

УДК 678.742.3:678.762.2-139

А. Г. Любимов, магистрант (БГТУ); А. Ф. Мануленко, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОМОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

В статье дан анализ строения изотактического полипропилена, описана природа термоэластопластов. Приведены результаты испытаний на определение основных физико-механических свойств материала. Дано объяснение полученных результатов. Особое внимание уделено теоретическому описанию полученной морфологии, которая косвенно подтверждается экспериментальными данными. В результате исследований отобраны модификаторы, оказывающие наибольший положительный эффект на гомополимер, а также уточнены оптимальные концентрации этих модификаторов в смеси.

The analysis of isotactic polypropylene structure is given in the article. The thermoelastolayers are described too. Results of the tests for estimation of the basic physical-mechanical properties of a material are resulted. The explanation of the obtained results is offered. The special attention is given the theoretical description of the obtained morphology which is indirectly proved by the obtained experimental data. As a result of researches, modifiers influencing most a positive effect on homopolymer are selected. Besides optimum concentration of these modifiers in a blend are specified.

Введение. Полипропилен принадлежит к классу полиолефинов и является синтетическим термопластичным неполярным полимером. Представляет собой твердое белое вещество, которое в промышленности получают полимеризацией пропилена. Полимеризацию ведут при низком и среднем давлениях в присутствии металлоорганических катализаторов. Полипропилен выпускают стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. Полипропилен – это пластический материал, который отличается высокой прочностью при многократном изгибе и ударе. Также характеризуется износостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами в широком температурном диапазоне. Имеет блеск и хорошую прозрачность, химически устойчив и не растрескивается под воздействием окружающей среды.

По виду молекулярной структуры можно выделить три основных типа: изотактический, синдиотактический и атактический. Изотактический и синдиотактический полипропилены относятся к так называемым стереорегулярным полимерам. Изотактический полипропилен – полимер, в котором метильные группы направлены в одну сторону от воображаемой плоскости основной цепи; синдиотактический – метильные группы строго чередуются; атактический – метильные группы расположены случайным образом. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах. Наибольший промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярным весом 80 000–200 000 и содержанием изотактической части 80–98%.

Стереорегулярный полипропилен, благодаря кристаллической структуре, сохраняет хо-

рошие механические свойства и форму до температуры плавления. Полипропилен превосходит полиэтилен по прочности, но уступает ему по морозостойкости (температура хрупкости от -5 до -15°C).

Кристаллические полимеры обладают высоким напряжением крэйзообразования и легко деформируются при сдвиге, однако при наличии надреза почти все они разрушаются по хрупкому типу. Эффективным способом упрочнения этих материалов является внедрение дисперсной каучуковой фазы, которая увеличивает энергию разрушения в несколько раз ценой потери в модуле и сдвиговой прочности. Для смесей кристаллических полимеров с каучуком принято считать, что функция эластомерной фазы заключается в кавитации и через нее в изменении напряженного состояния, что способствует сдвиговому течению матрицы.

При модификации каучуком энергия разрушения при низких температурах выше и деформация в надрезе при данной температуре более значительна. При добавлении каучука температура хрупкопластичного перехода значительно ниже, а переход по-прежнему прерывистый. Однако чистый каучук не дает достаточной совместимости при переработке. Поэтому особый интерес представляют материалы, которые содержат не только каучук, но и вещество, которое будет совмещаться с полипропиленовой матрицей. Особый интерес в качестве таких модификаторов физико-механических свойств полипропилена представляют термоэластопласты различной природы.

Термоэластопласты (термопластичные эластомеры) – полимерные материалы, обладающие в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров,

а при повышенных температурах обратимо переходящие в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываемые подобно термопластам. Представляют собой линейные или разветвленные блоксополимеры. Свойства термоэластопластов обусловлены особенностями их структуры – образованием двухфазной системы вследствие термодинамической несовместимости гомополимеров, образующих жесткие блоки термопласта (например, полистирола, полиэтилена, полибутилентерефталата и т. п.) и эластичные блоки (например, полибутадиена, полиизопрена, полиоксиалкиленгликоля, сополимеров этилена с пропиленом и т. п.) в макромолекуле термоэластопластов.

Основная часть. Все физико-механические свойства полимерного материала определяются его молекулярной и надмолекулярной структурами. Изотактический полипропилен имеет несколько кристаллических форм: α , β , γ и мезоморфную. Наиболее вероятная α -форма (рис. 1). Эта форма имеет моноклинную форму ячейки. А сама структура фибриллярная. Именно такая структура полипропилена придает ему твердость и высокую прочность при разрыве, однако из-за такой структуры чистый полипропилен обладает хрупкостью при отрицательных температурах, т. к. возможна перестройка в мезоморфную форму [1]. Мезоморфная форма представляет собой промежуточную структуру между аморфной и кристаллической формами, т. к. состоит из беспорядочного набора одинаковых спиралей. Однако отжиг свыше 80°C приводит к трансформированию пьезоморфной структуры в моноклинную α -форму.

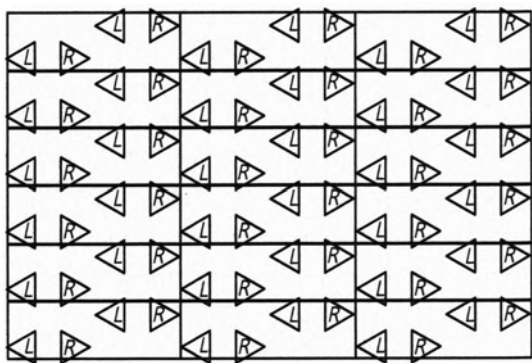


Рис. 1. Элементарная ячейка изотактического полипропилена (моноклинная α -форма).
L, R – левосторонняя и правосторонняя спирали

В данной работе в качестве гомополимера использовался полипропилен марки ПП 01030, содержащий более 80% изотактической фракции; основная кристаллическая форма α . В качестве модификаторов применяли термоэластопласты различной природы:

стирол-бутадиенстирольной (ДСТ-30, ТХ-100), полиэфирной (ТХ-244, Arnitele), стирол-этилен-бутадиенстирольной (SEBS). При использовании полиэфирных ТЭП отмечено сильное расслоение образцов. Поэтому для дальнейшего исследования использовались модификаторы стирол-бутадиенстирольной природы и типа SEBS.

Модификаторы вводились в полимер в количествах: 0,5; 1; 3; 5; 7; 10 мас. %. Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением. Смесь приготавливалась механическим смешением с последующей гомогенизацией расплава в материальном цилиндре литьевой машины. Испытания проводились по действующим методикам в соответствии с ГОСТ. По результатам проведенных экспериментов лучшие физико-механические характеристики показали смеси, в которых применялись модификаторы стирол-бутадиенстирольной природы. Анализ результатов испытаний показал, что композиции на основе полипропилена, содержащие различные модификаторы, обладают повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с гомополимером.

Из результатов испытаний следует, что более эффективным модификатором является термоэластопласт типа SEBS при концентрациях 3–7 мас. ч. Результаты испытаний на прочность при растяжении представлены на рис. 2.

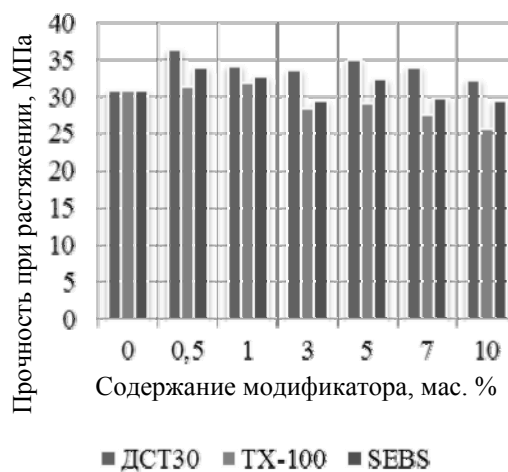


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от содержания модификатора

Также отмечено увеличение ударной прочности полученных композиций. Анализ результатов испытаний на ударную вязкость (рис. 3) показал, что независимо от типа модификатора и его содержания ударная вязкость материала возрастает.

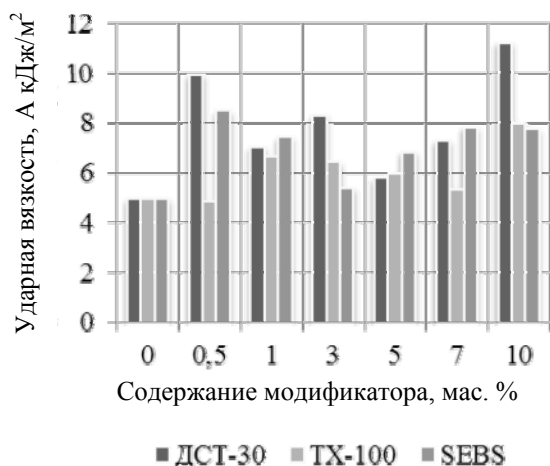


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости от содержания модификатора

Установлено, что термоэластопласты изменяют реологические характеристики полипропилена (рис. 4).

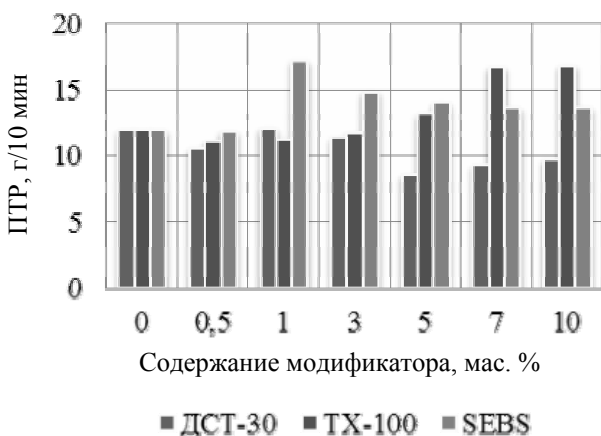


Рис. 4. Зависимость ПТР от содержания модификатора

Разработка новых материалов из многофазных полимерных смесей должна, в первую очередь, отвечать двум ключевым требованиям: возможности регулирования химических превращений на границах фаз и управления микроструктурой.

Термоэластопласты могут образовывать химические связи с гомополимером под воздействием высокого давления, сдвиговых усилий и температуры. А также оказывать воздействие на надмолекулярную структуру.

Поэтому как модификация границ, так и морфология являются в настоящее время объектом интенсивных исследований, цель которых – определение способов управления указанными свойствами для широкого круга систем в условиях переработки в расплаве.

Меньшая фаза во взаимонерастворимой полимерной смеси деформируема. Таким образом,

при переработке может быть получен широкий диапазон форм и размеров дисперсной фазы [2].

В большинстве случаев совместимость усиливается при использовании блок- или привитых сополимеров с особыми сегментами, способными к физическому или химическому взаимодействию с компонентами смеси. Как говорилось выше, термоэластопласты представляют собой именно блок-сополимеры. Если блок-сополимер расположен на межфазной границе, он будет соединяться и разъединяться с каждой фазой, эффективно связывая компоненты.

Основной эффект модификации границ на морфологию взаимонерастворимой смеси состоит в уменьшении размера частиц и сужении распределения частиц по размерам. Уменьшение размера связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и уменьшением коалесценции [3]. Фактически, если на границе фаз имеются сильные взаимодействия, средний размер частиц может зависеть от химического строения блоков вплоть до области двух непрерывных фаз. Модификация межфазных слоев, по-видимому, является доминирующим фактором в регулировании размера дисперсной фазы. Это согласуется с теорией Тэйлора, которая утверждает, что гораздо труднее деформировать и разрушить небольшую каплю, чем крупную.

Сейчас общепризнано, что каучук в кристаллических полимерах должен присутствовать в виде мелких частиц (менее 1 мкм), но слишком мелкие частицы (менее 0,05 мкм) не принимают участия в процессе упрочнения.

Течение кристаллических полимеров сопровождается сильной перестройкой кристаллической морфологии. Сферолитно-ламеллярная структура разрушается, и возникает фибриллярная кристаллическая структура. Деформационный процесс внутри сферолитов высоко неоднороден, и течение этих материалов часто улучшает деформационное размягчение с образованием шейки. При высоком уровне деформации включается механизм деформационного упрочнения. Деформационное упрочнение имеет важное значение для стабилизации деформированной структуры. Из-за неоднородной по природе деформации материала и разреза в образце пластическая деформация создает линейную зону Дагдала, то есть тонкую слоевую зону поперек образца, в которой концентрируется вся пластическая деформация. В случае однородно деформируемой системы деформационная зона перед разрезом имеет цилиндрическую форму. Схематически формы пластической зоны представлены на рис. 5.

Критическое напряжение зависит не только от параметров материала, но также от напряженного состояния образца. Перед разрезом или трещиной возникает многоосное напряжение. Разрушение кристаллических полимеров происходит пластическим разрывом, как в каучуках, или через образование крэйзов. При возрастающей объемной деформации может начаться кавитация или проявление крэйзов. Легкость крэйзообразования или кавитация зависят от межцепных связей и плотности зацеплений в полимере. В смесях можно ожидать конкуренции между кавитацией каучука и крэйзообразованием в матрице, если напряжение кавитации полимера матрицы того же порядка, что и дисперсной фазы. В смесях с матрицей из кристаллического полимера кавитация обычно превалирует над крэйзообразованием в матрице. Если имеется большая пластическая деформация, то деформация кристаллических полимеров матрицы почти всегда происходит через сдвиговое течение, но не через множественное крэйзообразование.

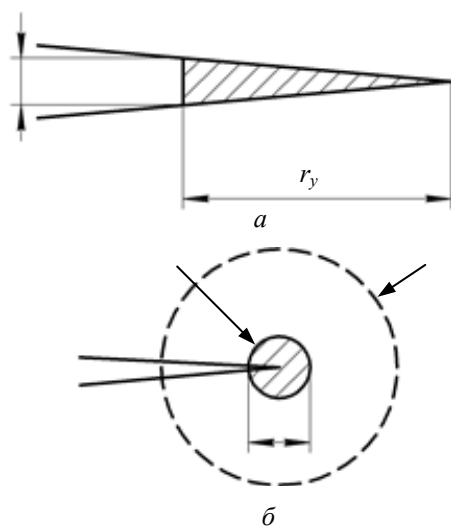


Рис. 5. Возможные формы пластической зоны перед резким надрезом:
а – линейная зона; б – круговая зона

В данной работе влияние модификаторов на морфологию материала оценивали по изменению физико-механических свойств полученных смесей. Результаты испытаний косвенно подтверждают изменение в надмолекулярной структуре, а уменьшение ПТР в некоторых случаях свидетельствует об увеличении молекулярной массы, что также может быть доказательством образования химических связей на границе раздела фаз. Увеличение ПТР

в некоторых случаях можно объяснить пластифицирующим эффектом модификатора, играющего роль межструктурного пластификатора.

Также немаловажным фактором, оказывающим влияние на размер и форму надмолекулярных структур, является способ переработки и характеристики оборудования.

Литье под давлением характеризуется сложным неизотермическим течением в закрытую и охлажденную форму. Этот процесс, как правило, приводит к анизотропной структуре типа оболочка-сердцевина. Во время литья полимер, находящийся в контакте с холодными стенками формы, немедленно образует корку, на которой сдвиг будет максимальным. Диспергированные деформируемые частицы вытягиваются вдоль направления потока. Горячая сердцевина меньше деформируется, и она имеет больше времени для релаксации, что является определяющим фактором, объясняющим повышение механической прочности полученных композиций.

Управление морфологией дисперсной фазы во взаимонерастворимой смеси с помощью переработки в расплаве является сложной задачей, которая зависит от множества физико-химических и технологических параметров.

Заключение. Из полученных результатов исследований следует, что повышение физико-механических свойств промышленной марки полипропилена достигается введением небольшого количества термоэластопластов. Косвенно доказано, что изменение физико-механических свойств связано с изменением кристаллической структуры полипропилена. По-видимому, в таких смесях роль агрегатов термоэластоласта состоит в предотвращении катастрофического распространения образующейся трещины и в обеспечении возможности холодного течения термопластичной матрицы, приводящего к образованию шейки при больших деформациях. Агрегаты термоэластоласта действуют как искусственно созданные слабые участки в смеси. Микротрещины в полимерных цепях распространяются по ломанной кривой от одного агрегата дисперсной частицы к другому.

Повышение ударной вязкости смесей обусловлено возникновением при ударе сетки микротрещин, генерируемых агрегатами термоэластоласта, равномерно распределенными в объеме матричного полимера, наряду с этим механизм упрочнения заключается в иницировании агрегатами термоэластоласта большого числа локализованных мест пластической деформации полипропилена, что сни-

жает реальную скорость перехода полимера в ориентированное состояние и предотвращает разрушение полимера.

По характеру изменения реологических свойств (ПТР) выдвинуто предположение об образовании химических связей между макромолекулами полипропилена и некоторых термоэластопластов. Полученные смеси обладают более высокой прочностью при разрыве и ударной вязкостью, что позволит изготавливать изделия из данного материала, работающие под воздействием постоянных динамических нагрузок в широком диапазоне температур.

Литература

1. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ.; под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
2. Utracki, L. A. Polymer Alloys and Blends / L. A. Utracki // New York: Hansper Publishers. – 1989. – Ch. 1.
3. Полимерные смеси. Т. 1. Систематика / под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла; пер. с англ.; под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.

Поступила 26.03.2010