ПП наблюдаются три области с различным механизмом деформирования резинопластов:  $\leq 0.1$  об. ч.;  $0.1 - 0.75$  об. ч.;  $\geq 0.75$  об. ч. Согласно работе [8], с повышением содержания РК в ПП происходит последовательная смена механизмов деформирования: от пластического макронеоднородного к хрупкому разрушению и далее макрооднородному деформированию. Следовательно, уравнения (1) и (3) описывают зависимости модуля упругости  $E$  и прочности  $\sigma_p$  от содержания частиц резиновой крошки  $\phi$  при хрупком разрушении композита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольфсон С.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1040
2. Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
3. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Пррут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1398.
4. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Пррут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1392.
5. Кнуянц М.И., Чепель Л.М., Крючков А.Н., Зеленецкий А.Н., Ениколоян Н.С., Пррут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 5. С. 927.
6. Пррут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
7. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 547.
8. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнуянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
9. Гончарук Г.П., Баженов С.Л., Оболонкова Е.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 970.
10. Павловский Л.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 1991.
11. Polypropylene Handbook / Ed. by E.P. Moore, jr. Munich: Hanser Publ., 1996.
12. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
13. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
14. Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Шашкова В.Т., Мединцева Т.И., Чайкун А.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 912.
15. Чайкун А.М. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИШП, 1996.
16. Мединцева Т.И., Компаниец Л.В., Чадаев Д.В., Пррут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 472.
17. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

## Strain Properties of Blends Based on Isotactic Polypropylene and Crumb Rubber

G. M. Trofimova, L. V. Kompaniets, D. D. Novikov, and E. V. Prut

**Abstract**—The effect of the crumb rubber content on the mechanical properties of a isotactic PP-based composite in melt in a Brabender internal mixer and under elastic-strain loading was studied. The mechanical properties of the composite were shown to be independent of blending conditions. Depending on the amount of crumb rubber, three regions that differ in the mechanism of deformation of thermoplastic rubbers are distinguished: below 0.1, 0.1–0.75, and above 0.75 parts by volume. For the composites containing 0.1–0.75 parts by volume of crumb rubber under brittle fracture, equations relating the elastic modulus and the breaking strength to the crumb rubber content were derived.