

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА¹

© 2006 г. Т. И. Мединцева*, С. А. Купцов**, А. И. Сергеев*, Э. В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский государственный педагогический университет

119992 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

Принята в печать 24.04.2006 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР-релаксации исследована структура изотактического полипропилена и его смесей с тройным этилен-пропилендиеновым эластомером с невулканизированной и вулканизованной каучуковой фазой. Показано, что при динамической вулканизации смесей в присутствии вулканизующей системы происходит частичное формирование β -модификации ПП. Температура и энталпия плавления смесей остаются практически постоянными независимо от присутствия β -фазы. Методом ЯМР-релаксации установлено, что увеличение содержания эластомера приводит к изменению структуры аморфных областей смеси. Характер пластического течения исходных смесей определяется как соотношением компонентов, так и составом вулканизующей системы. Содержание β -фазы ПП не влияет на предел текучести смесей. Предел прочности и удлинение при разрыве не зависят от состава вулканизующей системы в диапазоне содержаний этиленпропилендиенового эластомера менее 0.5 об. долей. Показано, что уравнения на основе модели минимального сечения описывают экспериментальные результаты для пределов текучести и предельной прочности смесей ПП-эластомер в зависимости от соотношения компонентов.

Получение полимерных смесей с новым комплексом свойств является интенсивно развивающейся областью полимерного материаловедения. Изотактический ПП – один из активно используемых полимеров для этой цели. Наиболее широкое распространение получили смеси на основе ПП и эластомеров. В зависимости от соотношения компонентов указанные смеси можно применять как ударопрочные материалы при малом содержании эластомера или как термопластичные эластомеры при большом содержании эластомера [1–3].

Значительное число работ посвящено исследованию структуры, механизма деформирования и свойств смесей ПП с неспицтым этиленпропилендиеновым каучуком (СКЭПТ) [1–6]. Вулканизация эластомера приводит к изменению механических свойств рассматриваемых материалов.

В предыдущей работе [7] нами было исследовано деформационное поведение невулканизированных и вулканизированных смесей ПП–СКЭПТ в широком диапазоне соотношений компонентов. Смеси на основе ПП и спицтого СКЭПТ получали методом динамической вулканизации, при которой сшивание эластомера происходит в процессе смешения его с другим компонентом [8]. Оказалось, что в зависимости от степени сшивки СКЭПТ переход от кривой деформирования с образованием пика текучести к монотонной кривой растяжения наблюдается при различном соотно-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-01295-а).

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

шении компонентов смеси. Было высказано предположение о том, что этот эффект может быть обусловлен изменением структуры ПП в динамически вулканизированной смеси.

В настоящей работе различными методами была изучена структура ПП и динамически вулканизированных смесей ПП–СКЭПТ в зависимости от состава вулканизующей системы. Проанализировано также влияние структуры смесей ПП–СКЭПТ на их деформационное поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных компонентов смесей использовали следующие промышленные материалы: изотактический ПП марки 21030-16 (Россия) с $M_n = 7.7 \times 10^4$ и $M_w = 3.4 \times 10^5$, плотностью $\rho = 0.907 \text{ г}/\text{см}^3$, степенью кристалличности 55%, температурой плавления 165°C, показателем текучести расплава 2.3 г/10 мин при $T = 190^\circ\text{C}$ и нагрузке 2.16 кг; эластомер СКЭПТ марки Dutral TER4044 (Италия) с $M_w = 1.1 \times 10^5$, $M_n = 2.2 \times 10^4$, содержанием пропиленовых звеньев 35%, $\rho = 0.875 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкостью по Муни 44 при 125°C и диеновым компонентом – 5-этилиден-2-нонборненом (4–5%).

Смеси ПП со СКЭПТ получали в смесителе закрытого типа (типа “Брабендер”) при 190°C в течение 10 мин и скорости вращения роторов 100 об/мин. Количество эластомера в смесях 0.05–0.85 об. долей.

Для вулканизации СКЭПТ использовали либо вулканизирующую систему (ВС), состоящую из серы (x), оксида цинка (2.5 x), стеариновой кислоты (x), альтакса (0.25 x), тиурама (0.7 x), где значения x варьировали от 0.5 до 1.5 мас.ч. на 100 мас.ч. СКЭПТ, либо только элементную серу (без добавления ускорителей и активаторов вулканизации).

РСА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (медное излучение, никелевый фильтр, съемка на просвет).

Теплофизические исследования выполняли на калориметре DSC882e “Mettler TA 4000” в атмосфере аргона в диапазоне температур – 100...+200°C со скоростью нагревания и охлаждения 10 град/мин. Калибровку калориметра осуществляли по галлию, индию и олову. Точность

измерения температуры плавления составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$, а теплоты плавления и кристаллизации 2%.

Образцы для механических испытаний готовили прессованием в виде пластин толщиной 0.35 мм при 190°C в течение 10 мин. Затем пластины охлаждали и вырубали двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм.

Одноосное растяжение образцов выполняли на испытательной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса $v_e = 50 \text{ мм}/\text{мин}$. Из диаграмм напряжение σ –удлинение ε определяли модуль упругости E по начальному участку кривой; предел текучести σ_t и удлинение ε_t , соответствующее максимуму пика текучести; минимальное напряжение после образования шейки σ_m (нижний предел текучести) и соответствующее этому напряжению удлинение ε_m , предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ε_p . Напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Результаты усредняли по 10–12 образцам.

Изучение спада намагниченности проводили на импульсном релаксометре PC120 фирмы “Bruker” с рабочей частотой 20 МГц при 40°C. Измеряемый образец предварительно термостатировали при указанной температуре в течение 30 мин. При исследовании использовали стандартный импульсный модуль EDM-613A, позволяющий оценивать спад намагниченности в микросекундной области. Длительность 90°-ного импульса меньше 1 мкс. Диапазон измерений от 12 до 200 мкс определяли временем установления переходных процессов (“мертвое время” $\sim 10 \text{ мкс}$) и тем, что намагниченность ПП в этом интервале спадала до 3–4% своей первоначальной величины. Кривую спада измеряли в 50 точках, каждая из которых представляла собой среднее из 900 накоплений. Время задержки между двумя последующими импульсами – 1.5 с, так как время спин-решеточной релаксации для ПП $T_1 \sim 250 \text{ мс}$. Полученные данные обрабатывали с помощью программы MULTI T2 (фирма “Bruker”), которая представляла кривую спада суммой экспонент, вычисляя времена спин-спиновой релаксации T_2 и вклад каждой компоненты в суммарную кривую. Точность подбора каждой компоненты определяли коэффициентом корреляции, диапазон измерений которого лежал в пределах 0.999–0.930.

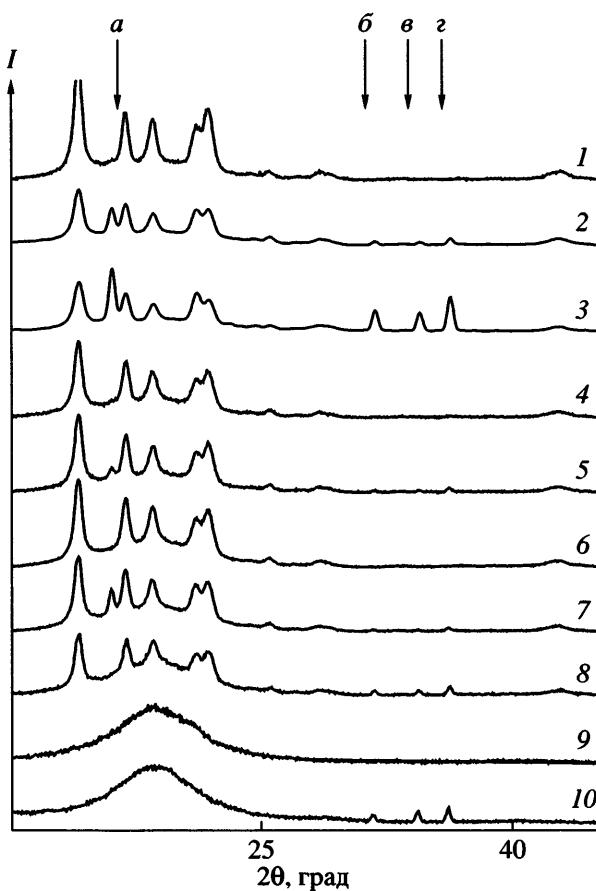


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ПП (1–3), смесей ПП–СКЭПТ с $\Phi_{\text{эл}} = 0.15$ (4, 5), 0.26 (6, 7), 0.52 об. долей (8), а также СКЭПТ (9, 10). 1 – исходный ПП, 2, 3 – система ПП–ВС ($[S] = 0.3$ и 3.0 мас. ч. соответственно), 4, 6 – смеси ПП с невулканизированным СКЭПТ, 5, 7, 8 – динамически вулканизованные ВС смеси ПП–СКЭПТ ($[S] = 0.5$ мас. ч.), 9 – исходный СКЭПТ и 10 – вулканизованный СКЭПТ ($[S] = 1.0$ мас. ч.). *a* – рефлекс β -фазы ПП; *b*, *в*, *г* – рефлексы оксида цинка.

Совпадение экспериментальных и расчетных точек кривой оценивали по суммарной среднеквадратичной разности, отнесенной к количеству точек.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и деформационные свойства ПП, модифицированного вулканизирующими системами

Влияние ВС и элементной серы на структуру ПП было исследовано методами РСА и ДСК.

На рис. 1 (кривые 1–3) приведены дифрактограммы ПП и ПП с добавлением ВС. Помимо ре-

флексов α -фазы наблюдается также рефлекс β -фазы при $2\theta = 16.2^\circ$, характеризующий 300-плоскость с межплоскостным расстоянием 0.5506 нм [3]. На дифрактограммах присутствуют также рефлексы с межплоскостными расстояниями 0.2817, 0.2602, 0.2479 и 0.1912 нм, характерные для оксида цинка [9]. С повышением содержания ВС в ПП наблюдается одновременное увеличение интенсивности рефлексов ZnO и β -ПП. В случае введения в ПП только элементной серы на дифрактограммах отсутствует рефлекс β -ПП.

Теплофизические параметры ПП и ПП с добавлением вулканизирующих агентов представлены в табл. 1. Видно, что добавление в ПП элементной серы не изменяет его теплофизические параметры ($T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кр}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$).

Температура плавления $T_{\text{пл}}$ ПП составляет 166.5°C. Для ПП в присутствии ВС на кривой плавления имеется небольшое плечо в области температур ~148°C. С ростом количества ВС в ПП температура плавления уменьшается от 166.5 до 163.5°C. В то же время для этих образцов температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ существенно повышается: от 113 до 122°C, т.е. на 9°C. Энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}}$ остаются постоянными в пределах погрешностей эксперимента, следовательно, и суммарная степень кристалличности также остается неизменной.

В работе [10] также отмечено увеличение температуры кристаллизации ПП на 2–3°C при добавлении 2 мас. % микро- и наночастиц ZnO. При этом размер сферолитов уменьшался от 150–200 мкм для исходного ПП до ~50 мкм в присутствии микрочастиц ZnO и до ~25 мкм в присутствии наночастиц ZnO. При введении органических зародышебобразователей (например, алифатического триамина) и наночастиц ZnO, покрытых органическим соединением, $T_{\text{кр}}$ ПП возрастала на ~7 и ~14°C, соответственно, и в данном случае сферолиты не формировались.

Таким образом, из анализа данных РСА и ДСК можно заключить, что добавление в ПП вулканизующей системы приводит к частичному формированию β -модификации ПП. При этом температура кристаллизации повышается, а суммарная степень кристалличности остается неизменной. Рост $T_{\text{кр}}$ на 9°C обусловлен, по-видимому, присутствием ВС, включающей ZnO и органические соединения.

Таблица 1. Теплофизические параметры смесей ПП–СКЭПТ

[ПП] : [СКЭПТ], об. доли	[S], мас. ч.	$T_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$T_{\text{кр}}$, °C	$\Delta H_{\text{кр}}$, Дж/г
Невулканизованные смеси					
1.00 : 0		166.5	85	113.0	90
0.85 : 0.15		165.5	95	114.5	95
0.74 : 0.26		165.5	90	114.0	95
0.48 : 0.52		166.0	95	112.5	100
0.24 : 0.76		164.0	85	111.0	85
0.14 : 0.86		162.5	85	93.0	60
Смеси, вулканизованные с использованием элементной серы					
1.00 : 0	0.3	165.0	80	115.0	95
	3.0	164.0	80	114.5	90
0.85 : 0.15	1.0	165.0	85	114.5	95
0.74 : 0.26	1.0	164.0	80	114.5	95
0.48 : 0.52	1.0	163.0	80	114.0	95
0.24 : 0.76	1.0	163.0	80	113.5	90
Смеси, вулканизованные с использованием ВС*					
1.00 : 0	0.3	165.0	85	120.0	95
	3.0	163.5	80	122.0	85
0.85 : 0.15	0.5	164.0	85	116.5	95
	1.0	165.0	90	117.0	95
	1.5	164.0	90	118.0	95
0.74 : 0.26	0.5	165.0	85	118.0	95
	1.0	165.0	85	113.0	95
0.48 : 0.52	1.0	165.0	90	115.0	95
0.24 : 0.76	1.0	164.0	75	113.0	90
0.14 : 0.86	1.0	164.0	80	110.0	85

Примечание. Энталпии плавления и кристаллизации ПП вычислены на 1 г ПП.

* Здесь и в табл. 2–4 указано количество серы [S], введенной в состав ВС.

Как известно из литературы, содержание β -фазы влияет на характер кривых деформации. Величины механических параметров ПП зависят от условий формирования β -ПП, природы и концентрации β -зародышебразователей [11–16]. Так, в работах [11, 12] было показано, что с увеличением содержания β -ПП значения модуля упругости и предела текучести понижаются, а величина удлинения при разрыве возрастает. Эти результаты указывают на увеличение пластичности ПП с повышением содержания β -ПП. В работах [13, 14] найдено, что механические параметры экстремально зависят от концентрации β -зародышебразователя. В работах [15, 16] установлено, что образование шейки более отчетливо проявляется для α -ПП, чем для β -ПП. В последнем случае на кривых деформации отсутствует четко выраженный нижний предел текучести. Авторы ра-

бот [11, 16] обнаружили, что при растяжении β -структурата ПП разрушается и в процессе образования шейки трансформируется в α -структурту.

Наши исследования показали, что при добавлении ВС в ПП также изменяются его деформационные характеристики. Как и в работе [14], на кривых σ – ϵ отсутствует четко выраженный нижний предел текучести. Модуль упругости E увеличивается, а предел текучести σ_t , предельная прочность σ_p и разрывное удлинение ϵ_p уменьшаются (табл. 2). Следует отметить возрастание погрешности определения ϵ_p от 5–10 до 25–35%, по-видимому, вследствие роста дефектности в образцах ПП при добавлении ВС.

Механические характеристики ПП при добавлении к нему элементной серы практически не изменяются (за исключением ϵ_m) (табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы вулканизующего агента на деформационные характеристики ПП

Тип вулканизующего агента	[S], мас. ч.	E, МПа	σ_T , МПа	ε_T , %	σ_M , МПа	ε_M , %	σ_p , МПа	ε_p , %
Элементная сера	—	1390	35.6	9.3	23.8	13.1	42.7	730
	0.3	1310	35.6	9.4	23.8	16.0	31.4	450
	3.0	1240	34.2	10.4	23.1	19.6	40.0	660
ВС	0.3	1530	31.8	6.1	—	—	27.2	520
	3.0	1530	31.8	6.1	—	—	27.2	500

Таким образом, введение в ПП вулканизующей системы, включающей серу, оксид цинка и органические соединения, способствует частичному формированию β -модификации ПП и изменению его деформационных свойств.

Исследование структуры смесей ПП–СКЭПТ методами РСА и ДСК

Дифрактограммы ПП, СКЭПТ и смесей ПП–СКЭПТ представлены на рис. 1. На дифрактограммах исходного ПП и невулканизованных смесей ПП–СКЭПТ не наблюдается рефлекса β -фазы ПП. Использование ВС при динамической вулканизации смесей или вулканизации чистого СКЭПТ приводит к появлению рефлекса β -фазы ПП на дифрактограммах смесей, а для СКЭПТ – рефлексов оксида цинка (рис. 1, кри- вая 10). При этом независимо от присутствия β -фазы $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ остаются практически постоянными или слабо уменьшаются по сравнению с исходным ПП.

На кривых ДСК смесей, не содержащих вулканизующих агентов, при нагревании регистрируется один эндо-пик, соответствующий плавлению α -модификации ПП. Величина $T_{\text{пл}}$ не зависит от состава смеси в диапазоне содержаний эластомера $\Phi_{\text{эл}} < 0.76$ об. долей и равна 165.5–166.5°C. При увеличении $\Phi_{\text{эл}}$ температура плавления невулканизованных смесей понижается до 162.5–164°C.

При охлаждении наблюдается один экзо-пик, соответствующий кристаллизации α -ПП. Величина $T_{\text{кр}}$, как и $T_{\text{пл}}$, не зависит от состава смеси в диапазоне $\Phi_{\text{эл}} \leq 0.52$ об. долей и составляет 112.5–114.5°C. При увеличении содержания СКЭПТ до 0.76 и 0.86 об. долей температура кристаллизации понижается до 111 и 93°C соответственно.

В присутствии ВС характер изменения $T_{\text{кр}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$ зависит от состава смеси (табл. 1). Так, для смеси с $\Phi_{\text{эл}} = 0.15$ об. долей при увеличении концентрации серы в ВС до 1.5 мас. ч. $T_{\text{кр}}$ возрастает с 114.5 до 118°C, т.е. на 3.5°C. Для смеси с $\Phi_{\text{эл}} = 0.26$ об. долей наблюдается экстремальная зависимость $T_{\text{кр}}$: при $[S] = 0.5$ мас. ч. она увеличивается до 118°C, а при концентрации серы 1.0 мас. ч. падает до 113°C. Причина такого изменения не ясна и требует дальнейшего изучения. При последующем повышении содержания СКЭПТ в смесях, полученных динамической вулканизацией, $T_{\text{кр}}$ уменьшается.

В работе [17] также наблюдали понижение температуры кристаллизации ПП в вулканизованных смесях ПП–СКЭПТ при $\Phi_{\text{эл}} \geq 0.75$ об. долей, в которых эластомер является матрицей, а ПП – дисперсной фазой. По мнению авторов, это согласуется с увеличением дефектности кристаллической фазы ПП.

Динамическая вулканизация с использованием ВС смеси с высоким содержанием эластомера ($\Phi_{\text{эл}} = 0.86$ об. долей) приводит повышению $T_{\text{кр}}$ ПП на 17°C по сравнению с $T_{\text{кр}}$ ПП в невулканизованной смеси. В данном случае возрастает также $\Delta H_{\text{кр}}$ (на 25 Дж/г) и становится равной по величине энталпии кристаллизации ПП.

Повышение $T_{\text{кр}}$ в смесях ПП–СКЭПТ в присутствии ВС происходит в меньшей степени, чем для системы ПП–ВС. Вероятно, наблюдаемое изменение $T_{\text{кр}}$ обусловлено не только общим содержанием в смеси вулканизующих агентов, но и тем, как они распределяются между компонентами смеси в ходе динамической вулканизации.

При динамической вулканизации смесей ПП–СКЭПТ в присутствии элементной серы на дифрактограммах не наблюдается рефлекс β -фазы ПП, как и для ПП и невулканизованных смесей. Термофизические параметры ($T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кр}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$) данных смесей не изменяются даже при $\Phi_{\text{эл}} = 0.76$ об. долей (табл. 1).

Таким образом, динамическая вулканизация в присутствии ВС влияет на процесс кристаллизации ПП (теплофизические свойства и кристаллическую модификацию) в его смеси со СКЭПТ. Частичное формирование β -модификации ПП наблюдается только при динамической вулканизации смесей в присутствии ВС и отсутствует в невулканизованных смесях, т.е. СКЭПТ не проявляет зародышеобразующего действия в процессе кристаллизации ПП.

Исследование структуры смесей методом ЯМР-релаксации

Исследование молекулярного движения в полимерных системах методом ЯМР-релаксации позволяет оценить распределение времен спин-спиновой релаксации T_2 [18]. Так, в работе [19] было показано, что для частично кристаллических полимеров характерны три компоненты, составляющие кривую спада намагниченности, обусловленные аморфными областями; промежуточными областями, в которых полимерные цепи образуют физическую сетку за счет зацеплений; упорядоченными (кристаллическими) областями. Время релаксации быстро спадающей компоненты (T_2'') соответствует процессам в кристаллических областях, а медленно спадающей (T_2') – в аморфных.

Результаты изучения морфологии ПП, СКЭПТ и смесей на их основе методом измерения времен спин-спиновой релаксации представлены в табл. 3. Приведенные данные представляют собой анализ времени T_2 релаксационной кривой в виде суммы трех экспонент, как и в работе [19]. Для каждой компоненты определены ее интенсивность и время релаксации.

Для смесей ПП–СКЭПТ с несшитой каучуковой фазой величины времен релаксации T_2''' и T_2'' , соответствующие упорядоченным и промежуточным областям, не зависят от соотношения компонентов в смеси. При этом интенсивность компоненты I''' монотонно понижается с уменьшением содержания ПП, а интенсивность компоненты I'' возрастает от 5.5 до 9.0 % при $\phi_{\text{эл}} = 0.05$ об. долей и при дальнейшем увеличении доли СКЭПТ в смеси остается практически неизменной. Следовательно, размер промежуточных областей практически не изменяется с ростом содержания

СКЭПТ в смесях, в которых ПП является матрицей.

В то же время для смеси с $\phi_{\text{эл}} = 0.76$ об. долей, в которой каучуковая фаза является матрицей, величина T_2''' возрастает, а T_2'' не наблюдается вообще. По-видимому, данный факт связан с тем, что количество промежуточных областей, в которых полимерные цепи ПП образуют физическую сетку, довольно ограничено. Это предположение подтверждается выводами работы [17].

Величина времени релаксации медленно спадающей компоненты T_2' резко возрастает от 4.2×10^{-2} мс до 0.143 мс при введении в ПП всего лишь 0.05 об. долей СКЭПТ. При последующем увеличении содержания СКЭПТ в смеси наблюдается дальнейший рост значений T_2' , а также интенсивности данной компоненты I' . Следовательно, по мере увеличения содержания СКЭПТ в смеси структура аморфных областей ПП изменяется, по-видимому, за счет диффузии молекул каучука в межкристаллические области.

Рассмотрим теперь, как влияет введение агентов вулканизации на релаксационное поведение отдельных компонентов (ПП, СКЭПТ) и смесей на их основе.

При введении ВС в ПП время релаксации быстро спадающей компоненты T_2''' уменьшается, а времена релаксации T_2'' и T_2' , соответствующие промежуточным и аморфным областям, повышаются вследствие частичного формирования β -модификации ПП. Особенно следует отметить, что для аморфных областей величина T_2' возрастает почти в 2 раза, а интенсивность компоненты понижается более, чем в 2 раза. Значит, частичное формирование β -ПП приводит к изменению структуры аморфных областей.

Время релаксации СКЭПТ имеет тенденцию к уменьшению с повышением содержания серы в ВС, т.е. с ростом плотности сшивок. Аналогичный результат был получен в работе [20].

Значения времен спин-спиновой релаксации динамически вулканизованных смесей ПП–СКЭПТ в присутствии ВС зависят от концентрации вулканизующих агентов. Динамическая вул-

Таблица 3. Времена спин-спиновой релаксации T_2 и интенсивность I компонентов смесей ПП-СКЭПТ

[ПП] : [СКЭПТ], об. доли	[S], мас.ч.	T_2 , мс	I , %	$T_2'' \times 10^2$, мс	I'' , %	$T_2''' \times 10^3$, мс	I''' , %
		аморфные области		промежуточные области		упорядоченные области	
Невулканизованные смеси							
1.00 : 0		0.042	3.5	1.64	5.5	5.20	91.0
0.95 : 0.05		0.143	3.2	1.86	9.0	5.79	87.8
0.85 : 0.15		0.142	5.0	1.67	9.0	5.64	86.0
0.74 : 0.26		0.322	8.0	2.00	8.0	5.60	84.0
0.48 : 0.52		0.345	18.0	1.50	9.0	5.60	73.0
0.24 : 0.76		0.393	50.0	—	—	8.30	50.0
0 : 1.00		0.466	—	—	—	—	—
Смеси, вулканизованные элементной серой							
0.95 : 0.05	1.0	0.176	2.0	2.04	6.9	4.99	91.1
0.85 : 0.15	1.0	0.277	5.5	1.88	11.0	5.62	83.5
0.74 : 0.26	1.0	0.300	10.8	2.06	7.9	6.30	81.3
0.48 : 0.52	1.0	0.357	21.5	—	—	6.65	78.5
0.24 : 0.76	1.0	0.364	64.0	—	—	8.29	36.0
Смеси, вулканизованные ВС							
1.00 : 0	0.3	0.067	2.0	1.50	7.5	4.84	90.5
	3.0	0.103	1.5	2.00	5.5	4.70	93.0
0.95 : 0.05	0.5	0.234	2.4	2.55	8.6	5.70	89.0
	1.0	0.214	3.0	2.03	4.0	4.80	93.0
	1.5	0.280	1.4	2.96	5.0	5.09	93.6
0.85 : 0.15	0.5	0.269	5.0	2.06	9.0	5.70	86.0
	1.0	0.257	3.4	1.96	6.8	4.98	89.8
	1.5	0.282	3.4	2.34	5.3	4.80	91.3
0.74 : 0.26	0.5	0.323	7.7	1.86	9.2	5.42	83.1
	1.0	0.281	6.0	1.83	7.5	5.21	86.5
	1.5	0.316	6.8	1.75	10.0	4.95	83.2
0.48 : 0.52	0.5	0.359	26.0	—	—	7.80	74.0
	1.0	0.320	20.0	—	—	6.80	80.0
	1.5	0.347	20.0	—	—	5.83	74.0
0.24 : 0.76	0.5	0.417	44.0	—	—	6.60	56.0
	1.0	0.338	45.0	—	—	7.20	55.0
	1.5	0.405	41.0	—	—	6.45	59.0
0 : 1.00	0.5	0.420	—	—	—	—	—
	1.0	0.390	—	—	—	—	—

канализация увеличивает T_2' и T_2'' в смесях с небольшим содержанием СКЭПТ ($\Phi_{эл} = 0.05$ и 0.15 об. долей) и не влияет на T_2' и T_2'' смесей с большим содержанием СКЭПТ.

Для динамически вулканизованной смеси с $\Phi_{эл} = 0.52$ об. долей не наблюдается компоненты с

промежуточным временем релаксации T_2'' , как и для смеси с $\Phi_{эл} = 0.76$ об. долей. Величина T_2'' уменьшается для композиций с содержанием СКЭПТ менее 0.52 об. долей.

На изменение величин времен спин-спиновой релаксации в динамически вулканизованных сме-

сях ПП–СКЭПТ может влиять как частичное формирование β -модификации ПП, так и плотность сшивки эластомера. Значения времен релаксации практически одинаковы для смесей, вулканизованных элементной серой и ВС. Однако в присутствии элементной серы, как было показано выше, не наблюдается формирования β -модификации ПП, следовательно, изменение времен релаксации для смесей вызвано только эффектом динамической вулканизации каучуковой фазы (табл. 3).

Итак, структура аморфных областей в смесях определяется как изменением соотношения компонентов ПП–СКЭПТ, так и концентрацией вулканизующих агентов.

Исследование деформационных свойств смесей ПП–СКЭПТ

Ранее нами были подробно исследованы деформационные свойства как невулканизованных, так и динамически вулканизованных с использованием ВС смесей на основе ПП и СКЭПТ [7]. Было показано, что вид деформационных кривых зависит от содержания СКЭПТ в смеси. Присутствие пика текучести на диаграммах растяжения зависит как от соотношения исходных компонентов смеси, так и от концентрации вулканизующих агентов.

В настоящей работе были сопоставлены деформационные характеристики смесей ПП–СКЭПТ, динамически вулканизованных элементной серой (без добавления ускорителей и активаторов) и ВС. Оказалось, что на диаграммах растяжения смесей с содержаниями эластомера 0.15–0.26 об. долей, вулканизованных ВС или элементной серой, имеются некоторые различия, характеризующие пик текучести (рис. 2). Например, при $\Phi_{\text{эл}} = 0.15$ об. долей в смеси, вулканизованной элементной серой, пик текучести уширяется, и ε_t возрастает до ~56%. При содержании СКЭПТ, равном 0.26 об. долей, и концентрации серы в ВС $[S] = 0.5$ мас. ч. пик, соответствующий пределу текучести, вырождается (табл. 4). Для смеси с таким же содержанием эластомера и вулканизированной ВС с тем же количеством серы пик текучести незначительный, однако можно определить значения σ_t и ε_t (рис. 2, кривая 5).

Таким образом, при увеличении содержания сивающих агентов наблюдается тенденция к

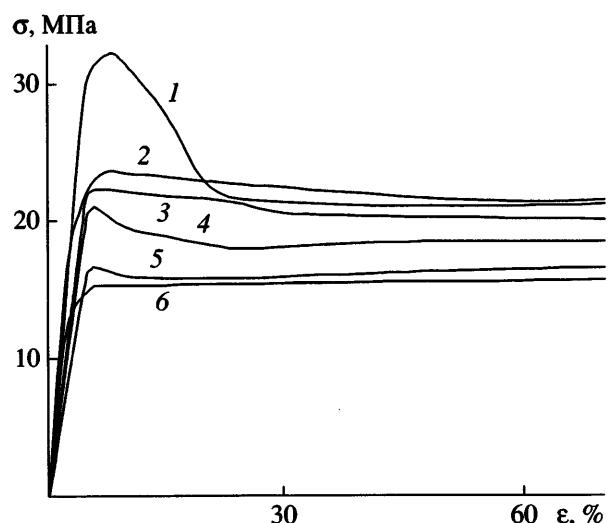


Рис. 2. Начальные участки диаграмм деформации смесей ПП–СКЭПТ с $\Phi_{\text{эл}} = 0.15$ (1, 2, 3) и 0.26 об. долей (4, 5, 6). 1, 4 – невулканизированные смеси; 3, 5 – динамически вулканизированные ВС ($[S] = 1$ мас. ч.); 2, 6 – динамически вулканизированные элементной серой ($[S] = 0.5$ мас. ч.).

вырождению пика текучести и переход к макрооднородному течению.

По современным представлениям пластическая деформация частично кристаллических полимеров осуществляется на разных структурных уровнях, включая атомно-дислокационный, макроскопический, а также различные промежуточные. Так, в настоящее время физическая природа предела текучести анализируется на основе динамической теории, суть которой сводится к тому, что все особенности начального этапа пластической деформации определяются взаимодействием двух факторов: исходной плотностью подвижных дислокаций и зависимостью скорости роста дислокаций от напряжения [21–23].

В работе [21] предполагают, что условием исчезновения пика текучести является уменьшение величины $100(\sigma_t - \sigma_m)/\sigma_m$. Результаты расчетов этого параметра в нашем случае представлены в табл. 4. Видно, что с повышением содержания СКЭПТ и концентрации вулканизующих агентов в исследуемых смесях величина $100(\sigma_t - \sigma_m)/\sigma_m$ уменьшается, что и соответствует условию исчезновения пика текучести.

В динамически вулканизованных смесях ПП–СКЭПТ величина σ_t уменьшается, а ε_t увеличивается с ростом содержания СКЭПТ независимо от

Таблица 4. Зависимость параметров пика текучести от соотношения ПП–СКЭПТ и концентрации вулканизующих агентов

[ПП] : [СКЭПТ], об. доли	[S], мас. ч.	σ_t , МПа	ε_t , %	σ_m , МПа	ε_m , %	$100(\sigma_t - \sigma_m)/\sigma_m$
Невулканизированные смеси						
0.95 : 0.05		32.2	8.0	21.5	17.4	50
0.85 : 0.15		25.2	7.1	19.2	30.0	31
0.74 : 0.26		21.2	6.4	17.7	29.0	20
Смеси, вулканизированные элементной серой						
0.95 : 0.05	1.0	30.7	8.0	22.0	20.3	40
0.85 : 0.15	0.5	22.4	7.4	19.2	56.0	17
	1.0	23.0	7.3	20.9	67.0	10
	1.5	23.5	7.7	20.3	45.0	16
0.74 : 0.26	0.5	–	–	–	–	–
	1.0	–	–	–	–	–
	1.5	–	–	–	–	–
Смеси, вулканизированные ВС						
0.95 : 0.05	1.0	31.7	7.6	22.7	21.0	40
0.85 : 0.15	0.5	23.5	5.8	20.0	27.0	18
	1.0	22.4	6.5	20.3	50.0	10
	1.5	23.1	6.1	–*	–*	–*
0.74 : 0.26	0.5	16.8	6.5	15.9	11.4	6
	1.0	–	–	–	–	–
	1.5	–	–	–	–	–

Примечание. Прочерк указывает на отсутствие пика текучести, звездочка – значения параметров не определяются из-за размытости пика текучести.

природы вулканизующей системы (табл. 4), т.е. частичное образование β -модификации ПП не влияет на величины σ_t и ε_t .

На рис. 3 приведены зависимости модуля упругости E , предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ε_p смесей ПП–СКЭПТ от содержания СКЭПТ. Видно, что изменение E и σ_p в зависимости от $\Phi_{эл}$ определяется лишь составом смеси и не связано с тем, что было использовано для вулканизации эластомерной фазы, ВС или элементная сера. Величина ε_p зависит от состава вулканизующей системы только при $\Phi_{эл} \geq 0.5$ об. долей.

Структура динамически вулканизованных композиций с $\Phi_{эл} \leq 0.76$ об. долей, т.е. вплоть до содержания компонентов, соответствующего границе обращения фаз, подобна структуре дисперсно наполненных полимерных композитов [7]. Это позволяет проанализировать прочностные и предельные характеристики на основе мо-

делей, предложенных для данного класса материалов.

В работе [7] зависимость предела текучести σ_t смесей ПП–СКЭПТ от содержания эластомера была проанализирована на основе модели минимального эффективного сечения, а также была показана возможность применения так называемого “уравнения двух третей” [24]

$$\sigma_t = \sigma_{t \text{ ПП}} (1 - \alpha \Phi_{эл}^{2/3}) \quad (1)$$

В случае исследуемых смесей ПП–СКЭПТ было получено, что коэффициент $\alpha = 1.21$. Это означает, что адгезия между частицами каучука и матрицы слабая, вследствие чего при растяжении наблюдается отслоение матрицы от дисперсной фазы и образование микропор. При дальнейшей деформации происходит рост и слияние пор, приводящие к разрушению образца.

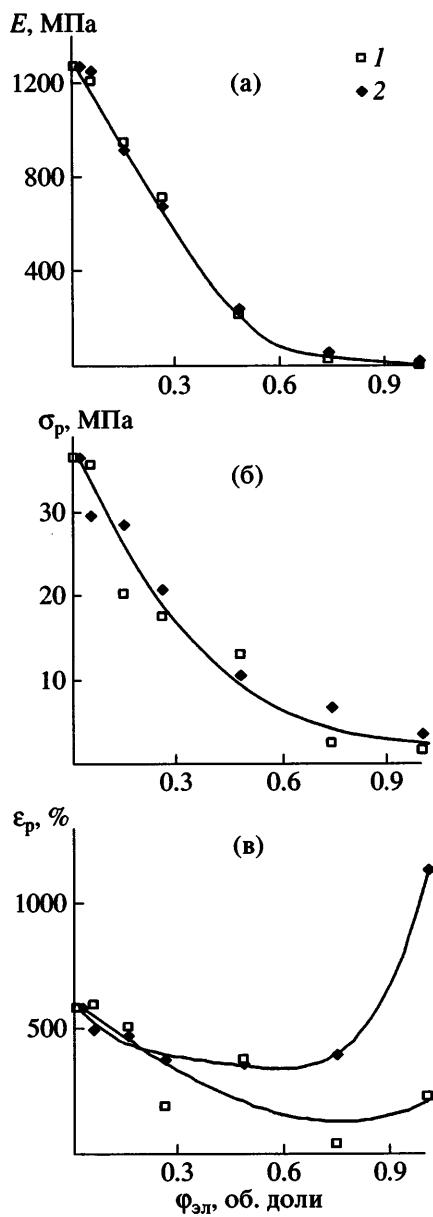


Рис. 3. Зависимости от $\Phi_{\text{ел}}$ модуля упругости E (а), предела прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ε_p (в) для динамически вулканизованных смесей ПП–СКЭПТ в присутствии ВС (1) и элементной серы (2). $[S] = 1.0$ мас.ч.

Для описания зависимости предела прочности σ_p смесей ПП–СКЭПТ от содержания эластомера было использовано следующее уравнение [7]:

$$\sigma_p = \sigma_{p\text{ ПП}} (1 - 1.09 \Phi_{\text{ел}}^{2/3}) \quad (2)$$

Оказалось, что экспериментальные зависимости $\sigma_t - \Phi_{\text{ел}}$ и $\sigma_p - \Phi_{\text{ел}}$ смесей ПП–СКЭПТ, полученных динамической вулканизацией в присут-

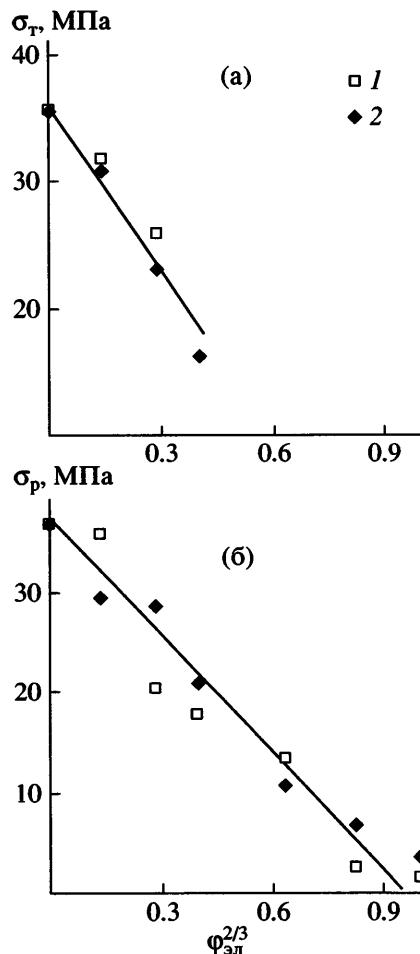


Рис. 4. Зависимости σ_t (а) и σ_p (б) от $\Phi_{\text{ел}}^{2/3}$ для динамически вулканизованных смесей ПП–СКЭПТ в присутствии ВС (1) и элементной серы (2). $[S] = 1.0$ мас.ч.

ствии элементной серы, также подчиняются уравнениям (1) с $\alpha \sim 1.21$ и (2) (рис. 4а и 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в ПП вулканизующей системы, содержащей серу, оксид цинка и органические соединения, приводит к частичному формированию β -модификации и изменению его деформационных свойств. При этом температура кристаллизации ПП возрастает, но суммарная степень кристалличности остается неизменной.

Частичное формирование β -фазы ПП происходит также при динамической вулканизации смесей ПП со СКЭПТ в присутствии указанной вулканизующей системы. Характер изменения

температуры кристаллизации зависит от состава смеси.

При добавлении в ПП или в смесь ПП–СКЭПТ элементной серы без ускорителей и активаторов вулканизации β -ПП не образуется. Частичное формирование β -модификации происходит только в присутствии ВС, и это не связано с введением СКЭПТ.

Методом ЯМР-релаксации показано, что при увеличении содержания СКЭПТ изменяется структура аморфных областей смеси.

Характер пластического течения определяется как соотношением компонентов исследованных смесей, так и составом вулканизующей системы. Частичное образование β -модификации ПП не влияет на предел текучести смесей. Предел прочности во всем диапазоне содержаний СКЭПТ и удлинение при разрыве при $\Phi_{\text{эл}} \leq 0.5$ об. долей практически не зависят от состава ВС. Уравнения на основе модели минимального сечения достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты для пределов текучести и прочности смесей в зависимости от соотношения компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polypropylene Handbook / Ed. by Moore E.P., jr. Munich: Hanser Publ., 1996.
2. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
3. Polypropylene / Ed. by Karger-Kocsis J. London: Chapman and Hall, 1995. V. 2.
4. Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3400.
5. Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4377.
6. Hoppner D., Wendorff J.H. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 6. P. 500.
7. Мединцева Т.И., Компаниец Л.В., Чадаев Д.В., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 472.
8. Coran A.Y. // Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review / Ed. by Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Munich: Hanser Publ., 1987. P. 133.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Уманского Я.С. М.: Гос. изд-во физ-мат. лит., 1961.
10. Tang J., Wang Y., Liu H., Belfiore L.A. // Polymer. 2004. V. 45. № 7. P. 2081.
11. Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., Smith C.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 3. P. 461.
12. Li J.X., Cheung W.L. // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6935.
13. Kotek J., Raab M., Baldrian J., Grellmann W. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 6. P. 1174.
14. Raab M., Scudla J., Kolarik J. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1317.
15. Karger-Kocsis J., Varga J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 2. P. 291.
16. Shi G., Chu F., Zhou G., Han Z. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. № 4. S. 907.
17. Bielinski D.M., Slusarski L., Wlochowicz A., Slusarczyk C., Douillard A. // Polym. Int. 1997. V. 44. P. 161.
18. Федотов В.Д., Шнайдер Х. Структура и динамика полимеров. Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992.
19. Blom H.P., Teh J.W., Bremner T., Rudin A. // Polymer. 1998. V. 39. № 17. P. 4011.
20. Litvinov V.M., Barendswaard W., van Duin M. // Rubber Chem. Tech. 1998. V. 71. P. 105.
21. Krausz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1975.
22. Физика прочности и пластичности. М.: Металлургия, 1972.
23. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 2. С. 2137.
24. Nicolais L. // Polym. Eng Sci. 1975. V. 15. № 4. P. 194.

**Influence of Composition of Vulcanizing System
on Structure and Properties of Dynamically Vulcanized Blends
of Isotactic Polypropylene with Ethylene–Propylene–Diene Elastomer**

T. I. Medintseva^a, S. A. Kuptsov^b, A. I. Sergeev^a, and E. V. Prut^a

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

^b Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia
e-mail: evprut@center.chph.ras.ru

Abstract—The structure of polypropylene and its blends with ethylene–propylene–diene terpolymer containing the unvulcanized and the vulcanized rubber phase was studied by the techniques of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and NMR relaxation. It was shown that partial formation of the β form of polypropylene took place during the dynamic vulcanization of blends in the presence of a vulcanizing system. The temperature and the enthalpy of melting of the blends remained practically unchanged, regardless of the presence of the β phase. By means of the NMR relaxation technique, it was established that an increase in the elastomer content led to alteration in the structure of amorphous regions of the blend. The character of plastic flow of the initial blends is determined by both the component ratio and the composition of the vulcanizing system. The amount of the β phase of PP had no effect of the yield stress of the blends. The ultimate strength and elongation at break do not depend on the vulcanizing-system composition at ethylene–propylene–diene elastomer volume fractions less than 0.5. It was shown that equations based on the model of minimal cross section fit with the experimental results for the yield stress and the breaking strength of the PP–elastomer blends depending on the component ratio.