

Исследование свойств полипропилена модифицированного в процессе переработки

Микитаев А.К. (1), Данилова-Волковская Г.М. (danilova-volk@yandex.ru)(2)

(1) Институт элементоорганических соединений РАН
(2) Ростовская Государственная Академия Сельхозмашиностроения

Целью исследования являлось улучшение технологических свойств ПП, прочностных и деформационных свойств изделий из него, за счет введения модифицирующих добавок в процессе переработки.

Основой выбора добавок послужило изучение их влияния на реологические, релаксационные и деформационно-прочностные свойства полимера и конечные свойства изделий из него/1/. В большинстве случаев зависимость физико-механических свойств от концентрации эластомерной добавки имеет экстремальный характер. Положение максимума на зависимости состав свойство определяется типом полимера и видом модификатора. Модифицированные эластомерами полиолефины обладают большей стойкостью к многократному знакопеременному

изгибу, ударным нагрузкам и значительной стойкостью к растрескиванию в среде поверхностно-активных веществ /2,3/. Снижение вязкости расплавов материалов увеличивает производительность процесса и уменьшает износ оборудования.

В качестве модифицирующих добавок использовался целый ряд веществ различной природы и молекулярной массы, выпускающиеся промышленностью - бутадиенстирольные каучуки СКС, СКС-30, СКС-50, термоэластопласты – пипериленбутадиенстирольный ПБСТР, дивинилстирольные линейного и разветвленного строения ДСТ-30, ДСТ-30Р.

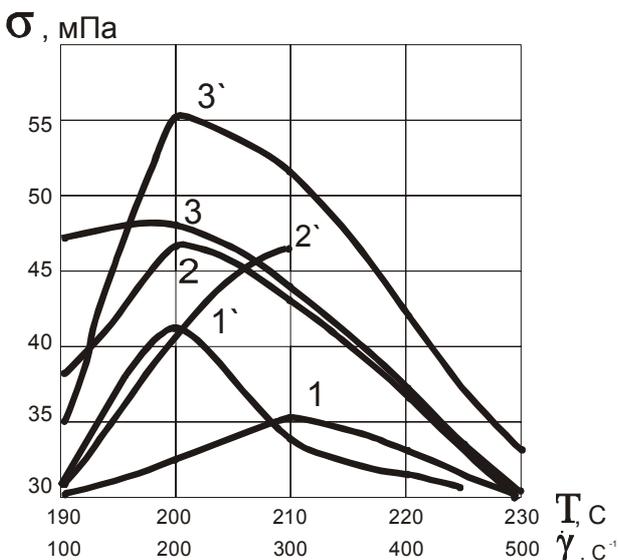


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении образцов модифицированного ПП от температуры переработки (1, 2, 3) и скорости сдвига (1', 2', 3')

интенсивность и условия термомеханического воздействия в процессе переработки, которыми можно управлять в условиях двухчервячной и червячно-дисковой экструзии, изменяя скорость и напряжение сдвига, величину деформации расплава, создавая высокий уровень диспергирующего и гомогенизирующего смешения /4/.

При модификации ПП каучуками бутадиен-стирольного ряда - СКС, СКС-30, СКС-50, термоэластопластами ДСТ-30, ДСТ-30Р, ПБСТР и др, их содержание варьировалось от 2 до 20 %.

Содержание структур в модификаторах до и после модификации определялось методами качественного и количественного анализа полимерных материалов: методами газопламенной хроматографии для качественного элементного анализа концентрата и рентгеноспектрального анализа для количественного элементного анализа на установке САМІВАХ, данные представлены в таблице 1.

Из зависимостей прочности при растяжении образцов модифицированного в процессе червячно-дисковой экструзии ПП от параметров режима переработки (рис.1.) и количества вводимого модификатора, можно сделать заключение, что все они носят экстремальный характер, то есть существуют оптимальные режимы и критическая концентрация добавки, при которой образцы, модифицированного материала, обладают наиболее высокими значениями прочности (рис. 2).

Таблица 1.

Структурный состав эластомерных модификаторов

Содержание структур, %	Модификатор				
	СКС	СКС-30	СКС-50	ДСТ-30	ДСТ-30Р
1,4 – цис	87 – 96	84 – 96	7	35 – 50	40 – 45
1,4 – транс	3 – 8	0 – 15	72	30 – 45	40 – 45
1,2 - транс	3 – 5	-	21	1 – 15	8 – 12

Для эластомерных добавок это содержание в основном колеблется от 5 до 15 % масс. Высокими значениями прочности обладают образцы ПП, модифицированного ДСТ-30Р, СКС и СКС-30. Подтверждено, также и увеличение показателей удельной работы ударной вязкости (рис. 3) и деформационно-прочностных характеристик в процессе старения в присутствии модификаторов.

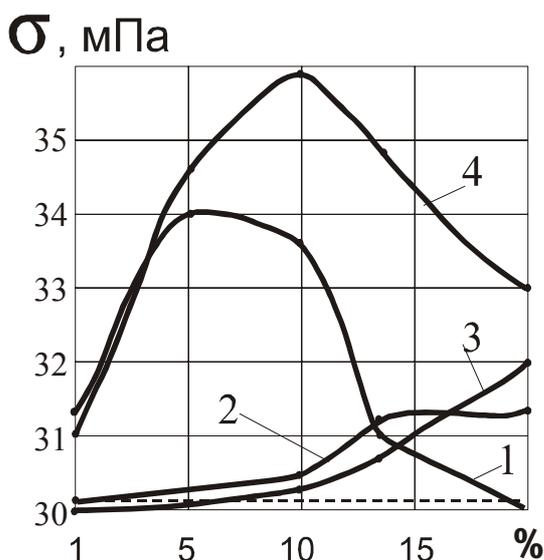


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от содержания модификаторов 1 - СКС-30, 2-ДСТ, 3- СКС-30. 4- ДСТ-30

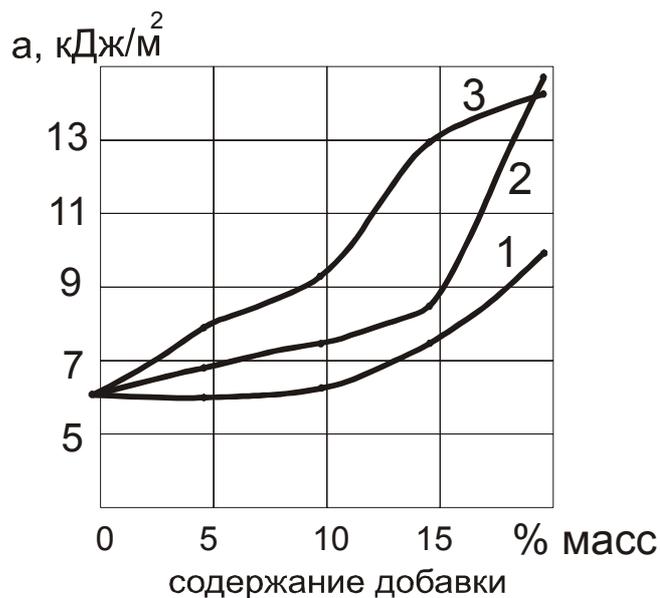


Рис. 3. Зависимость удельной работы ударной вязкости от содержания ДСТ-30

Модификацию ПП в процессе червячно-дисковой экструзии проводили при температуре дисковой зоны 190 °С, выбор которой, как показали предварительные исследования, обусловлен максимальной интенсивностью протекания механохимических процессов в полипропиленовой матрице /5/.

Строение образующихся сополимеров, полученных при термомеханохимической модификации ПП эластомером в процессе их совместной переработки, зависит от свойств компонентов и условий проведения процесса. Так как модификация происходит в присутствии кислорода воздуха и макромолекулы ПП и ТЭП способны деструктурировать и сшиваться при интенсивном термомеханическом воздействии, то образуются сополимеры очень сложного строения, при этом состав образующихся продуктов значительно усложняется, так как сегменты блок- и привитых сополимеров сами могут подвергаться механодеструкции с образованием свободных радикалов. В результате такой термомеханохимической модификации образуется смесь многокомпонентных привитых и блоксополимеров, а также трехмерных сшитых структур и гомополимеров. Идентификация таких продуктов крайне затруднена, поэтому можно предоставить только некоторые доказательства образования привитых и блок-сополимеров и изучить влияние их образования на свойства, модифицированного полимера.

Оценку эффективности взаимодействия компонентов проводили по количеству эластомера, оставшегося в модифицированном ПП после селективной экстракции в среде четыреххлористого углерода, в аппарате Сокслета, в течении 30 часов, в присутствии антиоксиданта для предотвращения процессов дополнительного структурирования.

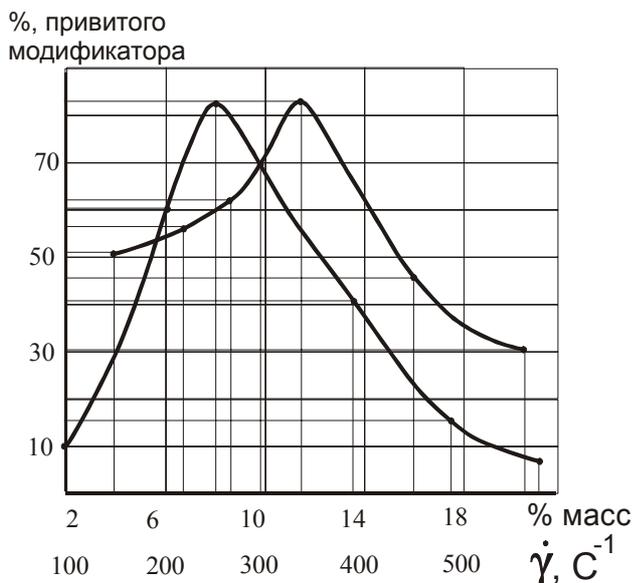


Рис.4. Зависимость эффективности сополимеризации ПП и ДСТ-30Р от процентного содержания (слева) и скорости сдвига при переработке (справа)

привитого и свободного модификатора от скорости сдвига при переработке, можно сделать следующие выводы: при низких скоростях сдвига процесс прививки не успевают реализовываться, его активизация наблюдается только при достижении скорости сдвига значений 250 с⁻¹; при увеличении скорости сдвига до 400-500 с⁻¹ количество связанного с ПП модификатора падает, что можно связать с преобладанием процессов деструкции и полимера и добавки.

Продукты модификации исследовали методом Фурье ИК-спектроскопии. Исследование химически-модифицированного ПП подвергнутого экстракции методом ИК-спектроскопии в области частот 400-1500 см⁻¹ показало появление в ИК-спектрах характеристических полос, принадлежащих термоэластопласту: 540 см⁻¹, 560 см⁻¹, 700 см⁻¹, и 760 см⁻¹ соответствуют колебаниям стирольной части ТЭП, 967 см⁻¹ - 1,4 транс-изомерам, 740 и 100 см⁻¹ - 1,4 цис-изомерам и 998 см⁻¹ - 1,2 изомерам бутадиена.

В образцах модифицированного ПП, не подвергнутого селективной экстракции, наблюдалось сохранение данных полос и увеличение их оптической плотности.

В спектрах ПП модифицированного при высоких скоростях сдвига, по сравнению со спектрами исходного ПП и модифицированного при низких скоростях сдвига, где исключается заметная прививка, наблюдается резкое увеличение интенсивности полос, соответствующих колебаниям сложноэфирных и эфирных групп, в частности – при 1030, 1050 и 1070 см⁻¹ (эфирные группы), 1240 и 1260 (сложноэфирные группы), карбонильные группы, определенные по полосе 1720 см⁻¹. Это связано с механизмом окисления продуктов термомеханохимической деструкции компонентов, протекающей в диеновой части модификатора, а также, возможно образования продуктов деструкции ПП.

Зависимость количества оставшегося модификатора от условий его введения показала, что при увеличении содержания модификатора до 10 % масс. процентное содержание связанного ТЭП увеличивается с 50 до 82 % от введенного количества. При дальнейшем увеличении содержания вводимого ТЭП эффективность взаимодействия компонентов падает. Этот эффект, очевидно, связан с некоторым пластифицирующим действием, оказываемым несвязанным термоэластопластом и продуктами его деструкции которое, препятствует химическому взаимодействию компонентов (рис. 4). Из анализа зависимости количественного соотношения

Наличие кислородосодержащих групп установлено также и в ИК-спектрах золь-фракции продуктов деструкции термоэластопластов, не прореагировавших с ПП в процессе термомеханохимического синтеза.

С ростом скорости сдвига при модификации возрастает относительное число разрывов макромолекул и, следовательно, вероятность окисления их кислородом, это подтверждено увеличением числа карбонильных групп с ростом скорости сдвига и количества прореагировавшего модификатора, также подверженного окислению.

В экстрагированных образцах модифицированного ПП фиксируется появление полосы 1360 см^{-1} , характеризующей колебания четвертичного атома углерода, что говорит о протекании процессов разветвления в макромолекулах.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии подтверждено в процессе термомеханохимической модификации ПП эластомером происходит образование блок- и привитых сополимеров, продукты же деструкции термоэластопласта несвязанные с ПП, также имеют сложный состав, склонны к окислению и оказывают значительное влияние на структуру и свойства химически модифицированного ПП.

Первичную оценку влияния добавок на вязкостные свойства расплава ПП проводили, измеряя показатель текучести расплава (ПТР) образцов. По виду кривых зависимостей ПТР от количественного содержания модификатора можно сделать заключение о том, что присутствие эластомерных добавок снижает величину ПТР, обратный эффект отмечен только в присутствии СКТН, СКС и ДСТ-30Р.

Для получения полной информации о влиянии технологических параметров переработки на свойства ПП в присутствии модифицирующих добавок исследовали реологические, релаксационные свойства полимерной системы при наложении интенсивных сдвиговых воздействий, интерпретация результатов исследований проводилась с помощью специально разработанных методик /5/.

Исследования реологических и релаксационных свойств расплавов материалов проводились на капиллярном вискозиметре "ИНСТРОН-3211", в широком диапазоне температур и напряжений сдвига, при скорости сдвига от $0,7$ до 2768 с^{-1} .

Первоначально при построении кривых течения учитывались входные поправки, расчет которых проводили по методу Бегли (метод двух капилляров). Однако величина входных поправок составила менее 5% от величины давления входа, что позволяет не учитывать их при построении кривых течения расплавов материала представленных на рисунке 5.

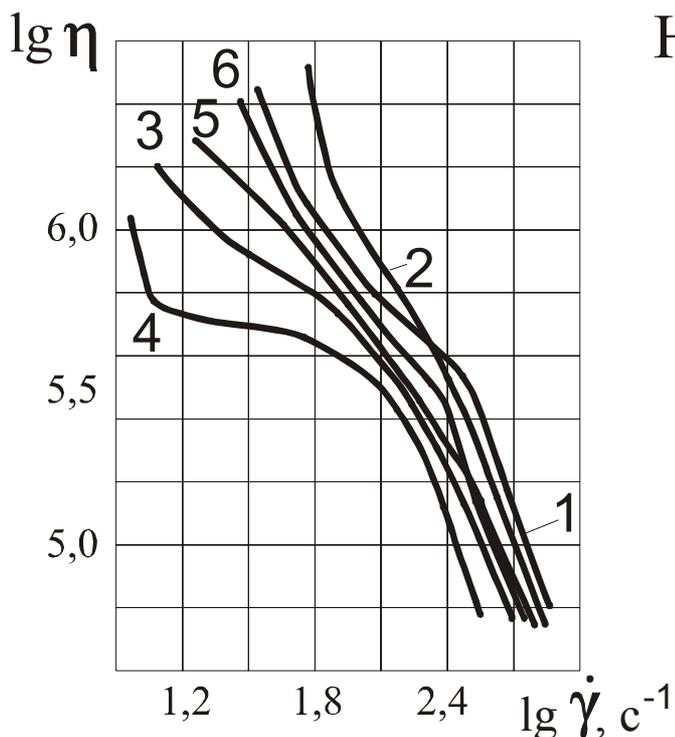


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при вискозиметрических испытаниях ПП модифицированного различными количествами ДСТ-30Р: 1 - исх. ПП; 2 - 20%; 3 - 15%; 4 - 10%; 5 - 5%; 6 - 2%

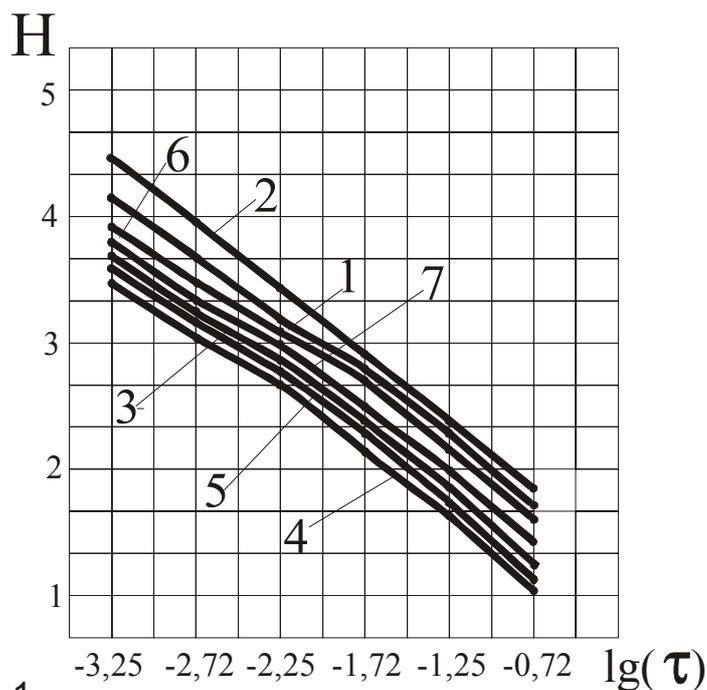


Рис. 6. Релаксационные спектры расплавов ПП модифицированного различными количествами ДСТ-30Р: 1 - исх. ПП; 2 - 20%; 3 - 15%; 4 - 10%; 5 - 5%; 6 - 2%; 7 - 20%

Снижение эффективной вязкости расплавов ПП, очевидно, связано с наличием небольших количеств ТЭП и продуктов его деструкции в несвязанном с ПП состоянии и вследствие этого оказывающих активное влияние на реологические свойства модифицированного материала. Этот эффект подтверждается и смещением кривых релаксационного спектра в сторону меньших времен релаксации, что говорит и об ускорении протекания релаксационных процессов в модифицированном материале (рис. 6).

Исследования релаксации напряжения в условиях приложения сжимающей нагрузки показали, что наблюдаемый эффект ускорения релаксационных процессов проявляется и при данном виде нагружения. Наименьшие равновесные напряжения имеет система ПП+10 % ДСТ-30 и ПП+8% СКС-30 при всех исследованных величинах деформации. С ростом содержания модификатора увеличение скорости релаксационных процессов не наблюдалось. Наибольшее снижение эффективной вязкости материала зафиксировано в присутствии 12 % масс. ДСТ-30Р и 10 % СКС.

При термомеханохимической модификации ПП дивинилстирольным термоэластопластом при скорости сдвига 250 c^{-1} и температуре $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и варьировании содержания эластомера от 2 до 20 % масс., наблюдается смещение кривых зависимости эффективной вязкости от напряжения

сдвига в сторону меньших напряжений сдвига при содержании эластомера от 2 до 10 % масс. и в сторону больших напряжений сдвига при повышении содержания эластомера выше 10 % масс.

Очевидно, при больших содержаниях ТЭП в ПП эффективность химического взаимодействия компонентов уменьшается, а в продуктах термомеханической деструкции свободного ТЭП, в результате наличия которых образуется свободная каучуковая фаза, возможно образование сшитых структур, повышающих уровень вязкости материала. Смещение кривых релаксационного спектра в сторону больших времен релаксации связано с замедлением протекания релаксационных явлений в расплаве материала (рис. 6, кривая 2).

В некоторых работах [6,7] изменение вязкости в модифицированных термопластах связывают с совместимостью компонентов образующейся смеси и переходом системы из однофазного в двухфазное состояние и наоборот. Падение вязкости связано с микрорасслоением системы на две фазы и появлением избыточного свободного объема, который локализуется на границе раздела фаз [8].

Таким образом, наблюдается неадекватное влияние на реологические и релаксационные свойства содержания вводимого модификатора, что объясняется изменением состава и количества образующихся структур и продуктов деструкции.

На следующем этапе проводилось определение влияния присутствия модифицирующих добавок динамические механические свойства полипропилена и положение температурных областей релаксационных переходов, так как изменения в химической и надмолекулярной структуре модифицированного полимера, приводящие к изменению термодинамической гибкости макромолекул, непосредственно сказываются на температурных областях релаксационных переходов.

В связи с этим на следующем этапе работы изучали характер релаксационных процессов в исходном и модифицированном ПП с помощью метода динамического–механического анализа (ДМА). Были получены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$, модуля механических потерь E'' образцов модифицированного ПП в режиме нагревания $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Релаксационные спектры исходного и химически модифицированного ПП снимали в области температур от -180 до $250 \text{ } ^\circ\text{C}$, в режиме постоянной частоты колебаний равной 1 Гц .

Релаксационные переходы зависят от кинетической гибкости полимерных цепей и сил межмолекулярного взаимодействия, чем сильнее внутри и межмолекулярное взаимодействие и чем ниже гибкость цепи, тем менее подвижны звенья и тем выше температуры, при которых наблюдаются максимумы механических потерь и наоборот. Для того, чтобы проследить влияние образующихся привитых форм в модифицированном ДСТ-30Р ПП на релаксационное поведение образцов сравнивались релаксационные спектры исходного ПП и модифицированных образцов, а также экстрагированных и не экстрагированных образцов химически модифицированного ПП.

На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь и модуля механических потерь исходного ПП проявляются максимумы, соответствующие α , β , γ , переходам при температуре $T_1 = -142$ °С, $T_2 = 34$ °С и $T_3 = 152$ °С. При $T_4 = 91$ °С начинается размягчение полимера и дальнейший его переход в вязкотекучее состояние.

Для модифицированного ПП максимумы тангенса угла механических потерь смещаются в сторону меньших температур, что свидетельствует о повышении подвижности участков цепей макромолекул в этих зонах.

Во всех спектрах химически модифицированного ПП, не подвергнутого экстракции, в низкотемпературной области $-60 - 70$ °С появляются максимумы на кривой тангенса угла механических потерь, и на кривой температурной зависимости модуля механических потерь, обусловленные наличием в нем эластомерной фазы в свободном состоянии, и соответствующие ее сегментальной подвижности. Температура, этих переходов возрастает с ростом количества вводимого модификатора. Также отмечено, что с повышением содержания эластомера происходит сдвиг максимумов α , β , и γ – переходов в более низкотемпературную область, расширению температурной области переходов и увеличению площади под ними. Это, вероятно, связано с повышением дефектности внутри кристаллических областей за счет увеличения степени разветвленности. Этот же эффект наблюдается и при исследовании образцов модифицированного ПП, подвергнутого экстракции.

В высокотемпературной области можно отметить различия в релаксационном поведении исследуемых систем. Переход в вязкотекучее состояние для модифицированного ПП происходит при более низких температурах по сравнению с не модифицированным полимером и полимером, модифицированным при низких скоростях сдвига, где прививка незначительна. Что можно связать с увеличением дефектности кристаллитов, образующихся при кристаллизации разветвленных полимеров.

Высокотемпературный переход связывают обычно с молекулярной подвижностью физических узлов в аморфной фазе и микроблоков. Дискретность этого перехода для модифицированного полимера свидетельствует о разной степени плотности в различных участках аморфной фазы (межкристаллитной, межсферолитной и т. д.), а зафиксированное отсутствие мультиплетного характера этого перехода подтверждает высокую релаксационную подвижность во всех зонах аморфной фазы.

На основании анализа проведенных исследований сделан вывод о том, что модификация ПП в процессе переработки эффективна и приводит к расширению диапазона регулирования реологических и релаксационных свойств расплавов материала, снижение уровня вязкости в процессе переработки и ускорение протекания релаксационных процессов позволяют проводить процесс переработки при температурах на $20-35$ °С ниже температуры переработки чистого ПП.

Обнаружено и исследовано образование блок- и привитых продуктов взаимодействия ПП и модификатора. С использованием математической модели процессов экструзии /5/, определен оптимальный режим процесса модификации ПП эластомерными веществами в процессе переработки: скорость сдвига в зоне интенсивного воздействия $250-300\text{с}^{-1}$, время пребывания в зоне интенсивного воздействия 7,82 с, напряжение сдвига в расплаве 1278 МПа, нормальные напряжения 385 МПа, при температуре воздействия $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Изучение влияния эластомерных добавок процесс кристаллизации, и морфологию надмолекулярных структур модифицированного ПП проводились на следующем этапе исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. - М.: Химия, 1982. - 224 с.
2. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен (свойства и применение). - М.: Химия, 1974. - 272 с.
3. Кербер М.Л. Разработка физико-химических основ эффективных методов получения композиционных материалов. Дис. доктора хим. наук. - М., 1981. - 434 с.
4. Данилова Г.М., Гурвич Ю.В. Технологические особенности процессов в низко- и высокоскоростных экструдерах. «Пластические массы», №11, 2000.
5. Данилова-Волковская Г.М. Регулирование свойств полипропилена в процессе червячно-дисковой экструзии. Дис. канд. техн. Наук. – М., 1993. – 251 с.
6. Горнер Р.В., Данилова-Волковская Г.М. Методика расчета реологических и релаксационных показателей расплавов полимерных материалов по данным капиллярной вискозиметрии. «Пластические массы», № 5, 2002.
7. Огрель Л.Ю., Кербер М.Л., Клейнер В.И., Рыжова С.Н. - М., 1990. - 7 с. - Деп. в ВИНТИ 15.02.90., № 918–В–90.
8. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: Наукова думка, 1980. - С. 260.