

Študij mehanskih lastnosti PP/EPM in PP/EPDM mešanic

Study of the Mechanical Properties of PP/EPM and PP/EPDM Blends

Musil V.¹, Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
A. Senčar, FIN TRADE d.o.o. Celje

Raziskovali smo pripravo, predelavo in karakterizacijo PP/EPM in PP/EPDM mešanic, pri čemer smo spreminjali masne deleže plastomernih kavčukov (PK) od 0,05 do 0,2. Mešanje smo izvedli v Brabenderjevem ekstruderju in ekstrudirani material stisnili v plošče. Merili smo mehanske lastnosti (zarezna udarna žilavost v temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C, meja plastičnosti, raztezek na meji plastičnosti, pretržna trdnost, raztezek pri pretrgu) v odvisnosti od vrste in deleža PK. Rezultati so pokazali, da dodatek PK vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti v celotnem temperaturnem intervalu. Ugotovili smo, da se vrednosti meje plastičnosti in pretržne trdnosti znižujejo s povečanim deležem PK. Raztezek na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK minimalno znižuje, medtem ko se raztezek pri pretrgu v splošnem povečuje.

Ključne besede: polimerne mešanice, modifikatorji udarne žilavosti, mehanske lastnosti

The preparation, forming and characterization of PP/EPM and PP/EPDM blends were investigated. The samples were prepared in a Brabender measuring extruder and by compression molding on laboratory press. The aim of this work was the study of the mechanical properties (notched impact strength in the temperature range from -40°C to 23°C, tensile strength at yield, elongation at yield, tensile strength at break, elongation at break) of modified homopolymer PP in dependence on the type and quantity of elastomer component (EC). The results show, that the addition of EC to PP increases notched impact strength in whole temperature range, increases elongation at break, while decreases tensile strength at yield, as well as elongation at yield.

Key words: polymer blends, impact modifiers, mechanical properties

1. Uvod

Čeprav je v industriji polimernih materialov polipropilen (PP) znan kot material s številnimi prednostmi v primerjavi z drugimi plastomeri, je ena od njegovih slabih lastnosti nizka udarna žilavost, še zlasti pri nizkih temperaturah. V obsežni literaturi¹⁻⁶ predlagajo za izboljšanje udarne žilavosti PP dodatek elastomerov kot etilen/propilen kopolimer (EPM), etilen/propilen/dien terpolimer (EPDM), naravni kavčuk (cis 1,4-polizopren), stiren/butadien/stiren blokkopolimer (SBS), stiren/izopren/stiren blokkopolimer (SIS), kakor tudi drugih plastomerov n.pr. polietilena visoke gostote (PE-HD). V večini primerov uporabljamo EPM, EPDM in naravni kavčuk.

Zaradi povečanih potreb tržišča po PP, izboljšane udarne žilavosti in mnogih tehnoloških problemov, ki jih je potrebno rešiti v proizvodnji in predelavi modificiranega PP, so še vedno v središču pozornosti temeljne in aplikativne raziskave mešanic PP s plastomernimi kavčuki.

Na podlagi teh izhodišč smo se odločili za proučevanje priprave, predelave in karakterizacije mešanic homopolimera PP in plastomernega kavčuka (PK). Namen raziskav je bil pripraviti mešanice iz homopolimera PP z različnimi masnimi deleži PK (etilen/propilen kopolimera, EPM in etilen/propilen/dien terpolimera, EPDM) in opredeliti mehanske lastnosti (zarezna udarna žilavost v temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C, meja plastičnosti, raztezek na meji plastičnosti, pretržna trdnost in raztezek pri pretrgu) v odvisnosti od vrste in deleža PK.

2. Eksperimentalno delo

2.1. Uporabljeni materiali

V raziskavah smo uporabili kot osnovni material komercialni tip izotaktičnega homopolimera polipropilena s trgovskim imenom Hipolen FY-6 (proizvajalec Hipol Odžaci) v obliki granulata. V delu bomo zanj uporabljali kratico PP. Lastnosti PP so bile naslednje: MFI 230°C/2,16 kg = 1,6-2,8 g/10 min, $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$ in zarezna udarna žilavost po Izodu 25 J/m.

¹ dr. Vojko MUSIL, dipl. ing. kem. tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
Razlagova 14, 62000 Maribor

- Kod modifikatorja smo k PP dodajali plastomerna kavčuka:
- etilen/propilen kopolimer Dutral CO 054 (Montedison, Italija) v obliki meljave (Moonejeva viskoznost ML (1+4) 100°C = 40, $\rho = 865 \text{ kg/m}^3$, vsebnost propena = 60%), v nadaljevanju teksta EPM in
- etilen/propilen/dien terpolimer Dutral TER 038 (Montedison, Italija) v obliki meljave (Moonejeva viskoznost ML (1+4) 121°C = 65, $\rho = 865 \text{ kg/m}^3$, vsebnost propena = 73%), v nadaljevanju teksta EPDM.

2.2. Priprava vzorcev

V laboratorijskem merilu smo pripravili PP/EPM in PP/EPDM mešanice z masnimi deleži 0,05, 0,10, 0,15 in 0,20 EPM oziroma EPDM. Plastomerna kavčuka v obliki bloka smo zmleli v laboratorijskem mlinu do velikosti zrn 1-2 mm. Granulirana PP in EPM oziroma EPDM smo ročno zmešali, nato pa izvedli mešanje v talini v računalniško vodenemu Brabenderjevemu merilnemu ekstruderju. Tehnološki pogoji mešanja komponent so bili podobni, kot so opisani v literaturi⁷:

- L/D = 25
- vrtilna frekvenca polža: 60 min⁻¹ za PP in PP/EPM
50 min⁻¹ za PP/EPDM
- temperature posameznih con: T1 = 190°C
T2 = 220°C
T3 = 220°C
T4 = 220°C.

Homogenizirane mešanice so izstopale v obliki trakov, ki smo jih navijali v svitek. Trakove smo zmleli v industrijskem mlinu v meljavo z velikostjo zrn 1-2 mm.

Meljavo mešanic smo stisnili v plošče na prototipni stiskalnici z oznako Ark, izdelani v DO Konus. Materiale smo homogenizirali pri povišani temperaturi in tlaku.

Čas stiskanja plošč je bil določen s časovnimi intervali, pri katerih smo spreminjali tlak, temperaturo in časovni interval posameznega cikla. Potek stiskanja je podan v tabeli 1.

Tabela 1: Tehnološki pogoji stiskanja
Table 1: Technological conditions of compression molding

Interval	Čas (min)	Temperatura (°C)	Tlak (MPa)
1	10	23	15
2	180	23 - 185	5
3	120	185	5
4	15	185 - 150	7
5	10	150 - 120	10
6	10	120 - 100	12
7	180	100 - 23	15

2.3. Metode preiskav

Zarezno udarno žilavost (a_k) smo merili s Charpyjevo metodo (DIN 53453) na Zwickovem aparatu. Uporabili smo standardno epruveto dimenzij 120mm x 15mm x 10 mm z zarezo v obliki črke u, globine 2,7mm in širine 0,8mm. Merjenja zarezne udarne žilavosti smo izvajali pri temperaturah -40°C, -20°C, 0°C in 23°C. Merili smo tako, da smo epruvete pustili 24 ur pri željeni temperaturi, jih nato hitro vzeli iz hladilnika in izmerili zarezno udarno žilavost. Za vsak vzorec smo izračunali povpreček 5 paralelek.

Mejo plastičnosti (σ_e), raztezek na meji plastičnosti (ϵ_e), pretržno trdnost (σ_p) in raztezek pri pretrgu (ϵ_p) smo določili s

Frankovim dinamometrom po JUS G. S2. 612. Izbrali smo naslednje pogoje: dolžina epruvete v ozkem delu je bila 12,5 mm, širina 2,7 mm, medtem je znašala debelina epruvete 0,55 mm; hitrost razdvajanja prižem je bila 50 mm/min. Za vsako lastnost smo izračunali povpreček 5 paralelek.

3. Rezultati in diskusija

3.1. Meritve zarezne udarne žilavosti

Rezultati meritev zarezne udarne žilavosti v odvisnosti od temperature za PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanice so zbrani v tabeli 2.

Tabela 2: Odvisnost zarezne udarne žilavosti (a_k) od temperature za PP ter mešanici PP/EPM in PP/EPDM

Table 2: Notched impact strength in dependence on temperature of PP and PP/EPM and PP/EPDM blends

Vzorec	Sestava PP/PK (g/g)	a_k (kJ/m ²)			
		T ₁ = -40°C	T ₂ = -20°C	T ₃ = 0°C	T ₄ = 23°C
1	100/0	3,2	3,4	3,7	7,1
2	PP/EPM 95/ 5	3,5	3,6	4,2	13,9
3	90/10	4,1	4,2	4,4	32,1
4	85/15	4,4	4,7	5,2	47,1
5	80/20	4,9	4,9	5,5	57,1
	PP/EPDM				
6	95/ 5	4,2	4,0	4,4	10,2
7	90/10	4,3	4,5	5,0	15,0
8	85/15	4,3	4,7	5,2	26,0
9	80/20	4,6	5,1	6,3	52,3

Razvidno je, da se vrednosti zarezne udarne žilavosti PP povečujejo s povišano temperaturo. Povečanje zarezne udarne žilavosti je v temperaturnem intervalu od -40°C do 0°C minimalno (od 3,2 do 3,7 kJ/m²), pri 23°C pa se zarezna udarna žilavost poveča na 7,1 kJ/m².

Pri PP/EPM in PP/EPDM mešanicah se zarezna udarna žilavost pri določeni temperaturi linearno povečuje s povečanim deležem PK. Prav tako je vidno, da je pri obeh sistemih mešanic zarezna udarna žilavost višja pri višji temperaturi.

Razlika med plastomernima kavčukoma EPM in EPDM, ki smo ju uporabili v raziskavah, je v deležu propena, viskoznosti taline, temperaturi steklastega prehoda in v tem, da ima EPDM v polimerni verigi vgrajeno še diensko komponento.

Plastomerni kavčuk z nižjo temperaturo steklastega prehoda praviloma bolje vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti pri nizkih temperaturah. Viskoznost taline posamezne komponente vpliva na kakovostno pripravo mešanice in na mehanske lastnosti. Delež propena pa vpliva na fizikalne in s tem tudi na mehanske lastnosti mešanice.

Ker ima EPM viskoznost taline bližje viskoznosti taline PP, imajo pri sobni temperaturi PP/EPM mešanice večjo zarezno udarno žilavost kot PP/EPDM mešanice, kar je v skladu z rezultati, objavljenimi v literaturi⁸. Pri nizkih temperaturah (pod 0°C) pa so vrednosti zarezne udarne žilavosti v splošnem višje pri PP/EPDM mešanicah.

3.2. Dinamometrične meritve

Rezultati dinamometričnih meritev (σ_e , ϵ_e , σ_p , ϵ_p) vzorcev PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanic so zbrani v tabeli 3.

Tabela 3: Natezne lastnosti PP ter PP/EPM in PP/EPDM mešanic
Table 3: Tensile properties of PP and PP/EPM and PP/EPDM blends

Vzorec	Sestava PP/PK (g/g)	Meja plastičnosti σ_1 (N/mm ²)	Raztezek na meji plastičnosti ϵ_1 (%)	Pretržna trdnost σ_2 (N/mm ²)	Raztezek pri pretrgu ϵ_2 (%)
1	100/0	28,5	23	30,3	654
	PP/EPM				
2	95/ 5	25,5	16	31,3	846
3	90/10	21,2	26	31,8	940
4	85/15	18,1	17	22,9	784
5	80/20	17,3	21	20,4	506
	PP/EPDM				
6	95/ 5	26,2	20	24,1	390
7	90/10	22,7	20	21,4	480
8	85/15	19,6	18	20,7	-
9	80/20	18,5	22	18,7	-

Rezultati kažejo, da dodatek PK k PP znižuje mejo plastičnosti, kar je v skladu z ugotovitvami nekaterih avtorjev⁹. Vrednosti raztezka na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK v mešanicah minimalno znižujejo.

Razvidno je, da dodatka 0,05 in 0,1 masnega deleža EPM k PP nekoliko zvišata pretržno trdnost, nato pa se pretržna trdnost s povečano koncentracijo EPM zniža. Povečani delež EPDM v mešanicah s PP znižuje pretržno trdnost.

Rezultati meritev raztezka pri pretrgu kažejo, da dodatka 0,05 in 0,1 masnega deleža EPM k PP povečujeta raztezek pri pretrgu, medtem ko povečani delež EPM znižuje vrednosti raztezka pri pretrgu.

Meritve raztezka pri pretrgu za PP/EPDM mešanici pri sestavih 85/15 in 80/20 niso bile v zadostni meri ponovljive, zato jih ne navajamo.

4. Zaključek

Rezultati so pokazali, da dodatek PK vpliva na povečanje zarezne udarne žilavosti v celotnem temperaturnem intervalu od -40°C do 23°C. Kopolimer EPM poveča zarezno udarno žilavost bolj pri sobni temperaturi, medtem ko terpolimer EPDM bolj pri nizkih temperaturah.

Vrednosti meje plastičnosti in pretržne trdnosti padajo s povečanim deležem PK. Raztezek na meji plastičnosti se s povečanim deležem PK minimalno znižuje, raztezek pri pretrgu pa se z dodatkom EPM k PP v splošnem povečuje.

Literatura

- ¹ R. Gächtner, H. Mueller: *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1984, 245
- ² E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski: *Polymer Blends*, Vol. 1, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1980, 35-40, 68-75
- ³ D. R. Paul, S. Newman: *Polymer Blends*, Vol. 2., Chapters 20, 21, Academic Press, New York, 1978
- ⁴ A. W. Birley: *Plastics Materials*, Leonard Hill, 1982, 54
- ⁵ R. D. Deanin, Y. Chang, Antec'85, Washington, 1985, 449-450
- ⁶ J. Karger-Kocsis, V. N. Kuleznev, *Polymer*, 23, 1982, 699
- ⁷ N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder: *Thermoplastic Elastomers*, Hanser Publishers, Munich, 1987, 187
- ⁸ E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski: *Polymer Blends*, Vol. 1., Vol. 2., Plenum Press, New York, 1980
- ⁹ Sh. Onogi, T. Asada, T. Tanaka, *J. Polym. Sci.*, A-2, 7, 1969, 171