

Исследование поведения смесей полипропилена и статистического сополимера пропилена и этилена при растяжении

А.В. КОЗЛОВ, И.Ю. ГОРБУНОВА, М.Л. КЕРБЕР, С.Н. ФИЛАТОВ, В.В. КИРЕЕВ

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
kireev@muctr.ru

Исследовалось влияние статистического сополимера пропилена и этилена на прочность полипропилена при растяжении.

Ключевые слова: полипропилен, сополимер пропилена и этилена, прочность при растяжении

The effect of a random copolymer of propylene and ethylene on tensile strength of polypropylene was studied.

Keywords: polypropylene, copolymer of propylene and ethylene, tensile strength

В настоящее время материалы на основе полипропилена находят широкое применение в различных областях промышленности. Полипропилен имеет высокие физико-механические показатели, хорошую стойкость к действию агрессивных сред, более высокую теплостойкость, чем другой популярный крупнотоннажный полимер – полиэтилен.

Для регулирования технологических и эксплуатационных свойств полипропилена используют широкий спектр модификаторов [1]. При этом в качестве последних могут выступать вещества различной природы, в том числе и другие высокомолекулярные соединения [2, 3]. В этом случае речь идёт уже о смеси полимеров.

Смеси полиолефинов, в том числе полипропилена с другими полимерами, уже изучались рядом исследователей. Г.Л. Слонимский и сотр. [4] исследовали свойства смесей полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), а также каждого из них с полиизобутиленом (ПИБ). Исследованию подвергали композиции, состоящие из кристаллического и аморфного полимера (изотактический полипропилен – полиизобутилен, изотактический полипропилен – полипропилен аморфный, полиэтилен – полиизобутилен); из кристаллических полимеров (полипропилен – полиэтилен); из аморфных полимеров (атактический полипропилен – полиизобутилен).

На основании рентгенографических данных и характера термомеханических кривых авторы пришли к выводу, что перечисленные смеси, даже смесь атактического и изотактического полипропилена, несовместимы. Особенно заметно проявляется несовместимость кристаллических полипропилена и полиэтилена. Н.В. Михайлов и сотр. [5], исследуя систему полипропилен-полиэтилен, пришли к иному выводу. Согласно их данным, смесь, содержащая 75мас.% полиэтилена и 25мас.% полипропилена, является совместимой. При ином соотношении компонентов образуются несовместимые композиции. При этом прочность пленок из смеси полимеров возрастает по мере увеличения содержания в смеси кристаллического полимера.

Такая картина наблюдается при увеличении содержания изотактического полипропилена (ПП) в смеси с аморфным полипропиленом и в смеси с полиизобутиленом (ПИБ), а также для смеси полиэтилен – полиизобутилен. В смеси полипропилен – полиэтилен присутствие полипропилена приводит к увеличению прочности полиэтилена.

Объекты и методы исследования

В данной работе изучали поведение при растяжении полипропилена марки Carlen 01030 производства московского НПЗ, к которому в качестве модификатора в различных соотношениях добавляли сходный по природе полимер: статистический сополимер пропилена и этилена PP-R 100 мар-

ки "Borealis RA - 130 E". Последний материал характеризуется более низкой температурой стеклования, более высокой эластичностью, но, как следствие, более низкими прочностными показателями. Для исследования были выбраны системы, содержащие 10, 20 и 30 мас.% PP-R.

Смеси полимеров для исследования готовились в два этапа. Сначала гранулы полимеров равномерно перемешивали в вертикальном смесителе для гранул. Потом полученную смесь гранул загружали в материальный цилиндр термопластавтомата (L/D шнека 22:1) при температурах цилиндра от 195° до 225°С, где она пластицировалась и дополнительно перемешивалась. Из плоской пластины, полученной методом литья под давлением, вырезали образцы согласно ГОСТ 11262-80 (образец тип.2). Измерения проводили на разрывной машине "ZONGSHI", позволяющей изменять скорость разрыва в широких пределах: от 1 до 500 мм/мин и имеющую погрешность измерения не более 1 Н.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследования изучалось поведение образцов при растяжении со скоростью 30 мм/мин. Полученные данные об удлинении образцов при полном разрушении (рис.1) показывают, что при введении в Carlen сополимера PP-R, величина удлинения существенно увеличивается, приближаясь к удлинению сополимера. При содержании сополимера 30 мас.% значение удлинения уже вплотную приближается к удлинению системы, не содержащей полипропилен марки Carlen, и дальнейшее увеличение содержания PP-R, по всей видимости, уже не будет оказывать существенного влияния на этот показатель.

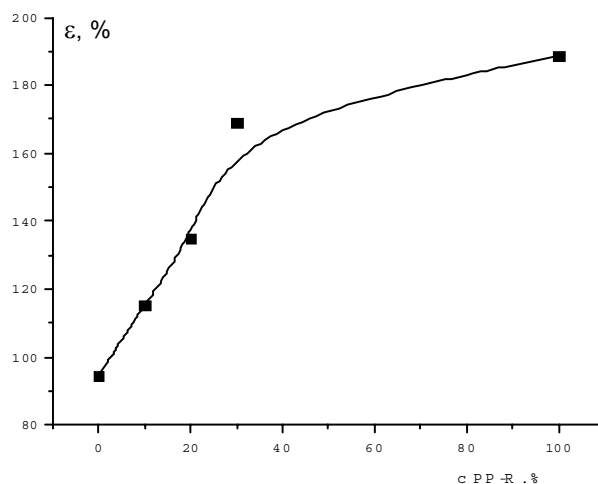


Рис. 1. Удлинение образца при полном разрушении в зависимости от содержания PP-R.

При этом максимальные значения усилия, возникающего при разрыве, уменьшаются (рис. 2). Эта зависимость имеет ярко выраженный линейный характер.

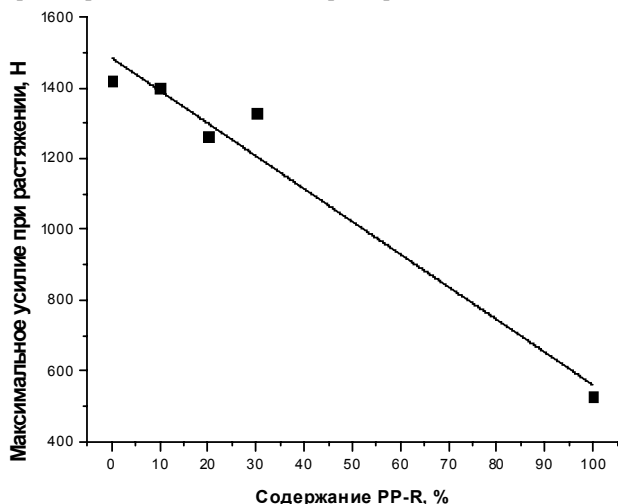


Рис. 2. Максимальное усилие, возникающее при растяжении образцов в зависимости от содержания PP-R.

Из приведённой зависимости видно, что введение даже 30 мас.% сополимера в исходный полимер, всего на 7% понижает предел текучести системы.

Удлинение образцов при достижении максимального усилия растяжения характеризуется следующей зависимостью (рис. 3).

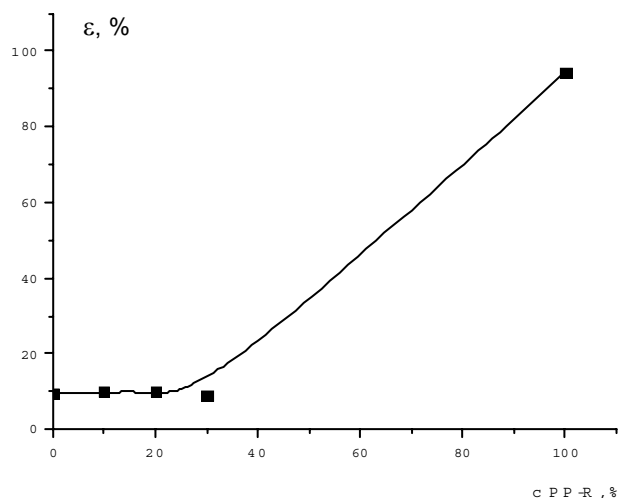


Рис. 3. Удлинение образцов при достижении максимального усилия растяжения в зависимости от содержания PP-R.

Приведённая зависимость показывает, что введение выбранных количеств сополимера в полипропилен практически не оказывает влияния на общую жесткость системы, тогда как эластичность самого PP-R почти в десять раз выше, чем у полипропилена марки Caplen.

На втором этапе изучалось поведение выбранных систем в зависимости от скорости растяжения: при 20, 40, 60 и 80 мм/мин. На приведённых зависимостях четко видно (рис.4), что абсолютное удлинение образцов при разрушении линейно падает при увеличении скорости растяжения.

В области малых скоростей удлинение образцов из смесей с содержанием 10 и 20 мас.% PP-R соответствует удлинению сополимера и даже незначительно превышает его. А удлинение композиции с 30мас.% PP-R уже на 20% больше, чем у исходного сополимера и на 200%, чем у исходного полипропилена. При увеличении скорости разрыва величина уд-

линения образцов с 10 и 20мас.% рандом сополимера уходит в область более низких значений по сравнению с PP-R, тем не менее, по-прежнему оставаясь существенно выше исходного материала. А наиболее наполненный образец демонстрирует поведение, близкое к PP-R.

Для всех образцов прочность исследуемых систем (рис.5) сохраняется постоянной и не зависит от скорости растяжения.

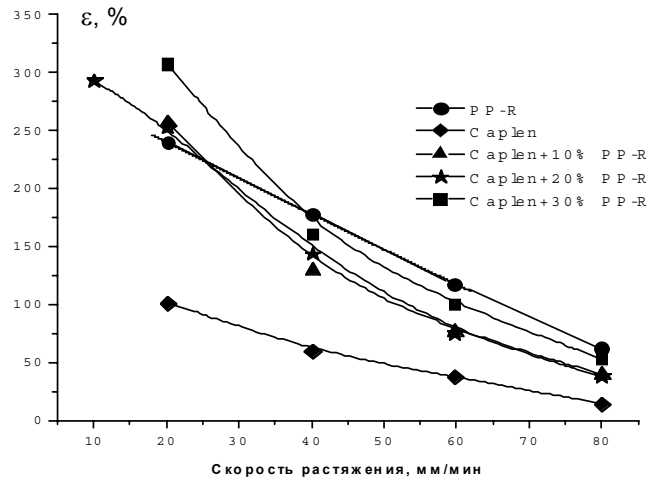


Рис. 4. Удлинение образцов с различным содержанием сополимера при разрушении в зависимости от скорости растяжения.

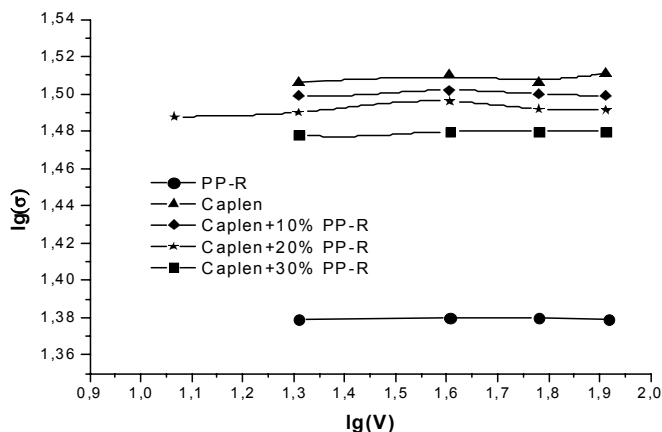


Рис. 5. Зависимость прочности образцов от скорости растяжения.

Прочность всех композиций монотонно падает с увеличением содержания сополимера, однако, при этом, сохраняясь существенно выше прочности последнего.

Для того чтобы оценить изменение перерабатываемости полипропилена при добавлении в него PP-R, был измерен показатель текучести расплава исходного полимера, рандом сополимера и их смесей (табл.1).

Таблица 1. Показатель текучести расплава для композиций с различным содержанием PP-R.

Материал	ПТР, г/10 мин
Caplen	2.59
Caplen+10% PP-R	1.67
Caplen+20% PP-R	1.56
Caplen+30% PP-R	1.43
PP-R	0.16

Как видно, введение сополимера в полипропилен снижает вязкость расплава получаемых систем. Причем вязкость снижается тем сильнее, чем больше содержание PP-R, но, тем не менее, даже для композиции с максимальным содержанием последнего, вязкость более чем на порядок ниже, чем у исходного сополимера.

Литература

1. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л.// Пластические массы, 2000. -№ 9. -С. 7-11.
2. Композиты на основе полиолефинов. - Спб.: НОТ. - Перевод с англ. под ред. В.Н. Кулезнева, 2014. -744 с.
3. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс - М.: Химия, 2004. -600 с.
4. Слонимский Г.Л., Мусаелян И.Н., Казанцева В.В., Озеров Г.М. //Высокомолек.соед., 1964, Т.6, № 5. - С.818-822.
5. Михайлов Н.В., Файнберг Э.Э., Горбачева В.О., Чен Цин-Хай // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4, № 1. - С. 237-243.

УДК 678

Исследование возможности использования низкомолекулярного полиамида марки ПО-300 в качестве отвердителя "холодного" отверждения для эпоксидных олигомеров

А.С. МОСТОВОЙ, Л.Г. ПАНОВА

Энгельский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.
xt@techn.sstu.ru

В результате проведенных исследований разработаны составы с использованием в качестве отвердителя эпоксидного олигомера низкомолекулярного полиамида ПО-300, обеспечивающее снижение токсичности процесса отверждения и повышение физико-механических свойств.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, отверждение, модификация, эластические свойства

As a result of the conducted researches compositions with use as a hardener of an epoxy oligomer of the low-molecular polyamide PO-300, providing decrease in toxicity of curing process and increasing of physicochemical properties were developed.

Keywords: epoxy resin, curing process, modification, elastic properties

Отверждение эпоксидных смол является сложным много-стадийным процессом, включающим как образование пространственно сшитой полимерной матрицы, так и формирование ее структуры. Этот процесс может быть проведен, в зависимости от типа отвердителя, в интервале температур от 20 до 200°C [1].

Напряженность кольца в эпоксидном олигомере весьма высока и составляет 100–125 кДж/моль. Высокие значения байеровского напряжения эпоксидных соединений делают их чрезвычайно реакционноспособными по отношению к реакциям, приводящим к раскрытию цикла. Связи С-О в эпоксидной смоле сильно полярные. Это в сочетании с высокой напряженностью обуславливает способность этих соединений вступать в разнообразные реакции с нуклеофильными и электрофильными агентами [2].

Комплекс положительных технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров предопределил широкое их применение. Наиболее часто они используются в качестве клеев, огне- и - коррозионностойких покрытий, пропиточных и заливочных компаундов в различных отраслях техники [3–5]. В связи с этим в работе исследовали возможность использования низкомолекулярного полиамида марки ПО-300 в качестве отвердителя так называемого "холодного" отверждения, способного структурировать олигомер при комнатной температуре.

Низкомолекулярный полиамид ПО-300 получается конденсацией смесей диэтилентриамин и триэтилентетрамина с ди- и тримеризованными метиловыми эфирами кислот растительных масел.

Низкомолекулярные полиамиды пластифицируют эпоксидные смолы, обеспечивают получение эпоксидных композиций с повышенной эластичностью, большей жизнеспособностью, сравнительно малой усадкой, коррозионной стойкостью и повышенной ударной прочностью. Также не менее важным является и то, что низкомолекулярные полиамиды менее токсичны, чем другие отвердители, например, алифатические или ароматические амины [6–7].

Реакция эпоксидного олигомера с низкомолекулярными полиамидами экзотермична, но тепла выделяется меньше, чем при реакции с низкомолекулярными аминами, процесс отверждения протекает медленнее и требуется большее количество отвердителя.

Чтобы выявить рациональное содержание отвердителя ПО-300 в эпоксидном полимере, исследовали влияние количества отвердителя в композиции на формирование структуры и свойства полимера.

В исследованиях количество отвердителя изменялось от 15 до 50 масс.ч., с увеличением содержания в композиции отвердителя ПО-300 до 40 масс.ч., твердость композита и ударная вязкость возрастают, табл.1.

Образованию более сшитой сетчатой структуры способствует термообработка (при $T = 90^\circ\text{C}$, в течение 15, 30, 60 и 180 минут). Без термообработки образцов, содержащих небольшое количество ПО-300, промотируется в основном линейная полимеризация, а сшитые структуры не образуются. Необходима степень поперечных сшивок достигается либо увеличением количества ПО-300, когда его становится достаточно на удлинение цепи и на образование поперечных