

Dinamične lastnosti mešanic elastomer/polietilen

Dynamic Properties of Elastomer/polyethylene Blends

Z. Šušterič, Sava Kranj, Razvojno-tehnološki inštitut

Delo obravnava dinamične lastnosti vulkanizatov mešanic nekaterih elastomerov s polietilenom nizke gostote (PE-LD). Pri temperaturah pod tališčem je polietilen v mešanicah z elastomerom v delno kristalnem stanju in zaradi dodatnega premreževanja in disipacije deformacijske energije deluje ojačevalno. Nad tališčem, ko je polietilen v celoti v amorfem stanju, je njegovo delovanje večinoma nevtrarno, včasih celo mehčalno, kar izboljšuje predelovalne lastnosti mešanic.

Ključne besede: dinamične lastnosti, mešanice elastomer/PE-LD

The work deals with dynamic mechanical properties of crosslinked blends of some elastomers with low density polyethylene (PE-LD). At temperatures below the melting point, the polyethylene's semicrystallinity causes it to act reinforcingly in such blends, providing additional crosslinkages and causing energy dissipation. Above the melting point, when entirely in amorphous state, the polyethylene's action is mainly neutral, sometimes even softening, what improves the processing properties of the blends.

Key words: dynamic properties, elastomer/PE-LD blends

1 Uvod

Glede na namen uporabe imajo mešanice nemešljivih polimerov pogosto ustrežnejše lastnosti kot polimeri ki sestavljajo mešanico¹. Zaradi tega so mnogi gumeni izdelki narejeni iz mešanic elastomerov (kavčukov), ki so v termodinamičnem smislu nemešljivi. V teh primerih je običajno ena komponenta kontinuirna, druga ali druge pa ostajajo v večjih ali manjših domenah. V mešanicah samih elastomerov so pri pogojih uporabe večinoma vse komponente v gumenem (amorfem) stanju.

Drugače je pri vse več uporabljanih mešanicah elastomerov s termoplasti in termoseti. V primerjavi z elastomeri imajo termoplasti in termoseti večinoma visoka tališča in temperature steklastega prehoda, tako da so v mešanicah z elastomeri pri pogojih uporabe največkrat v delno kristalnem ali v steklastem stanju. Domene v teh stanjih delujejo kot dodatna premreževala in disipatorji deformacijske energije, torej ojačevalno. Pri povišanih temperaturah so takšne domene v amorfem stanju ter v določenih primerih delujejo kot mehčala, kar izboljšuje predelavnost mešanic.

Pričujoče delo obravnava dinamične lastnosti vulkanizatov mešanic nekaterih elastomerov s polietilenom nizke gostote (PE-LD). Čeprav so temperaturna območja uporabe teh mešanic omejena, imajo mešanice elastomerov z PE-LD za gumarstvo koristne lastnosti. Te mešanice so tudi razmeroma poceni zaradi nizke cene PE-LD.

2 Teoretični del

Zaradi razmeroma velike razvejanosti PE-LD je njegova stopnja kristalizacije pri normalnih pogojih 50 % - 60 %, s tališčem okoli 115°C. Kristali PE-LD nastopajo v obliki tankih kristalnih lamel, med katerimi so neorientirane vezne molekule, ki tvorijo amorfnu fazo. Običajno se kristali kažejo tudi v večjih lamelnih agregacijah kroglaste oblike - sferulitih, katerih povezava z lamelno kristalizacijo je bila odkrita šele nedavno². Iz posameznih sferulitov lamele segajo v amorfnu fazo, s katero tvorijo vezni del, ki drži snov skupaj.

V mešanicah z elastomeri pri manjših deformacijah in pod tališčem PE-LD zaradi navedenih karakteristik deluje kot ojačevalno polnilo, nad tališčem pa v nekaterih primerih celo kot mehčalo. Prosti volumen je zaradi močne razvejanosti PE-LD razmeroma velik in to zmanjšuje viskoznost mešanic. Dinamične lastnosti vulkanizatov takšnih mešanic so odločilno odvisne od stopnje kristalizacije ter fenomenološko podobne dinamičnim lastnostim mešanic elastomerov z aktivnimi polnili, kot so saje ali amorfni silicijev dioksid (silika). V mešanicah s sajami so nosilci dinamičnih lastnosti pri majhnih deformacijah aglomeracijske mreže saj s šibko Van der Waalsovo vezavo³. Z naraščanjem deformacije te mreže postopoma razpadajo, posledica tega pa je pojemanje dinamičnega modula elastičnosti E' , ki predstavlja mero za v snovi akumulirano deformacijsko energijo, proti določeni končni vrednosti, ko preostanejo le še interakcije elastomer-polnilo. Po drugi strani modul

izgub E'' , ki predstavlja mero za energijske izgube pri deformiranju, ob razpadanju aglomeracijske mreže saj najprej naraste, preide skozi maksimum in nato pojema proti nizki končni vrednosti³.

V mešanicah elastomerov z PE-LD pri temperaturah pod tališčem in pri majhnih amplitudah deformacije je pretežni nosilec dinamičnih lastnosti PE-LD s svojo kristalno fazo, pri čemer je vloga elastomera, podobno kot pri mešanicah s sajami, tem manjša, čim večja je vsebnost PE-LD. Z naraščajočo amplitudo deformacije notranje trenje in s tem energijska izguba naraščata, kar povzroča razpad in taljenje kristalov PE-LD. E' pri tem pojema proti nizki konstantni vrednosti, ki pa je nižja od ustrežajoče vrednosti E' mešanic s sajami, kar je razumljivo, saj amorfni PE-LD ne deluje ojačevalno. Ker je z naraščajočo amplitudo deformacije vse več amorfnega PE-LD v mešanici, modul izgub E'' po dosegu maksimuma pojema proti nizki konstantni vrednosti, ki je prav tako nižja od ustrežajoče vrednosti pri elastomerih s sajami. Stopnja kristalizacije PE-LD pojema z naraščajočo temperaturo, s tem pa tudi dinamični funkciji E' in E'' . Pri nižjih temperaturah je pojemanje E' in E'' podobno kot pri mešanicah s sajami, pri višjih pa je znatno močnejše. To je posledica razmeroma nizkega tališča PE-LD, medtem ko ostanejo interakcije elastomer-saje močne do znatno višjih temperatur⁴.

3 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del obsega merjenje dinamičnih funkcij E' in E'' mešanic elastomerov z PE-LD pri različnih vsebnostih, amplitudah deformacije in temperaturah ter pri frekvencah platoja.

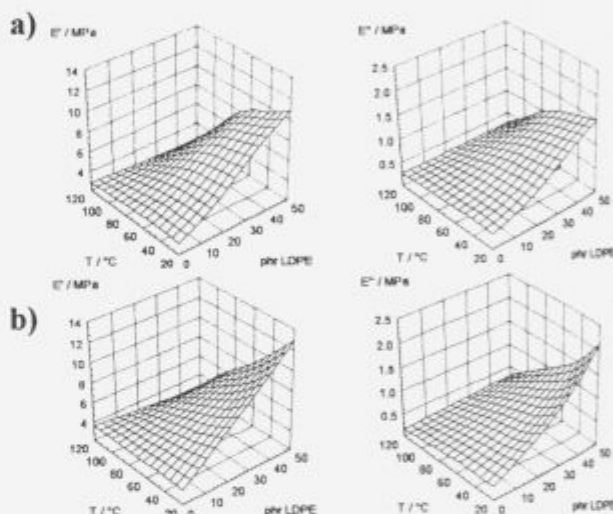
Kot osnova so bili izbrani naslednji elastomeri: naravni kavčuk (NR), stiren-butadienski kavčuk (SBR) in etilen-propilen dienski kavčuk (EPDM). Z mešalnikom je bil vmešan PE-LD z gostoto 915 kg/m^3 - 935 kg/m^3 v utežnem razmerju 10, 20, 30, 40 in 50 delov na 100 delov elastomera (phr). Uporabljeni so bili tipični vulkanizacijski sistemi za izbrane elastomere. Narejeni sta bili dve varianti mešanic EPDM z PE-LD. Pri prvi je bil uporabljen peroksidni vulkanizacijski sistem. Z namenom ugotoviti delež peroksidnega sistema, ki odpade na premreževanje PE-LD v mešanici, je bil pri drugi varianti uporabljen vulkanizacijski sistem z žveplom, ki PE-LD ne premrežuje. Vulkanizacija je bila izvedena pri 150°C , vulkanizacijski časi pa so bili določeni reometrijsko.

Z Goettfertovim Elastodynam, aparatom za merjenje dinamičnih lastnosti, sta bili v frekvenčnem območju 40 Hz - 80 Hz (frekvenčno območje platoja, kjer so dinamične lastnosti neodvisne od frekvence) izmerjeni dinamični funkciji E' in E'' . Merjenja so bila izvedena pri amplitudah deformacije 5 % - 25 % ob 10 % predeformaciji v temperaturnem območju 25°C - 120°C . Izbrano deformacijsko območje predstavlja območje praktične uporabe dinamično deformiranih gumenih izdelkov.

4 Rezultati in razprava

Glede na to, da so si odvisnosti dinamičnih funkcij E' in E'' od vsebnosti PE-LD podobne pri vseh z žveplom premreženih mešanicah, so te odvisnosti pri različnih temperaturah po-

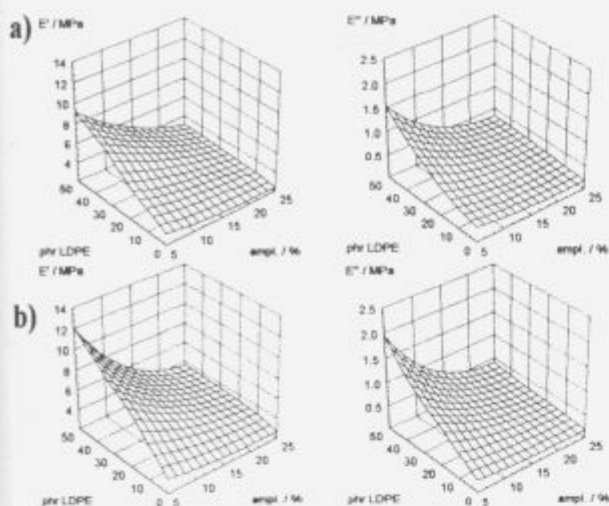
dane na slikah 1a in 1b le za varianti mešanic EPDM/PE-LD, premreženi z žveplom in peroksidom, ki se kvalitativno razlikujeta. Kot je možno razbrati s slik, E' in E'' rasteta s vsebnostjo PE-LD in pojemata z naraščajočo temperaturo v obeh primerih. Primerjava odvisnosti na slikah 1a in 1b pokaže počasnejšo rast pri višjih vsebnostih PE-LD v peroksidno premreženih mešanicah. Ker premreževanje v splošnem ovira kristalizacijo, je stopnja kristalizacije v teh mešanicah pri višjih vsebnostih PE-LD nekoliko manjša v primerjavi s stopnjo kristalizacije v mešanicah, premreženih z žveplom. To je razvidno tudi na slikah 2a in 2b, ki prikazujeta odvisnost dinamičnih funkcij peroksidno in žvepleno premreženih mešanic EPDM/PE-LD od amplitude deformacije pri različnih vsebnostih PE-LD in sobni temperaturi. Sliki 1a in 1b še pokažeta, da pri visokih temperaturah PE-LD deluje kot mehčalo v obeh primerih.



Slika 1. Odvisnost dinamičnih funkcij od vsebnosti PE-LD v a) peroksidno premreženem in b) z žveplom premreženem EPDM pri amplitudi deformacije 5 % in različnih temperaturah

Figure 1. Dependence of dynamic functions on PE-LD content in a) peroxide crosslinked and b) sulphur crosslinked EPDM at 5% strain amplitude and various temperatures

Slike 3a-c prikazujejo primerjavo dinamičnih lastnosti mešanic naravnega in stiren-butadienskega kavčuka z PE-LD in mešanic istih kavčukov s sajami srednje aktivnosti N-330, ob enaki utežni vsebnosti PE-LD in saj. Študije s sajami so bile izdelane že prej⁴. Slika 3a podaja odvisnost E' in E'' od vsebnosti PE-LD in N-330 v mešanicah NR/PE-LD, SBR/PE-LD, NR/N-330 in SBR/N-330 pri amplitudi deformacije 5 % in sobni temperaturi. Pri teh pogojih so rezultati z PE-LD primerljivi ali celo nekoliko boljši, če je želja doseči čim višji E' ob zmernem E'' . Pri večjih amplitudah deformacije (slika 3b) ter pri vsebnosti 50 phr PE-LD in saj imajo dinamične funkcije mešanic s sajami višje vrednosti, zlasti E' . Znatne razlike se pokažejo tudi pri višjih temperaturah, kar je prikazano na sliki 3c. Pri nizki amplitudi deformacije so vrednosti E' do nekako 80°C primerljive, nato pa E' mešanic z PE-LD naglo



Slika 2. Odvisnost dinamičnih funkcij a) peroksidno premreženega in b) žveplom premreženega EPDM z različnimi vsebnostmi PE-LD od amplitude deformacije pri temperaturi 25°C

Figure 2. Dependence of dynamic functions of a) peroxide crosslinked and b) sulphur crosslinked EPDM with various PE-LD contents on strain amplitude at 25°C

pojema. Iz slike je razvidno, da so mešanice elastomerov s sajami toplotno stabilnejše.

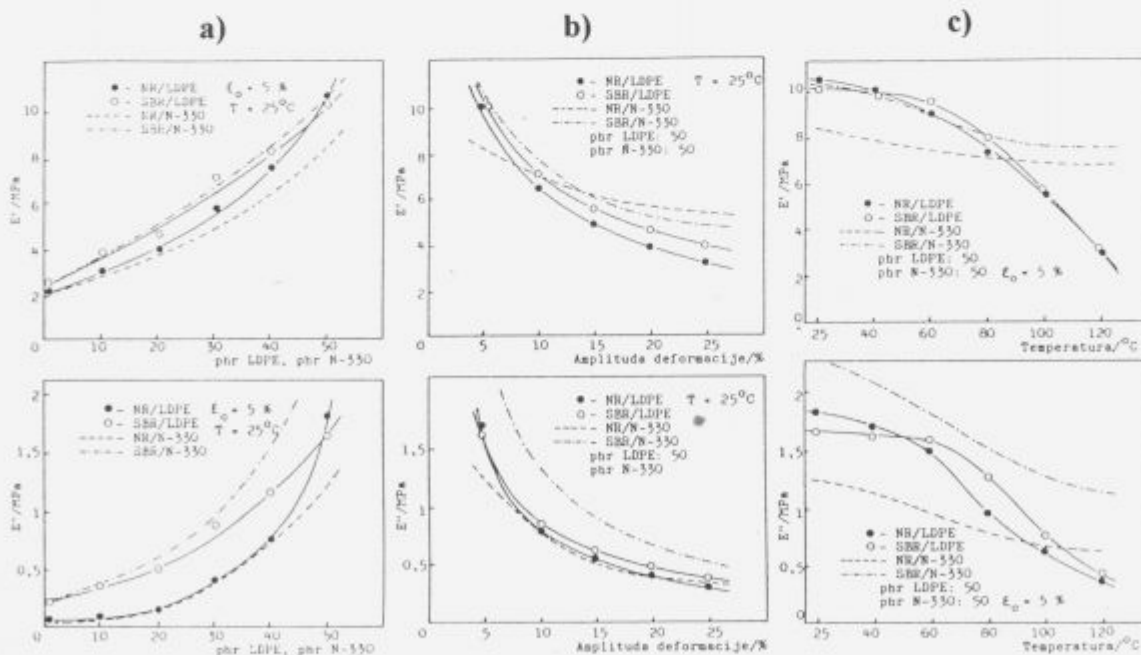
5 Zaključek

Pri temperaturah znatno pod tališčem in majhnih amplitudah deformacije ima PE-LD v elastomerih ob visoki

disipaciji energije močan ojačevalni učinek, podoben ojačevalnemu učinku saj srednje aktivnosti. Dinamični funkciji, dinamični modul elastičnosti E' in modul izgub E'' , ki predstavljata mero za ojačevalni učinek in energijske izgube, pojema pri elastomernih mešanicah s PE-LD hitreje kot pri ustreznih mešanicah s sajami. Iz tega je razvidno, da so slednje deformacijsko in toplotno stabilnejše od mešanic s PE-LD. To se odraža tudi v končnih vrednostih dinamičnih funkcij (pri večjih amplitudah deformacije), ki so pri mešanicah s PE-LD nižje kot pri mešanicah s sajami. Podobno velja tudi za razmerje dinamičnih funkcij ustrežajočih mešanic pri višjih temperaturah. Kljub temu pa je na podlagi merjenj možno povzeti, da s stališča dinamičnih lastnosti pri neprevisokih temperaturah in amplitudah deformacije lahko PE-LD ob ustrezni vsebnosti v elastomerih nadomesti aktivna polnila srednje aktivnosti.

6 Literatura

1. L. A. Utracki: Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, Munich, 1990.
2. D. C. Bassett: Electron Microscopy and Quantitative Polymer Morphology, 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, EPF, Baden-Baden, 1992.
3. A. R. Payne: Hysteresis of Rubber Vulkanizates, J. Polym. Sci., C., 48 169-195 (1974).
4. Z. Šušterič: Quantitative Determination of Low Strain Dynamic Functions of Carbon Black Filled Rubber Vulkanizates by Statistical Analysis of the Black Secondary Agglomeration Network, Makromol. Chem., Makromol. Symp. 23 329-342 (1989).



Slika 3. Primerjava odvisnosti dinamičnih funkcij mešanic NR in SBR z PE-LD oz. N-330: a) od vsebnosti PE-LD oz. N-330 pri amplitudi deformacije 5 % in temperaturi 25°C, b) od amplitude deformacije pri polnjenju 50 phr PE-LD oz. N-330 in temperaturi 25°C in c) od temperature pri polnjenju 50 phr PE-LD oz. N-330 in amplitudi deformacije 5%

Figure 3. Comparison of the dependences of dynamic functions in NR and SBR based blends with PE-LD and carbon black N-330, respectively: a) on PE-LD and N-330 contents at 5% strain amplitude at 25°C, b) on strain amplitude at 50 phr contents of PE-LD and N-330 at 25°C, and c) on temperature at 50 phr contents of PE-LD and N-330 and at 5% strain amplitude