

*С. И. ВОЛЬФСОН<sup>1</sup>, И. Г. РЫЖИКОВА<sup>2</sup>, Н. А. БАУМАН<sup>2</sup>, А. М. ВОЛКОВ<sup>2</sup>,  
Ю. М. КАЗАКОВ<sup>2</sup>, О. А. ПАНФИЛОВА<sup>1</sup>*

### **РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕКУЧИХ УДАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, КАУЧУКА СКЭПТ И ТАЛЬКА**

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Казань, Республика Татарстан, Россия,

<sup>2</sup> ООО «НИОСТ», Томск, Россия, e-mail: svolfson@kstu.ru

**Аннотация.** Показана возможность повышения ударно-прочностных характеристик композиций ПП/СКЭПТ/тальк при сохранении необходимой для переработки текучести за счет активации процесса диспергирования фазы СКЭПТ в матрице ПП при переработке в расплаве частицами микроразмерного талька.

**Ключевые слова:** этиленпропиленовый каучук, полипропилен, минеральный наполнитель тальк, модуль упругости, ударная вязкость.

В современном автомобилестроении с каждым годом расширяется количество деталей и узлов, производимых на основе полимерных компаундов, и, соответственно, увеличивается и потребность рынка в них. Большую долю при этом занимают ударопрочные полипропиленовые компаунды, которые можно использовать в интервале температур от  $-60$  до  $+135$  °С [1–2]. Первые попытки смешения полипропилена (ПП) и этиленпропилендиеновых каучуков (СКЭПТ) с целью повышения ударопрочности ПП относятся еще к 70-м годам прошлого века. С тех пор производство ударопрочного полипропилена (ПП) развивалось исключительно высокими темпами. Однако, несмотря на структурное подобие, ПП и СКЭПТ являются несовместимыми полимерами, частицы каучука существуют как отдельные частицы в матрице полипропилена, а плохое диспергирование этих частиц и их большие размеры могут отрицательно сказываться на повышении ударопрочности получаемых композиций [3]. Нами также проведен комплекс исследований по изучению возможностей улучшения комплекса потребительских и технологических свойств пропиленовых компаундов путем модификации бинарной смеси ПП/СКЭПТ нескольких марок в процессе реакционного смешения в присутствии пероксида 1,4-бис(2-*трет*бутилперокси-изопропил)бензола [4–6].

Одним из вариантов улучшения свойств полимерных композиций является введение минеральных наполнителей, которые не только удешевляют материал, но и выполняют определенные функциональные роли, такие как повышение жесткости, температуры деформации, снижение усадки. Считается [7], что межфазные явления на границе полимер-наполнитель и возникновение межфазных слоев с измененными характеристиками являются причиной всех наблюдаемых изменений степени кристалличности, физико-

механических свойств полимера. Эти свойств количественно зависят от средства поверхности наполнителя к полимерной матрице, размера и формы частиц наполнителя, его концентрации, молекулярной массы полимера, условий кристаллизации и пр. Наибольшую популярность в качестве наполнителей полипропилена среди минералов нашли тальк и карбонат кальция, в меньшей степени – слюда и волластонит, а в последние годы к этому списку все чаще добавляются наноразмерные органоглины [8-13].

В настоящей работе исследовано влияние дисперсных частиц талька на морфологию каучуковой фазы, на ударную прочность и другие, важные в практическом отношении, характеристики смесей ПП/СКЭПТ/тальк.

Объектами исследования явились гомополимер пропилен PP H030GP (ООО «Томскнефтехим», ПТР (230/2,16) 3,0 г/10 мин), этиленпропилендиеновый каучук Royalene 563 («Lion Copolymer», вязкость по Муни 83, содержание этилена 73 % моль, содержание винилиденнорборнена 4,7 % моль.), тальк Jetfine 3CA («Luzenac», средний размер частиц 1 мкм, максимальный размер частиц 3 мкм). Для лучшего распределения ингредиентов предварительно приготавливались мастербатчи каучука и талька в полипропилене с содержанием их 40 и 50 % мас. соответственно. Смешение композиций проводили на двухшнековом экструдере LTE-20/40 при максимальной температуре по зонам цилиндра 230 °С.

Некоторые характеристики композиций полипропилена с 20 % мас. СКЭПТ в зависимости от содержания в них талька Jetfine 3CA приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации талька Jetfine 3CA на физико-механические характеристики композиций полипропилена и СКЭПТ R563

Показатели	Содержание талька, % мас.					
	0	5	10	15	20	25
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,4	3,4	2,5	2,2	1,7	1,2
Модуль упругости при изгибе, МПа	990	1370	1740	1860	2050	1930
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, Дж/м						
+ 23 °С	244	670	660	620	660	680
0 °С	110	115	130	130	150	510
- 30 °С	83	87	89	85	89	120

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, введение небольшого количества талька (5 мас.%) несколько повышает (ПТР), а дальнейшее увеличение содержания талька приводит к заметному снижению значений ПТР (при 25 % наполнении происходит двукратное падение показателя).

Введение талька способствует существенному росту модуля упругости вплоть до 20 %-го содержания, а при концентрации наполнителя 25% мас. происходит падение модуля упругости, которое сопровождается заметным падением ПТР. Тальконаполненные композиции обнаружили также существенно более высокий уровень ударной вязкости при комнатной температуре

во всем диапазоне концентраций талька, практически одинаковый уровень при минусовой температуре и переход от хрупкого разрушения композиции к вязкому при 0 °С при содержании талька 25 % мас.

Для исследования морфологии композиций были использованы возможности метода сканирующей электронной микроскопии. Электронные микрофотографии криогенных сколов образцов представлены на рисунке 2 а-г.

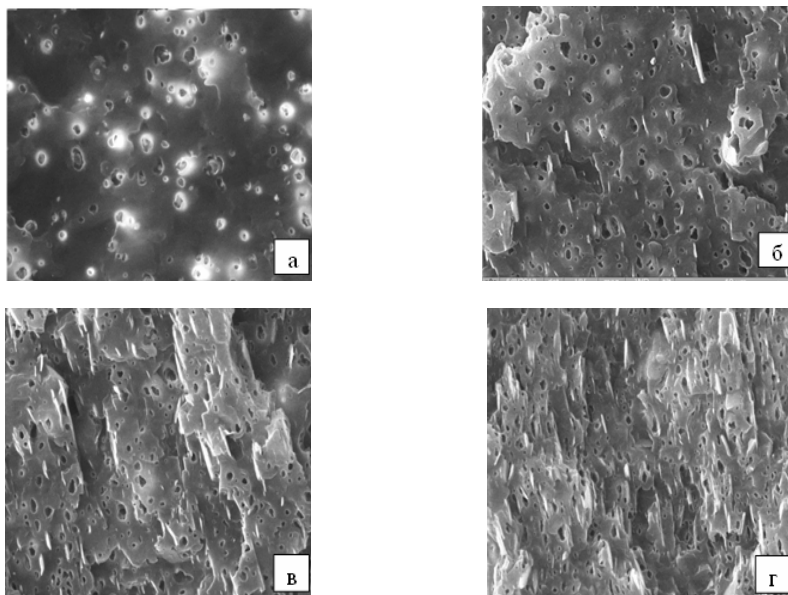


Рисунок 2 – Микрофотографии СЭМ композиций РРН030/20%СКЭПТ R563/тальк Jetfine 3СА в зависимости от содержания талька, мас. %: а – 0; б – 10; в – 15; г – 25

Микрофотографии показали, что в условиях данного эксперимента формируется структура с независимым распределением эластомерного и минерального наполнителя. Отсутствие крупных агломератов частиц и видимое изменение дисперсности частиц каучука с повышением содержания талька говорит об удовлетворительном уровне диспергирования его частиц. При определении размеров частиц каучука установлено, что с введением талька средний размер частиц каучуковой фазы снижается пропорционально количеству введенного наполнителя, распределение по размерам заметно сужается с образованием преобладающей фракции частиц каучука с размером в диапазоне 0,3-0,5 мкм.

Как известно [8-13], именно в этом интервале находится оптимальный размер диспергированных частиц каучука в матрице ПП, обеспечивающий максимальную ударпрочность таких композиций. Эти результаты, в целом, согласуются с литературными данными влиянию нанодисперсных частиц ММТ на распределение эластомерных частиц этилен-октеновых эластомеров. Повышение вязкости композиций (снижение ПТР – таблица 1) с ростом содержания талька свидетельствует также о возможном влиянии этого

фактора, наряду с «барьерным эффектом», на снижение среднего размера частиц каучука.

Для выявления возможных изменений молекулярно-массовых характеристик каучука, диспергированного в ПП в присутствии талька, было проведено фракционирование образцов исходного каучука, его смеси с полипропиленом и тройной композиции ПП/СКЭПТ/тальк = 65/20/15. Результаты анализа фракции, растворимой в холодном ксилоле, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Количество и молекулярно-массовые характеристики растворимой в холодном ксилоле фракции композиции ПП/СКЭПТ/тальк и образцов сравнения

Образец	Величина фракции, мас. %	$M_n \cdot 10^5$ , г/моль	$M_w \cdot 10^5$ , г/моль	$M_z \cdot 10^5$ , г/моль	$M_w / M_n$
Royalene (R) 563	100,0	0,24	4,15	9,80	17,4
PPH030/СКЭПТ R 563 = 80/20	20,8	0,23	4,28	15,74	18,8
PPH030/СКЭПТ/тальк Jetfine 3CA = 65/20/15	20,9	0,08	4,40	18,07	50,9

$M_w$  – среднемассовая молекулярная масса;  $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса;  $M_z$  – средняя молекулярная масса.

Результаты, приведенные в таблице 2, демонстрируют, что каучук экстрагируется из композиции количественно как в случае бинарной, так и в случае трехкомпонентной смесей. Однако молекулярно-массовые характеристики экстрагированной каучуковой фазы отличаются существенным образом. Если в случае бинарной смеси после компаундирования отмечается только рост z-средней молекулярной массы в 1,6 раза, (относительно исходного каучука) который можно объяснить частичной сшивкой макромолекул каучука под действием термомеханических нагрузок, то в присутствии талька происходят более глубокие изменения характеристик каучука. Наблюдается не только более выраженное повышение z-средней молекулярной массы в 1,8 раза, но и резкое снижение среднечисленной молекулярной массы в 3 раза относительно исходного каучука. При этом более чем в 2,5 раза увеличивается показатель полидисперсности, характеризующий молекулярно-массовое распределение макромолекул каучука. Такие изменения молекулярно-массовых характеристик каучуковой фазы, очевидно, могут быть следствием интенсификации процессов механодеструкции макромолекул каучука в условиях динамического смешения в присутствии минерального наполнителя. Причем, из-за радикально-цепной природы этих процессов, их результатом может быть не только образование продуктов с пониженной молекулярной массой, но также и образование, за счет рекомбинации макрорадикалов, более высокомолекулярных и разветвленных полимеров, а также привитых и блоксополимеров СКЭПТ с макромолекулами ПП, присутствующими в межфазном пространстве, по перекрёстному механизму взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности 10.863.2014/К.

#### Литература

- [1] Буряк В.П. Полимерные материалы в бамперных системах автомобилей // Полимерные материалы. – 2006. – №7. – С. 6.
- [2] Иванюков Д.В. Полипропилен (свойства и применение). – М.: Химия, 1974. – 272 с.
- [3] Wang C.L., Wang S.J., Zheng W.G. Positron annihilation study on PP/EPDM polymer blend // Original Papers. Phys. stat. sol. – 1994. – Vol. 141. – P. 253.
- [4] Бауман Н.А., Волков А.М., Рыжикова И.Г., Галибеев С.С., Вольфсон С.И. Совершенствование комплекса свойств смесей полипропилена и этиленпропиленового каучука обработкой перекисью в процессе смешения в расплаве // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2009. – № 4, 5. – С. 20-23.
- [5] Рыжикова И.Г., Волков А.М., Бауман Н.А., Казаков Ю.М., Вольфсон С.И. Анализ смесей ПП/СКЭПТ, модифицированных системой пероксид/ТМПТ методом динамического механического анализа // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 128-130.
- [6] Рыжикова И.Г., Бауман Н.А., Волков А.М., Казаков Ю.М., Вольфсон С.И., Никифоров А.А. Влияние соагента пероксидной модификации на вязкостные свойства бинарных смесей полипропилена и этиленпропиленового каучука // Каучук и резина. – 2014. – № 6. – С. 18-20.
- [7] Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М., Химия, 1991. – 260 с.
- [8] Janos Moczo, Bela Pukanszky, Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. – № 14. – P. 535-563
- [9] Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength. McGenity P.M., Hooper J.J., Paynter C.D., Riley A.M., Nutbeam C., Elton N.J. and Adams J.M. Polymer. – 1992. – Vol. 33, № 24. – P. 5215-5224
- [10] Patrick C. Wernett, Henry E. Wiebking, Dennis L. Prendes, The Effect of talc mineral fillers on the physical properties of Ethylene-Octene/Polypropylene blends // SPE Automotive TPO Global Conference 2004.
- [11] Iman Hejazi, Farhad Sharif, Hamid Garmabi, Effect of material and processing parameters on mechanical properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Monomer/clay nanocomposites // Materials and Design. – 32. – 2011. – P. 3803-3809.
- [12] Kim D.H., Fasulo P.D., Rodgers W.R., Paul D.R., Effect of The ratio of maleated PP to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part.1 Morphology and mechanical properties // Polymer. – 2007. – № 48. – P. 5960-5978.
- [13] Jian Wei Lim, Azman Hassan, Abdul Razak Rahmat, Mat Uzir Wahit, Morphology, thermal and mechanical behavior of polypropylene nanocomposites toughened with poly(ethylene-co-octene) // Polymer International. – 2006. – № 55. – P. 204-215.

#### Summary

*S. I. Volfson, I. G. Ryzhikova, N. A. Bauman, A. M. Volkov, Y. M. Kazakov, O. A. Panfilova*

#### THE DEVELOPMENT OF HIGH-FLUID IMPACT-RESISTANT COMPOSITIONS BASED ON POLYPROPYLENE, EPDM AND TALC

The possibility of PP/EPDM/talc compositions impact-resistance characteristics increasing was shown. The compositions maintain the required fluidity for processing. The increasing occurs due to activation process dispersing of EPDM phase in PP matrix by micro-sized talc particles during the processing in melt.

**Key words:** ethylene-propylene-diene monomer rubber, polypropylene, mineral filler talc, elastic modulus, impact resistance.