

Vpliv sistema za zamreževanje na reološke lastnosti dinamično zamreženih zlitin PP/EPDM

Influence of Crosslinking System on Rheological Properties of Dynamically Crosslinked Alloys PP/EPDM

M. Horvat¹, T. Marinović, Sava Kranj

A. Šebenik, Univerza v Ljubljani, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Zlitine na osnovi polipropilena in etilen-propilen-dienskega kavčuka smo dinamično zamrežili z reaktivnim mešanjem v talini. Zamreževanje elastomerne faze smo sprožili s peroksidnim sistemom za zamreženje in spremljali vpliv vsebnosti peroksida ter koagenta na reološke lastnosti.

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

Polypropylene and ethylene-propylene-diene rubber based alloys were dynamically crosslinked by reactive blending. The crosslinking reaction of elastomer phase was initiated by peroxide and the influence of peroxide and coagent content on rheological properties was studied.

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

1 Uvod

Mešanice oz. zlitine elastomera in plastomera, pripravljene z mešanjem v talini poliolefinskega kavčuka in poliolefinskega plastomera, ki je lahko visokokristaliničen polipropilen (PP), so termoplastični poliolefini (TPO). Kavčuk je lahko etilen/propilen (E/P) kopolimer ali terpolimer (EPDM). Za pripravo termoplastičnega elastomernega produkta je potrebno ohraniti disperzijo elastomernega mikrogela v termoplastičnem materialu. Zato elastomer zamrežujemo z dinamično vulkanizacijo v kontroliranem procesu zamreževanja med mešanjem v talini. Nastali produkt je zlitina ali termoplastični vulkanizat (TPV). Je dvofazni sistem, pri katerem je guma dispergirana v kontinuirni fazi PP. Pri nižjih temperaturah ima elastične lastnosti, hkrati se lahko termoplastično predeluje.

To delo obravnava vpliv peroksidnega sistema za zamreževanje na reološke lastnosti zlitin PP/EPDM pri razmerju 40/60.^{1,2}

2 Eksperimentalni del

Za pripravo zlitin smo uporabili PP (Daplen KFC 2004 SB) in oljno obdelani EPDM (Dutral TER 6537) s 50% olja in 7,5 mas.% etiliden norbornenske dienske komponente. Med mešanjem smo dodajali dodatke: polnila, 10 phr mešanice AlO_2 in SiO_2 (Perkasil KS 207) in 2,5 phr CaCO_3 (Calplex PP) ter sistem za zamreževanje, 1 phr stearinske kisline, 5 phr ZnO , 5 phr 1,2 polibutadiena (Pertac GR) ali 2 phr triallilcianurata (Percalink 300) kot koagenta. Spreminjali smo delež peroksida,

in sicer 1,5; 2,5; 3,5 in 7,5 phr bis(t-butilperoksi-izopropil)benzena (Peroximon F40).

EPDM zmesi smo mešali v gnetilni komori plastografa Brabender pri temperaturi 80°C s hitrostjo rotorjev 60 min⁻¹ približno 9 minut. Takoj po mešanju smo zmes obdelali na dvovaljčniku.

Mešanje zlitin PP/EPDM je potekalo tudi v gnetilni komori plastografa Brabender pri temperaturi 180°C s hitrostjo rotorjev 60-100 min⁻¹ približno 20 minut. Dinamično zamrežene zlitine smo po mešanju obdelali na dvovaljčniku in jih potem še 5 minut mešali v komori.

Potek vulkanizacije EPDM zmesi smo spremljali z vulkametrom (Monsanto Reometer 100S) 60 minut pri temperaturi 160°C, v skladu s standardom ASTM 2084.

Poskusne vzorce za mehansko merjenje smo iz pripravljenih zmesi EPDM in zlitin PP/EPDM oblikovali v stiskalnici. Zmesi iz EPDM smo v skladu z vulkametrskimi meritvami segrevali oz. vulkanizirali 40-50 minut pri 160°C. Zlitine pa smo stali s segrevanjem 20 minut pri 190°C in nato ohladili pod tlakom do 120°C ter naprej v zaprtem kalupu do sobne temperature.

Vzorci zamreženih zmesi in s stiskanjem oblikovanih zlitin smo preskusili s standardiziranimi metodami. Mehanske lastnosti preizkušancev (veselca 75 mm) smo izmerili z dinamometrom Instron 1161 s hitrostjo raztezanja 200 mm/min (ISO 37). Tlačno deformacijo smo merili v skladu s ISO 815. Stopnjo zamreženosti pa smo ugotavljali tako EPDM zmesem kot tudi PP/EPDM zlitinam z merjenjem Youngovega modula ter z metodami nabrekanja v cikloheksanu³ in z ekstrakcijo nezamreženega elastomera⁴.

Predelovalne lastnosti zlitin smo ugotavljali s kapilarnim viskozimetrom (Goettfert) pri temperaturi 204°C in nastavitvah

¹ Mojca HORVAT, dipl.inž.kem.tehn.
Razvojno tehnološki inštitut Sava Kranj
4000 Kranj, Škofjeloška c. 6

strižnih hitrosti 1/s do 3000/s v skladu z ASTM D3835-79(1983), ki je standardna metoda.

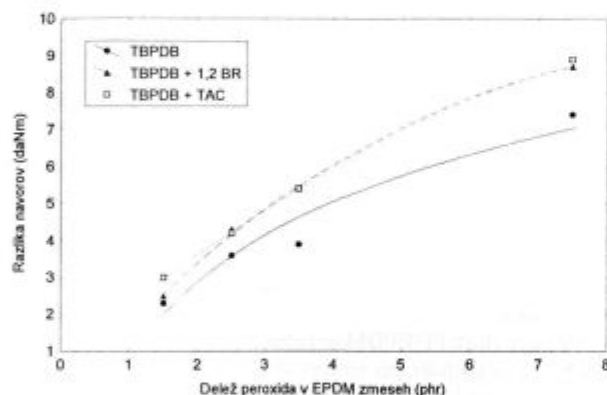
3 Rezultati

V tabeli 1 so predstavljeni rezultati merjenja stopnje zamreženja v obliki razlike med maksimalnim in minimalnim navorom vulkametra (ΔM), Youngov modul (E), faktor nabrekanja v topilu (Q) in delež ekstrahiranega nezamreženega EPDM (sol) ter tlačna deformacija (TD).

Tabela 1: Vpliv vsebnosti peroksida na lastnosti zamreženega EPDM

vsebnost peroksida (phr)	1,5	2,5	3,5	7,5
lastnosti				
ΔM (daNm)	2,3	3,2	4,0	7,4
E (MPa)		0,6	0,8	0,9
Q (%)	25,2	13,9	10,8	-
TD (%)	45	31	24	-
sol (%)	9,1	4,8	2,0	-

Rezultati nam kažejo povečanje stopnje zamreženja z naraščanjem deleža peroksida v zmesi. Ta učinek je nekoliko večji v prisotnosti koagenta 1,2 BR in TAC (slika 1).



Slika 1: Vpliv koagentov na učinkovitost peroksidnega zamreževanja EPDM predstavljen z razliko navorov (ΔM)

Figure 1: Effect of coagents on EPDM peroxide crosslinking efficiency represented by vulcameter torque difference (ΔM)

Za dinamično zamreževanje zlitin PP/EPDM smo poleg peroksida uporabili koagent 1,2 BR. Rezultati v tabeli 2, poleg povečane trdote, kažejo relativno manjši vpliv polnila v mešanici PP z EPDM, kar je posledica interakcij polnila z EPDM. Mehanske lastnosti, kot so modul 100 (napetost pri 100% raztezu) in NT (napetost ob pretrgu) ter raztezek ob pretrgu, so se malo spremenile.

Dinamično zamreženi vzorci kažejo spremembo spremljanih lastnosti, zlasti TD. To pomeni, da zamreženi EPDM v PP matrici ovira tečenje in ustvari njeno večjo elastičnost⁵. Spremembe so enake kot v primeru zamreženega EPDM sorazmerne vsebnosti peroksida in stopnji zamreženja, ki smo jo ocenili z določanjem vrednosti sol in Q . Z uporabo koagenta se prav tako kot v zamreženem EPDM poveča stopnja

zamreženosti EPDM v zlitini. Z zamreževanjem EPDM v zlitini rastejo vrednosti viskoznosti, izmerjene s kapilarnim viskozimetrom, in se poslabšajo predelovalne lastnosti⁶. Z nadaljnjim povečanjem deleža peroksida vrednosti viskoznosti padejo, zaradi degradacije PP⁷.

Tabela 2: Vpliv dodatkov na lastnosti zlitin PP/EPDM

zmes	1	2	3	4	5	6	7	8
lastnosti								
modul 100(MPa)	1,8	2,0	2,5	2,5	2,4	2,6	2,7	2,5
NT(MPa)	2,8	3,6	3,8	3,2	2,9	4,1	3,3	3,2
raztezek(%)	470	553	350	250	180	363	210	200
TD(%)	82,5	80,1	49,6	50,7	36,0	48,8	47,2	34,0
trdota(°ShA)	65	70	73	74	75	73	75	75
Q (%)	7,9	6,8	6,2	5,8	4,8	5,6	5,3	4,8
sol(%)	12	8,7	4,6	5,1	2,1	3,4	4,6	1,7
viskoznost 100/s	633	661	758	650	661	809	621	735
1000/s	109	118	119	111	109	124	106	117

Legenda:

(1) zlitina PP/EPDM = 40/60 (2) zlitina PP/EPDM + polnilo

(3)(4)(5) zlitina PP/EPDM+polnilo+peroksid (1,5;2,5 in 3,5 phr)

(6)(7)(8) zlitina PP/EPDM+polnilo+koagent+peroksid(1,5;2,5;3,5 phr)

4 Sklep

Z dinamičnim zamreževanjem EPDM s peroksidnim sistemom v zlitini PP/EPDM smo dosegli termoplastične lastnosti in izboljšali elastične lastnosti zlitin.

Rezultati merjenj stopnje zamreženja vzorcev EPDM zmesi in PP/EPDM zlitin (Q , sol) so samo relativno primerljivi. To je posledica različnih procesov zamreževanja, statičnega v zmesih in dinamičnega v zlitinah, ter drugačne končne morfologije zlitin zaradi prisotnosti PP faze.

Stopnja zamreženosti EPDM oz. delež uporabljenega peroksida vpliva na elastične lastnosti zlitin. Zamreženi EPDM v PP matrici ovira tečenje PP in ustvari večjo elastičnost zlitine, hkrati pa poslabša predelovalne lastnosti. Optimalne elastične in predelovalne lastnosti zlitin pridobimo z izbiro ustreznega zamreževalnega sistema, in sicer nižjega deleža peroksida ob uporabi koagentov.

5 Literatura

- ¹ W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1989, Ch 3, 144-160
- ² *Thermoplastic Elastomers*, Ed.: N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Publishers, Munich, 1987, Ch 7, 135-161
- ³ H. J. Radusch, E. Lämmer, Th. Lüpke, *Dynamische Vulkanisate auf der Grundlage von EPDM/PP-Gemischen*, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, 44, 1991, 1125
- ⁴ S. Abdou-Sabet, M. A. Fath, *U. S.*, 4, 311, 628, 1982
- ⁵ A. Y. Coran, R. Patel, *Rubber-Thermoplastic Compositions. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates*, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1980, 41
- ⁶ K. van Hanten, *Thermoplastic Elastomers-Multipurpose Rubbers*, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, 31, 1978, 426
- ⁷ S. Abdou-Sabet, R. P. Patel, *Morphology of Elastomeric Alloys*, *Rubb. Chem. Technol.*, 64, 1991, 769