

Reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM

Rheology of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM

Marinović T.¹, SAVA, Razvojno tehnološki inštitut, Kranj

Zlitine na osnovi polipropilena in etilen-propilen-dienskega kavčuka smo dinamično zamrežili z reaktivnim mešanjem v talini. Zamreževanje elastomerne faze smo sprožili s pomočjo žveplovega sistema za zamreženje. Dobili smo termoplastični elastomer, ki kaže gumi-elastično obnašanje in se lahko termoplastično predeluje.

Ključne besede: dinamično zamreževanje, etilen-propilen-dienski kavčuk, polipropilen, reološke lastnosti, termoplastični elastomer

Alloys, based on polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber were dynamically crosslinked by reactive molten blending. The crosslinking reaction of elastomer phase was initiated by addition of sulfur crosslinking system. The result is a thermoplastic elastomer, which shows rubberlike elastic behaviour but has still thermoplastic processing properties.

Key words: dynamically crosslinking, ethylene propylene diene rubber, polypropylene, rheology, thermoplastic elastomer

1. Uvod^{1,5}

Zlitine polipropilena (PP) z etilen-propilen-dienskim kavčukom (EPDM) predstavljajo skupino termoplastičnih elastomerov, dobljenih z mehanskim mešanjem v talini. Te zlitine se zamrežujejo dinamično, kar pomeni, da se zamreževanje kavčukove komponente odvija že med mešanjem z raztaljeno termoplastično komponento. Zamreženi delci kavčuka se porazdelijo v zvezni termoplastični matrici, zaradi česar so te zlitine morfološko heterogene. Fizikalne lastnosti zlitin je možno uravnavati še z dodajanjem mehčal ali polnil.

To delo obravnava vpliv razmerja PP in EPDM, kot tudi učinek mehčal in polnil na reološke lastnosti zlitin PP/EPDM, dodatno pa še učinek zamreževalnega sistema na njihove mehanske lastnosti.

2. Eksperimentalni del

2.1 Priprava zlitin in preizkušancev

Uporabili smo PP (Daplen KS10) in oljno obdelani EPDM OE (Keltan 509x100) z 62% ut. etilena in 8% ut. dienske komponente (ENB).

Mešanje je potekalo v gnetilni komori Brabender plastografa pri temperaturi 180°C s kotno hitrostjo rotorjev 60 do 100 min⁻¹, približno 20 min. Tako dinamično zamrežene zlitine smo naknadno obdelali na dvovaljčniku in še enkrat 3 min premešali v komori.

Vsebnost PP smo spreminjali od 20 do 50%. Med mešanjem smo dodajali tudi dodatke: polnila, 3 phr Al/SiO₂ (Perkasil KS207) in 2 phr TiO₂ (AC1) ter sistem za dinamično zamreževanje (0,6 phr stearinske kisline; 3 phr ZnO; 0,2 phr TMTD; 0,1 phr MBTS in 0,4 phr žvepla).

Iz pripravljenih zlitin smo v stiskalnici oblikovali preizkušance za mehansko merjenje. Zlitine smo stali s segrevanjem 20 min pri 190°C, ohladili pod tlakom do 120°C in potem v zaprtem kalupu do sobne temperature.

2.2 Eksperimentalne metode

Mehansko merjenje preizkušancev (veselca 75 mm) smo naredili na dinamometru Instron 1161 s hitrostjo raztezanja 200 mm/min, po metodi ISO 37.

Vzorci zlitin so bili testirani s standardno metodo za določanje reoloških lastnosti s kapilarnim viskozimetrom (Göttfert) pri temperaturi 204°C in nastavljenih strižnih hitrostih 1/s do 3000/s. Pogoji testiranja so bili v skladu z ASTM D3835-79(1983).

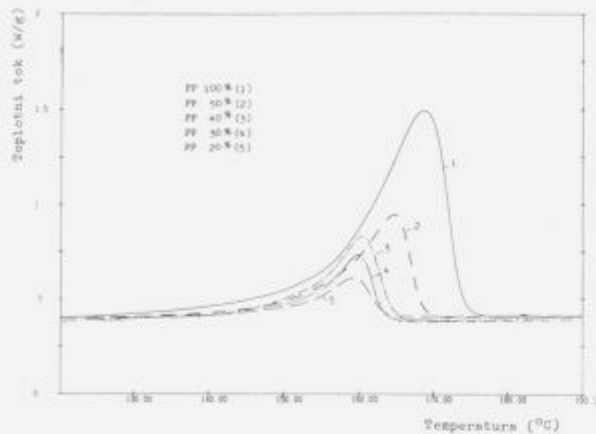
DSC krivulje smo merili na instrumentu DSC7 firme Perkin Elmer s hitrostjo 10K/min v območju 100 do 200°C.

3. Rezultati in razprava

DSC krivulje na **sliki 1** ponazarjajo razmerje PP/EPDM OE v pripravljenih zlitinah.

Sprememba talilne entalpije ΔH namreč znaša 39, 28, 21 in 13% od ΔH uporabljenega PP (Daplen KS10). Približno je poracionalna deležu PP v pripravljenih zlitinah: 33, 25, 18 in 11%. Temperature tališča se ustrezno znižajo z zmanjšanjem vsebnosti PP, dodatno zaradi prisotnega olja.

¹ dr. Tatjana Marinović, dipl. inž. kem. tehn.
Sava, Razvojno tehnološki inštitut
Škofješka cesta 6, 64000 Kranj



Slika 1: DSC krivulje PP in zlitin PP/EPDM OE
Figure 1: DSC plots of PP and alloys PP/EPDM OE

Tabela 1: Vpliv dodatkov na lastnosti PP/EPDM OE zlitin
Table 1: Effects of ingredients on PP/EPDM OE alloys properties

Lastnosti	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
DSC $T_m/^\circ\text{C}$	154	147	148	148	147
$\Delta H / \text{J/g}$	73,6	20,7	19,5	20,0	19,8
ϵ_1 / Pas 100/s	530	564	593	969	1065
1000/s	121	96	100	143	158
ϵ_2 / Pas 100/s	238	169	174	219	243
1000/s	55	51	55	63	36
M 100 / MPa		2,0	2,1	3,1	2,8
M 300 / MPa		3,4	3,4	5,2	4,8
M 500 / MPa		4,6	4,3	-	7,7
NT / MPa		5,0	4,5	8,6	9,9
R / %		580	610	490	580
Trdota / °Sh A		70	71	70	67
$\gamma / \text{g/cm}^3$		0,88	0,9	0,91	0,92
PP Daplen 2004SB	(1)				
PP / EPDM OE - 40 / 60	(2)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + polnilo	(3)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + zamreževalni sistem	(4)				
PP / EPDM OE - 40 / 60 + polnilo + zamreževalni sistem	(5)				

Za izbrano PP/EPDM OE razmerje 40/60 se termične lastnosti ne spreminjajo z dodanim polnilom, tudi ko zlitino dinamično zamrežimo (tabela 1). Zato lahko sklepamo, da poteka samo zamreževanje EPDM kavčuka. Lastnosti v talini kažejo elastični vpliv kavčuka brez večjega dodatnega vpliva polnila. Z zamreževanjem se večja viskoznost elastomerne faze in strižne napetosti. Zaradi povečanih strižnih napetosti se razbije kavčukova faza. Nastali delci zamrežene kavčukove faze tako ustvarijo diskontinuuirno fazo v kontinuirni PP fazi^{6,7}. Nastala struktura se z zamreženjem utrdi in se ne spreminja pri predelavi. Velikost delcev v dinamično zamreženih zlitinah ima velik pomen za mehanske lastnosti.

4. Zaključek

Razmerje PP in EPDM določa osnovne lastnosti zlitin. Dodatno jih je možno uravnavati z dodajanjem polnil in mehčal. V primeru neposrednega vmešavanja v talino ti dodatki po ohlajitvi, ko PP kristalizira, verjetno difundirajo iz kristalne faze v amorfno elastomerno fazo in tako vplivajo na lastnosti zlitine z učinkom na EPDM.

Elastični učinek zlitin je bolj izražen, čimbolj je kavčukova faza zamrežena.

5. Literatura

- W. M. Hess, C. R. Herd and P. C. Vegvari, Characterization of immiscible elastomer blends, *Rubber Chem. Technol.* 66, 1993, 329
- G. E. O'Connor, Thermoplastic elastomers opportunity or threat., *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 39, 1986, 695
- W. Hofman, Bewertung von thermoplastischen Elastomeren, *Gummi Asbest Kunststoffe*, 40, 1987, 650
- A. Y. Coran, R. P. Patel and D. Williams, Rubber-thermoplastic compositions, Part V. Selecting polymers for thermoplastic vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* 55, 1982, 116
- H. J. Radusch, Th. Luepke, St. Poltersdorf und E. Leamer, Dynamic vulcanizates on the basis of polypropylene/rubber mixtures, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 43, 1990, 767
- M. Lery, Elastomeric alloys: A realistic solution to some typical problems of rubber industry, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 43, 1990, 443
- Sabet Abdou-Sabet and Raman P. Patel, Morphology of elastomeric alloys, *Rubber Chem. Technol.* 64, 1991, 769