

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.2:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМАЦИИ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2020 г. Н. П. Бессонова^{а,*}, А. В. Бакиров^б, С. В. Крашенинников^а

^аНаучно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: besson@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 10.07.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 12.12.2019 г.

Методом деформационной калориметрии изучены термодинамические характеристики деформации термопластичных эластомеров, полученных динамической вулканизацией двух кристаллизующихся компонентов полипропилена и этиленпропилен-диенового сополимера. Определены энтропийные и энергетические эффекты при деформации исходных, ориентированных и отожженных при 70°C образцов, содержащих 20 и 29 мас. % ПП. Растяжение исследуемых эластомеров вызывает типичные для термоэластопластов изменения термодинамических параметров, указывающие на начальное разрушение исходной структуры и ее упрочнение с ростом деформации. Частичное сохранение этих изменений при снятии нагрузки, подтвержденное рентгеноструктурным анализом, является причиной возникновения остаточных удлинений и гистерезисных эффектов. Оценка термических коэффициентов линейного расширения по тепловым эффектам малых деформаций свидетельствует о непрерывности полипропиленовой фазы в исследованных системах, что предполагает наличие в них взаимопроникающей сетчатой структуры. Обнаружено, что растяжение отожженного образца с большим содержанием ПП сопровождается индуцированной кристаллизацией. По относительным энергетическим изменениям рассчитаны деформационные зависимости степени кристалличности, совпадающие с данными рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.31857/S2308112020030025

В настоящее время доминирующей тенденцией развития мирового производства полимерных материалов является разработка новых композиций на базе производимых полимеров. При этом особое внимание уделяют составу матрицы, в качестве которой широко используют смеси полимеров. Совмещение компонентов различной природы – один из эффективных способов получения материалов с заданным комплексом свойств. Примером таких систем служат термоэластопласты: полиуретаны, полистирол-бутадиены, полиэфир, обладающие разнообразными специфическими свойствами и содержащие как аморфные, так и кристаллизующиеся компоненты.

Большинство термоэластопластов являются блок-сополимерами. Вместе с тем, интерес также вызывают смесевые термопластичные эластомерные системы, называемые термопластичными вулканизатами (ТПВ). Такие системы, получаемые методом динамической вулканизации, основанным на принципе *in situ*, т.е. когда вулканизация эластомера происходит во время его смешения

с термопластичным полимером [1–5], при деформации в области рабочих значений температуры ведут себя подобно резинам, но обладают способностью к многократной термической переработке. Свойства ТПВ определяются как индивидуальными особенностями каждой составляющей, так и их взаимным влиянием. Термопластичные вулканизаты на основе изотактического полипропилена и этиленпропилендиенового сополимера (ЭПДМ) способны к большим обратимым деформациям, характеризуются высокой прочностью и могут перерабатываться как пластик. В работах [6–8] показано, что ПП и ЭПДМ не совмещаются, однако сополимер может оказывать влияние на кристаллизацию полипропилена [4, 5]. Способность к многократной переработке при существенном сохранении свойств ТПВ решает проблему использования отходов его производства и отработанных изделий.

В настоящей работе рассмотрено влияние состава композиции, предыстории и процесса кристаллизации на физико-механические свойства

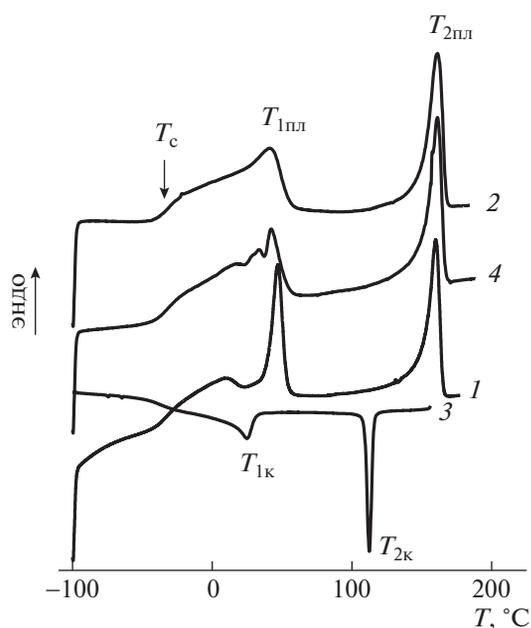


Рис. 1. Термограмма ПП-29 термической предыстории образцов исходного (1), закаленного (2), при охлаждении (3) и после отжига при 70°C (4).

термопластичных вулканизатов ПП–ЭПДМ, изучен механизм деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на смесях торговой марки “Sarlink” (DSM, Нидерланды) с содержанием ПП 20 и 29 мас. % ($X_D = 8$), а также ЭПДМ ($X_D = 3.8–4.0$), состоящего из 67 мас. % этилена, 28.5 мас. % пропилена, 4.5 мас. % диена и сшивающего агента (фенольной смолы, около 1 мас. %). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в смесях обнаружили кристаллизацию только ПП последовательностей. Для всех испытаний образцы пленок толщиной 1.0–1.12 мм получали прессованием на ручном прессе под давлением 10 МПа при 190°C с последующим медленным охлаждением. Деформацию осуществляли на образцах в виде лопаток с рабочей частью 2×10 или 2×20 мм.

Для анализа температуры переходов использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСК-7 (“Perkin-Elmer”, США). Образцы массой 10–15 мг сканировали в интервале температуры от –100 до +200°C при скорости 20 град/мин. Анализ термодинамики одноосной деформации проводили на основании результатов, полученных методом деформационной калориметрии – одновременной регистрации тепловых и механических эффектов при комнатной температуре [9–11]. Образцы деформировали в калориметре со скоростью 1.7 и 11 мм/мин при ступенчатом наращивании удлинения, чередуя

растяжение и сокращение с промежутками для полной фиксации теплового эффекта. Значения механической работы W и теплоты Q при данной деформации определяли по площади под соответствующими кривыми. По полученным данным рассчитали значения изменений внутренней энергии ΔU [9]. Предысторию образцов изменяли различной термической обработкой (закалка образцов из расплава ПП, отжиг 1 ч при 0, 10 и 70°C), а также путем предварительного механического деформирования. Проведено сравнение свойств изотропных и ориентированных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследования образцов методом ДСК была обнаружена кристалличность в обоих компонентах системы (рис. 1; табл. 1). На рисунке видно, что помимо стеклования ЭПДМ в области от –36 до –40°C в образцах обнаруживаются два пика плавления: низкотемпературный бимодальный пик (от –15 до +60°C с $T_{max} = 36–47°C$ и плечом при 9°C) и высокотемпературный в области обычного плавления ПП (от 100 до 170°C, $T_{max} = 160–162°C$). Общая степень кристалличности для ПП при 20 и 29 мас. % составляет 17.5 и 30% соответственно. С целью определения принадлежности низкотемпературного пика проведен отжиг образцов в течение 1 ч при пониженных значениях температуры (0 и 10°C). Анализ термограмм на рис. 2 показал, что такой отжиг приводит к увеличению площади и повышению температуры плеча низкотемпературного пика плавления, однако его общая площадь не изменяется. В характеристиках высокотемпературного пика никаких изменений не наблюдалось. Очевидно, что низкотемпературный пик связан с плавлением кристаллитов ЭПДМ, а его изменения при отжигах обусловлены процессами рекристаллизации наиболее мелких кристаллитов ЭПДМ в кристаллиты больших размеров. Кроме того принадлежность этого пика каучуковому компоненту доказывает наличие низкотемпературного пика кристаллизации ($T = 19$ и 24°C) на термограммах охлаждения образцов. Поскольку ПП при таких значениях температуры должен кристаллизоваться очень медленно, связать этот пик с его кристаллизацией не представляется возможным. Термограммы образцов, отожженных при более высокой температуре, расположенной между пиками кристаллизации компонентов (2 ч, 70°C), с последующей закалкой практически совпали с термограммами образцов, закаленных из расплава ПП.

Для анализа процессов, происходящих при растяжении исследуемых термопластичных эластомерных систем, были получены термограммы образцов, зафиксированных в растянутом до

Таблица 1. Параметры переходов в термопластичных вулканизатах

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{1\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$Q_{1\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$T_{2\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$Q_{2\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$\alpha_{\text{общ}}, \%$	$\alpha_{\text{ПП}}, \%$
ПП-20							
Исходный	-34	9; 46	16	160	13	17.5	39
Закаленный	-41	37	5.6	162	14	11.8	42
Охлажденный	-40	19*	18*	110*	14*	19	42
ПП-29							
Исходный	-36	9; 47	2; 18	160	26	30	54
Закаленный	-38	41	16	161	24	24	50
Охлажденный	-40	24*	16*	112*	25*	23	52
Ориентированный	-19/-24	49/53	17/15	165/171	26/25	26/26	54/52

Примечание. α – Вычислены с использованием значения $\Delta H = 165 \text{ Дж/г}$ [14]. Ориентированный исходный образец – в числителе, отожженный при 70°C – в знаменателе.

*Температура и теплота кристаллизации

300% состоянии, которые показали, что растяжение сопровождается ожидаемым повышением температуры стеклования ЭПДМ, свидетельствующим о понижении подвижности в его ориентированных макромолекулах. При этом изменение параметров плавления компонентов зависело от содержания полипропилена. Так, в ПП-20 параметры плавления полипропилена повышались, а ЭПДМ понижались, тогда как в ПП-29 все параметры обоих компонентов возрастали, при этом у пика плавления ЭПДМ обнаруживалось вырождение низкотемпературного плеча и уширение высокотемпературной его части. При повышении степени растяжения до 500% у ПП составляющей наблюдалось появление небольших дополнительных пиков ($T_{\text{пл}} = 192$ и 200°C , $Q_{\text{пл}} = 3.5 \text{ Дж/г}$), следующих сразу за плавлением основной части кристаллитов, что указывает на образование в ориентированном состоянии небольшой доли более совершенных кристаллитов.

Механические свойства исследуемых ТПВ подобны свойствам типичных термоэластопластов, причем растяжение образцов происходит однородно без образования шейки. С увеличением содержания ПП модуль упругости, разрывная прочность и удлинение немного повышаются: для ПП-20 $\sigma_p = 128 \text{ МПа}$, $\epsilon_p = 840\%$; для ПП-29 $\sigma_p = 151 \text{ МПа}$, $\epsilon_p = 1000\%$, при этом также наблюдается повышение остаточной деформации.

Для анализа специфики деформационного поведения исследуемых систем был применен метод деформационной калориметрии. Определены деформационные зависимости механической работы, теплоты и изменений внутренней энергии для исходных, растянутых и отожженных при 70°C образцов (рис. 3–6). На рис. За видно, что значения начальных деформаций ($\epsilon < 15\%$) исходных образцов сопровождаются поглощением тепла, переходящим при дальнейшем растяже-

нии в тепловыделение, которое, по-видимому, вызвано преобладанием экзотермических процессов, связанных с увеличением конформационной энтропии. При этом положительный знак изменений внутренней энергии также заменяется на противоположный с небольшим запаздыванием по величине деформации ($Q_{\text{max}} = 7\%$, $\Delta U_{\text{max}} = 15\%$ для обоих образцов). Такие изменения характерны для полиэтилен-октеновых сополимеров [12], а также многих термоэластопластов [11] и обычно вызваны структурными перестройками или разрушением непрерывности элементов жесткого компонента на начальной стадии де-

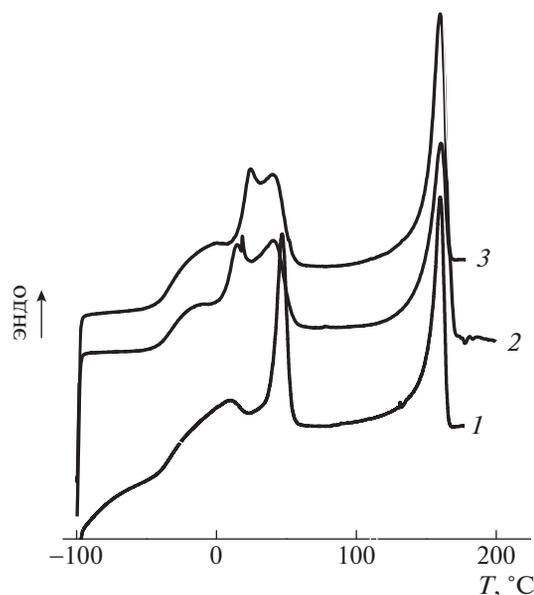


Рис. 2. Термограмма ПП-29 образцов исходного (1), отожженного при 0 (2) и 10°C (3).

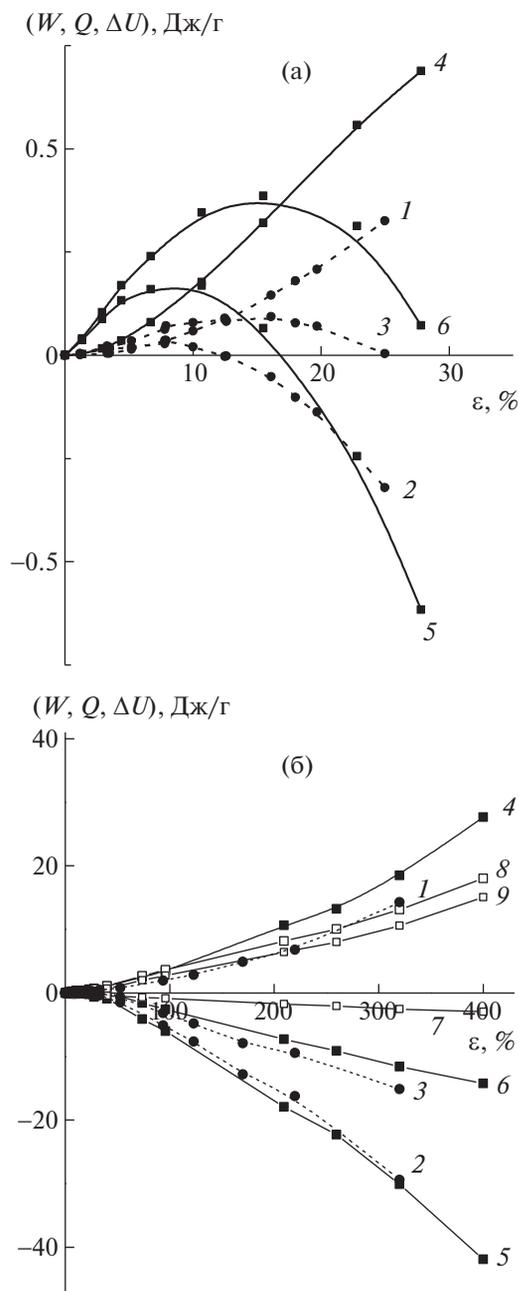


Рис. 3. Термодинамические параметры деформации W (1, 4, 7), Q (2, 5, 8) и ΔU (3, 6, 9) для исходных образцов при малых (а) и больших (б) значениях ϵ для ПП-20 (1–3) и ПП-29 (4–9) при растяжении (1–6) и сокращении (7–9).

формации. Исходя из значений тепловых эффектов в области малых упругих деформаций, была проведена оценка термических коэффициентов линейного расширения β [9]:

$$Q = \beta TE\epsilon, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, ϵ – деформация. Расчеты показали, что значения β для ПП-20 и ПП-29 близки к значениям ПП и в несколько раз мень-

ше значений ЭПДМ (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют об исходной непрерывности ПП фазы в исследуемых образцах. Тогда с учетом преобладания в образцах резинового компонента следует предположить, что структура образцов представляет собой взаимопроникающую сетку. Деформационные зависимости термодинамических параметров термопластичных эластомерных систем при больших деформациях показаны на рис. 3б. Видно, что увеличение степени растяжения и содержания ПП приводит к закономерному росту их абсолютных значений. Так, сокращение сопровождается противоположными относительно растяжения изменениями всех эффектов, включая область малых деформаций, при этом абсолютные значения работы и тепловых эффектов сокращения существенно ниже значений при растяжении, тогда как изменения внутренней энергии практически одинаковы.

Согласно статистической теории высокоэластичности были получены значения важной характеристики деформации каучуковых систем – энергетической составляющей $(\Delta U/W)_{V,T}$, т.е. доли внутримолекулярных энергетических изменений, которая определяется конформационными свойствами макромолекул и может быть рассчитана по формуле [9]:

$$(\Delta U/W)_{V,T} = (\Delta U/W)_{P,T} - 2\alpha T/(\lambda^2 + \lambda - 2) \quad (2)$$

Второй член уравнения, характеризует долю межмолекулярных энергетических изменений и зависит от степени деформации (λ) и объемного коэффициента теплового расширения нерастянутого образца α . При больших значениях λ второй член уравнения становится пренебрежимо малым и им можно пренебречь, тогда значение $(\Delta U/W)_{P,T}$ достигает предельных значений и $(\Delta U/W)_{V,T} = (\Delta U/W)_{P,T}$ [9]. Предельные значения доли энергетических изменений $(\Delta U/W)_{P,T}$ для исследуемых образцов (при деформации 100–400%) имеют отрицательные значения, что обусловлено значениями их энергетических составляющих $(\Delta U/W)_{V,T}$, отражающих долю конформационных изменений и свидетельствующих об энергетически более выгодной конформации растянутого состояния. Вычисленные значения для ПП-29 составили -0.7 , а для ПП-20 -1.5 .

Для выяснения природы возникновения остаточной деформации и гистерезисных эффектов при растяжении исследуемых ГПВ были исследованы повторные деформации, а также проведены циклические испытания. Обнаружено, что при повторном растяжении, в отличие от первичной деформации, начальный эндо-эффект отсутствует (рис. 4), а также не наблюдается изменения знака ΔU и во всем исследованном интервале деформаций в обоих образцах происходит тепловы-

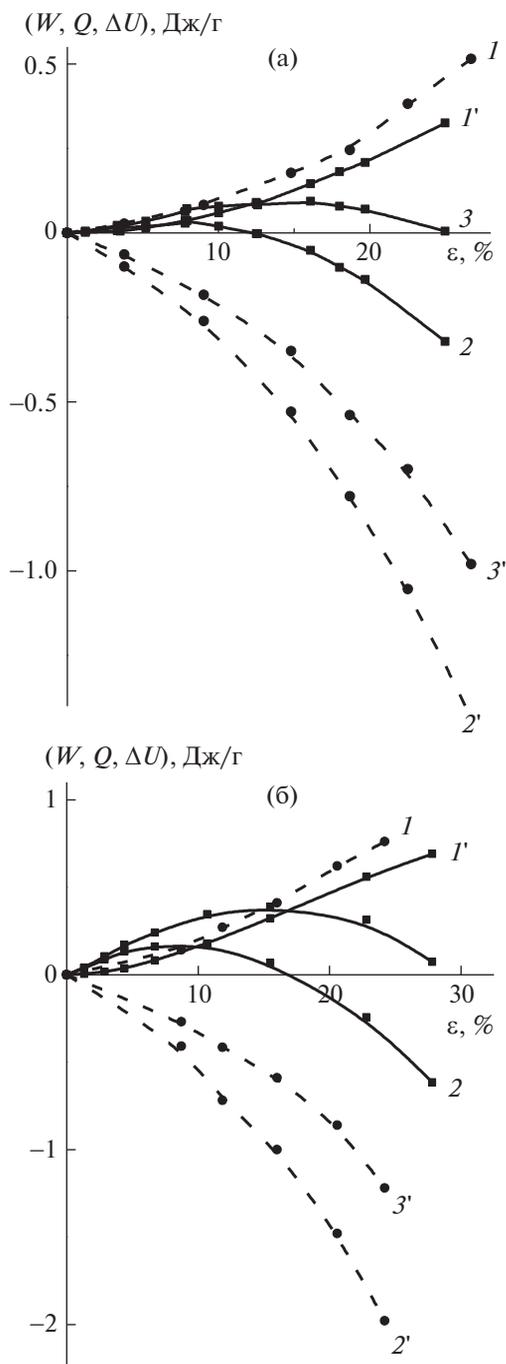


Рис. 4. Деформационные зависимости работы (I, I'), теплоты ($2, 2'$) и изменений внутренней энергии ($3, 3'$) ПП-20 (а) и ПП-29 (б) при первичном ($I-3$) и повторном ($I'-3'$) растяжении.

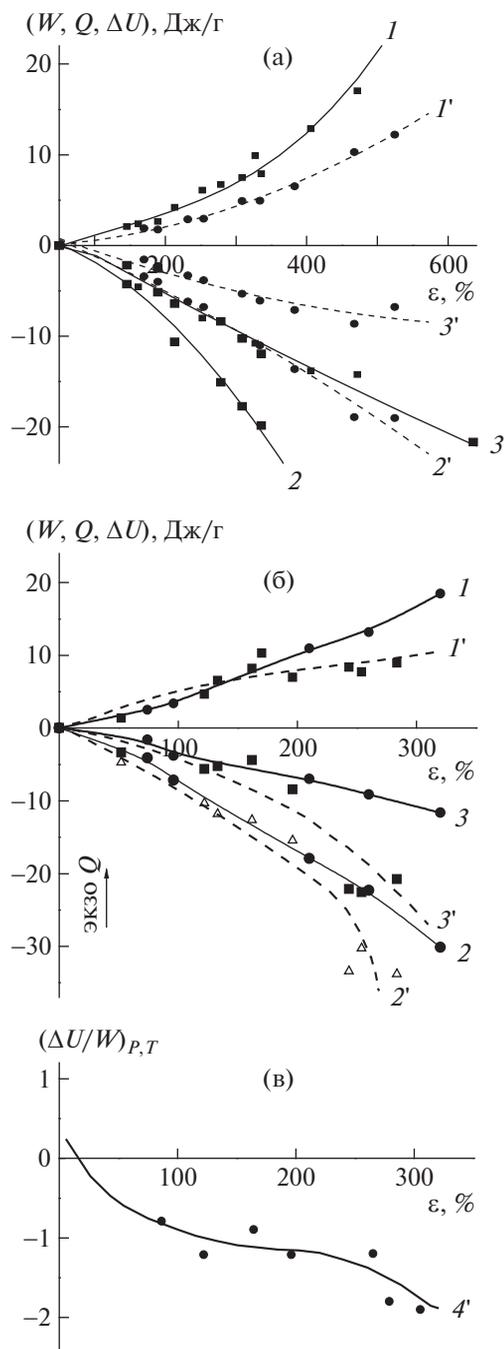


Рис. 5. Деформационные зависимости работы (I, I'), теплоты ($2, 2'$), изменений внутренней энергии ($3, 3'$) и доли энергетических изменений ($4'$) ПП-20 (а) и ПП-29 (б, в) для исходных ($I-3$) и отожженных при 70°C ($I'-4'$) образцов.

деление и уменьшение внутренней энергии. Такие изменения, вызванные силовым размягчением, можно наблюдать в термоэластопластах, например, в полистирол-бутадиенах или полиуретановых системах [11]. Они вызваны разрушением непрерывности жесткой фазы и проявлением высокоэластичности. Однако в отличие от та-

ких систем работа растяжения и абсолютные значения Q и ΔU при повторном растяжении исследуемых ТПВ превышают соответствующие параметры первичной деформации (рис. 3). Аналогичные эффекты наблюдали и в этилен-октеновых сополимерах [12], что свидетельствует о некотором повышении жесткости системы, что,

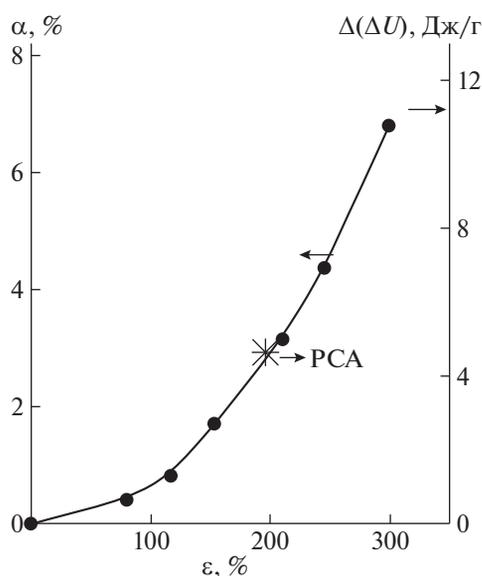


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности и относительных изменений ΔU от удлинения в отожженном при 70°C ПП-29.

по-видимому, вызвано неотрелаксировавшим ориентационным упорядочением, возникающем в ходе первичного растяжения. Рентгеноструктурные исследования, а также наличие остаточной деформации подтверждают такое предположение. Параметры сокращения так же, как и при первичном растяжении, ниже параметров растяжения.

Циклические испытания (цикл: растяжение до 340% – остановка – сокращение, так повторяли 3 раза) продемонстрировали, что только часть гистерезисных потерь рассеивается в виде тепла, другая часть обусловлена изменением внутренней энергии. Было показано, что у обоих образцов небольшие изменения внутренней энергии в первом цикле отрицательны, что свидетельствует о некотором упорядочении системы. Повышение содержания ПП в композиции сопровождается понижением $\Delta U_{\text{ц}}$ (табл. 3) и увеличением остаточных деформаций. В последующих циклах все параметры уменьшаются.

Исследование влияния отжига при 70°C на деформационное поведение термопластичных эла-

Таблица 2. Термические коэффициенты линейного расширения образцов

Образец	Q , Дж $\times 10^{-2}$	E , МПа	ϵ , %	β $\times 10^{-4}$ К $^{-1}$
ПП	–	–	–	1.12 [9]
СКЭП	–	–	–	7.5 [9]
ПП-20	0.29	1.92	3	1.7
ПП-29	0.73	3.71	3	2.2

стомеров было проведено на обоих образцах. Как показали ДСК-исследования, такой отжиг выше плавления ЭПДМ с последующей закалкой приводит к некоторой аморфизации каучукового компонента (см. рис. 1). Видно, что в отожженных при этой температуре образцах в области малых деформаций также не наблюдается инверсии знаков тепловых и энергетических эффектов (рис. 5а, 5б), подобно эффектам при повторном растяжении (рис. 4). В образце, содержащем 20 мас. % ПП, отжиг вызывает уменьшение абсолютных значений всех параметров деформации относительно параметров исходного образца.

Совсем другие изменения происходят в случае образца, содержащего 29 мас. % ПП. Работа, затраченная на растяжение его отожженного образца, как и для ПП-20 меньше, чем при растяжении исходного, особенно при деформации $\epsilon > 200\%$, однако абсолютные значения изменений внутренней энергии и теплоты выше. При этом, отклонение от значений, полученных для исходного образца, увеличивается при деформации, превышающей 200%. Это, скорее всего, следует связывать с дополнительным структурированием каучуковой составляющей при растяжении.

Эффект кристаллизации под напряжением хорошо известен для натурального и некоторых других каучуков. Наблюдается он также и в термоэластопластах на основе ПУ [13]. По-видимому, после отжига такой процесс интенсивно идет в ПП-29. Причину можно понять, исходя из данных ДСК, согласно которым параметры плавления ЭПДМ в отожженном ПП-29 подобны соответствующим параметрам этого образца после закалки. В таком случае растягивающее напряжение и влияние достаточного количества ПП способствуют развитию процесса кристаллизации в аморфизированном при отжиге образце. Следует отметить, что деформационная зависимость доли энергетических изменений $(\Delta U/W)_{p,T}$ для отожженного образца (рис. 5в) при $\epsilon > 200\%$ также имеет вид, характерный для кристаллизующегося при растяжении полимера [14]. На основании полученных результатов рассчитаны относительные изменения ΔU в отожженном образце (разница между энергетическими изменениями в отожженном и исходном образцах), что позволило определить деформационные зависимости степени его кристалличности. Оказалось, что полученные результаты достаточно хорошо совпадают с данными РСА (рис. 6).

Таблица 3. Параметры деформации первого цикла

Образец	$W_{\text{ц}}$, Дж/г	$\Delta U_{\text{ц}}$, Дж/г	$\epsilon_{\text{ост}}$, %
ПП-20	21	–2.0	101
ПП-29	29	–0.5	153

Таким образом, при использовании метода деформационной калориметрии было показано, что в образцах на основе СКЭП и ПП кристаллизуются оба компонента. При этом в ЭПДМ образуются дефектные структуры низкого порядка, характер которых зависит от температурно-механической предыстории. Определены термодинамические характеристики деформации и их зависимость от содержания жесткого компонента. Деформационное поведение ТПВ аналогично поведению типичных термоэластопластов. На основании оценки величин линейных коэффициентов расширения β , рассчитанных из значений тепловых эффектов начальной упругой деформации, установлена непрерывность ПП-фазы, соответствующая взаимопроницающей сетчатой структуре исследуемых ТПВ. При растяжении образцов с 29 мас. % ПП, отожженных при 70°C, обнаружено обратимое индуцирование кристаллизации ЭПДМ. Рассчитанные из относительных энергетических изменений деформационные зависимости степени кристалличности совпадают с данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 17-03-00722) и Российского научного фонда (код проекта 19-13-00391).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Thermoplastic Elastomers. Berlin: Hanser Publ., 1996.
2. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 78.
3. Goharpey F., Katbab Ali-Asgar., Nazockdast H. // Rub. Chem. Tech. 2003. V. 76. № 1. P. 239.
4. Uthaipan N., Jarntong M., Peng Z., Junhasavasdikul B., Thitithammawong A. // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 8. P. 1279.
5. Shi Min, Zhang Daohai, Zhu Jianhua, Ji Yubi // J. Thermoplast. Comp. Mater. 2018. V. 31. № 3. P. 3.
6. Kamdar A.R., Hu Y.S., Ansems P., Chum P., Hiltner A., Baer E. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 1496.
7. Lohse D.J. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 21. P. 1500.
8. Hoppner D., Wendorff J.H. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 6. P. 500.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
10. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Алексеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1181.
11. Bessonova N.P., Chvalun S.N. // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 6. P. 1076.
12. Bessonova N.P., Krashennnikov S.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 316.
13. Godovsky Yu.K., Bessonova N.P., Mironova N.N. // Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 267. № 5. P. 414.
14. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.