

Композиционные материалы на основе термоэластопластов, модифицированных малеинизированным полипропиленом

Composite materials based on thermoplastic elastomers modified with maleinated polypropylene

К.В. КРАСНОВ, Н.М. ЧАЛАЯ, В.С. ОСИПЧИК,

А.А. ЩЕПЕЛЕВ, Н.В. КОСТРОМИНА, Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ, Т.П. КРАВЧЕНКО

K.V. KRASNOV, N.M. CHALAYA, V.S. OSIPCHIK,

A.A. SHCHEPELEV, N.V. KOSTROMINA, N.G. DAVIDYANTS, T.P. KRAVCHENKO

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

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kravchenkopolimer@gmail.com

Представлены результаты модификации малеинизированным полипропиленом композиционного материала на основе наполненного стирольного термоэластопласта. Показана зависимость прочностных, технологических и эксплуатационных свойств смесевых композиций от температуры. Получены результаты по времени окислительной индукции разработанных композиций, позволившие сделать вывод о компатибилизирующем действии малеинизированного полипропилена.

Ключевые слова: термоэластопласт, наполнитель микрокальцит, малеинизированный полипропилен, термостабильность, окислительная индукция, компатибилизатор, технологические свойства

The results of modification of a composite material based on a filled styrenic thermoplastic elastomer with maleinized polypropylene are presented. The dependence of strength, technological and operational properties of mixed compositions on temperature is shown. The results on the oxidative induction time of the developed compositions were obtained, which allowed us to conclude about the compatibilizing effect of maleinized polypropylene.

Keywords: thermoplastic elastomer, filler microcalcite, maleinated polypropylene, thermal stability, oxidative induction, compatibilizer, technological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-8-11

В последние годы в России и за рубежом интенсивно развивается производство и применение смесевых полимерных композиций, в том числе термоэластопластов на основе полистирола и полиолефинов, которые находят применение для разработки изделий, работающих при повышенных температурах [1].

Наиболее перспективным представляется подход, основанный на усилении модифицирующих эффектов за счет образования более прочных связей на границе раздела фаз: полимер – модификатор, полимер – наполнитель, а также на границе раздела фаз разных полимеров в смесях. Все это привело к инновационным подходам в направлении образования прочных физико-химических связей для обеспечения равномерного распределения вводимых компонентов в основном полимере [2].

Модифицирующие добавки весьма востребованы уже на протяжении нескольких десятков лет в области переработки композиций исходных полимеров, назначение модификаторов весьма разнообразно, а требования к их физико-химическим и технологическим параметрам достаточно высоки [3, 4].

Для решения проблемы совместимости наполненных и модифицированных полимеров на границе раздела фаз (поскольку именно в этой приграничной области в результате соприкосновения разнородных полимеров предопределяется формирование комплекса физико-механических характеристик композиционных материалов) необходимо введение так называемых компатибилизаторов [5].

Подбор высокоэффективных модификаторов и компатибилизаторов для смесей несовместимых полимеров является одним из главных и приоритетных направлений исследований по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе [6].

При использовании различных типов компатибилизаторов удается сделать акцент на повышении технологической совместимости полимеров, в результате чего вполне надежно обеспечивается достаточное качество компонентов и высокие деформационно-прочностные свойства получаемых композиций [7].

Введение компатибилизатора приводит к существенному увеличению однородности распределения компонентов по объему, сужению диапазона размеров частиц дисперсной фазы и толщины поверхностного слоя на границе раздела фаз, при этом сохраняются прочностные и вязкостные свойства композиционного полимерного материала [8].

В качестве компатибилизатора могут служить так называемые функционализированные полимеры, которые для лучшего взаимодействия с наполнителем и матрицей вводят во время переработки полимеров. Функционализированный полимер за счет активных групп образует адгезионные связи с наполнителем, который также имеет активные функциональные группы, что предотвращает расслоение материала. К ним относятся химически модифицированные полимеры – малеинизированные полиолефины, получаемые методом реакционной экструзии полиолефинов с малеиновым ангидридом и пероксидом дикумила. Именно они в наполненных термоэластопластах могут выполнять роль компатибилизатора [9, 10].

Работа посвящена исследованию влияния технологических параметров компаундирования на свойства композиционного материала на основе наполненного термоэластопласта, модифицированного малеинизированным полипропиленом. В качестве наполнителя использовался микрокальцит, получаемый измельчением природного белого мрамора, который является одним из наиболее распространенных наполнителей [11].

В ходе работы были получены и исследованы деформационно-прочностные, технологические и эксплуатационные свойства смесевой композиции на основе стирол-этилен-бутилен-стирольного термоэластопласта – СЭБС марки Kraton G1651 (Kraton, США) и полипропилена марки Бален 01270 производства ПАО «Уфаоргсинтез» (ТУ 2211-074-05766563-2005). В работе использовалась наполненная смесевая композиция, модифицированная малеинизированным полипропиленом марки Polybond 3200 (Addivant, США) с содержанием малеиновых групп 1,2%. Кроме того, в работе изучали влияние температуры процесса смешения компонентов в расплаве на свойства разработанных композиций.

Компоненты композиции предварительно смешивали в лопастном смесителе, затем полученную смесь компаундировали в расплаве на двухшнековом экструдере PSM 30 (Sino-Alloy Machinery Inc.) при заданных температурах. Полученные гранулы экструдировали на одношнековом экструдере ЭПК 32×27 в виде ленты, вдоль которой вырубались образцы в форме двухсторонних лопаток типа 1, ГОСТ 11262–2017.

Композиция состояла из блоксополимера СЭБС (стабилизированного фенольными антиоксидантами) – 22 масс.%; в качестве добавки, улучшающей перерабатываемость композиции, вводился полипропилен (от 7 до 12 масс.%). Для удешевления полимерной композиции нами выбран доступный неорганический наполнитель – микрокальцит марки РМ-2, производства ООО «РИФ-Микрорамор» (ТУ 5716-001-9924223-2014) в количестве 40 масс.%. Для улучшения совместимости термоэластопласта с наполнителем вводился малеинизированный полипропилен (МА–ПП) в следующих количествах: исходная композиция – 0 масс.%, композиция №1 – 1,5 масс.%, композиция №2 – 3 масс.%, композиция №3 – 4,5 масс.%.

Деформационно-прочностные свойства образцов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000 S при установленной скорости раздвижения зажимов 500 мм/мин.

Показатель текучести расплава термопластичных полимеров (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-2021 на автоматическом пластометре Gotech GT-7100-MI (Тайвань) при температуре $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и нагрузке 5 кг на капилляре длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м и диаметром $D = 2,09 \cdot 10^{-3}$ м.

Методом ДСК определяли время окислительной индукции композиций по ГОСТ Р 56756-2015 на калориметре DSC Polyma 214F фирмы Netzsch (Германия). Скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость потока азота и воздуха составляла 60 мл/мин и 40 мл/мин соответственно.

Были изучены изменения прочностных свойств исследованных композиций до и после термообработки (24 ч, 100°C). Именно термообработка позволила определить характеристики композитов после прохождения релаксационных процессов в получаемом изделии (таблица 1). Данные прочностные результаты были получены для образцов композиций, вырубленных из лент, экструдированных при 200°C . Гранулы для определения ПТР были получены на двухшнековом экструдере при той же температуре.

Таблица 1. Изменение свойств образцов композиций после термообработки.

Наименование композиции	ПТР (5 кг, 190°C), г/10 мин	σ_p/σ_{po} , МПа	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, %	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция	4,2	6,8/6,1	750/720	4,0/3,9
Композиция №1	4,1	6,7/6,4	700/680	4,4/4,3
Композиция №2	3,4	7,2/7,7	745/800	4,9/5,0
Композиция №3	2,9	7,5/7,2	700/690	5,5/5,0

σ_p/σ_{po} – прочность при растяжении до/после термообработки;
 $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$ – относительное удлинение при разрыве до/после термообработки;
 $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – прочность при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки

Из таблицы 1 видно, что только для композиции №2 наблюдается рост физико-механических характеристик после термообработки. В остальных композициях заметно снижение прочностных свойств, особенно напряжения при растяжении, при относительном удлинении 400% для композиции №3 (с 5,5 до 5,0 МПа).

Исходя из результатов таблицы 1, в качестве оптимальной была выбрана композиция, содержащая 3 масс.% МА–ПП (композиция №2).

Для определения влияния температуры при получении композиции №2 были также опробованы более низкая и более высокая температуры ее переработки (185°C и 215°C соответственно). Свойства образцов композиций, экструдированных при температурах 185°C , 200°C и 215°C , до и после термообработки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Изменение прочностных свойств исходной композиции и композиции №2 до и после термообработки.

Температура компаундирования	ПТР, (5 кг, 190°C), г/10 мин	σ_p/σ_{po} , МПа	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, %	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция (200°C)	4,2	6,8/6,1	750/720	4,0/3,9
185°C	3,5	6,9/6,8	690/670	4,8/4,7
200°C	3,4	7,2/7,7	745/800	4,9/5,0
215°C	3,1	7,2/7,0	750/730	4,9/4,8

σ_p/σ_{po} – прочность при растяжении до/после термообработки;
 $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$ – относительное удлинение при разрыве до/после термообработки;
 $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – прочность при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что изменение прочности после термообработки образцов композиции, полученной при температуре 200°C , несколько выше по сравнению со свойствами исходной композиции. При температурах 185°C и 215°C наблюдается снижение прочностных свойств. Необходимо отметить, что напряжение при растяжении при относительном удлинении 400% композиций, содержащих МА–ПП, больше по сравнению с исходной немодифицированной композицией, что может быть связано с увеличением взаимодействия на границе полимер-компатибилизатор за счет полярных групп МА–ПП.

Таким образом, было выяснено, что температура переработки композиции 200°C является оптимальной: физико-механические свойства характеризовались большей стабильностью (разброс показателей находился в пределах 2–3%). При этом процесс получения данной композиции отличался стабильностью производительности экструдера и качеством выходящего экструдата, поверхность которого была практически гладкой.

На рис. 1 представлена зависимость напряжения от деформации для исходной композиции и композиции с 3 масс.% МА–ПП до и после термообработки.

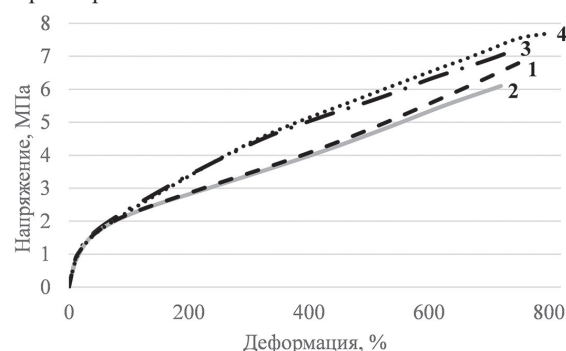


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для образцов композиций, полученных при температуре переработки 200°C : 1 – без модификатора до термообработки; 2 – без модификатора после термообработки; 3 – с модификатором до термообработки; 4 – с модификатором после термообработки.

Из рис. 1 видно, что для образцов, полученных при 200°C , термообработка не повлияла на прочностные и деформационные характеристики для композиции без МА–ПП. Для модифицированной композиции термообработка оказала положительное влияние: кривая 4 расположена выше кривой 3, особенно при повышенных значениях деформации, что, вероятно, связано с увеличением взаимодействия полимеров с наполнителем за счет полярных групп МА–ПП.

Количественной характеристикой термостабильности является период термостабильности (время окислительной индукции), в течение которого отсутствуют заметные изменения в полимере, связанные с реакциями окисления.

На рис. 2 приведены термограммы ДСК для расчета времени окислительной индукции. Образец и эталонный материал нагревали при постоянной скорости в среде инертного газа (азота). При достижении заданной температуры (200°C) заменяли среду инертного газа на воздушную среду при неизменной скорости потока. Затем образец выдерживали при постоянной температуре до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термограмме.

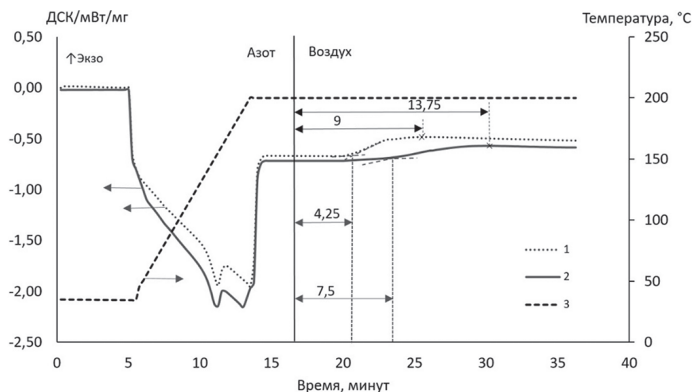


Рис. 2. ДСК термограмма измерения времени окислительной индукции: 1 – исходная композиция; 2 – композиция № 2; 3 – температура.

Как видно из рисунка, при испытаниях в среде азота при повышении температуры до 150°C начинается процесс плавления – на графике наблюдается эндотермический пик. После достижения температуры 200°C и переключения на воздушную смесь при отсутствии реакции окисления теплоемкость образца не меняется. Через определенное время (время индукции) начинается процесс окисления – на графике наблюдается изменение теплоемкости. Исходя из данных графиков, было рассчитано, что время окислительной индукции для исходной композиции составляет 4,2 минуты, для композиции с МА–ПП – 7,5 минут. Пик окисления достигает максимума у образца исходной композиции через 9 минут, а композиции с МА–ПП – через 13,7 минут. Таким образом, наглядно проявился эффект термоокислительной стабилизации наполненной композиции термоэластопласта, вероятно, за счет компатибилизирующего эффекта при введении в нее малеинизированного полипропилена.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности скола исходной композиции (а) и скола композиции с 3 масс.% МА–ПП (б).

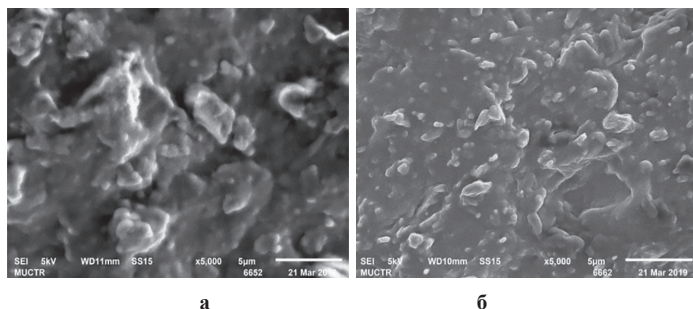


Рис. 3. СЭМ микрофотография поверхности скола композиции наполненного термоэластопласта, модифицированного МА–ПП.

При микроскопическом исследовании обнаружено, что в структуре образца композиций, содержащих МА–ПП (рис. 3б), агломераты наполнителя микрокальцита имеют меньшие размеры (снижение размеров от ~5–6 мкм до ~2–3 мкм), что говорит о действии малеинизированного полипропилена как компатибилизатора. Локализация компатибилизатора на границе раздела фаз привела к повышению межфазной адгезии, что выражается более однородной морфологией на снимках и уменьшением размера агломератов наполнителя. Можно предположить, что роль МА–ПП состоит в повышении прочности связи в межфазном слое и, как следствие, в увеличении механической однородности смеси в целом и уплотнении материала, приводящем к снижению скорости диффузии кислорода в уплотненном материале.

Для определения технологической термостабильности композиций как одной из важнейших технологических характеристик измеряли ПТР после выдержки исследуемых композиций в течение 5 и 15 минут в камере пластометра. Результаты зависимости ПТР от температуры экструдирования композиций при разном времени выдержки в камере пластометра представлены на рис. 4.

Числами, выраженными в процентах, показан рост ПТР при более длительной выдержке образцов, который в данной работе приняли за показатель термостабильности. Также были отдельно определены показатели ПТР для исходной композиции без МА–ПП при температуре 190°C. Их значения составили 4,2 г/10 мин при выдержке 5 мин и 7,1 г/10 мин при выдержке 15 минут. Образец исходной композиции показал самую низкую термостабильность: рост ПТР при увеличении времени выдержки был наибольшим по сравнению с образцами модифицированных композиций и составил 69%.

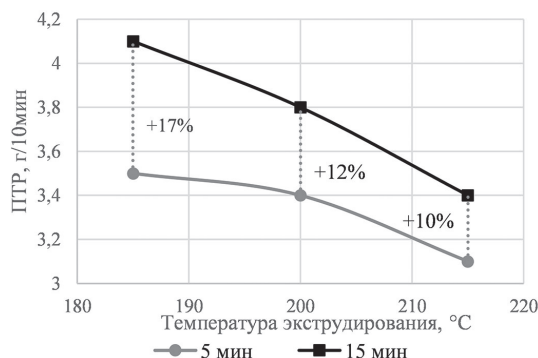


Рис. 4. Зависимость ПТР от температуры экструдирования при разном времени нахождения композиции №2 в пластометре.

Образцы, содержащие малеинизированный полипропилен, имеют ПТР ниже, чем у образца, не содержащего МА–ПП, при том, что сам малеинизированный полипропилен обладает большим ПТР, чем полипропилен. Повышение температуры экструзии до 215°C приводит к тому, что длительная выдержка композиции в камере пластометра (15 мин) практически не оказывает влияния на изменение ПТР. Это связано, вероятно, с тем, что процессы структурирования в системе СЭБС/МА–ПП/наполнитель преобладают над процессами деструкции СЭБС, что и характеризует композицию как более термостабильную.

Таким образом, механизм компатибилизирующего действия МА–ПП, по нашему мнению, состоит в следующем. Как известно, частицы микрокальцита содержат на поверхности $\text{Ca}(\text{OH})(\text{CO}_3\text{N})$, что приводит к образованию адсорбированной тонкой пленки воды [12]. Малеиновые циклы малеинизированного полипропилена взаимодействуют с водой на поверхности микрокальцита с образованием карбоксилатов, образуя при этом гидрофильный фрагмент. Гидрофобный фрагмент малеинизированного полипропилена встраивается в матрицу, что приводит к прививке гидрофильного фрагмента к СЭБС. За счет такого взаимодействия в системе, возможно, повышается технологическая совместимость между матрицей и наполнителем, что выражается в уменьшении размера агломератов наполнителя и, как следствие, в повышении времени окислительной индукции, улучшении термостабильности и прочностных свойств композиции.

Выводы

Проведенные исследования позволили выявить зависимость прочностных, технологических и эксплуатационных свойств композиций на основе наполненного термоэластопласта, модифицированного малеинизированным полипропиленом, от температуры переработки.

Важным результатом является эффект повышения термоокислительной стабильности, измеренной по времени окислительной индукции, в модифицированном наполненном полимерном композиционном материале, что позволило сделать вывод о компатибилизирующем действии малеинизированного полипропилена.

Повышение термостабильности полученных композиций за счет введения малеинизированного полипропилена в качестве компатибилизатора в наполненный термоэластопласт имеет особое значение при получении изделий различными методами.

Литература

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций: учеб. пособие (Часть 2). Волгоград, ВПИ (филиал) ВолГТУ. 2017. 211 с.
2. Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites. Elsevier Ltd., 2018. 1134 p.
3. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Зарудний Я.В. Анализ методик расчета кинетических параметров термодеструкции для термоэластопластов на основе полиолефинов // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2011. Выпуск 8. №2 (75). С. 106–108.
4. Компатибилизаторы: типы и назначение // Пластикс. 2023. №4 (232). С. 10–14.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.
6. Касперович О.М. [и др.] Оценка влияния различных типов модификаторов на свойства полимерных смесей на основе полиамида. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. № 1(229). С. 17–21.
7. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11
8. Панфилова О.А. [и др.] Структура термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена // Каучук и резина. 2016. №4. С. 12–15.
9. Ахметов А.Р. Модификация смесового термоэластопласта для понижения остаточной деформации сжатия // XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых): тексты докладов участников Международной молодежной научной конференции. Том I. Казань. 2019. С. 228–230.
10. Композиты на основе полиолефинов / Под. ред. Домасиуса Нвабунмы и Тейна Кю, перевод с англ. под редакцией В.Н. Кулезнева. СПб.: Профессия, 2014. 744 с.
11. Колосова А.С. [и др.]. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10. С. 459–465.
12. Al-Hosney H.A., Grassian V.H. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. V. 7. №6. pp. 1266–1276. DOI: 10.1039/B417872F.