

УДК 541.64:539(2+3)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ТРОЙНОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА¹

© 2008 г. Т. И. Мединцева*, Н. А. Ерина**, Э. В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Veeco/Digital Instruments
112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, USA

Поступила в редакцию 28.03.2007 г.
Принята в печать 18.10.2007 г.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура невулканизованных и динамически вулканизованных смесей изотактического ПП с тройным этиленпропилендиеновым сополимером при содержании последнего 5–85 мас. %. Исследованы системы на основе эластомеров двух типов – чистого и пластифицированного 50% олигомера. В процессе термической обработки (прессования) структура невулканизованных материалов претерпевает существенные изменения. Морфология динамически вулканизованных смесей, содержащих до 75 мас. % каучука, характеризуется однородным распределением сшитых частиц каучука с размерами менее 2 мкм в непрерывной матрице термопласта. В процессе смешения ПП с пластифицированным эластомером происходит диффузия олигомера в термопластичную фазу, при этом он распределяется примерно в равных долях между компонентами смеси. В результате деформационные характеристики пластифицированных систем понижаются по сравнению с материалами, не содержащими олигомер. Проведен сравнительный анализ зависимостей модуля упругости от состава исследованных смесей с теоретическими значениями, полученными с помощью моделей Кернера, Уемуры–Такаянаги, Дэвиса и Корана–Патела.

Среди полимерных материалов особое место занимают смеси на основе полиолефинов и каучуков [1, 2]. Одним из основных факторов, влияющих на механические характеристики гетерофазных систем, в том числе и на основе термопластов и эластомеров, являются их морфологические особенности: соотношение компонентов, размер, форма и характер распределения частиц дисперсной фазы в матрице, а также наличие межфазного слоя. Структура и свойства смесей ПП и невулканизированного этиленпропилендиенового эластомера (СКЭПТ) изучены достаточно подробно [3–10]. Деформационные и прочностные свойства этих систем зависят от условий получения, типа, соотношения и молекулярных характеристик исходных полимеров. Однако морфология

таких материалов не стабильна и может претерпевать существенные изменения в процессе переработки.

Свойства смесей на основе термопластов и эластомеров, в том числе на основе ПП–СКЭПТ, могут быть значительно улучшены методом динамической вулканизации [11], основанным на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит при его смешении в расплаве с термопластичным полимером. Это приводит к высокой степени дисперсности каучуковой фазы в получаемых термопластичных вулканизатах (**ТПВ**).

В работе [12] с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) исследовали морфологию смеси, содержащей ПП и 80 мас. % СКЭПТ. Было обнаружено, что в исходной невулканизированной системе ПП является дисперсной фазой. В процессе динамической вулканизации по мере роста плотности сшивки каучука происходит фазовая инверсия: ПП становится матрицей, а СКЭПТ – дисперсной фазой; при

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).

этом сшитые частицы каучука с размером порядка 0.8–2.0 мкм плотно упакованы в непрерывной матрице термопласта.

Для создания ТПВ с определенными свойствами используют различного рода наполнители и пластификаторы. В высоковязкие эластомеры часто добавляют низкомолекулярные олигомеры (масла). Это существенно влияет на структуру и реологическое поведение ТПВ [11, 13, 14], поскольку при смешении масло диффундирует из каучука и в той или иной степени распределяется между компонентами [15, 16]. При использовании метода трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) в работе [14] было показано, что распределение масла между ПП и СКЭПТ определяет вязкость ТПВ в целом.

Для изучения степени распределения масла в ТПВ используют различные экспериментальные методы, такие как DMA, ДСК, СЭМ, ТЭМ и другие, которые имеют определенные ограничения. Например, исследования с помощью СЭМ и ТЭМ связаны с трудоемкими процедурами приготовления поверхности исследуемого образца. Кроме того, электронный пучок может модифицировать или даже разрушать исходную структуру, исказяя реальную картину [17].

В последние годы широкое распространение получил еще один метод изучения поверхности различных материалов – атомно-силовая микроскопия (АСМ), являющаяся в настоящее время одной из наиболее популярных методик из семейства зондовой силовой микроскопии [18]. Этот метод позволяет помимо визуализации структурных особенностей вплоть до нанометровой шкалы проводить также локальное зондирование различных физических свойств поверхности образцов: механических, электрических, магнитных, термических и т.д. Еще один привлекательный аспект АСМ – относительная простота приготовления поверхности образцов для исследования. В частности, такой метод препарирования, как микротомирование, который незаменим для исследования морфологии полимерных смесей и композитов, в случае АСМ гораздо менее трудоемок, поскольку не требует получения ультратонких срезов и применения дополнительной стадии контрастирования компонентов окислами тяжелых металлов по сравнению с микротомированием для ТЭМ [19].

Методологические аспекты изучения структуры эластомерных материалов, в том числе и ТПВ, при помощи АСМ были рассмотрены в работе [20]. Показано, что АСМ позволяет визуализировать области с разной плотностью сшивки эластомерной фазы и исследовать влияние распределения наполнителей различной природы и пластификатора (парафинового масла) на морфологию ТПВ.

Вопрос о роли масла в процессе смешения и его распределении в динамически вулканизованных смесях до сих пор остается дискуссионным. Поэтому в настоящей работе методом АСМ изучена морфология невулканизованных и динамически вулканизованных смесей изотактического ПП и СКЭПТ, в том числе маслонаполненного, в широком диапазоне соотношений компонентов, а также исследованы их механические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных компонентов смесей использовали промышленный изотактический ПП с $M_w = 3.5 \times 10^5$, $M_n = 7.7 \times 10^4$, температурой плавления 165°C, степенью кристалличности 55%; СКЭПТ марки Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с количеством пропиленовых звеньев 35% и вязкостью по Муни 44 (при 100°C); СКЭПТ марки Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535), содержащий 50% масла, введенного в процессе синтеза, с 32% пропиленовых звеньев и вязкостью по Муни 32 (при 125°C). В составе СКЭПТ диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-норборнен (4–5%).

Механическое смешение ПП со СКЭПТ проводили при 190°C в течение 10 мин в смесителе типа “Брабендер” при скорости вращения роторов 100 об/мин. ТПВ получали методом динамической вулканизации в тех же условиях [21]. Состав исследованных смесей приведен в табл. 1. Для вулканизации использовали систему, содержащую серу в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. СКЭПТ (без учета массовой доли масла) и ускорители, выбор и содержание которых приведены в работе [22].

Морфологию смесей изучали методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе “Jeol JSM-35C”

Таблица 1. Состав исследуемых смесей

[ПП], мас. %/об. доли	[СКЭПТ], мас. %/об. доли	[ПП] : [СКЭПТ] (без учета мас. доли масла)
ПП, СКЭПТ-4044		
85/0.85	15/0.15	6.00
75/0.74	25/0.26	3.00
57/0.56	43/0.44	1.33
50/0.49	50/0.51	1.00
40/0.39	60/0.61	0.67
25/0.24	75/0.76	0.33
ПП, СКЭПТ-4535		
75/0.75	25/0.25	6.00
60/0.59	40/0.41	3.00
40/0.39	60/0.61	1.33
33/0.32	67/0.68	1.00
25/0.25	75/0.75	0.67
15/0.15	85/0.85	0.33

(Япония). Исследовали поверхность образцов, полученную сколом в жидким азоте, с последующей экстракцией эластомерной фазы из смеси толуолом при комнатной температуре в течение 1 суток.

Структурные АСМ-исследования смесей проводили на их поперечных срезах, полученных методом низкотемпературного микротомирования при -100°C на приборе "Microstar" (Microstar Technology, США). Изображения поверхности образца наблюдали на сканирующем зондовом микроскопе "MultiModeTM Nanoscope IIIaTM" (Veeco/Digital Instruments, США) в режиме соударений или прерывистого контакта (tapping modeTM) [23]. Использовали кремниевые зонды с жесткостью $\sim 40 \text{ Н/м}$ и резонансной частотой 150–200 кГц.

Для усиления фазового контраста выбрали режим, при котором амплитуда сканирования составляла 0.4–0.5 от значения амплитуды свободных колебаний зонда. В настоящей работе приводятся так называемые "фазовые" изображения, контраст на которых обусловлен изменением фазы колебаний зонда при взаимодействии с областями поверхности образца, имеющими разные физико-механические свойства. При этом темные области на изображениях соответствуют наиболее мягким компонентам смеси, а светлые – более жестким [24].

Для оценки содержания компонентов гетерофазных систем структурные изображения обрабатывали и анализировали с помощью математической процедуры программного обеспечения микроскопа "MultiModeTM Nanoscope IIIaTM" [25].

Для проведения механических испытаний смеси прессовали в виде пластин толщиной 0.35 мм при 190°C и давлении 10 МПа 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 скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности морфологической структуры смесей ПП–СКЭПТ

Исследование морфологии поверхностей поперечных сколов (срезов) отпрессованных образцов смесей ПП–СКЭПТ разного состава осуществляли с использованием методов СЭМ и АСМ.

На рис. 1а–г приведены СЭМ-микрофотографии смесей на основе СКЭПТ-4044. Темные области на снимках представляют собой пустоты, образовавшиеся в результате экстракции эластомера растворителем. В смесях с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] ≥ 1.00 матрицей является термопласт (рис. 1а–в). Морфология образца, содержащего 25 мас. % СКЭПТ-4044, характеризуется однородным распределением мелко дисперсных частиц эластомера в ПП-матрице (рис. 1а). С увеличением доли СКЭПТ до 40–50 мас. % происходит укрупнение его доменов и изменение их формы, хотя термопласт по-прежнему является матрицей (рис. 1б, в). При содержании 60 мас. % СКЭПТ-4044 в смеси наблюдается морфология взаимопроникающих фаз (рис. 1г), что согласуется с литературными данными [7, 8].

Для сравнения на рис. 1д–з также представлены АСМ-изображения поперечных срезов отпрессованных невулканизованных образцов этих же смесей. Темные области соответствуют СКЭПТ, а светлые – ПП.

Видно, что оба метода подтверждают общую тенденцию изменения морфологии с увеличением количества эластомера в смеси. Однако метод

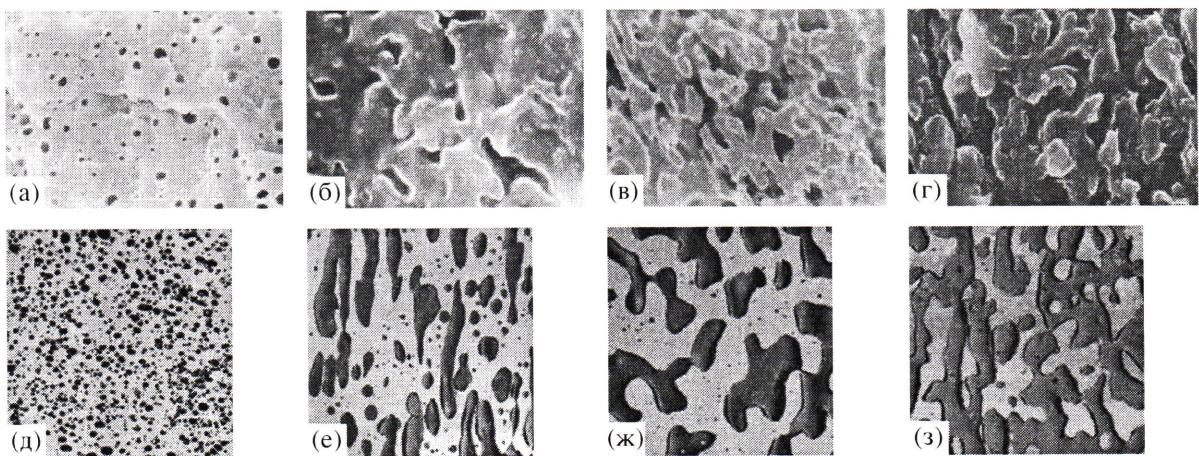


Рис. 1. СЭМ- (а–г) и АСМ-изображения (д–з) поверхностей отпрессованных образцов смесей, содержащих невулканизированный СКЭПТ-4044 с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 3.00 (а, д), 1.33 (б, е), 1.00 (в, ж) и 0.67 (г, з). Размер СЭМ-изображений 65×45 мкм, АСМ-изображений 50×50 мкм.

АСМ в данном случае более информативен, поскольку позволяет получить более детальные изображения и отчетливее визуализировать обе фазы в смесях, что, несомненно, связано с возможностями АСМ и со способом приготовления образцов.

Морфология образца, содержащего 25 мас. % эластомера, характеризуется однородным распределением мелкодисперсных частиц с размерами менее 0.3 мкм (рис. 1д). В смесях с соотношением компонентов, равным 1.33 и 1.00, присутствуют как мелкие частицы каучука с диаметром $\sim 0.5\text{--}4.0$ мкм, так и более крупные домены со средним размером 10×20 мкм, распределенные в непрерывной ПП-матрице (рис. 1е, ж).

Структура смесей до и после прессования различна. Это наиболее заметно в случае материалов с большим содержанием СКЭПТ (≥ 50 мас. %). На рис. 2 представлены АСМ-изображения смесей с каучуками обоих типов до и после термической обработки (прессования). Видно, что непосредственно после смешения наблюдается морфология взаимопроникающих фаз (рис. 2а, в). Структура отпрессованных образцов в обоих случаях резко меняется – частицы эластомера существенно укрупняются (рис. 2б, г). Вероятно, это является следствием интенсивного течения более низковязкого ПП в условиях воздействия температуры и давления, а также коалесценции мелких эластомерных частиц в крупные домены в отсутствие трехмерной сетки, образующейся при вулканизации.

Дальнейшее повышение содержания СКЭПТ-4044 (> 60 мас. %) приводит к инверсии фаз, когда уже эластомер становится матрицей. На рис. 3 представлены такого рода морфологические картины отпрессованных смесей при одном и том же соотношении компонентов с невулканизированным (рис. 3а) и вулканизированным (рис. 3б) эластомером. Видно, что в обоих случаях домены ПП со средним размером $\sim 0.5\text{--}4$ мкм однородно распределены в матрице СКЭПТ. Следует отметить, что процесс динамической вулканизации не приводит к существенным изменениям морфологии: домены ПП однородно распределены в матрице эластомера, и их размер в среднем почти не меняется (рис. 3б). Однако форма доменов становится более правильной, что, по-видимому, является следствием кристаллизации ПП в матрице вулканизованного СКЭПТ, имеющего большую жесткость.

По мере увеличения доли ПП и уменьшения количества СКЭПТ в динамически вулканизованных смесях кардинально изменяется морфология. На рис. 4 представлены АСМ-изображения попечерных срезов образцов динамически вулканизованных смесей с различным соотношением ПП и маслонаполненного СКЭПТ-4535.

Для всех систем наблюдается структура, для которой характерно относительно однородное распределение мелких доменов СКЭПТ со средними размерами $\sim 0.2\text{--}2.0$ мкм неправильной формы в непрерывной матрице термопласта. Изрезанная форма внешнего контура этих доменов делает площадь их взаимодействия с матрицей

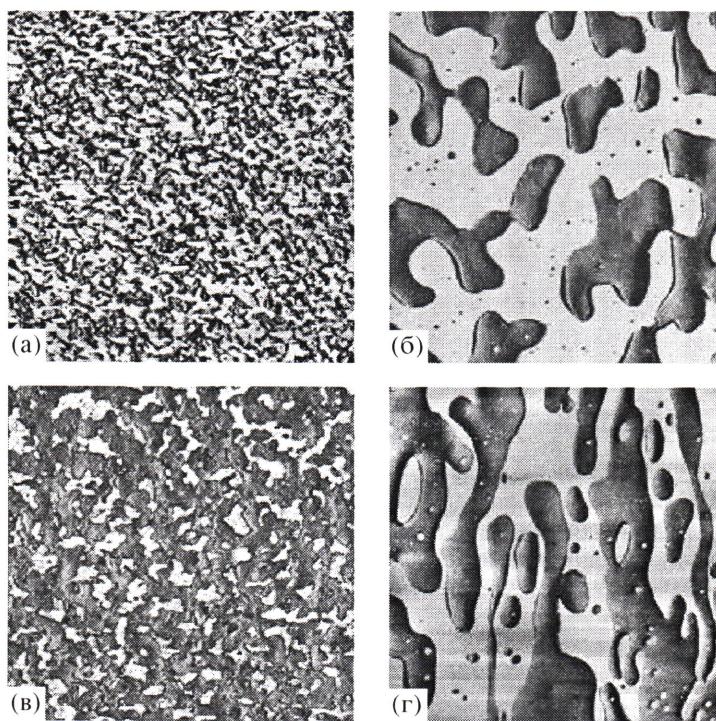


Рис. 2. АСМ–изображения образцов невулканизованных смесей, содержащих 50 мас. % СКЭПТ-4044 (а, б) и 75 мас. % СКЭПТ-4535 (в, г) до (а, в) и после прессования (б, г). Размер изображений 50×50 мкм.

гораздо более развитой по сравнению со смесями, содержащими невулканизованный эластомер.

Размер каучуковых частиц и их распределение в ПП-матрице для динамически вулканизованных ТПВ на основе СКЭПТ-4044, морфологию которых рассматривали ранее [26], примерно такие же, как и для смесей, содержащих СКЭПТ-4535.

Увеличение содержания СКЭПТ в смеси сравнительно слабо влияет на размер его частиц.

Сшитые каучуковые частицы формируют трехмерный структурный каркас, плотность которого возрастает с повышением их концентрации. Это происходит, по-видимому, в результате агломерации частиц СКЭПТ. Структура динамически вулканизованных смесей, содержащих до 75 мас. % каучука, аналогична структуре наполненных композитов. Она стабильна и не претерпевает существенных изменений даже после нескольких циклов переработки в отличие от смесей с невулканизированным СКЭПТ [21].

Таким образом, динамическая вулканизация смещает границу обращения фаз в сторону увеличения содержания эластомера до 75 мас. % по сравнению со смесями с невулканизированным СКЭПТ, для которых переход к морфологии непрерывных взаимопроникающих фаз, а затем и их инверсии наблюдается при более низких содержаниях эластомера ($\sim 50\text{--}60$ мас. %).

На АСМ-изображениях высокого разрешения, представленных на рис. 5, видны более тонкие структурные особенности ТПВ, содержащих два типа эластомера, при одинаковом соотношении [ПП] : [СКЭПТ] = 0.67 (без учета массовой доли масла). Наблюдаются как зоны, соответ-

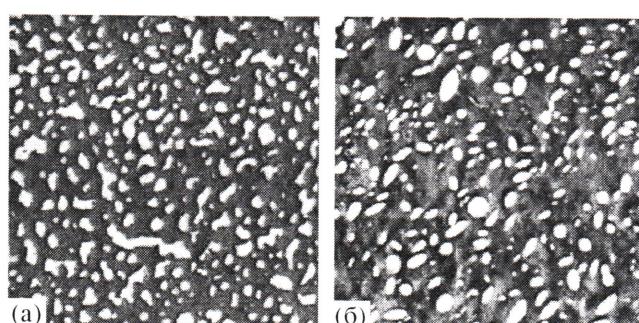


Рис. 3. АСМ–изображения поверхности образцов отпрессованных смесей, содержащих невулканизованный (а) и вулканизованный (б) СКЭПТ-4044 в количестве 75 мас. %. Размер изображений 30×30 мкм.

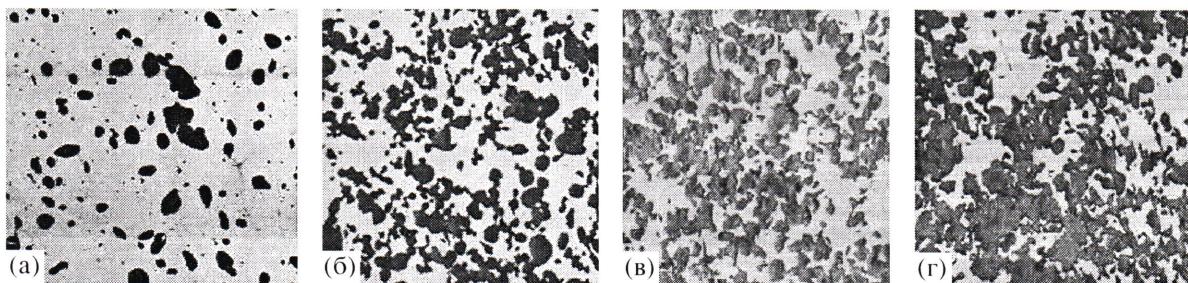


Рис. 4. АСМ-изображения отпрессованных ТПВ, содержащих СКЭПТ-4535 с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 6.00 (а), 1.33 (б), 1.00 (в) и 0.67 (г). Размер изображений 15 × 15 мкм.

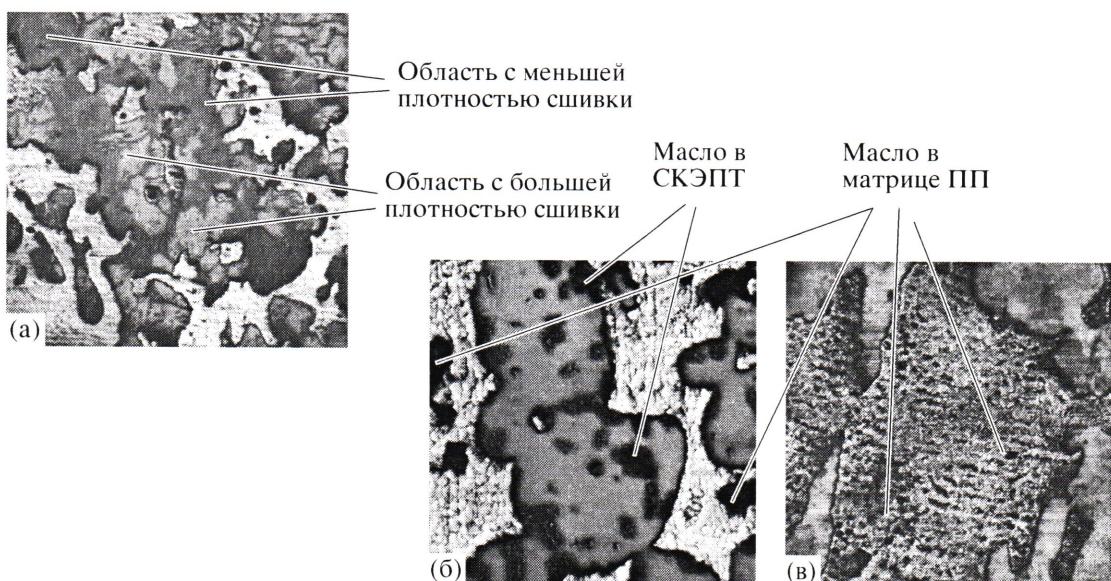


Рис. 5. АСМ-изображения высокого разрешения для ТПВ, содержащих СКЭПТ-4044 (а) и СКЭПТ-4535 (б, в) с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 0.67 (без учета массовой доли масла). Размер изображений 3 × 3 мкм.

ствующие ПП-матрице (самые светлые области), так и домены СКЭПТ-4044, внутри которых четко визуализируются области с разным контрастом (рис. 5а). Факт проявления различного контраста в эластомерных включениях свидетельствует о наличии механической гетерогенности, обусловленной, очевидно, различной плотностью сшивки каучуковой фазы. Более светлые области с большей плотностью сшивки и наоборот.

Из микрофотографий, иллюстрирующих структурные особенности ТПВ с маслонаполненным СКЭПТ-4535, следует, что и в каучуковых доменах, и в матрице ПП присутствуют темные включения нанометрового масштаба, которые, вероятно, соответствуют местам скопления масла (рис. 5б, в). Это свидетельствует о том, что в

процессе смешения масло перераспределяется между СКЭПТ и ПП, т.е. часть его остается в эластомере, а другая диффундирует в аморфные области ПП.

Математическая процедура обработки АСМ-изображений дала возможность провести анализ соотношения компонентов смесей и сравнить полученные значения с исходными (или заявляемыми), а также сделать оценочные выводы о распределении масла [25]. Эта методика позволяет оценить площадь, занимаемую сильно различающимися по контрасту фазами. Анализировали изображения размерами 50 × 50 мкм (для невулканизированных смесей) и 15 × 15 мкм (для динамически вулканизированных ТПВ), на которых

Таблица 2. Сравнение исходного соотношения компонентов маслонаполненных смесей с соотношением, полученным в результате обработки ACM-изображений

Исходное соотношение [ПП] : [СКЭПТ-4535]	Соотношение [ПП] : [СКЭПТ-4535], полученное после анализа ACM-изображений
Невулканизированные смеси	
1.33	1.20
1.00	0.81
0.67	0.67
Динамически вулканизированные смеси	
1.33	1.32
1.00	0.99
0.67	0.66

Таблица 3. Механические характеристики смесей ПП–СКЭПТ

Соотношение [ПП] : [СКЭПТ] (без учета мас- совой доли масла)	Модуль упругости E , МПа	Предел прочности σ_p , МПа	Удлине- ние при разрыве ϵ_p , %
ПП, СКЭПТ-4044			
3.00	1170/715	18.6/17.6	260/190
1.33	520/380	12.0/16.3	190/300
1.00	395/215	11.0/13.2	170/370
0.67	245/110	7.4/10.0	160/320
ПП, СКЭПТ-4535			
3.00	330/370	10.8/13.1	110/190
1.33	110/120	5.4/8.2	140/340
1.00	38/66	2.8/7.1	170/400
0.67	25/38	2.3/5.2	260/400

Примечание. В числителе указаны значения механических параметров для невулканизированных смесей, в знаменателе – для динамически вулканизированных.

четко визуализируются только две фазы – термопластика и эластомера.

Для смесей ПП и СКЭПТ-4535 было обнаружено, что площадь, занимаемая светлой фазой (ПП) по величине больше заявленной, а темной фазы (СКЭПТ) – меньше. Другими словами, в процессе смешения происходит диффузия масла в термопластичную матрицу.

В табл. 2 приведены значения исходных соотношений, которые рассчитывали без учета массовой доли масла в СКЭПТ-4535, и величин, полученных после обсчета изображений. Для невулканизированных смесей существует некоторый разброс между заявленными и полученными расчетными значениями соотношений термопласт–эластомер, а для динамически вулканизированных ТПВ наблюдается хорошее совпадение величин.

Это дает основание утверждать, что в процессе смешения масло распределяется между термопластом и эластомером примерно в равных долях.

Механические свойства смесей ПП–СКЭПТ

Механические характеристики (модуль упругости E , предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p) исследуемых систем ПП–СКЭПТ представлены в табл. 3.

Как отмечалось выше, динамически вулканизированные смеси, содержащие до 75 мас. % СКЭПТ, обладают трехмерным структурным каркасом, образованным близко расположенным доменами сшитого каучука, которые разделены совсем тонкими слоями термопластичного ПП. Именно такая морфология обуславливает сочетание механического поведения, присущего традиционным вулканизатам, и реологического поведения, характерного для термопластов.

В результате динамической вулканизации величины модуля упругости изменяются по-разному для систем, содержащих два типа каучука: понижаются для смесей на основе СКЭПТ-4044 и увеличиваются для маслонаполненных композиций. По-видимому, разный характер изменения модуля упругости в зависимости от состава обусловлен структурой СКЭПТ.

Как ождалось, вследствие диффузии части масла из каучука в термопласт значения модуля упругости и предела прочности смесей, содержащих маслонаполненный СКЭПТ-4535, существенно ниже, чем эти же характеристики для материалов на основе СКЭПТ-4044. Однако значения удлинения при разрыве для ТПВ обоих типов приблизительно одного порядка (в пределах погрешностей эксперимента) и не зависят от присутствия масла в смеси.

Полученные зависимости механических характеристик от состава были проанализированы в рамках моделей, предложенных для гетерофазных систем.

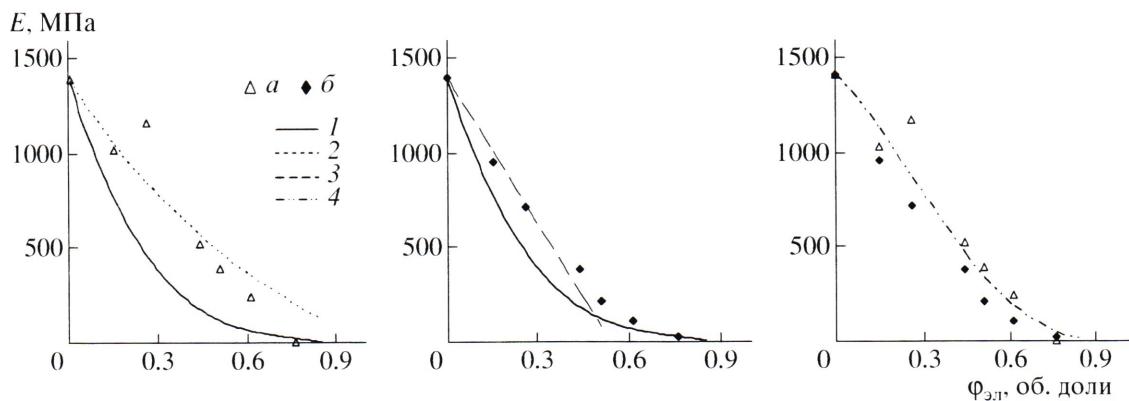


Рис. 6. Зависимости величин модуля упругости E смесей на основе СКЭПТ-4044 от содержания эластомера $\Phi_{\text{ел}}$. Точки – экспериментальные данные для смесей с невулканизированным эластиомером (a) и ТПВ (b). Кривые 1–4 – теоретические кривые, полученные при расчетах по уравнениям (3), (1), (2) и (4) соответственно.

Среди уравнений, позволяющих рассчитать величины модуля упругости двухфазной смеси, наиболее часто применяют уравнения Кернера [27] и Уемуры–Такаянаги [28], которые были разработаны для морфологии дисперсного типа. Для расчета зависимостей модуля упругости от состава гетерогенных смесей с морфологией взаимопроникающих непрерывных фаз может быть применимо уравнение Дэвиса, полученное на основе анализа существующих моделей макроскопически изотропных и гомогенных двухфазных композитных материалов [29].

Все эти уравнения для смесей термопластов с эластиомерами могут быть записаны следующим образом:

уравнение Кернера

$$E = E_{\text{ПП}} \frac{1}{1 + (\phi_{\text{ел}}/\phi_{\text{ПП}})[15(1 - \mu)/(7 - 5\mu)]} \quad (1)$$

уравнение Уемуры–Такаянаги

$$E = E_{\text{ПП}} \frac{(7 - 5\mu)\phi_{\text{ПП}}}{(7 - 5\mu) + (8 - 10\mu)\phi_{\text{ел}}} \quad (2)$$

уравнение Дэвиса

$$E^{1/5} = E_{\text{ПП}}^{1/5}(1 - \phi_{\text{ПП}}) + E_{\text{ел}}^{1/5}\phi_{\text{ел}}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости смеси; $E_{\text{ПП}}$, $E_{\text{ел}}$, $\phi_{\text{ПП}}$, $\phi_{\text{ел}}$ – модули упругости и объемные доли ПП и СКЭПТ соответственно; μ – коэффициент Пуассона матрицы, равный 0.35. Для расчетов использовали полученные экспериментально величины

модулей упругости полимеров: $E_{\text{ПП}} = 1400$ МПа, для невулканизированных эластиомеров $E_{\text{ел}} = 1.3$ МПа (СКЭПТ-4044) и 0.4 МПа (СКЭПТ-4535), для вулканизированных каучуков $E_{\text{ел}} = 2.0$ МПа (СКЭПТ-4044) и 0.6 МПа (СКЭПТ-4535).

На рис. 6 представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (1)–(3) величин модуля упругости от состава для смесей ПП и СКЭПТ-4044. Видно, что для невулканизированных материалов в области содержания эластиомера $\phi_{\text{ел}} \leq 0.51$ об. долей, т.е. в области дисперсной морфологии, наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментально полученных значений модуля с рассчитанными по уравнению Кернера (кривая 2), а для динамически вулканизированных – по уравнению Уемуры–Такаянаги (кривая 3).

При увеличении количества невулканизированного СКЭПТ-4044 в смесях изменяется структура и происходит переход к морфологии взаимопроникающих непрерывных фаз. При этом экспериментальные значения модуля упругости приближаются к рассчитанным по уравнению Дэвиса (кривая 1).

В случае динамически вулканизированных ТПВ по мере повышения содержания СКЭПТ ($\phi_{\text{ел}} > 0.51$ об. долей) домены каучука сближаются, а прослойки термопласта между ними становятся все более тонкими. Плотность структурного каркаса увеличивается, и его можно рассматривать как непрерывную фазу, что и обуславливает близкие значения эксперимен-

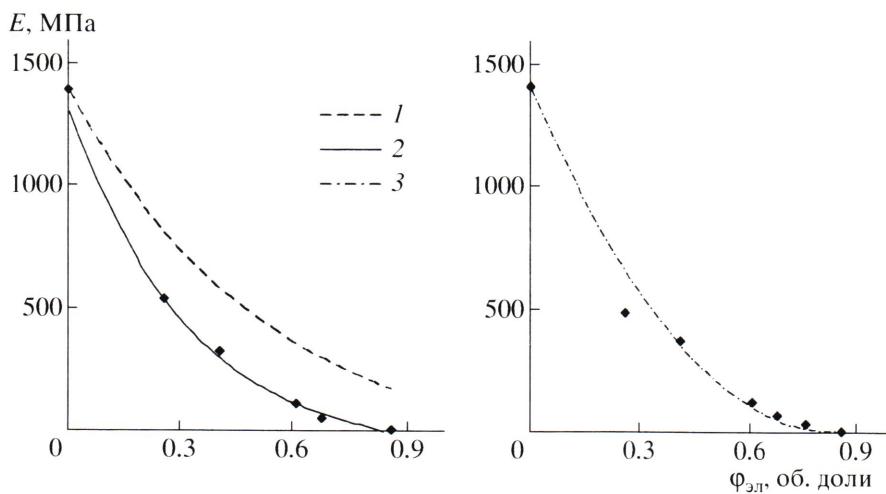


Рис. 7. Зависимости величин модуля упругости E ТПВ на основе СКЭПТ-4535 от содержания эластомера $\phi_{\text{ел}}$. Точки – экспериментальные данные, линии – теоретические кривые, полученные при расчетах по уравнениям (3) ($1, 2$ – с учетом перераспределения масла) и (4) (3).

тальных и рассчитанных по уравнению Дэвиса величин модуля упругости ТПВ (кривая 1).

Позднее Coran и Patel [30] предложили уравнение для расчета модуля упругости термопластичных эластомеров как функции содержания жесткого или мягкого наполнителя, которое является суперпозицией верхней и нижней границ значения модуля

$$E = \Phi_{\text{ПП}}^n (n\Phi_{\text{ел}} + 1) \left(\Phi_{\text{ПП}} E_{\text{ПП}} + \Phi_{\text{ел}} E_{\text{ел}} - \frac{1}{(\Phi_{\text{ПП}}/E_{\text{ПП}}) + (\Phi_{\text{ел}}/E_{\text{ел}})} \right) + \frac{1}{(\Phi_{\text{ПП}}/E_{\text{ПП}}) + (\Phi_{\text{ел}}/E_{\text{ел}})} \quad (4)$$

В этом уравнении параметр n учитывает геометрию системы: размер частиц наполнителя, агломерацию частиц и т.д. Более высокие значения n соответствуют более мягким системам. Однако по его величине невозможно определить тип структуры, существующей в данной смеси.

На рис. 6 также представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) при $n = 2$ значений модуля упругости от состава смесей, содержащих невулканизированный и вулканизованный СКЭПТ-4044. Наблюдаются хорошее совпадение данных во всем диапазоне содержания эластомера.

Зависимости модуля упругости от состава для смесей на основе маслонаполненного СКЭПТ-4535 проходят ниже теоретических, что видно, например, из расчета по модели Дэвиса (рис. 7, кривая 1). Такое несоответствие, очевидно, обусловлено фактом перераспределения масла в процессе смешения ПП со СКЭПТ. Поэтому при расчетах модуля упругости маслонаполненных ТПВ следует использовать не модуль упругости индивидуального ПП, а величину, отвечающую ПП, модифицированному маслом. Соответствующие показатели для смесей ПП–масло были получены в работе [31].

Например, в состав смеси, содержащей 60 мас. % СКЭПТ-4535, масло входит в количестве 30 мас. %. Поскольку в процессе смешения примерно половина масла диффундирует в термопласт, для расчетов необходимо применять величину модуля упругости смеси ПП с 15 мас. % масла [31]. Используя по аналогии данные для остальных составов, можно получить достаточно удовлетворительное совпадение экспериментальных величин с теоретическими, вычисленными по уравнению Дэвиса (рис. 7, кривая 2).

Расчет модуля упругости смесей на основе маслонаполненного СКЭПТ-4535 по уравнению Корана–Патела также дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными при $n \sim 2$.

Следует отметить, однако, что в случае маслонаполненных смесей при расчетах в рамках моделей Кернера и Уемуры–Такаянаги не удалось получить хорошего совпадения экспериментальных и теоретических результатов.

Таким образом, для качественных оценок зависимостей модуля упругости от состава для смесей, содержащих маслонаполненный СКЭПТ, можно использовать как модель Дэвиса, так и модель Корана–Патела. При этом особенно важно, что, зная величины модуля упругости индивидуальных полимеров и смеси при каком-либо одном их соотношении, можно прогнозировать значения модуля упругости для смесей при любых других соотношениях компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Utracki L.A. *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology*. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1989.
2. Плохоцки А. // Полимерные смеси / Под ред. Д. Поля, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
3. Polypropylene / Ed. by J. Karger-Kocsis. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
4. Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3409.
5. Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4377.
6. Coppola F., Greco R., Martuscelli E., Kammer H.W., Kumerlowe C. // Polymer. 1987. V. 28. № 1. P. 47.
7. Hoppner D., Wendorff J.H. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 6. P. 500.
8. Fortelny I., Kovar J., Sikora A., Hlavata D., Krulis Z., Novakova Z., Pelzbauer Z., Cefelin P. // Angew. Makromol. Chem. 1985. B. 132. № 1. S. 111.
9. Greco R., Mancarella C., Martuscelli E., Ragosta G., Jinghua Y. // Polymer. 1987. V. 28. № 11. P. 1929.
10. Dao K.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 12. P. 4799.
11. Abdou-Sabet S., Datta S. // *Polymer Blends* / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2000.
12. Abdou-Sabet S., Puydak R.C., Rader C.P. // Rubber Chem. Technol. 1996. V. 69. № 3. P. 476.
13. Han P.K., White J.L. // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. № 5. P. 728.
14. Jayaraman K., Kolli V.G., Kang S.Y., Kumar S., El-lul M.D. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. № 1. P. 113.
15. Sengers W.G.F., Sengupta P., Gotsis A.D., Noordermeer J.W.M., Picken S.J. // Polymer. 2004. V. 45. № 26. P. 8881.
16. Sengers W.G.F., Wubbenhorst M., Picken S.J., Gotsis A.D. // Polymer. 2005. V. 46. № 17. P. 6391.
17. Mirabella F.M., Weiskittel A. // Polym. News. 2005. V. 30. № 5. P. 143.
18. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 1. P. 57.
19. Magonov S.N. // *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. New York: Acad. Press, 2001. V. 2. Ch. 10. P. 393.
20. Yerina N., Magonov S. // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. № 4. P. 846.
21. Пат. 2069217 Россия. 1996 // Б.И. 1996. № 32.
22. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.Л., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1064.
23. Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. № 7. P. 1688.
24. Magonov S.N., Whangbo M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM*. Weinheim: VCH, 1996.
25. Ерина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2005.
26. Мединцева Т.И., Древаль В.Е., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2032.
27. Kerner E. // Proc. Phys. Soc. B. 1956. V. 69. № 8. P. 808.
28. Uemura S., Takayanagi M. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 1. P. 113.
29. Davies W.E.A. // J. Phys. D. 1971. V. 4. № 9. P. 1325.
30. Coran A.Y., Patel R. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 11. P. 3005.
31. Мединцева Т.И., Купцов С.А., Ерина Н.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 54.

Specifics of the Structure and Mechanical Properties of Blends of Isotactic Polypropylene with Ethylene–Propylene–Diene Elastomer

T. I. Medintseva^a, N. A. Erina^b, and E. V. Prut^a

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

^b Veeco/Digital Instruments,
112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, the United States
e-mail: evprut@center.chph.ras.ru

Abstract—The structure of unvulcanized and dynamically vulcanized blends of isotactic PP with ethylene–propylene–diene terpolymer (EPDM) having an EPDM content of 5–85 wt % was studied by means of atomic force microscopy. The systems based on the virgin elastomer and 50% plasticized oligomer were examined. During thermal treatment (molding), the structure of the unvulcanized materials undergoes substantial changes. The morphology of the dynamically vulcanized blends containing up to 75 wt % rubber is characterized by the homogeneous distribution of crosslinked rubber particles with a particle size of less than 2 μm in the continuous thermoplastic matrix. During PP blending with the plasticized elastomer, the oligomer diffuses into the thermoplastic phase, with this phase being distributed evenly between the blend components. As a result, the stress-strain characteristics of the plasticized systems decline relative to those of the oligomer-free materials. A comparative analysis of the dependence of the elastic modulus on the composition of the blends with the theoretical values obtained in terms of the Kerner, Uemura–Takayanagi, Davies, and Coran–Patel models was performed.