

На правах рукописи

МЕДИНЦЕВА ТАТЬЯНА ИВАНОВНА

**ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И
ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва - 2006

Работа выполнена в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Прут Эдуард Вениаминович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Карташов Эдуард Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор
Турусов Роберт Алексеевич

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Защита состоится «27» *сентября* 2006 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.012.01 в Институте химической физики им.
Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН.

Автореферат разослан «25» *марта* 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Ладыгина Т.А.

2006А
6626

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение смесей полимеров и создание на их основе новых полимерных материалов является одним из актуальных направлений в области материаловедения. Смешение позволяет целенаправленно изменять физические свойства исходных материалов. Центральной задачей смешения является получение такого материала, который бы сочетал в себе полезные свойства каждого из компонентов.

Смеси составляют, как правило, из полимеров, сильно различающихся по химической природе, поскольку именно в этом случае можно ожидать получение материала с необычным и предпочтительным комплексом свойств. Используя полимерные смеси определенного состава, можно достигнуть новых сочетаний свойств, отличных от характеристик исходных полимеров. Ярким примером таких материалов являются смеси полиолефинов с эластомерами, которые при низких содержаниях эластомеров используются как ударопрочные пластики, а при больших – как термопластичные эластомеры (ТПЭ). ТПЭ в условиях эксплуатации проявляют резиноподобные свойства, а перерабатываются – как термопласты.

Свойства материалов данного класса можно значительно улучшить, используя для их получения метод динамической вулканизации, при котором вулканизация эластомера происходит в процессе смешения его с термопластом. Применение метода динамической вулканизации позволяет исключить энергоемкую и дорогостоящую стадию вулканизации эластомерной фазы.

Благодаря своим свойствам ТПЭ могут многократно перерабатываться без существенного изменения характеристик теми же способами, что и термопластичные полимеры: литьевое формование, формование раздувом, экструзия и др., что позволяет полностью использовать отходы производства и отработанные изделия. Создание полимерных смесей, перерабатывающихся безотходно, является также важной экологической задачей.

ТПЭ на основе полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и их сополимеров) и эластомеров являются одними из перспективных материалов для практического использования, так как имеют низкую себестоимость и широкий температурный диапазон работоспособности. Наиболее высокими физико-механическими свойствами обладают гетерофазные смеси на основе полипропилена (ПП) и этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ), полученные методом динамической вулканизации.

Для создания материалов с требуемым комплексом свойств и последующего процесса их переработки в изделия необходимо экспериментальное изучение эволюции структуры и свойств смесей в широком диапазоне составов. Это позволит разработать критерии выбора оптимальных условий динамической вулканизации, так как свойства ТПЭ определяются составом смеси, природой вулканизирующих агентов, режимами смешения и формирования сетчатой структуры СКЭПТ.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом работ ИХФ РАН по теме «Изучение динамической вулканизации и особенностей реологического поведения термопластичных эластомеров на основе полиолефинов и каучуков»

РОС. НАЦИОНАЛЬН.

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

09 2006 акт

1

9/66

№ гос. рег. 01.200.2 04860, в рамках грантов РФФИ 02-03-32947 «Фундаментальные принципы регулирования кинетики физико-химических процессов в гетерофазных полимерных системах» и 05-08-01295-а «Фундаментальные принципы регулирования структуры и свойств многокомпонентных полимерных смесей методом реакционного смешения».

Цель работы. Разработка принципов регулирования структуры многокомпонентных полимерных систем с широким диапазоном физико-механических свойств.

Основные задачи исследования.

- Изучить эволюцию структуры и свойств смесей на основе ПП и невулканизованного и динамически вулканизованного СКЭПТ разного типа.
- Исследовать особенности деформационного и реологического поведения динамически вулканизованных смесей с целью установления закономерностей, обусловленных влиянием состава смеси и условиями формирования сетчатой структуры СКЭПТ.
- Определить характер распределения пластификатора (масла) в смесях ПП-СКЭПТ. Проанализировать особенности морфологии, механических и реологических характеристик маслосодержащих динамически вулканизованных смесей.

Научная новизна.

1. В широком диапазоне соотношений компонентов исследованы структура и свойства смесей изотактического полипропилена с невулканизованными и динамически вулканизованными этилен-пропилен-диеновыми эластомерами различного типа. Изучено влияние вулканизирующей системы и пластификатора (масла) на структуру и свойства исходных ПП и СКЭПТ.
2. Впервые установлено, что введение в ПП серосодержащей вулканизирующей системы приводит к формированию β -структуры ПП. Динамическая вулканизация каучуковой фазы изменяет процесс кристаллизации ПП в его смеси со СКЭПТ.
3. Исследовано влияние пластификатора (масла) на структуру и свойства ПП. Обнаружено, что ПП и масло термодинамически совместимы в расплаве. Установлено, что при смешении ПП с маслом наполненным СКЭПТ происходит перераспределение масла между компонентами, что приводит к снижению механических и реологических характеристик смесей ПП-СКЭПТ.
4. Впервые показана возможность изучения структуры аморфных областей смесей ПП-СКЭПТ методом ЯМР-релаксации.
5. Используя метод атомно-силовой микроскопии показано, что в результате динамической вулканизации изменяется морфология смесей ПП и СКЭПТ. Структура динамически вулканизованных смесей аналогична структуре наполненных композитов. Вулканизованные каучуковые частицы формируют трехмерный структурный каркас, плотность которого возрастает с увеличением их концентрации. Динамическая вулканизация смещает границу обращения фаз.
6. Найдено, что динамическая вулканизация инициирует специфические деформационные процессы в смесях ПП-СКЭПТ, характер которых

определяется соотношением компонентов смесей и практически не зависит от природы вулканизирующей системы. Реологические свойства данных материалов зависят от типа СКЭПТ и состава смесей.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты имеют принципиальное значение для понимания эволюции структуры динамически вулканизованных смесей ПП-СКЭПТ и могут быть использованы для оптимизации свойств каучуковой фазы с целью создания новых термопластичных эластомеров с заданным комплексом свойств.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: 2-ой Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Россия, 2000 г.); MoDeSt 2000 (Италия, 2000 г.); MoDeSt 2002 (Венгрия, 2002 г.); Международная конференция по каучуку и резине IRC'04 (Россия, 2004 г.); 22-ой симпозиум по реологии (Россия, 2004 г.); Europolymer 2005 (Россия, 2005 г.); Научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры 2006» (Россия, 2006 г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 15 публикаций, в том числе 7 статей.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения, изложенных в 4 главах, выводов, а также списка литературы, включающего 157 литературных ссылок. Работа изложена на 152 страницах, включает 12 таблиц и 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор.

В данной главе приведен анализ публикаций, посвященных изучению структуры и свойств смесей ПП с этилен-пропиленовыми эластомерами в широком диапазоне их содержаний: от ударопрочных смесей до ТПЭ. Рассмотрено влияние состава смеси, природы вулканизирующей системы и условий получения на структуру и свойства смесей ПП-эластомер.

Глава 2. Методическая часть.

В качестве основных объектов исследования были выбраны полимерные смеси, содержащие: изотактический полипропилен (ПП) марки 21030-16; тройные этилен-пропилен-диеновые эластомеры, не содержащие масла Buna 6470 фирмы «Bayer» (Германия) (СКЭПТ-1В) и Dutral TER 4044 фирмы «Enichem Elastomeri» (Италия) (СКЭПТ-1D); тройные маслonaполненные этилен-пропилен-диеновые эластомеры Buna 3569 фирмы «Bayer» (Германия) (СКЭПТ-2В) и Dutral TER 4535 фирмы «Enichem Elastomeri» (Италия) (СКЭПТ-2D). Диеновым компонентом в составе СКЭПТ являлся этилиден норборнен в количестве 4-5%.

В работе также использовали полученные механическим смешением маслonaполненные каучуки СКЭПТ-1D/30 и СКЭПТ-1D/50, содержащие 30% и 50% этилен-пропиленового масла (ЭПМ) соответственно.

Динамическую вулканизацию эластомеров проводили с использованием элементной серы (без добавления ускорителей и активаторов вулканизации) и серосеросодержащей вулканизирующей системы (ВС), в состав которой входили следующие ингредиенты: сера x , окись цинка $2.5x$, стеариновая кислота x , альтакс $0.25x$, тиурам $0.73x$, где значения x варьировали от 0.5 до 1.5 мас. ч на 100 мас. ч. СКЭПТ (без учета массовой доли масла).

Смешение ПП со СКЭПТ (в количестве от 0.05 до 0.85 об. долей) осуществляли в смесителе типа «Брабендер». В работе исследовали также смеси ПП-ЭПМ и ПП с вулканизирующими агентами.

Исследование структуры и свойств смесей проводили с использованием следующих методов: контрастной интерференционной оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), ЯМР-релаксации, механических и реологических испытаний, золь-гель анализа и определения предельной плотности шивки.

Глава 3. Структура и свойства смесей ПП-СКЭПТ, не содержащих масло.

3.1. Морфология смесей.

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поперечных срезов отпрессованных невулканизованных и динамически вулканизованных образцов смесей разного состава на основе СКЭПТ-1D и СКЭПТ-1B. Контраст на изображениях обусловлен изменением фазы колебаний зонда при его взаимодействии с областями поверхности образца, имеющими разные физико-механические свойства. При этом темные области на изображениях соответствуют наиболее мягким компонентам смеси (в данном случае, эластомер), а светлые – более жестким (термопласт).

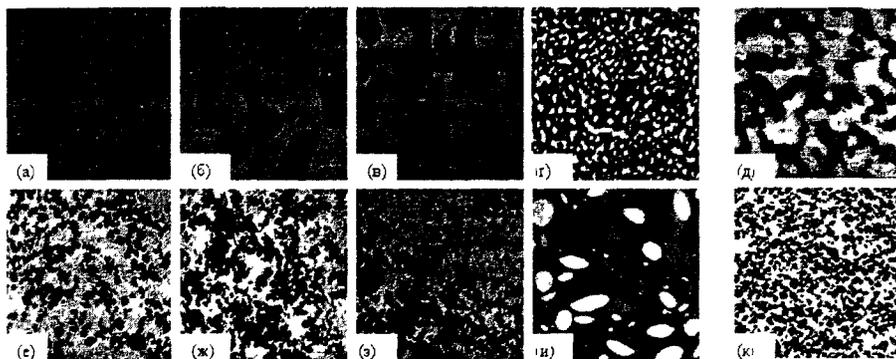


Рис. 1. АСМ-изображения образцов смесей, содержащих невулканизованные СКЭПТ-1D (а-г) и СКЭПТ-1B (д) (верхний ряд), динамически вулканизованных смесей (нижний ряд) на основе СКЭПТ-1D (е-и) и СКЭПТ-1B (к) с $\Phi_{S_2}=0.44$ (а, е), 0.51 (б, д, ж, к), 0.61 (в, з) и 0.76 (г, и) об. долей. Концентрация серы в ВС [S]=1 мас.ч. Размер изображений 30x30 мкм (верхний ряд) и 15x15 мкм (нижний ряд).

Увеличение количества невулканизованного эластомера в смеси приводит к укрупнению доменов СКЭПТ, при этом меняется не только их размер, но и форма (рис. 1а-в). Домены эластомера равномерно распределены в термопластичной матрице смеси с содержанием СКЭПТ $\varphi_{эл}=0.44$ об. долей. На изображениях видны как мелкие частицы с диаметром $\sim 0.5 - 4.0$ мкм, так и более крупные, достигающие в длину 20 мкм и более, а в ширину – до 10 мкм. Укрупнение частиц эластомерной фазы происходит, по-видимому, в результате их коалесценции при термической обработке смесей, в данном случае – прессования. В диапазоне $0.44 < \varphi_{эл} < 0.51$ об. долей термопласт по-прежнему является матрицей. Область концентраций СКЭПТ в смеси от 0.51 до 0.61 об. долей – это область взаимного проникновения непрерывных фаз.

Из сравнения рис. 1б и рис. 1д видно, что морфология смесей, содержащих одинаковое количество (0.51 об. долей) СКЭПТ-1 двух типов, отличается. В смеси на основе СКЭПТ-1В наблюдается переход к морфологии взаимопроникающих непрерывных фаз, а аналогичная смесь, содержащая СКЭПТ-1Д, характеризуется матричной структурой: домены эластомера довольно больших размеров распределены в непрерывной матрице ПП.

При дальнейшем увеличении количества эластомера в смеси (более 0.61 об. долей) структура образцов невулканизованных смесей существенно изменяется – происходит инверсия фаз (рис. 1г): матрицей становится эластомер, а дисперсной фазой – ПП. Домены термопласта размерами $\sim 0.5-4$ мкм имеют неправильную форму и однородно распределены в матрице СКЭПТ. Динамическая вулканизация данной смеси не приводит к существенным изменениям в морфологии (рис. 1и). Однако форма доменов термопласта становится более правильной.

Динамическая вулканизация смесей с содержаниями каучука менее 0.76 об. долей меняет морфологию смесей ПП и СКЭПТ: образуются бесформенные и более мелкие частицы СКЭПТ, однородно распределенные в непрерывной матрице термопласта (рис. 1е-з, к). Размер частиц каучука в смеси не превышает $\sim 0.2-2$ мкм, а межфазная граница становится гораздо более развитой по сравнению со смесями, содержащими невулканизованный эластомер.

Структура динамически вулканизованных смесей в данном диапазоне содержания эластомера аналогична структуре наполненных композитов. Увеличение содержания СКЭПТ при одной и той же концентрации серы сравнительно слабо влияет на размер его частиц. Вулканизованные каучуковые частицы формируют трехмерный структурный каркас, плотность которого возрастает с увеличением их концентрации. Это происходит, по-видимому, в результате агломерации частиц СКЭПТ. В случае смеси, содержащей СКЭПТ-1В, агломерация выражена гораздо слабее (рис. 1к).

Оказалось, что динамическая вулканизация смещает границу обращения фаз: для невулканизованных смесей переход к морфологии непрерывных фаз и, как следствие, обращение фаз наблюдается в диапазоне $\varphi_{эл} \sim 0.5-0.6$ об. долей, а для ТПВ – около 0.76 об. долей.

3.2. Исследование структуры смесей методами РСА и ДСК.

Как показали исследования структурных характеристик ПП и смесей ПП с невулканизованным СКЭПТ, кристаллическая фаза ПП характеризуется моноклинной (α) модификацией. Величина температуры плавления ($T_{пл}$) ПП не зависит от состава смеси в диапазоне содержаний эластомера $\varphi_{эл} < 0.76$ об. долей и составляет $165.5-166^{\circ}\text{C}$. При увеличении $\varphi_{эл}$ $T_{пл}$ понижается до $162.5-164^{\circ}\text{C}$.

Величина температуры кристаллизации ($T_{кр}$), также как и $T_{пл}$, не зависит от состава смеси в диапазоне $\varphi_{эл} \leq 0.51$ об. долей и составляет $112.5-114.5^{\circ}\text{C}$. При увеличении содержания СКЭПТ до 0.76 и 0.86 об. дол. $T_{кр}$ понижается до 111°C и 93°C соответственно.

Добавление ВС к ПП и процесс динамической вулканизации смесей ПП-СКЭПТ с использованием ВС приводит к изменению их теплофизических параметров и структурных характеристик ПП. На дифрактограммах помимо рефлексов α -модификации наблюдается также рефлекс β -модификации ПП, интенсивность которого увеличивается с ростом содержания ВС в ПП.

Формирование β -модификации ПП наблюдается только при динамической вулканизации с использованием ВС и отсутствует в смесях, содержащих невулканизованный эластомер, т.е. СКЭПТ не проявляет зародышеобразующего действия в процессе кристаллизации ПП.

Температура плавления ПП с ростом количества ВС уменьшается от 166.5°C до 163.5°C , а $T_{кр}$ повышается на 9°C : от 113°C до 122°C . Энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ и кристаллизации $\Delta H_{кр}$ остаются постоянными в пределах погрешностей эксперимента, следовательно, и суммарная степень кристалличности остается также неизменной. Величины $T_{пл}$ и теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$) динамически вулканизованных с использованием ВС смесей не зависят от образования β -модификации, остаются практически постоянными и равными $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ исходного ПП. Характер изменения $T_{кр}$ и теплоты кристаллизации ($\Delta H_{кр}$) зависит от состава смеси.

Динамическая вулканизация с использованием ВС смеси с высоким содержанием эластомера (0.86 об. долей) приводит к повышению $T_{кр}$ на 17°C по сравнению со смесью, содержащей такое же количество невулканизованного СКЭПТ. В этом случае возрастает также $\Delta H_{кр}$ (на 25 Дж/г) и становится равной по величине энтальпии кристаллизации исходного ПП.

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

В случае добавления в ПП только элементной серы и для динамически вулканизованных с ее использованием смесей на дифрактограммах отсутствует рефлекс β -ПП, при этом теплофизические параметры ПП и смесей ($T_{пл}$, $T_{кр}$, $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$) не изменяются во всем диапазоне содержаний эластомера.

3.3. Исследование структуры смесей методом ЯМР-релаксации.

Результаты изучения структурных характеристик ПП, СКЭПТ и смесей на их основе методом измерения времен спин-спиновой релаксации представляют собой анализ времени T_2 релаксационной кривой спада намагниченности как суммы трех экспонент, обусловленных: 1) аморфными областями; 2) промежуточными областями, в которых полимерные цепи образуют физическую сетку за счет зацеплений; 3) упорядоченными (кристаллическими) областями. Время релаксации быстро спадающей компоненты T_2^{***} соответствует процессам в кристаллических областях, T_2^{**} - в промежуточных областях, а медленно спадающей T_2^* - в аморфных областях. Для каждой компоненты определены ее интенсивность и время релаксации.

Для смесей ПП с невулканизованным СКЭПТ 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 снижается с уменьшением содержания ПП, а интенсивность компоненты I^{**} возрастает от 5.5% до 9.0% при $\varphi_{эл}=0.05$ об. дол. и при дальнейшем увеличении содержания 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 $\varphi_{эл}=0.76$ об. дол., в которой каучуковая фаза является матрицей, величина T_2^{***} возрастает, а T_2^{**} не наблюдается вовсе. По-видимому, этот факт связан с тем, что количество промежуточных областей, в которых полимерные цепи ПП образуют физическую сетку, довольно ограничено.

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.

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, возрастают вследствие частичного формирования β -структуры ПП. В особенности следует отметить, что для аморфных областей величина T_2^* возрастает почти в два раза, а интенсивность компоненты снижается более, чем в два раза.

Значения времен спин-спиновой релаксации динамически вулканизованных смесей ПП-СКЭПТ в присутствии ВС зависят от концентрации вулканизирующих агентов. Динамическая вулканизация увеличивает величину T_2^* и T_2^{**} в смесях с небольшим содержанием СКЭПТ ($\varphi_{эл}=0.05$ и 0.15 об. дол.) и не влияет на T_2^* и T_2^{**} смесей с большим содержанием СКЭПТ. Для смеси с $\varphi_{эл}=0.52$ об. дол. не наблюдается

компоненты с промежуточным временем релаксации T_2^{**} , также как и для смеси с $\varphi_{эл}=0.76$ об. дол. Величина T_2^{***} уменьшается для композиций с содержанием СКЭПТ менее 0.5 об. долей.

На изменение величин времен спин-спиновой релаксации в динамически вулканизованных смесях ПП-СКЭПТ может оказывать влияние как образование β -модификации ПП, так и изменение плотности сшивки эластомера. Значения времен релаксации практически одинаковы для смесей, вулканизованных элементной серой и ВС. Однако в присутствии элементной серы, как было показано выше, не происходит образование β -модификации ПП, следовательно, изменение времен релаксации для смесей вызвано только эффектом динамической вулканизации СКЭПТ.

Таким образом, структура аморфных областей в смесях определяется как изменением соотношения компонентов ПП-СКЭПТ, так и концентрацией вулканизирующих агентов.

3.4. Механические свойства смесей.

Особенности деформационного поведения смесей.

Вид диаграмм растяжения образцов смесей, содержащих невулканизованный СКЭПТ, зависит от количества эластомера в смеси $\varphi_{эл}$. Например, для смесей на основе СКЭПТ-1D вид деформационных кривых меняется от характерной для ПП кривой с образованием шейки и упрочнением на конечной стадии растяжения при $\varphi_{эл} \leq 0.44$ об. долей до кривой макрооднородного деформирования при $\varphi_{эл} \geq 0.44$ об. долей.

Для смесей, содержащих невулканизованный СКЭПТ-1B, переход к макрооднородному деформированию происходит при меньших количествах эластомера, а именно, уже при $\varphi_{эл}=0.51$ об. долей отсутствует пик текучести на кривых растяжения. Различия в морфологии смесей, содержащих два типа СКЭПТ, оказывают влияние на их деформационное поведение: смеси на основе СКЭПТ-1D характеризуются более грубым распределением доменов эластомера, что и приводит к меньшим значениям предельной прочности и разрывных удлинений.

При динамической вулканизации происходит изменение морфологии: сшитые частицы каучука образуют трехмерный структурный каркас, что влияет на деформационное поведение смесей ПП-СКЭПТ. Присутствие пика текучести на диаграммах растяжения зависит как от соотношения исходных компонентов в смеси, так и от количества сшивающего агента (серы). Например, для смеси с содержанием СКЭПТ-1D в количестве 0.26 об. долей предел текучести на деформационной кривой наблюдается при концентрации серы 0.5 мас.ч., а при $[S]=1.0$ мас.ч. он вырождается.

В динамически вулканизованных смесях ПП-СКЭПТ величины σ_T и ε_T уменьшаются с ростом содержания СКЭПТ независимо от природы вулканизирующей системы, т.е. частичное образование β -модификации ПП не влияет на величины σ_T и ε_T .

Зависимости механических характеристик от состава.

Зависимости модуля упругости и предельных характеристик от содержания эластомера в невулканизованных смесях демонстрирует рис. 2. Величины E и σ_p уменьшаются с ростом $\varphi_{эл}$ (рис. 2а, б).

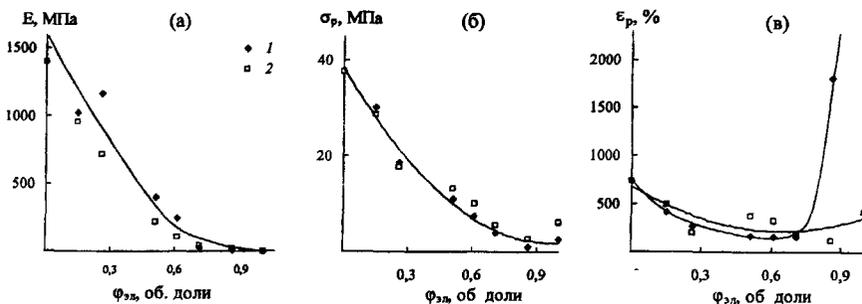


Рис. 2. Зависимости модуля упругости E (а), предельной прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от содержания эластомера $\varphi_{эл}$ для невулканизованных (1) и динамически вулканизованных (2) смесей, содержащих СКЭПТ-1D. Концентрация серы в ВС [S] = 1.0 мас.ч.

При дальнейшем увеличении содержания эластомера более 0.61 об. долей происходит обращение фаз: каучуковая фаза становится непрерывной, а ПП – дисперсной. При этом наблюдается падение модуля упругости и резкий рост удлинения при разрыве. При большом содержании СКЭПТ в смеси механические свойства невулканизованных смесей все больше приближаются к свойствам невулканизованного СКЭПТ.

Для динамически вулканизованных смесей с $\varphi_{эл} \leq 0.76$ об. долей значения ϵ_p несколько превышают ϵ_p невулканизованных смесей того же состава, и они практически линейно зависят от количества СКЭПТ. В то же время при $\varphi_{эл} \geq 0.76$ об. долей, т.е. когда каучуковая фаза становится матрицей, величина ϵ_p для сшитых композиций ниже, чем для несшитых того же состава (рис. 2в).

На рис. 3 приведены зависимости механических характеристик динамически вулканизованных смесей от концентрации сшивающего агента (серы). Динамическая вулканизация каучуковой фазы приводит к изменению модуля упругости по сравнению со смесями, содержащими невулканизованный эластомер (рис. 3а). Это изменение зависит от соотношения компонентов и количества сшивающего агента.

С увеличением концентрации серы значения предела прочности σ_p для динамически вулканизованных смесей незначительно повышаются при $\varphi_{эл} \geq 0.26$ об. долей (рис. 3б). При меньшем содержании эластомера наблюдается разброс значений σ_p .

Величины ϵ_p практически не зависят от количества сшивающего агента, исключением являются смеси с $\varphi_{эл} \geq 0.76$ об. долей (рис. 3в), для которых при вулканизации резко уменьшается значение ϵ_p .

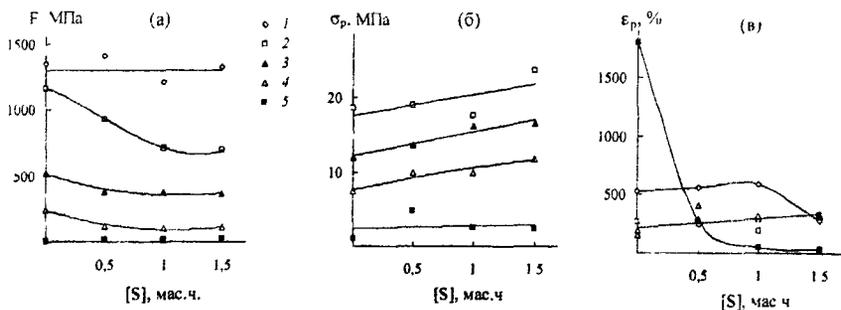


Рис. 3. Зависимости модуля упругости E (а), предела прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от концентрации серы $[S]$ для смесей на основе СКЭПТ-1Д с $\phi_{1,1}=0.05$ (1), 0.26 (2), 0.44 (3), 0.61 (4), 0.76 об. долей (5).

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что при вулканизации каучуковой фазы изменение механических характеристик обусловлено морфологией смесей.

Анализ моделей, описывающих механические характеристики

На основе существующих моделей расчета величин модулей упругости гетерофазных смесей получено удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими, рассчитанными по уравнению Корана во всем диапазоне составов смесей, уравнениям Кернера (для смесей с невулканизованным эластомером) и Такаянаги (для динамически вулканизованных смесей) в диапазоне содержаний СКЭПТ вплоть до 0.5 об. долей. При увеличении количества эластомера в смеси наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с теоретическими, полученными при расчетах с использованием уравнения Дэвиса, предложенного для морфологий непрерывных фаз.

Структура смесей, содержащих небольшое количество невулканизованного СКЭПТ, характеризуется однородным распределением мелкодисперсных частиц эластомера в ПП матрице, а структура динамически вулканизованных смесей с $\phi_{2,1} \leq 0.76$ об. долей подобна структуре дисперсно наполненных полимерных композитов. Это позволяет проанализировать пределы текучести и прочности исследуемых смесей на основе моделей, предложенных для данного класса композитов.

Используя модель минимального эффективного сечения, было получено, что в диапазоне концентраций эластомера $\phi_{2,1} \leq 0.5$ об. долей выполняется так называемое «уравнение двух третей», т.е. значения предела текучести смеси σ_T линейно уменьшаются с увеличением $\phi_{2,1}$: $\sigma_T = \sigma_{\text{тпн}}(1 - 0.98\phi_{2,1}^{2/3})$. Такая форма уравнения свидетельствует о том, что эффективно нагруженное сечение в несшитых смесях близко к минимальному, и полимерные прослойки, несущие нагрузку, деформируются почти одноосно. Величина коэффициента 0.98 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.

Для предела прочности σ_p наполненных полимерных композитов также соблюдается «уравнение двух третей»: $\sigma_p = \sigma_{\text{рпн}}(1 - \beta\varphi_{\text{эл}}^{2/3})$, где коэффициент β учитывает распределение напряжений в области дисперсных частиц, определяемое межфазным взаимодействием. Из полученных в данной работе результатов следует, что в случае смесей с несшитым СКЭПТ $\beta = 1.14$. Для сшитых композиций значение коэффициента уменьшается до 1.09. Тенденция уменьшения β свидетельствует об улучшении межфазного взаимодействия.

3.5. Особенности реологического поведения смесей.

На рис. 4 приведены зависимости эффективной сдвиговой вязкости ПП, СКЭПТ-1 и невулканизованных смесей на их основе. Из сравнения полученных результатов видно, что СКЭПТ-1В почти на порядок более вязкий, чем СКЭПТ-1Д, и их вязкости значительно превышают вязкость ПП.

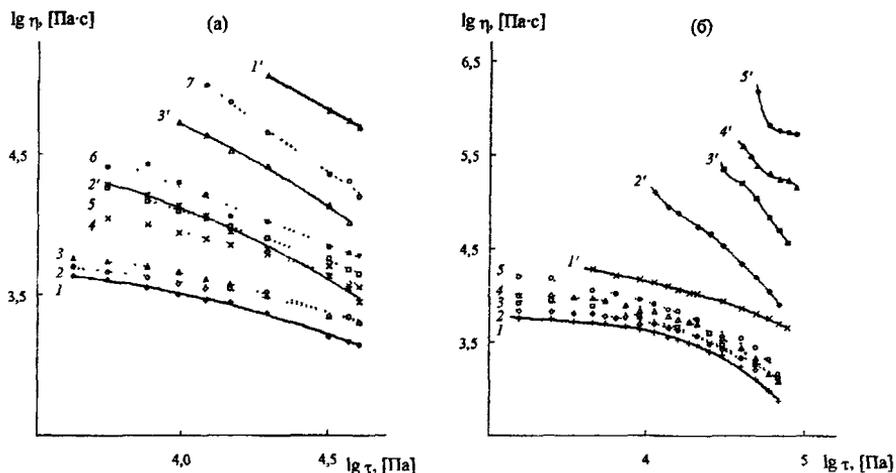


Рис. 4. (а) Зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП (1), СКЭПТ-1В (1'), невулканизованных смесей на их основе с $\varphi_{\text{эл}} = 0.15$ (2), 0.26 (3), 0.51 (4), 0.61 (5), 0.71 (6), 0.76 (7); для динамически вулканизованных смесей с $\varphi_{\text{эл}} = 0.15$ (2'), 0.26 (3') об. долей.

(б) Зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП (1), СКЭПТ-1Д (1') и невулканизованных смесей на их основе с $\varphi_{\text{эл}} = 0.44$ (2), 0.51 (3), 0.61 (4), 0.76 (5); для динамически вулканизованных смесей с $\varphi_{\text{эл}} = 0.44$ (2'), 0.51 (3'), 0.61 (4'), 0.76 (5') об. долей.

Кривые течения смесей, содержащих невулканизованный эластомер, лежат в области между кривыми течения ПП и СКЭПТ. Для смесей, содержащих СКЭПТ-1В в количестве менее 0.5 об. долей наблюдается небольшой рост вязкости с уменьшением напряжения сдвига в области $\lg \tau \leq 4.5$ [МПа]. В случае же смесей, содержащих СКЭПТ-1Д, с уменьшением

напряжения сдвига в области $|\dot{\gamma}| \leq 4.0$ [МПа] наблюдается тенденция к достижению постоянного значения вязкости η_0 , отвечающего режиму ньютоновского течения.

На рис. 4 приведены также зависимости вязкости от напряжения сдвига для динамически вулканизованных смесей ПП и СКЭПТ-1, сшитых с помощью вулканизующей системы, содержащей 1 мас.ч. серы.

Следует отметить, что течение динамически вулканизованных смесей, содержащих СКЭПТ-1В, сильно затруднено, и в данной работе течение наблюдали только для смесей с малым количеством каучуковой фазы, т.е. до 0.26 об. долей. При сравнительно малом увеличении количества каучука, т.е. с 0.15 до 0.26 об. долей вязкость данных смесей возрастает на порядок по сравнению с вязкостью смесей, содержащих невулканизованный эластомер.

В случае динамически вулканизованных смесей, содержащих СКЭПТ-1, течение наблюдается почти во всем диапазоне содержаний эластомера, в котором ПП является матрицей, т.е. вплоть до $\phi_{эл} = 0.76$ об. долей.

Динамически вулканизованные смеси проявляют значительную аномалию вязкости, значения которой в большинстве случаев оказывается гораздо (в десятки и сотни раз) выше вязкости смесей с несшитым эластомером. Снижение напряжения сдвига в области $|\dot{\gamma}| \leq 4,5$ [МПа] приводит к резкому возрастанию вязкости. Такое поведение характерно для сильно структурированных систем, для которых при достаточно низких $\dot{\gamma}$ в расплаве проявляется предел текучести.

Зависимости вязкости смесей, содержащих невулканизованный СКЭПТ, от их состава лежат ниже аддитивной кривой. Полученные закономерности свидетельствуют о том, что исследованные смеси характеризуются слабым межфазным взаимодействием, что должно приводить к расслоению фаз на границе их раздела. Вязкость как сшитых, так и несшитых смесей на основе обоих каучуков возрастает с увеличением количества СКЭПТ. Однако это происходит сильнее в случае более вязких динамически вулканизованных смесей. Различие в изменении вязкостей смесей, содержащих сшитый и несшитый каучук, обусловлено, очевидно, различной структурой смеси и разным ее изменением с составом для смесей обоих типов, а также разным механизмом их течения.

Таким образом, динамическая вулканизация существенно повышает вязкость смесей ПП со СКЭПТ-1, реологическое поведение которых зависит от марки эластомера.

Глава 4. Особенности структуры и свойств маслонеполненных смесей ПП-СКЭПТ.

Поскольку динамическая вулканизация существенно повышает вязкость ППВ, для улучшения их эластичности и реологического поведения в смесь часто добавляют пластификаторы, в частности, масла. Во время смешения масло в той или иной степени распределяется между ПП и каучуком. Поэтому в данной работе представлялось целесообразным исследовать его влияние на

структуру и свойства не только смесей ПП-СКЭПТ, но и отдельных компонентов.

4.1. Влияние масла на структуру и свойства компонентов смесей - ПП и СКЭПТ.

Морфология ПП характеризуется плотно упакованными сферолитами размером от 50 до 80 мкм, имеющими вид усечённых сфер, образующихся в результате столкновения сферолитов в ходе их роста (рис. 5а). Введение этилен-пропиленового масла (ЭПМ) заметно меняет процесс кристаллизации. Даже небольшое количество ЭПМ (0.05 об. долей) приводит к его локализации в межсферолитном пространстве с образованием сферолитов правильной сферической формы и к значительному росту их размеров до 100-120 мкм, что свидетельствует о заметном уменьшении пространственных ограничений в ходе кристаллизации (рис. 5б). Дальнейшее увеличение концентрации ЭПМ в ПП сопровождается существенным увеличением степени полидисперсности сферолитов по размерам: от очень крупных, до 150 мкм в диаметре, до совсем мелких 5-10 мкм (рис. 5в, 5г).

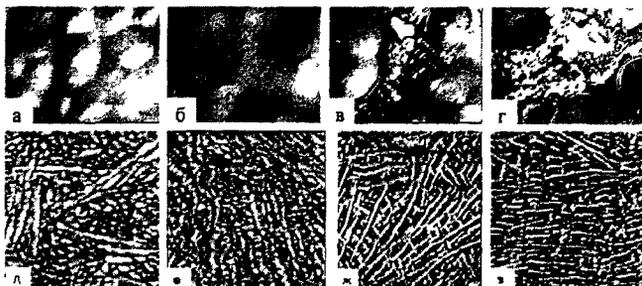


Рис. 5. Оптические микрофотографии (а-г) и АСМ-изображения (д-з) поверхностей образцов ПП (а, д) и смесей ПП-ЭПМ с содержанием масла $\phi_m = 0.05$ (б, е), 0.09 (в, ж), 0.27 об долей (г, з) Размер оптических изображений - 260x170 мкм. АСМ-изображений - 800x800 нм

На рис. 5д-з приведены также АСМ-изображения поверхностной ламелярной структуры сферолитов ПП. Толщина ламелей существенно зависит от содержания ЭПМ в смеси: она уменьшается в два раза при введении в ПП 0.27 об. долей ЭПМ.

Из данных, полученных при помощи РСА, следует, что кристаллическая фаза как в ПП, так и в его смесях с ЭПМ, представляет собой моноклинную модификацию. Положение рефлексов ПП в смесях не зависит от содержания масла ϕ_m . Это означает, что ЭПМ в исследованном диапазоне концентраций не проникает в кристаллические области ПП, и поэтому параметры элементарной ячейки и, соответственно, плотность кристаллитов последнего не претерпевают изменений.

Исследование теплофизических характеристик смесей ПП-ЭПМ показало, что наблюдается тенденция к уменьшению $T_{пл}$ с ростом ϕ_m , а $\Delta H_{пл}$ ПП

незначительно уменьшается. Это указывает на то, что степень кристалличности ПП немного снижается и слабо зависит от содержания масла. Следовательно, ЭПМ влияет на процесс формирования ламелярной структуры ПП, снижая энергию образования складок. Смеси ПП-ЭПМ представляют собой гетерогенные системы из частично-кристаллического ПП и ЭПМ, кристаллизующегося при низких температурах.

Установлено, что ПП и ЭПМ термодинамически совместимы во всем диапазоне составов выше $T_{пл}$ ПП. Диаграмма состояний такой системы относится к диаграммам эвтектического типа. Выше $T_{пл}$ ПП имеет место гомогенный расплав ПП и ЭПМ. При охлаждении расплава происходит кристаллизация высокоплавкого компонента (ПП), а его аморфная фаза обогащена пропиленовыми фрагментами ЭПМ. Это способствует тому, что в процессе кристаллизации происходит уменьшение толщины ламелей и, соответственно, снижение температуры плавления ПП.

Увеличение содержания масла приводит к существенному снижению вязкости смесей по сравнению с вязкостью ПП. В области $|\dot{\gamma}| \leq 3.7$ [Па] с уменьшением напряжения сдвига наблюдается тенденция к достижению начальной вязкости η_0 , отвечающей ньютоновскому течению. Основываясь на модели свободного объема, в работе было получено, что зависимость $\ln \eta_0$ смесей ПП-ЭПМ от содержания масла ϕ_m имеет линейный характер и описывается соотношением: $\ln \eta_0 = \ln \eta_0 - 0.34 \phi_m$.

Добавление ЭПМ в ПП изменяет вид диаграмм растяжения: с увеличением содержания масла в ПП происходит переход от пластического деформирования образцов к квазихрупкому. Величины модуля упругости E и предельных характеристик (предела прочности σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p) уменьшаются с ростом содержания масла. Экспериментальные результаты достаточно удовлетворительно описываются уравнениями, полученными на основе модели, в которой деформируется матрица – ПП.

Исследование предельной плотности сшивок СКЭПТ разных типов показало, что ее величина растет с увеличением концентрации сшивающего агента для всех типов эластомера по-разному: с повышением содержания серы [S] от 0.5 до 1.5 мас.ч. значения возрастают на порядок для СКЭПТ-1D и почти в два раза для СКЭПТ-2 обоих типов. Однако абсолютные величины данного параметра для маслonaполненных эластомеров значительно ниже. Вероятно, это обусловлено частичным растворением компонентов вулканизирующей системы в пластификаторе, содержащемся в каучуке.

Максимальное значение плотности сшивки для СКЭПТ-1D в ~ 10 раз больше, чем для СКЭПТ-2D и в 2 раза – чем для СКЭПТ-2B. При этом величина данного параметра для СКЭПТ-1B при концентрации серы в ВС [S]=0.5 мас.ч. наибольшая из всех исследованных каучуков и превышает аналогичные показатели для СКЭПТ-1D в ~ 8 раз.

Как невулканизированный, так и вулканизированный СКЭПТ-1B характеризуются большими величинами модуля упругости по сравнению со СКЭПТ-1D. Однако последний обладает большим удлинением при разрыве и большей предельной прочностью при вулканизации. Вулканизация, в целом,

приводит к увеличению модуля упругости, предела прочности и уменьшению удлинения при разрыве СКЭПТ.

Добавление масла в СКЭПТ-1D приводит к существенному снижению его модуля упругости и предельных характеристик. В целом, маслонеполненные эластомеры имеют более низкие величины модуля упругости и предельной прочности.

Эластомеры СКЭПТ-2, содержащие в своем составе 50% масла, характеризуются большей вязкостью, чем СКЭПТ-1. Добавление ЭПМ в СКЭПТ-1D приводит к снижению его вязкости.

4.2. Влияние масла на морфологию смесей ПП-СКЭПТ.

Структура смесей, содержащих СКЭПТ-1D, характеризуется наличием крупных доменов каучука анизотропной формы размерами свыше 5 мкм. Механическое смешение СКЭПТ-1D с маслом не приводит к снижению размеров частиц в данных смесях. Очевидно, что при таком способе пластификации СКЭПТ сдвиговые усилия недостаточны для получения материалов с высокой степенью дисперсности эластомерной фазы в термопластичной матрице.

Морфология смесей на основе двух типов СКЭПТ-2 аналогична морфологии смесей, не содержащих масло: смеси с невулканизованной эластомерной фазой имеют такое же распределение и размеры доменов СКЭПТ. В процессе термической обработки (прессования и реологических испытаний) происходит изменение структуры смесей с невулканизованными эластомерами: значительно меняются размеры как фазы СКЭПТ, так и ПП. Динамическая вулканизация изменяет морфологию смесей ПП и СКЭПТ-2 содержаниями каучука менее 0.76 об. долей так же, как и смесей без масла.

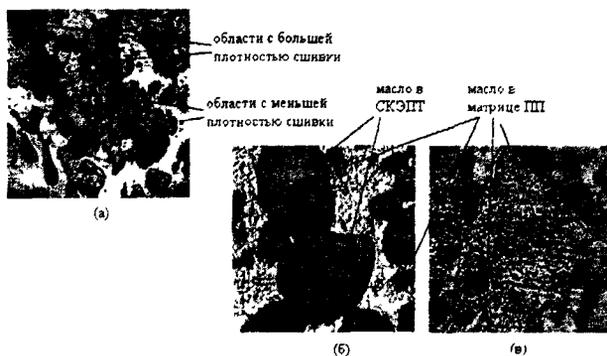


Рис. 6. АСМ-изображения образцов динамически вулканизованных смесей ПП с СКЭПТ-1D (а), СКЭПТ-2В (б) и СКЭПТ-2D (в). Соотношение [ПП] [СКЭПТ]= 0.67 (без учета массовой доли масла) Концентрация серы в ВС [S]=1 мас.ч.

Размер изображений 3x3 мкм.

Различия в структуре смесей, не содержащих и содержащих масло, наблюдаются только на наноровне. На рис. 6 представлены АСМ-изображения

поверхности поперечных срезов образцов динамически вулканизованных смесей на основе СКЭПТ-1D и СКЭПТ-2 с одинаковым отношением [ПП]:[СКЭПТ] (без учета доли ЭПМ). Примечательно, что для смеси, не содержащей масла, на изображениях внутри доменов каучука четко визуализируются зоны с более светлым и более темным контрастом, что свидетельствует о наличии механической гетерогенности, обусловленной, очевидно, различной плотностью сшивки эластомерной фазы (рис. 6а). Более светлые области соответствуют областям с большей плотностью сшивки и наоборот.

Домены ПП, которые можно визуализировать по самому яркому фазовому контрасту, и вулканизованные домены маслonaполненного СКЭПТ-2 содержат нанометровые темные включения, которые, вероятно, соответствуют маслу (рис. 6б, в). Можно предположить, что в процессе получения смеси ЭПМ перераспределяется между ПП и СКЭПТ: часть масла диффундирует в аморфные области ПП.

Данные, полученные после математической обработки АСМ-изображений, позволяют сделать вывод о том, что в процессе смешения ПП со СКЭПТ-2D масло распределяется между термопластом и эластомером примерно в равных долях.

4.3. Механические свойства смесей, содержащих маслonaполненные эластомеры.

Вид деформационных кривых для смесей, содержащих маслonaполненный СКЭПТ-2, с увеличением $\varphi_{эл}$ изменяется также, как и в случае смесей без масла: от характерной кривой с образованием шейки и упрочнением на конечной стадии растяжения при $\varphi_{эл} \leq 0.6$ об. долей до кривой макрооднородного деформирования при $\varphi_{эл} \geq 0.6$ об. долей. Динамическая вулканизация приводит к изменению деформационного поведения рассматриваемых смесей: переход от пластического течения к макрооднородному с постепенным возрастанием прочности наблюдается при меньших содержаниях СКЭПТ-2.

Характер зависимостей механических параметров смесей на основе СКЭПТ-2 от состава аналогичен соответствующим зависимостям для смесей, не содержащих масла. Поскольку динамически вулканизованные смеси обладают трехмерным структурным каркасом, то они характеризуются значительно большими величинами предельной прочности и предельного удлинения, чем аналогичные материалы на основе невулканизованного эластомера. Значения предельного удлинения для всех динамически вулканизованных смесей одного порядка (в пределах ошибки) и не зависят от наличия масла в смеси.

В общем случае значения модуля упругости и предельной прочности маслonaполненных смесей, содержащих невулканизованный СКЭПТ-2, существенно ниже, чем эти же характеристики для смесей, не содержащих масло.

На рис. 7 приведены зависимости механических характеристик динамически вулканизованных смесей на основе СКЭПТ-2D от концентрации

серы. Динамическая вулканизация приводит к возрастанию величин модуля упругости, предельной прочности и разрывного удлинения рассматриваемых смесей. Однако концентрация серы незначительно влияет на данные показатели. Вероятно, это связано с тем, что при изменении концентрации сшивающего агента величины предельной плотности сшивок СКЭПТ-2D, как было рассмотрено выше, возрастают также незначительно. Величины ϵ_p практически не зависят от количества сшивающего агента.

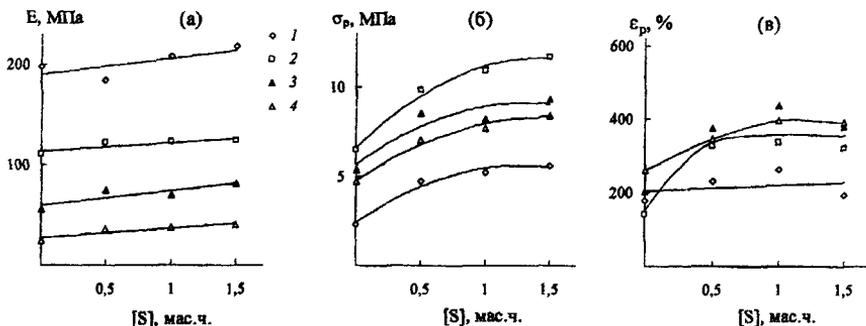


Рис. 7. Зависимости модуля упругости E (а), предела прочности σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) от концентрации серы $[S]$ для смесей на основе СКЭПТ-2D с $\phi_{эл}=0.05$ (1), 0.26 (2), 0.44 (3), 0.61 (4), 0.76 об. долей (5).

Механическое введение масла в СКЭПТ-1D не приводит к изменению характера зависимостей механических характеристик динамически вулканизированных смесей на основе СКЭПТ-1D/30 и СКЭПТ-1D/50 от концентрации серы по сравнению со смесями на основе СКЭПТ-1D, не содержащими масло. Однако величины модуля упругости и предельной прочности данных материалов существенно снижаются, а значения предельных удлинений практически одинаковы и не зависят от количества ЭПМ.

На основе существующих моделей расчета модулей упругости гетерофазных систем, показана применимость уравнения Корана для зависимостей модуля смесей ПП-СКЭПТ-2 от состава. Наблюдается также хорошее совпадение экспериментальных значений с теоретическими, полученными при расчетах по уравнению Дэвиса, при использовании зависимостей модуля упругости смесей ПП-ЭПМ от состава.

4.4. Реологические свойства маслонеполненных смесей.

Механическое добавление масла в СКЭПТ-1D приводит к значительному снижению вязкости смесей с невулканизированными СКЭПТ-1D/30 и СКЭПТ-1D/50 по сравнению с вязкостью ПП. В то время как динамическая вулканизация значительно повышает вязкость данных материалов, и значения вязкости становятся такими же, как и у смеси, не содержащей масла.

Зависимости эффективной сдвиговой вязкости η от напряжения сдвига τ для невулканизованных и динамически вулканизованных смесей на основе маслонеполненных каучуков СКЭПТ-2 представлены на рис.8.

В области $\lg \tau \leq 3,5$ [МПа] для смесей, содержащих невулканизованный СКЭПТ-2, как и для смесей, не содержащих масло, с уменьшением τ наблюдается тенденция к достижению постоянного значения вязкости η_0 , отвечающего режиму ньютоновского течения. Вязкость данных смесей близка к η ПП. Различие зависит от соотношения компонентов и величины напряжения сдвига. Вероятно, это связано с тем, что в процессе смешения масло диффундирует в матрицу ПП, снижая тем самым её вязкость и, соответственно, вязкость самого материала.

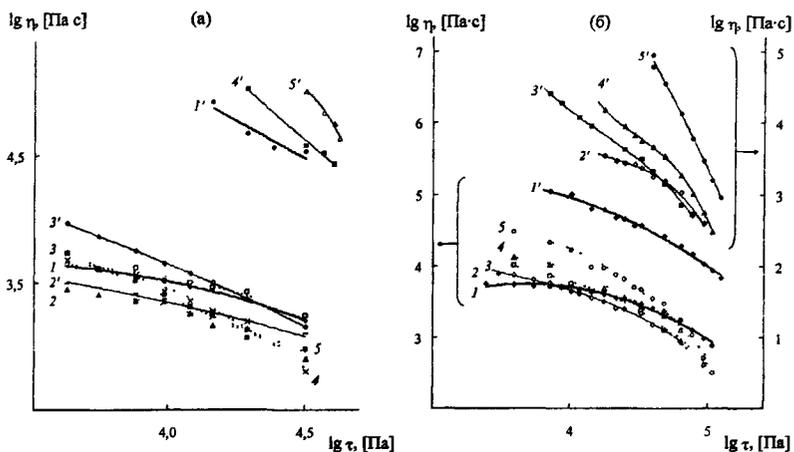


Рис. 8. (а) Зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП (1), СКЭПТ-2В (1') (сплошные линии), невулканизованных смесей на их основе (пунктирные линии) с $\phi_{эл}=0,26$ (2), 0,41 (3), 0,68 (4) и 0,76 об. долей (5), а также динамически вулканизованных смесей (сплошные линии) с $\phi_{эл}=0,26$ (2'), 0,41 (3'), 0,68 (4') и 0,76 об. долей (5'). Концентрация серы в ВС [S]=1 мас.ч.
(б) Зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для ПП (1), СКЭПТ-2Д (1') (сплошные линии), невулканизованных смесей на их основе (пунктирные линии) с $\phi_{эл}=0,41$ (2), 0,51 (3), 0,68 (4) и 0,76 об. долей (5), а также динамически вулканизованных смесей (сплошные линии) с $\phi_{эл}=0,41$ (2'), 0,51 (3'), 0,68 (4') и 0,76 об. долей (5'). Концентрация серы в ВС [S]=1 мас.ч.

Динамическая вулканизация не влияет существенно на вязкость смесей на основе СКЭПТ-2В с малым содержанием каучуковой фазы. Однако в отличие от смесей на основе СКЭПТ-1В, смеси, содержащие маслонеполненный СКЭПТ-2В, текут даже при больших содержаниях каучука.

Снижение напряжения сдвига в области $\lg \tau \leq 4,5$ [МПа] так же, как и в случае смесей, не содержащих масло, приводит к возрастанию вязкости динамически вулканизованных смесей на основе СКЭПТ-2. Для

рассматриваемых материалов также характерна тенденция к достижению предела текучести при снижении τ . Однако уменьшение содержания каучука в смеси заметно ослабляет эту тенденцию и снижает различие вязкостей смесей, содержащих вулканизованный или невулканизованный эластомер, особенно в области больших напряжений сдвига $\lg \tau > 4.4$ [МПа].

Зависимости вязкости от состава смеси.

Характер зависимостей вязкости динамически вулканизованных маслосодержащих смесей и смесей с невулканизованным СКЭПТ-2 от состава аналогичны данным зависимостям для смесей на основе СКЭПТ-1: кривые проходят через минимум в области определенных концентраций эластомера (рис. 9а, б).

Как отмечалось выше, трехмерный структурный каркас, образованный из вулканизованных частиц каучука, повышает вязкость динамически вулканизованных смесей по сравнению с невулканизованными и приводит к появлению предела текучести. В настоящей работе предел текучести $\tau_{пт}$ не был экспериментально найден из-за трудности измерений в области низких величин τ . Однако $\tau_{пт}$ удалось определить расчетным путем при линейной экстраполяции зависимости $\tau^{0.5} - \gamma^{0.5}$ при скорости сдвига $\gamma \rightarrow 0$, как это следует из уравнения Кэссона, которое справедливо для наполненных полимерных композиций в случае низких напряжений сдвига. С уменьшением содержания СКЭПТ существенно (в 4-5 раз) снижаются и пределы текучести сшитых смесей на основе обоих каучуков (рис. 9в). При этом их величины для смесей, содержащих СКЭПТ-2Д, при всех концентрациях оказываются в несколько раз ниже, по-видимому, вследствие ослабления взаимодействия частиц дисперсной фазы при введении масла в этот каучук.

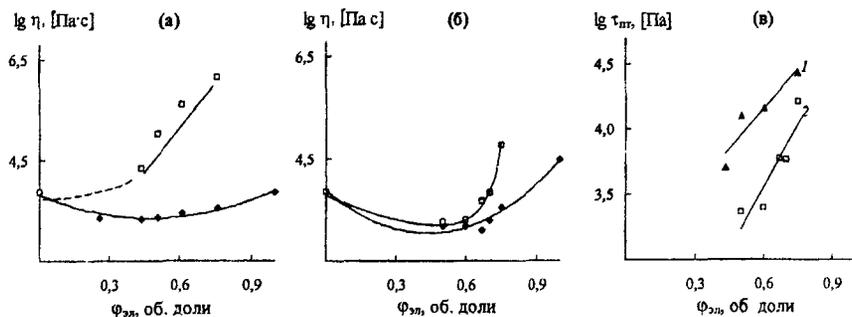


Рис. 9. Зависимости величин вязкости η (а, б) и пределов текучести τ_y (в) от содержания эластомера $\phi_{эл}$ для невулканизованных и динамически вулканизованных смесей на основе СКЭПТ-1Д (а, в, кривая 1) и СКЭПТ-2Д (б, в, кривая 2). Соотношение [ПП]:[СКЭПТ]=1.33, концентрация серы в ВС [S]=1 мас.ч., $\lg \tau=4.5$ [Па].

Одинаковый характер изменения пределов текучести с составом сшитых смесей на основе СКЭПТ-1Д и СКЭПТ-2Д свидетельствует, по-видимому, об

одинаковом характере изменения их трехмерного структурного каркаса, плотность которого, как было рассмотрено выше, возрастает с увеличением концентрации шитого каучука. Значения $\tau_{пт}$ почти не зависят от концентрации серы, взятой для динамической вулканизации смесей на основе СКЭПТ-1D. В то же время $\tau_{пн}$ смесей на основе СКЭПТ-2D оказывается в ~ 2 раза ниже.

На рис. 10 представлены зависимости вязкости от концентрации серы для динамически вулканизованных смесей на основе СКЭПТ-1D и СКЭПТ-2D. В общем случае увеличение содержания серы повышает их вязкость. Этот эффект проявляется в разной степени для смесей, содержащих данные эластомеры. В случае смесей на основе СКЭПТ-1D увеличение содержания серы от 0.5 до 1.5 мас.ч. приводит к двух - трехкратному увеличению вязкости независимо от наличия масла (рис. 10а), а вязкость смесей на основе СКЭПТ-2D практически не меняется при том же соотношении ПП и каучука (рис. 10б, кривая 4). Однако при более высоких концентрациях СКЭПТ-2D вязкость вулканизованных смесей также возрастает с повышением количества серы (рис. 10б).

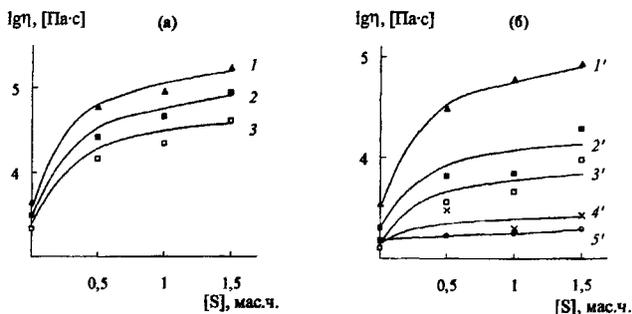


Рис. 10. (а) Зависимости вязкости η от концентрации серы $[S]$ для смесей на основе СКЭПТ-1D (1), СКЭПТ-1D/30 (2) и СКЭПТ-1D/50 (3) с соотношением $[\text{ПП}]:[\text{СКЭПТ}]=1.33$ (без учета массовой доли масла). $\lg \tau=4.4$ [Па].

(б) Зависимости вязкости η от концентрации серы $[S]$ для смесей на основе СКЭПТ-2D с соотношением $[\text{ПП}]:[\text{СКЭПТ}]=0.67$ (1'), 0.86 (2'), 1.00 (3'), 1.33 (4') и 2.00 (5') (без учета массовой доли масла). $\lg \tau=4.4$ [Па].

Для характеристики вязкости полимерных смесей используются обобщенные зависимости, которые позволяют прогнозировать реологическое поведение в расширенном диапазоне скоростей сдвига. Было получено, что данные для всех составов смесей на основе двух типов невулканизованных СКЭПТ в рамках зависимостей $\lg(\eta/\eta_0) - \lg(\dot{\gamma}\eta_0)$ оказываются представленными в довольно узкой полосе. Наибольшее отклонение значений от линейной зависимости не превышает 20%. Вязкости смесей аппроксимируются следующими линейными зависимостями: $\lg(\eta/\eta_0) = 0,67 \lg(\dot{\gamma}\eta_0) - 2,97$ в случае СКЭПТ-1D и $\lg(\eta/\eta_0) = 0,63 \lg(\dot{\gamma}\eta_0) - 2,35$ в случае СКЭПТ-2D.

Таким образом, метод обобщенной характеристики можно применять для прогнозирования реологических свойств ППЭ, содержащих невулканизованный эластомер, в расширенном диапазоне скоростей сдвига.

Выводы

1. Исследованы структура и свойства смесей изотактического полипропилена с невулканизованными и динамически вулканизованными этилен-пропилен-диеновыми эластомерами различного типа в широком диапазоне составов.
2. Показано, что динамическая вулканизация оказывает влияние на морфологию смесей ПП-СКЭПТ, изменяет механизм деформирования и реологическое поведение данных смесей. Изучено влияние вулканизирующей системы и пластификатора (масла) на структуру и свойства термопласта и эластомера.
3. Установлено, что добавление в ПП серосодержащей вулканизирующей системы приводит к формированию β -структуры ПП. При этом температура кристаллизации полимера возрастает, а суммарная степень кристалличности остается неизменной. Вулканизация каучуковой фазы влияет на кристаллизацию ПП в его смеси со СКЭПТ. Образование β -модификации ПП наблюдается только при динамической вулканизации. СКЭПТ не проявляет зародышеобразующего действия в процессе кристаллизации ПП. Структура аморфных областей в смесях определяется как изменением соотношения компонентов ПП-СКЭПТ, так и концентрацией вулканизирующих агентов.
4. Показано, что смеси ПП с этилен-пропиленовым маслом представляют собой гетерогенные системы из частично-кристаллического ПП и масла, кристаллизующегося при низких температурах. Увеличение содержания масла в смеси приводит к изменению размеров сферолитов, уменьшению размеров ламелей и, соответственно, снижению температуры плавления ПП. При этом механизм деформирования ПП постепенно меняется от пластического к квазихрупкому с существенным падением механических характеристик материала. Смесей ПП с маслом термодинамически совместимы в расплаве. В процессе смешения ПП с маслом наполненным СКЭПТ происходит перераспределение масла между фазами, часть масла диффундирует в аморфные области матрицы ПП, снижая тем самым механические и реологические характеристики смесей ПП-СКЭПТ.
5. Динамическая вулканизация изменяет морфологию смесей ПП-СКЭПТ. Обнаружено, что переход от смесей, содержащих неспитый эластомер, к смесям со сшитым каучуком при его содержаниях менее 0.76 об. долей приводит к образованию мелких частиц СКЭПТ с размерами $\sim 0.2-2$ мкм, однородно распределенных в непрерывной матрице термопласта. Структура динамически вулканизованных смесей в данном диапазоне содержания эластомера аналогична структуре наполненных композитов. Сшитые каучуковые частицы формируют трехмерный структурный каркас,

плотность которого возрастает с увеличением их концентрации. Показано, что динамическая вулканизация смещает границу обращения фаз.

6. Установлено, что динамическая вулканизация инициирует специфические деформационные процессы в смесях ПП-СКЭПТ, характер которых определяется соотношением компонентов исследованных смесей и практически не зависит от природы вулканизирующей системы. Динамическая вулканизация каучуковой фазы приводит к изменению значений модуля упругости по сравнению со смесями, содержащими невулканизованный эластомер. Это изменение зависит от типа эластомера, соотношения компонентов смеси и количества сшивающего агента. Значения предела прочности и разрывного удлинения практически не зависят от количества сшивающего агента. Уравнения на основе моделей, разработанных для данного класса полимерных материалов, достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты для модулей упругости, пределов текучести и прочности смесей в зависимости от соотношения компонентов.
7. Исследование реологических свойств показало, что динамическая вулканизация существенно повышает вязкость смесей ПП-СКЭПТ, не содержащих масла. Величина вязкости зависит от типа полимера и соотношения компонентов смеси. С увеличением концентрации сшивающего агента растет вязкость смесей, не содержащих масла. Различие в изменении вязкостей смесей, содержащих сшитый и несшитый каучук, обусловлено различной структурой смесей и разным механизмом их течения. Показана применимость метода обобщенной характеристики вязкости для смесей на основе невулканизованных эластомеров, что позволяет прогнозировать реологическое поведение исследованных материалов в расширенном диапазоне скоростей сдвига.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Т.И. Мединцева, Н.А. Ерина, Э.В. Прут «Влияние структуры тройного этиленпропиленового сополимера на физические свойства термопластичных эластомеров». 2-ой Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века». 29-31 мая 2000 г., Черногоровка. Сборник тезисов. Часть 2. С.3-27.
2. T.I. Medintseva, N.A. Erina, E.V. Prut «Effect of crosslinking degree on the structure and properties of thermoplastic vulcanizates». 1st International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt). 4-9 September 2000. Palermo, Italy. P-3 W-06.
3. T. Medintseva, N. Erina, E. Prut «Effect of oil and cured agent content on the structure and properties of thermoplastic vulcanizates». Macromolecular Symposia. 2001. V.176. №. P.49-53.
4. T.I. Medintseva, N.A. Erina, E.V. Prut «Effect of vulcanization on mechanical behavior of ethylene-propylene rubber – polypropylene blends». 2nd International Conference of Polymer Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt). 30 June – 4 July 2002. Budapest, Hungary.

5. С.А. Купцов, Т.И. Мединцева, Н.А. Ерина, Э.В. Прут «Кинетика кристаллизации смесей полипропилена с этилен-пропиленовым маслом». Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем». Издательско-полиграфический комплекс Казанского Государственного университета. 2003. Вып.10. Часть 1. С.165-168.
6. Т.И. Мединцева, В.Е. Древаль, Н.А. Ерина, Э.В. Прут «Реологические свойства термопластичных эластомеров на основе смесей изотактического полипропилена и тройного этилен-пропилен-диенового сополимера». Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т.45. №12. С.2032-2039.
7. Т.И. Мединцева, Л.В. Компаниец, Д.В. Чадаев, Э.В. Прут «Влияние динамической вулканизации на механические свойства смесей изотактического полипропилена и тройного этиленпропилендиенового эластомера». Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т.46. №3. С.472-483.
8. В.Е. Древаль, Т.И. Мединцева, Э.В. Прут «Реология термопластичных эластомеров и вулканизатов». Международная конференция по каучуку и резине IRC'04. 1-4 июня 2004 г. Москва, Россия. Сборник докладов. С.92.
9. Т.И. Мединцева, Э.В. Прут «Некоторые аспекты деформационно-прочностных свойств термопластичных эластомеров и вулканизатов». Международная конференция по каучуку и резине IRC'04. 1-4 июня 2004 г. Москва, Россия. Сборник докладов. С.157.
10. Э.В. Прут, Т.И. Мединцева «Влияние степени сшивания на деформативность смесевых термопластичных эластомеров». 22-ой симпозиум по реологии. 21-26 июня 2004 г. Валдай, Россия. Сборник докладов. С.102.
11. Л.С. Шибряева, Н.Н. Корж, С.Г. Карпова, А.А. Попов, Л.М. Чепель, Т.И. Мединцева, Э.В. Прут «Структура и кинетика кристаллизации маслonaполненного полипропилена». Химическая физика. 2004. Т.23. №11. С.78-88.
12. Т.И. Medintseva, N.A. Erina, E.V. Prut «Relationship between structure architecture and mechanical behavior of isotactic polypropylene/ethylene-propylene-diene copolymer blends». Europolymer 2005. 27 June – 1 July 2005. Moscow, Russia. Book of abstracts. P.188.
13. E.V. Prut, T.I. Medintseva, V.E. Dreval «Mechanical and rheological behavior of unvulcanized and dynamically vulcanized i-PP/EPDM blends». Macromolecular Symposia. 2006. V.233. №1. P.78-85.
14. Т.И. Мединцева, Н.А. Ерина, Э.В. Прут «Влияние динамической вулканизации на структуру и свойства смесей изотактического полипропилена и этилен-пропилен-диенового сополимера». Научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН «Полимеры 2006». 13-16 марта 2006 г. Звенигород, Россия. Сборник тезисов. С.62.
15. Т.И. Мединцева, С.А. Купцов, А.И. Сергеев, Э.В. Прут «Структура и свойства динамически вулканизованных смесей изотактического полипропилена и этилен-пропилен-диенового эластомера. Влияние состава вулканизирующей системы». Высокомолекулярные соединения. (В печати).



Принято к исполнению 23/03/2006
Исполнено 24/03/2006

Заказ № 205
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш, 36
(495) 975-78-56
(495) 747-64-70
www.autoreferat.ru

2006A

6626

№ - 6626