

Исследование технологических свойств смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов

Research of technological properties of mixed compositions based on polyolefin thermoplastic elastomers

К.В. КРАСНОВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ², В.С. ОСИПЧИК²

K.V. KRASNOV¹, N.M. CHALAYA², V.S. OSIPCHIK²

¹ ООО «Поликом» Московская область, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ Polikom LLC, Moscow region, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

tshalaya@yandex.ru

Исследованы технологические свойства – фазовые переходы смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов. Методами ДСК и ДМА определены температура плавления и температура стеклования. Выявлено влияние типа эластомера на температуры плавления и стеклования смесового композиционного материала.

Ключевые слова: полипропилен, полиолефиновые термоэластопласты, метод ДСК, метод ДМА, температура плавления, температура стеклования

Technological properties – phase transitions of mixed compositions based on polyolefin thermoplastic elastomers have been studied. The melting point and glass transition temperature of compositions were determined by DSC and DMA methods. The influence of the type of elastomer on the melting and glass transition temperatures of a mixed composite material is revealed.

Keywords: polypropylene, polyolefin thermoplastic elastomers, DSC method, DMA method, melting temperature, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-14-15

Исследование полимерных материалов, в особенности смесевых, с целью определения технологических свойств, а именно фазовых переходов, определяющих температурный интервал переработки (температуры стеклования и плавления), представляет значительный интерес для прогнозирования возможности их использования при заданных условиях эксплуатации. Для определения температуры стеклования (T_c) в работе использовался метод динамического механического анализа, а для определения температуры плавления ($T_{пл}$) – дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для создания смесевой композиции использовали следующие материалы:

- гомополимер полипропилена (ПП) со средней числовой молекулярной массой 85000, с индексом показателя текучести расплава (ПТР) = 28 г/10 мин и пределом прочности при растяжении 34 МПа;
- полиолефиновые термоэластопласты:
 - этилен-бутиновый сополимер (ЭБС) $M_w = 120000$, $M_w/M_n = 1,86$, содержание бутена 34% вес., ПТР = 5 г/10 мин (2,16 кг, 190°C), $T_c = -53^\circ\text{C}$;
 - этилен-октеновый сополимер (ЭОС) $M_w = 179000$, $M_w/M_n = 1,73$, содержание октена 38% вес., ПТР = 1,1 г/10 мин (2,16 кг, 190°C), $T_c = -45^\circ\text{C}$;
 - пропилен-этиленовый сополимер (ПЭС) $M_w = 235000$, $M_w/M_n = 2,2$, содержание этилена 16% вес., ПТР = 1,4 г/10 мин (2,16 кг, 190°C), $T_c = -32^\circ\text{C}$.
- антипирирующий наполнитель: гидроксид магния – брусит (Бр).

Состав композиций: 6% полипропилена, 34% полиолефинового эластомера и 60% гидроксида магния.

Композиции были получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере PSM30 фирмы Sino-Alloy Machinery Inc. (Тайвань), диаметр шнека 31,2 мм (L/D 40), при температуре по зонам

170–200°C и скорости вращения шнека 400 об/мин. После выхода из формирующего инструмента экструдаты гранулировали, высушивали и использовали для изготовления образцов для испытаний.

Определение динамических механических характеристик материалов проводили на ротационном вискозиметре AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне температур от -120°C до $+100^\circ\text{C}$. Скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Частота для образцов, содержащих ЭОС и ПЭС, составляет 1 Гц, для образца с ЭБС – 20 Гц. Заданная деформация для образцов, содержащих ЭОС и ПЭС, составляет 0,03%, ЭБС – 0,01%. ДСК композиций проводилась на калориметре DSC Polyma 214F фирмы Netzsch (Германия). При этом образцы сначала нагревали от комнатной температуры до 280°C , затем охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали до 280°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Определение температуры плавления и энтальпии проводилось при втором нагревании.

Температурные зависимости динамического модуля упругости, модуля механических потерь и тангенса угла механических потерь приведены на рис. 1 и 2.

На обоих рисунках мы наблюдаем по одному пику, который соответствует температуре стеклования полиолефинового эластомера.

На рис. 3 показаны кривые плавления трех композиций. Отчетливо видны два пика плавления для образцов с ЭОС и ЭБС. Один пик плавления принадлежит орторомбической фазе ПЭ в полимере ЭБС и ЭОС, а другой пик принадлежит моноклинной фазе α -ПП в полимере, что согласуется с литературными данными [1]. Отсутствие пика для композиции с ПЭС, по-видимому, связано с низким содержанием этиленовых групп в сополимере.

На основании полученных термограмм ДСК и ДМА были рассчитаны температуры стеклования эластомерной фазы (по модулю потерь и по тангенсу угла механических потерь), температуры плавления и степени кристалличности. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП.

Композиция	T_g эластичного блока, °C		$T_{пл}$ ПП, °C	$\Delta H_{пл}$ смеси, Дж/г	$\Delta H_{пл}$ ПП Дж/г	$\chi_{пп}$, %
	По модулю потерь, G''	По тангенсу угла механических потерь				
ПЭС/ПП/Бр	-24,7	-18,6	163,1	5,4	90	43,1
ЭБС/ПП/Бр	-44,5	-35,7	166,7	3,9	65	31,1
ЭОС/ПП/Бр	-43,0	-35,3	165,4	4,4	73,3	35,1

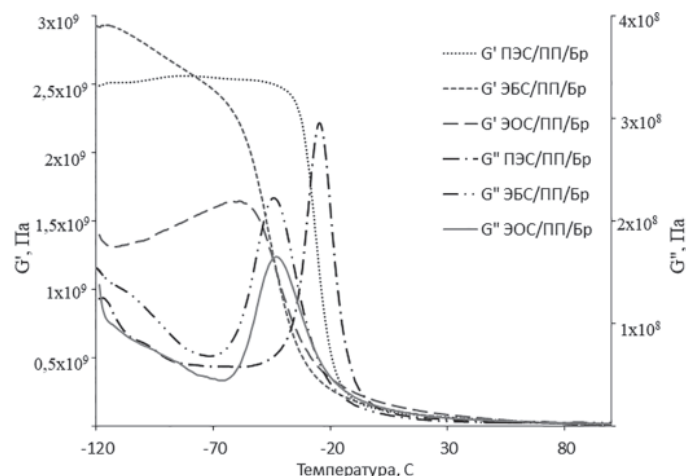


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля упругости и модуля механических потерь от температуры образцов композиций.

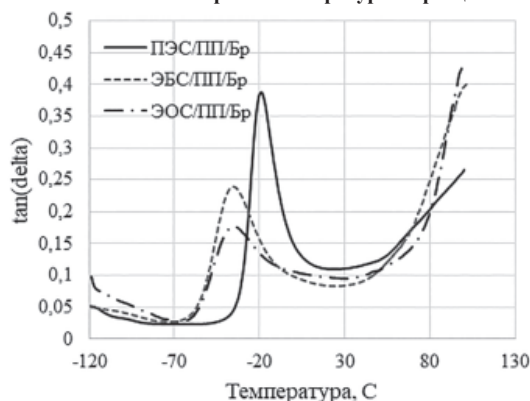


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь образцов композиций.

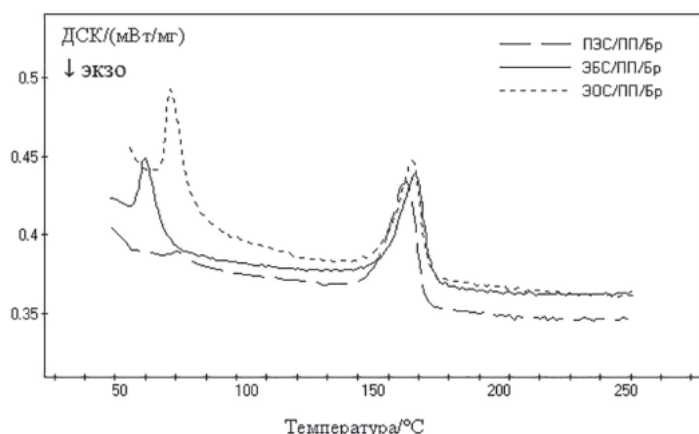


Рис. 3. ДСК диаграммы при втором нагревании образцов композиций.

Из данных таблицы 1 видно, что температуры стеклования композиций заметно выше температур стеклования исходных полиолефиновых эластомеров, что вызвано влиянием полипропилена, имеющего более высокую температуру стеклования. А температуры стеклования двух компонентов в смесях с частичной совместимостью имеют тенденцию сдвигаться друг к другу [2]. Композиции, содержащие ЭБС и ЭОС, имеют примерно одинаковую температуру стеклования, при этом разница температур стеклования исходных компонентов составляет 8°C. По-видимому, можно предположить, что улучшается совместимость ЭБС и ПП.

При этом наименьшая температура плавления – больший сдвиг температуры плавления – зарегистрирована для композиций на основе ПЭС. Для этой же композиции наблюдается и более высокая степень кристалличности, что вызвано, скорее всего, пропиленовой составляющей сополимера. Однако обычно добавление высокого содержания полиолефинового эластомера уменьшает подвижность сегментов цепи ПП и замедляет кристаллизацию ПП из-за сильного межмолекулярного взаимодействия ПП – полиолефиновый эластомер и переплетения цепей [3], что и наблюдалось для композиций с ЭОС и ЭБС.

Таким образом, результаты исследований показали:

- тип полиолефинового эластомера в значительной степени влияет на температуры стеклования и плавления композиционного материала;
- наибольший сдвиг температуры стеклования наблюдается для композиции на основе ПП, содержащей ЭБС;
- наибольший сдвиг температуры плавления и наибольшая степень кристалличности наблюдается для композиции на основе ПП, содержащей ПЭС.

Литература

1. X. He, I. Rytöluoto, R. Anyszka, A. Mahtabani, E. Saarimäki, K. Lahti, M. Paajanen, W. Dierkes, and A. Blume. Surface modification of fumed silica by plasma polymerization of acetylene for PP/POE blends dielectric nanocomposites // *Polymers*, vol. 11, no. 12, p. 1957 – 2019.
2. Da Silva A.L.N., Tavares M.I.B., Politano D.P., Coutinho F.M.B., Rocha M.C.G. Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene. // *Journal of Applied Polymer Science*. 66 (1997) 2005 – 2014.
3. J. Ying, S. Liu, F. Guo, X. Zhou, X. Xie. Non-isothermal crystallization and crystalline structure of PP/POE blends // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (3), 723–731 – 2008.