

На правах рукописи

Нгуен Минь Туан

**НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С
УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

05.17.06 –Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: Доктор технических наук
Осипчик Владимир Семенович
профессор кафедры технологии переработки пластмасс,
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Калугина Елена Владимировна
начальник управления исследования материалов,
заместитель директора НИИ «Группа Полипластик»

Кандидат технических наук
Подорожко Елена Анатольевна
старший научный сотрудник лаборатории криохимии
биополимеров, Институт элементоорганических
соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация: АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева или на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю. В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Полипропилен (ПП) и полимерные композиты на его основе широко применяются и постепенно вытесняют многие материалы в различных областях народного хозяйства. Это обусловливается, во-первых, относительно низкой стоимостью и доступностью ПП в сочетании с ценными физико-механическими, эксплуатационными и технологическими характеристиками, и, во-вторых, возможностью устранения его основных недостатков путем подходящей модификации для создания полимерных композитов с широким спектром свойств, удовлетворяющих требованиям применения в разных сферах промышленности.

Совместное введение эластомера и минерального наполнителя в ПП является известным способом создания композитов с оптимальным балансом жесткости и ударопрочности. Несмотря на достигнутые определенные успехи в разработке таких композитов благодаря колоссальному количеству проведенных научных работ, это направление исследования остается актуальным, учитывая не только сложную структуру, но и тесную связь между структурой и свойствами этих многокомпонентных систем. Более того, в последние годы выпускаются в промышленном масштабе разнообразные металлоценовые полиолефиновые эластомеры с улучшенными структурными характеристиками по сравнению с традиционными каучуками. Модификация ПП путем введения таких эластомеров как отдельно, так и совместно с наполнителями различной природы, в том числе и наноразмерными, вызывает большой интерес.

На сегодняшний день быстро расширяется сфера применения нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц. Учитывая этот факт, с экологической точки зрения интересной задачей является повышение степени повторного использования этих композитов, особенно их технологических отходов производства, которые представляют собой высококачественное сырье. Актуальность этой задачи также связана с дефицитом полимерного сырья в последнее время.

Цель данной работы состоит в разработке полимерных композитов на основе ПП с улучшенными физико-механическими характеристиками, в первую очередь оптимальным балансом жесткости и ударной вязкости, путем совместного введения металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ) и наполнителей различной природы, в том числе органоглины и коротких базальтовых волокон (БВ). Часть работы также посвящена проблеме многократной переработки технологических отходов из ПП и наполненных органоглиной композитов на его основе.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Проведено комплексное исследование структуры и физико-механических свойств смесей ПП/мЭПЭ различных составов, и показано, что в этих смесях формируется морфология с высокой дисперсностью эластомерной фазы в ПП матрице. Это

свидетельствует о хорошей смешиваемости ПП с мЭПЭ в расплавленном состоянии, благодаря, вероятно, особенности структуры эластомера мЭПЭ, макромолекулы которого состоят в основном из изотактических полипропиленовых цепей (84%масс.) со случайным распределением этиленовых звеньев (16%масс.).

- Обнаружено, что введение 10–30%масс эластомера мЭПЭ в ПП матрицу облегчает образование кристаллитов β -формы в приповерхностных слоях образцов, получаемых методом литья под давлением.

- Показано, что введение органомодифицированного монтмориллонита (ОММТ) в смесь ПП/мЭПЭ через стадию изготовления суперконцентрата с малеинизированным полипропиленом (МАПП) позволяет получить нанокомпозит ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП с улучшенным модулем упругости при сохранении ударной вязкости и удлинения при разрыве на высоком уровне.

- Впервые исследованы наполненные короткими базальтовыми волокнами (БВ) композиты на основе смеси ПП/мЭПЭ. Показано, что использование малеинизированного полипропилена (МАПП) в качестве компатибилизатора для обеспечения хорошей адгезии «волоконно-матрица» позволяет создать высокомодульные композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, обладающие одновременно высокой прочностью, улучшенной ударной вязкостью и морозостойкостью, хотя при этом резко снижается удлинение при разрыве. Также обнаружен синергический эффект повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении 20%масс мЭПЭ и 20–30%масс коротких БВ в ПП с добавлением МАПП.

Практическая значимость работы. Показана эффективность эластомера мЭПЭ в качестве модификатора для повышения ударопрочности и морозостойкости ПП. Разработаны композиционные материалы на основе смеси ПП/мЭПЭ с различными наполнителями (органоглиной и короткими базальтовыми волокнами), обладающие широким спектром прочностных и деформационных характеристик. Эти композиты и смеси ПП/мЭПЭ могут быть рекомендованы для производства изделий различного назначения методом экструзии и литья под давлением. В работе также выяснен характер изменения структуры и механических свойств используемого ПП и наполненных органоглиной композитов на его основе в процессе многократной экструзии.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены на XIII и XIV Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» и «МКХТ-2018», Москва.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 печатных статей, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, иллюстрирована 50 рисунками и 32 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций и монографий, посвященных структуре и физико-механическим свойствам ПП, способам модификации ПП путем введения эластомера (каучука) как отдельно, так и совместно с наполнителями различной природы, в том числе и наноразмерными. Также рассмотрена проблема многократной переработки ПП и композитов на его основе.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В работе для исследования в основном использовали ПП марки PPG1035-08 «Ставролен», а также ПП марки PPG1250-20 «Ставролен» для сравнения. В качестве модификаторов ударопрочности выбрали металлоценовые этиленпропиленовые эластомеры (мЭПЭ) марок Vistamaxx 6102 и Vistamaxx 6202 «Exxonmobil» с низким содержанием этиленовых звеньев (15-16%масс). Эти эластомеры аналогичны по структуре и отличаются только значениями ПТР (3 и 20 г/10 мин для Vistamaxx 6102 и Vistamaxx 6202, соответственно). Для сравнения также применяли этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ) марки Vistalon 1703P «Exxonmobil» с высоким содержанием этиленовых звеньев - 77%масс. При разработке нанокompозитов в качестве наполнителя использовали органоглину марки МОНАМЕТ 101 «Метаклэй». В качестве волокнистого наполнителя применяли рубленое базальтовое волокно марки KB-02 «Каменный век» с диаметром монофиламента 13-14 мкм и длиной отрезка 3,2 мм. При изготовлении большинства наполненных композитов в качестве компатибилизатора использовали малеинизированный полипропилен (МАПП) марки Exxelor PO1020 «Exxonmobil» с высоким значением ПТР (430 г/10 мин).

Смеси и композиты получали двухстадийным методом компаундирования в расплаве в лабораторном двухшнековом экструдере с предварительным изготовлением концентратов и суперконцентратов. Образцы для физико-механических испытаний получали методом литья под давлением, а также методом прессования.

Механические испытания образцов и измерение показателя текучести расплава проводились согласно стандартным методикам. Теплофизические характеристики материалов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204F1 Phoenix. Термическую стабильность оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Mettler Toledo SW8.10. Динамический механический анализ (ДМА) проводили с помощью прибора DMA 8000 PerkinElmer. Морфологию и структуру материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 1610LV, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке D8 ADVANCE Bruker в области углов рассеяния 2θ 1–30°. Химические изменения в материалах изучали методом ИК-Фурье спектроскопии, как в режиме пропускания, так и в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение

3.1. Влияние металлоценового этиленпропиленового эластомера на структуру и свойства полипропилена

Исследовали возможность использования эластомера мЭПЭ с низким содержанием этиленовых звеньев (16%масс) в качестве модификатора ударопрочности для ПП. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что введение 20–30%масс мЭПЭ в ПП приводит к значительному повышению ударной вязкости, морозостойкости и относительного удлинения при разрыве. Однако при этом существенно снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении. В то

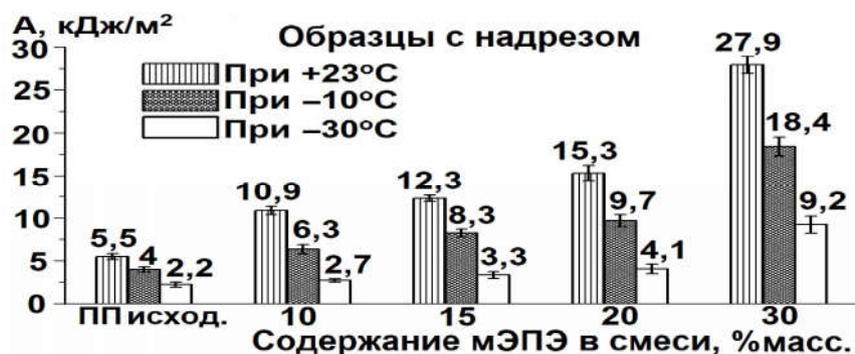


Рис. 1. Ударная вязкость исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ при разных температурах

же время удлинение при пределе текучести также заметно повышается.

Для всех исследуемых смесей ПП/мЭПЭ ударная вязкость довольно быстро снижается по мере понижения температуры от комнатной +23 до -30°C.

Табл. 1. Механические показатели при растяжении исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ

	E , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	ϵ_p , %
ПП исходный	900 (± 60)	33,0 ($\pm 1,1$)	15 (± 1)	90 (± 30)
ПП/мЭПЭ (80/20)	520 (± 40)	23,0 ($\pm 0,7$)	20 (± 1)	400 (± 40)
ПП/мЭПЭ (70/30)	420 (± 40)	19,2 ($\pm 0,6$)	23 (± 1)	550 (± 50)

E – модуль упругости при растяжении; σ_T – предел текучести при растяжении; ϵ_T – относительное удлинение при пределе текучести; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве.

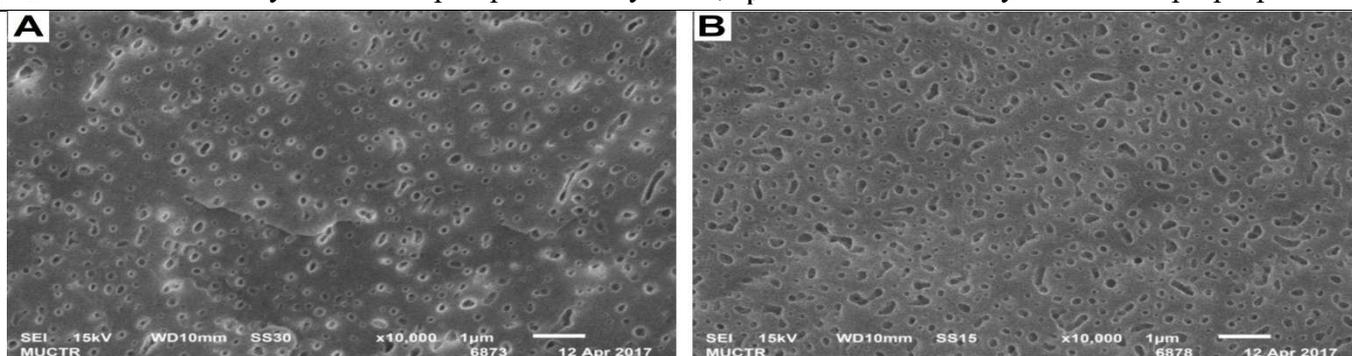


Рис. 2. СЭМ микрофотографии обработанных поверхностей сколов образцов ПП/мЭПЭ и соответствующие гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам

Результаты исследования методом СЭМ (рис. 2) показали, что в смесях ПП/мЭПЭ формируется морфология с высокой дисперсностью эластомерной фазы, размер частиц которой преимущественно находится в диапазоне 0,08–0,3 мкм. Причем наблюдается узкое распределение частиц мЭПЭ по размерам с пиком в пределах 0,1–0,2 мкм, что свидетельствует о хорошей смешиваемости ПП с мЭПЭ в расплавленном состоянии. Это, вероятно, связано с особенностью структуры эластомера мЭПЭ, макромолекулы которого состоят в основном из изотактических полипропиленовых цепей (84% масс.) со случайным распределением этиленовых звеньев (16% масс.).

При комнатных температурах такие маленькие частицы эластомера в смесях ПП/мЭПЭ облегчают деформирование ПП матрицы по механизму сдвигового течения, что приводит к значительному повышению ударной вязкости и удлинения при разрыве.

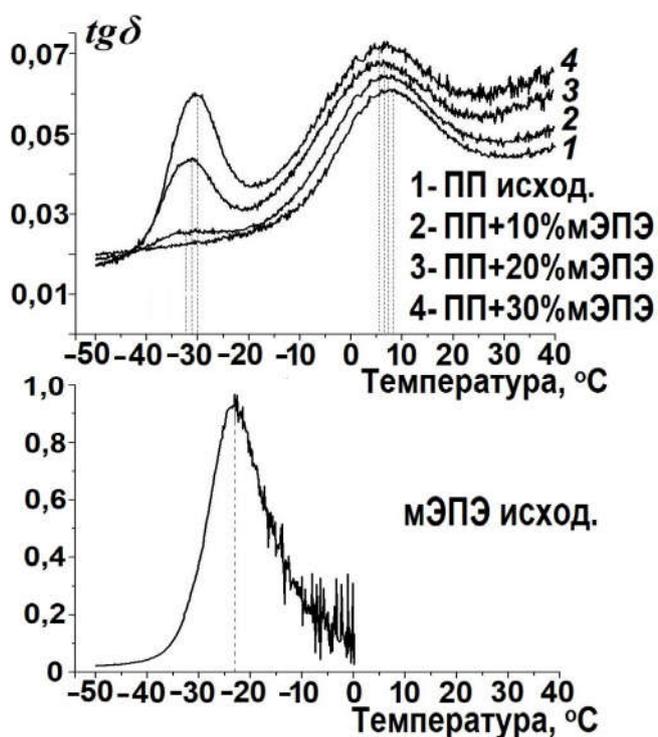


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь исходного ПП, эластомера мЭПЭ и их смесей

объема граничного раздела между фазами в смесях ПП/мЭПЭ. Как показано в литературных источниках, на границе раздела из-за ослабления межмолекулярного взаимодействия сегменты макромолекул более подвижны, чем в объеме фаз, что приводит к снижению температуры стеклования. Действительно, методом ДМА в данной работе обнаружили, что температура стеклования эластомерной фазы в смесях ПП/мЭПЭ заметно ниже, чем у исходного эластомера мЭПЭ (рис. 3 и табл. 2).

В то же время при сравнении между исследованными смесями ПП/мЭПЭ видно, что с увеличением содержания эластомера в пределах 10–30% масс температура стеклования ПП матрицы снижается, а температура стеклования эластомерной фазы повышается (рис. 3 и табл. 2). Это объясняется усилением эффекта растворения полипропиленовых цепей мЭПЭ

Табл. 2. Температуры стеклования ПП и мЭПЭ в исходном виде и в смесях ПП/мЭПЭ

	Температура стеклования, °С	
	ПП	мЭПЭ
Исход. Компонент	+ 8,5	– 23,4
ПП+10%мЭПЭ	+ 7,5	– 32,5
ПП+20%мЭПЭ	+ 6,3	– 31,1
ПП+30%мЭПЭ	+ 6,0	– 30,0

Благодаря своей структурной особенности эластомер мЭПЭ также обладает высокой сегментальной совместимостью с ПП матрицей, что приводит к увеличению толщины межфазных граничных слоев (переходных слоев) в их смесях. Последнее и развитая поверхность раздела фаз благодаря высокой дисперсности эластомерной фазы являются причиной резкого повышения

в аморфных областях ПП матрицы, что также приводит к увеличению интенсивности характерного пика для ПП матрицы на кривой « $tg\delta - T$ » (рис. 3).

Табл. 3. Теплофизические характеристики ПП и смесей ПП/мЭПЭ, определенные методом ДСК

	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кр}, ^\circ C$	$T_{кр. начал}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл. смеси}, Дж/г$	$\Delta H_{пл. ПП}, Дж/г$	$\chi_{ПП}, \%$
ПП	167	114,3	120,5	89,6	89,6	42,9
ПП+20% мЭПЭ	165,9	109,5	116	70,4	88,0	42,1
ПП+30% мЭПЭ	165,4	109,8	116,1	62,2	88,8	42,5

$T_{пл}$ – пиковая температура плавления; $T_{кр}$ – пиковая температура кристаллизации;
 $T_{кр. начал}$ – экстраполированная температура начала кристаллизации;
 $\Delta H_{пл. смеси}$ – энтальпия плавления смеси; $\Delta H_{пл. ПП}$ – энтальпия плавления ПП матрицы
 $\chi_{ПП}$ – степень кристалличности ПП матрицы.

Методом ДСК показано, что введение 20–30% масс мЭПЭ мало влияет на степень кристалличности ПП матрицы. При этом пиковая температура плавления также только слегка снижается (табл. 3). В то же время температура кристаллизации ПП матрицы заметно снижается, что свидетельствует о замедлении процесса кристаллизации из-за, вероятно, эффекта разбавления.

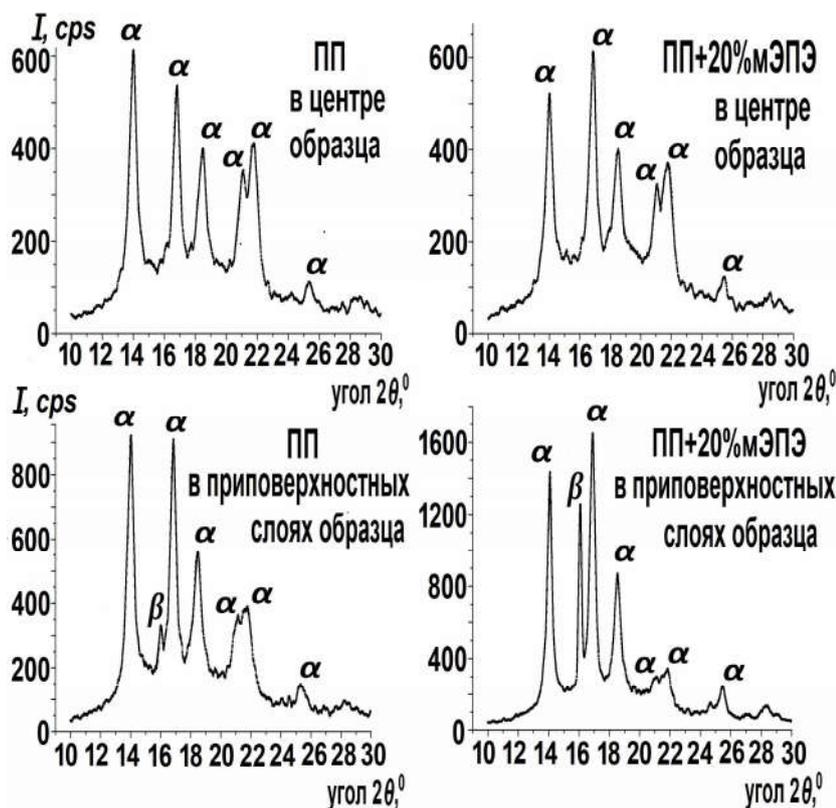


Рис. 4. Рентгенолучевые дифракционные спектры литьевых образцов ПП и смеси ПП/мЭПЭ (80/20)

связано с замедлением процесса кристаллизации ПП матрицы, так как при этом увеличивается время нахождения кристаллизующейся расплава под действием напряжений сдвига в литьевой форме, что благоприятствует формированию кристаллитов β -формы, которые более способны к развитию деформирования и сопротивлению удару, но менее жесткие по сравнению с α -формой.

В работе также проводили исследование кристаллической структуры литьевых образцов ПП и смесей ПП/мЭПЭ методом РСА. Показано, что в таких образцах доминирующими являются кристаллиты α -формы (рис. 4). А кристаллиты β -формы обнаружили только в приповерхностных слоях литьевых образцов, как результаты динамической кристаллизации под действием высоких напряжений сдвига. Причем присутствие эластомера мЭПЭ облегчает образование кристаллитов β -формы (рис. 4 и табл. 4). Это, возможно, частично

Табл. 4. Результаты изучения кристаллической структуры литевых образцов методом РСА

	Доля кристаллитов β -формы в приповерхностных слоях литевых образцов, %
ПП	1,9
ПП+10%мЭПЭ	12,6
ПП+20%мЭПЭ	13,2
ПП+30%мЭПЭ	7,9

3.2. Наполненные органоглиной композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера

С целью создания нанокомпозитов на основе смеси ПП/мЭПЭ с балансом жесткости и ударной вязкости, в качестве наполнителя был выбран органофункционализированный монтмориллонит (ОММТ) отечественного производства, полученный обработкой монтмориллонита (ММТ) четвертичной алкиламмониевой солью.

Введение 1–5%масс. ОММТ в смесь ПП/20%мЭПЭ проводили совместно с компатибилизатором МАПП через стадию изготовления суперконцентрата – (МАПП+30%масс.ОММТ). При этом полученные композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП обладают высокой ударной вязкостью, которая находится на уровне смеси ПП/20%мЭПЭ, и, следовательно, намного больше по сравнению с исходным ПП (рис. 5). В то же время модуль упругости и предел текучести при растяжении этих композитов заметно улучшаются по сравнению со смесью ПП/20%мЭПЭ, хотя еще имеют меньшее значение, чем у исходного ПП. Причем удлинение при разрыве снижается, но остается на высоком уровне. Было определено оптимальное содержание введенного ОММТ, равное 3%масс.

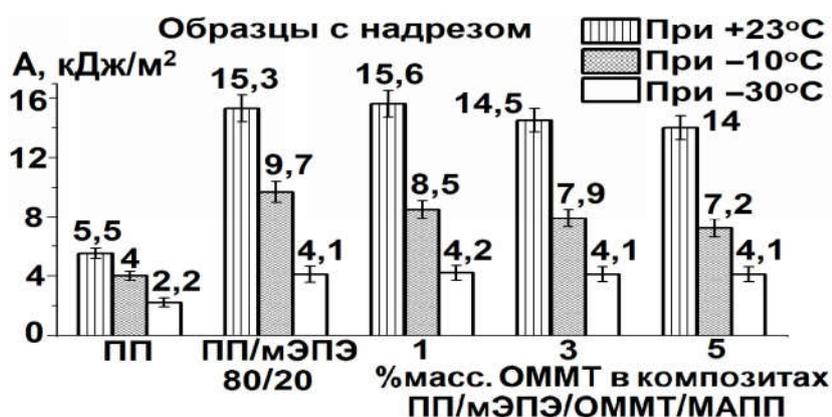


Рис. 5. Ударная вязкость исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП в сравнении с ПП и смесью ПП/мЭПЭ

между слоями частиц – 3,6 нм, которое намного больше, чем межслойное расстояние в частицах начального ММТ.

- Использование компатибилизатора МАПП с высоким значением ПТР (т.е. с низкой вязкостью расплава и меньшей молекулярной массой) позволило дополнительно расширить межслойное расстояние у частиц ОММТ в суперконцентрате (МАПП+30%ОММТ) благодаря проникновению (интеркаляции) макромолекул МАПП в межслойном пространстве. Свидетельством этого служит смещение положения главного пика для ОММТ

В работе проводили изучение структуры исходного ОММТ и исследуемых материалов методом РСА в диапазоне углов рассеяния 2θ $1-10^0$ (рис. 6) и показано, что:

- Для исходного ОММТ выраженный пик на дифрактограмме при угле $2,45^0$ соответствует расстоянию d_{001}

в сторону низких значений (до $2,3^0$) (рис. 6-А). Хотя высокая интенсивность этого пика свидетельствует о низкой степени расслаивания (эксфолиации) частиц ОММТ в суперконцентрате из-за низкой вязкости расплава МАПП, которая не позволяет создавать высокие напряжения сдвига при смешении.

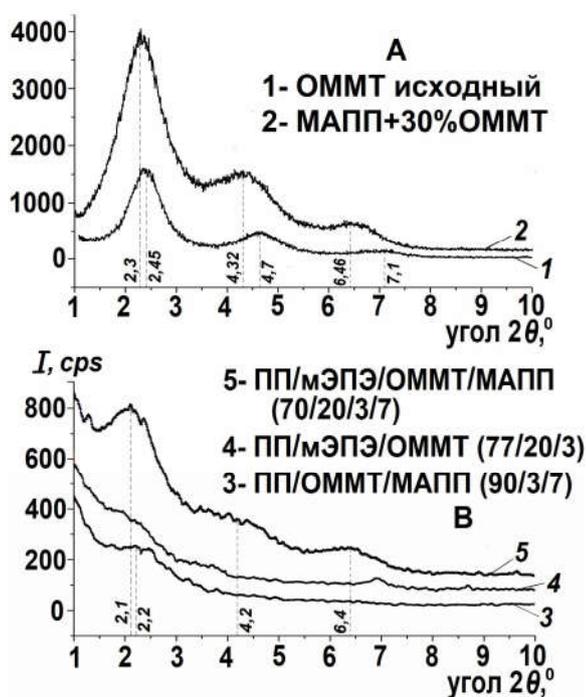


Рис. 6. Рентгенолучевые дифракционные спектры исследуемых материалов

- Смешение суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ) с исходным ПП и/или смесью ПП/мЭПЭ позволило получить композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) и ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7, т.е. без эластомера), в которых формируется смешанная интеркаляционная/эксфолиационная морфология. Свидетельствами этого служат, во-первых, более размытые характерные пики для ОММТ в этих композитах при еще более низких углах на дифрактограммах по сравнению со суперконцентратом (МАПП+30%ОММТ), и, во-вторых, заметное улучшение механических свойств этих композитов по сравнению, соответственно, со смесью ПП/мЭПЭ (80/20) и исходным ПП (табл. 5).

Табл. 5. Сравнение механических показателей исследуемых материалов

	Е, МПа	σ_t , МПа	ϵ_p , %	А, кДж/м ²
ПП	900 (± 60)	33 ($\pm 1,1$)	90 (± 30)	5,5 ($\pm 0,4$)
ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7 без мЭПЭ)	1200 (± 50)	36 ($\pm 1,1$)	50 (± 20)	5,7 ($\pm 0,5$)
ПП/мЭПЭ (80/20)	520 (± 50)	23 ($\pm 0,9$)	400 (± 40)	15,3 ($\pm 0,8$)
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)	760 (± 60)	26 ($\pm 1,1$)	280 (± 40)	14,5 ($\pm 0,8$)
ПП/мЭПЭ/ОММТ (77/20/3 без МАПП)	720 (± 60)	23 ($\pm 1,1$)	300 (± 40)	12,2 ($\pm 0,6$)

Учитывая достаточно широкое межслойное расстояние ($d_{001}=3,6$ нм) в частицах исходного ОММТ, в работе для сравнения также изготавливали композит ПП/мЭПЭ/ОММТ составом 77/20/3, т.е. без компатибилизатора МАПП. Получение этого композита проводили через стадию изготовления концентрата (ПП+20%ОММТ) в двухшнековом экструдере на заводе при высокой скорости вращения шнека. В отличие от МАПП, высокая вязкость расплава ПП позволяет создать высокие сдвиговые напряжения, способные расслаивать частицы ОММТ при смешении. Действительно, на дифрактограмме композита ПП/мЭПЭ/ОММТ (кривая 4 на рис.6-В) видно только очень слабое расширенное плечо. Несмотря на это, по прочностным свойствам этот композит уступает композиту ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) (табл. 5), что указывает на важную роль компатибилизатора МАПП для обеспечения хорошей адгезии между неполярной ПП матрицей и полярной органоглиной.

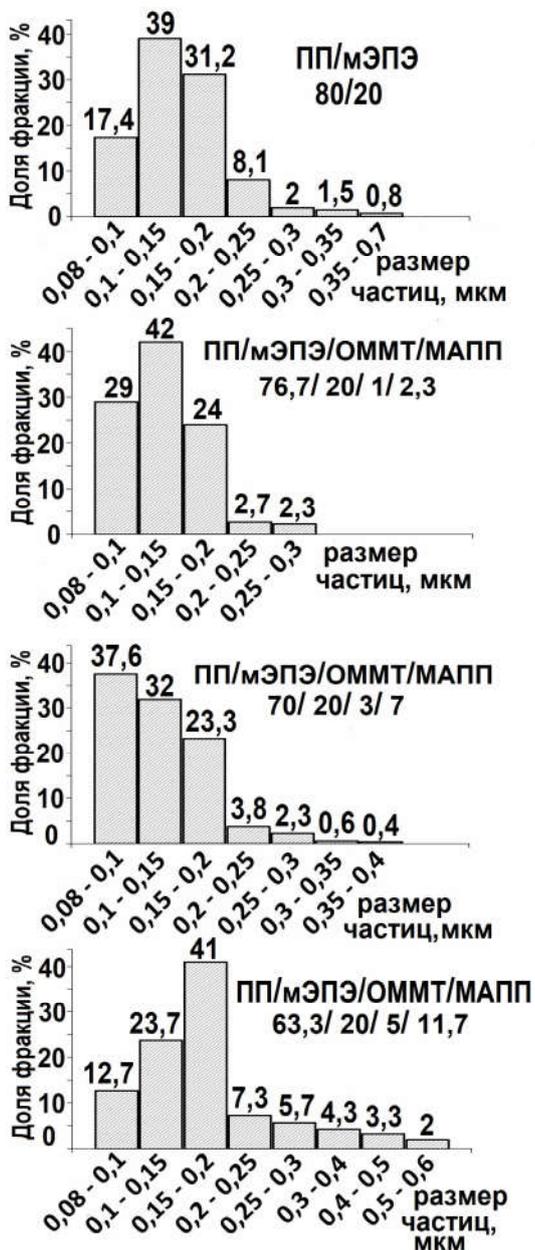


Рис. 7. Гистограммы распределения частиц эластомера по размерам в исследуемых материалах

Результаты анализа СЭМ микрофотографий обработанных поверхностей сколов образцов композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП показали, что введение 1–3% масс ОММТ (совместно с МАПП) в смесь ПП/мЭПЭ приводит к смещению распределения частиц эластомера по размерам в сторону низких значений (рис.7). Это, возможно, связано с так называемым «барьерным эффектом» частиц ОММТ, препятствующих слиянию (коалесценции) капель расплава эластомера при компаундировании и переработке. Причем такой эффект тем сильнее, чем больше степень расслаивания слоистых частиц ОММТ в матрице. Видно на рис.7, что у композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП составом 70/20/3/7 самая высокая дисперсность эластомерной фазы. В то же время увеличение концентрации введенного ОММТ до 5% масс, наоборот, приводит к смещению распределения частиц мЭПЭ по размерам в сторону больших значений. Последнее, возможно, связано с ослаблением «барьерного эффекта» частиц ОММТ из-за снижения их степени расслаивания в ПП матрице ввиду повышения вероятности агломерации. Таким образом, можно сказать, что для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП хорошая степень диспергирования эластомерной фазы также свидетельствует о хорошей степени расслаивания частиц ОММТ в ПП матрице.

Наблюдаемые изменения характера диспергирования эластомерной фазы при введении 1–5% масс ОММТ (совместно с МАПП) в смесь ПП/мЭПЭ произошли в диапазоне достаточно маленьких размеров частиц 0,08–0,3 мкм, который считается оптимальным для повышения ударопрочности ПП при комнатных температурах благодаря облегчению деформирования ПП матрицы по механизму сдвигового течения. Поэтому при этом, как ранее показано на рис. 5, ударная вязкость полученных композитов только слегка снижается из-за, вероятно, сокращения пластических зон.

Табл. 6. Теплофизические характеристики МАПП и композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП

	$T_{пл}$, °C	$T_{кр}$, °C	$T_{кр.началь}$, °C	$\Delta H_{пл.ком}$, Дж/г	$\Delta H_{пл.ПП}$, Дж/г	$\chi_{пл}$, %
МАПП	168,7	107,1	112,7	85,8	85,8	41,1
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)	166	113,8	119,5	67,4	87,5	41,9

Как сказано ранее, введение ОММТ в смесь ПП/мЭПЭ проводили через стадию изготовления суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ). Благодаря наличию групп малеинового ангидрида макромолекулы МАПП лучше взаимодействуют с полярной поверхностью частиц ОММТ, чем макромолекулы ПП и мЭПЭ. Поэтому в расплаве полученных композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП, вероятно, частицы ОММТ покрываются слоями МАПП, которые закристаллизуются в первую очередь при охлаждении расплава из-за нуклеирующего действия частиц ОММТ. Это подтверждается тем, что по сравнению с МАПП, у композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) значительно выше температура начала кристаллизации и пиковая температура кристаллизации (табл. 6). Присутствие частиц ОММТ увеличивает количество гетерогенных зародышей кристаллизации, что приводит к снижению среднего размера сферолитов ПП, и, следовательно, к уменьшению пиковой температуры плавления.

Для композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП составом 70/20/3/7 при переходе от центра к приповерхностным слоям литьевого образца резко увеличивается интенсивность характерного пика для кристаллографической плоскости (040) на дифрактограмме при $2\theta=16,9^\circ$ по сравнению с остальными пиками (рис. 8), что свидетельствует о значительном изменении ориентации кристаллических структур ПП. Это тесно связано с ориентацией

самых частиц ОММТ в приповерхностных слоях литьевого образца по направлению течения расплава.

Методом РСА показано, что введение ОММТ совместно с МАПП в смесь ПП/мЭПЭ приводит к существенному снижению доли кристаллитов β -формы в приповерхностных слоях литьевых образцов. Возможно, это частично связано с нуклеирующим действием частиц ОММТ, приводящим к увеличению скорости кристаллизации ПП, т.е. к уменьшению времени нахождения кристаллизующегося расплава под действием напряжений сдвига в литьевой форме, что снижает вероятность формирования кристаллитов β -формы.

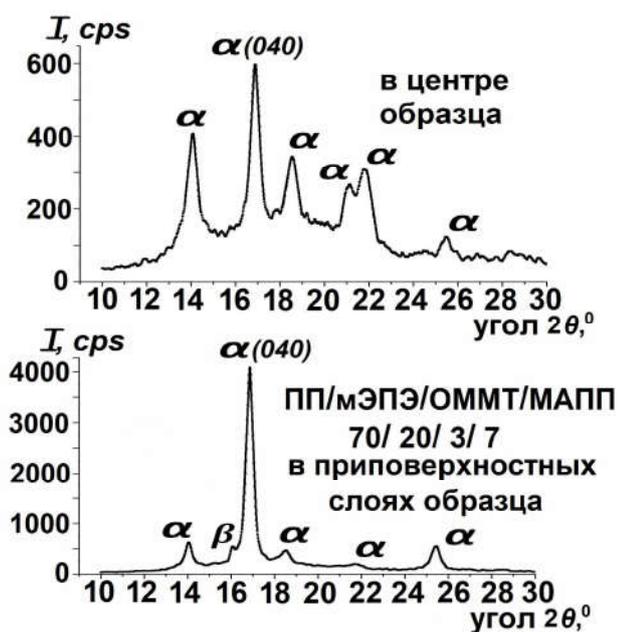


Рис. 8. Рентгенолучевой дифракционный спектр литьевого образца композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП

3.3. Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера

Этот раздел посвящен исследованию возможности упрочнения смеси ПП/мЭПЭ короткими базальтовыми волокнами (БВ), которые в последнее время являются перспективными в качестве волокнистых наполнителей для полимеров. В работе для изучения выбрали рубленые БВ (длиной 3,2 мм и диаметром 13-14 мкм), которые были

предварительно обработаны замасливателем на заводе. Исследуемые композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП изготавливали в лабораторном двухшнековом экструдере путем введения рубленых БВ в смесь ПП/мЭПЭ с добавлением малеинизированного полипропилена (МАПП) в качестве компатибилизатора (фиксировано отношение БВ к МАПП = 5: 2 во всех композитах). Для сравнения также изготавливали композиты ПП/мЭПЭ/БВ (т.е. без МАПП) и ПП/БВ/МАПП (т.е. без эластомера мЭПЭ).

Табл. 7. Механические показатели при растяжении исследуемых наполненных короткими базальтовыми волокнами композитов в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

	Е, МПа	σ_T , МПа	ε_T , %	ε_p , %
ПП	900 (± 60)	33 ($\pm 1,1$)	15 ($\pm 0,8$)	90 (± 30)
ПП/мЭПЭ (80/ 20)	520 (± 50)	23 ($\pm 0,7$)	20 ($\pm 0,5$)	400 (± 40)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (73/20/5/2)	600 (± 50)	29 ($\pm 1,0$)	15 ($\pm 0,5$)	25 (± 3)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (66/20/10/4)	820 (± 60)	32,5 ($\pm 1,1$)	13 ($\pm 0,5$)	17 (± 2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)	1350 (± 70)	45 ($\pm 1,5$)	11 ($\pm 0,5$)	14 (± 2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (38/20/30/12)	1500 (± 70)	49 ($\pm 1,5$)	10 ($\pm 0,5$)	12 (± 2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (74,4/18,6/5/2)	610 (± 50)	30 ($\pm 1,1$)	15 ($\pm 0,5$)	25 (± 3)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (68,8/17,2/10/4)	850 (± 60)	34 ($\pm 1,1$)	12 ($\pm 0,5$)	15 (± 2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (57,6/14,4/20/8)	1420 (± 70)	49 ($\pm 1,5$)	10 ($\pm 0,5$)	11 (± 1)
ПП/мЭПЭ/БВ (64/16/20, без МАПП)	1450 (± 70)	32 ($\pm 1,5$)	14 (± 1)	17 (± 2)
ПП/БВ/МАПП (72/20/8, без мЭПЭ)	1550 (± 70)	64 ($\pm 2,0$)	9 ($\pm 0,5$)	10 (± 1)

Е – модуль упругости при растяжении; σ_T – предел текучести при растяжении;
 ε_T – относительное удлинение при пределе текучести; ε_p – относительное удлинение при разрыве.

Введение 10–30% масс коротких БВ в смесь ПП/мЭПЭ с добавлением МАПП приводит к значительному повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. Эти показатели у исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с 20 и 30% масс БВ даже выше примерно в 1,5 раза по сравнению с исходным ПП, несмотря на наличие в них достаточно большого количества эластомера мЭПЭ в пределах 14,4–20% масс (табл. 7). Однако при этом очень резко падает величина удлинения при разрыве. Для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, содержащих более 10% масс БВ, величины удлинения при пределе текучести и при разрыве очень близки, т.е. образцы разрываются сразу в начале стадии образования «шейки» на них, что свидетельствует о хрупком разрушении при растяжении.

Для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, как при фиксированном содержании мЭПЭ – 20% масс, так и при фиксированном отношении ПП/мЭПЭ = 4:1, с увеличением содержания БВ, увеличивается ударная вязкость образцов с надрезом при всех трех температурах испытания (рис. 9). При этом у композитов с 20–30% масс БВ и 20% масс мЭПЭ этот показатель даже больше, чем у смеси ПП/мЭПЭ (80/20). Также видно, что у всех исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП ударная вязкость образцов с надрезом больше, чем у исходного ПП при всех трех температурах испытания. Это можно объяснить следующим образом: как известно, надрез, являясь концентратором напряжения, облегчает зарождение трещины, т.е. значительно снижает энергию инициирования трещины. Поэтому при испытании на образцах с надрезом решающую роль играет процесс развития трещины,

который может существенно замедлиться благодаря так называемому «барьерному эффекту» базальтовых волокон, приводящему к удлинению пути распространения трещины. Последнее сопровождается такими процессами как разрушение связи «волокно-матрица», вырывание волокон из матрицы, изгибание и даже разрушение самих волокон, которые поглощают ударную энергию. Причем с увеличением содержания БВ при обеспечении адгезии «волокно-матрица» увеличивается величина поглощаемой этими процессами энергии, что компенсирует падение ударопрочности из-за снижения пластичности полимерной матрицы. Такой эффект более важен при низких температурах, когда полимерная матрица ПП/мЭПЭ становится более хрупкой.

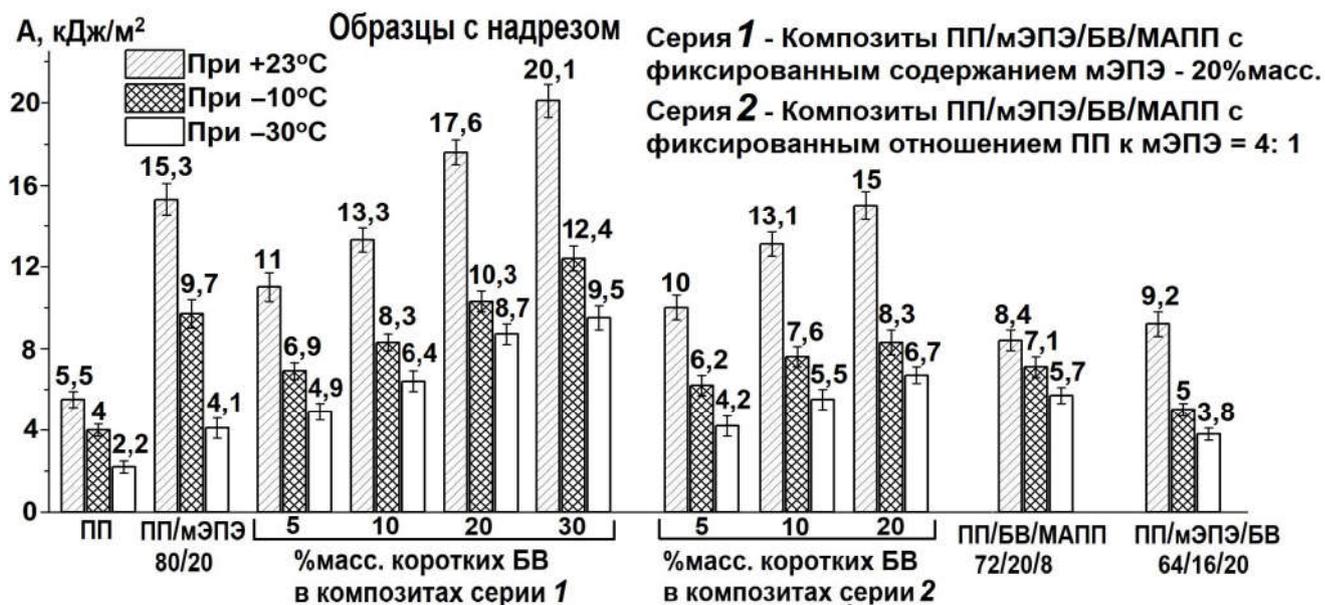


Рис. 9. Ударная вязкость образцов с надрезом наполненных короткими БВ композитов при разных температурах в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

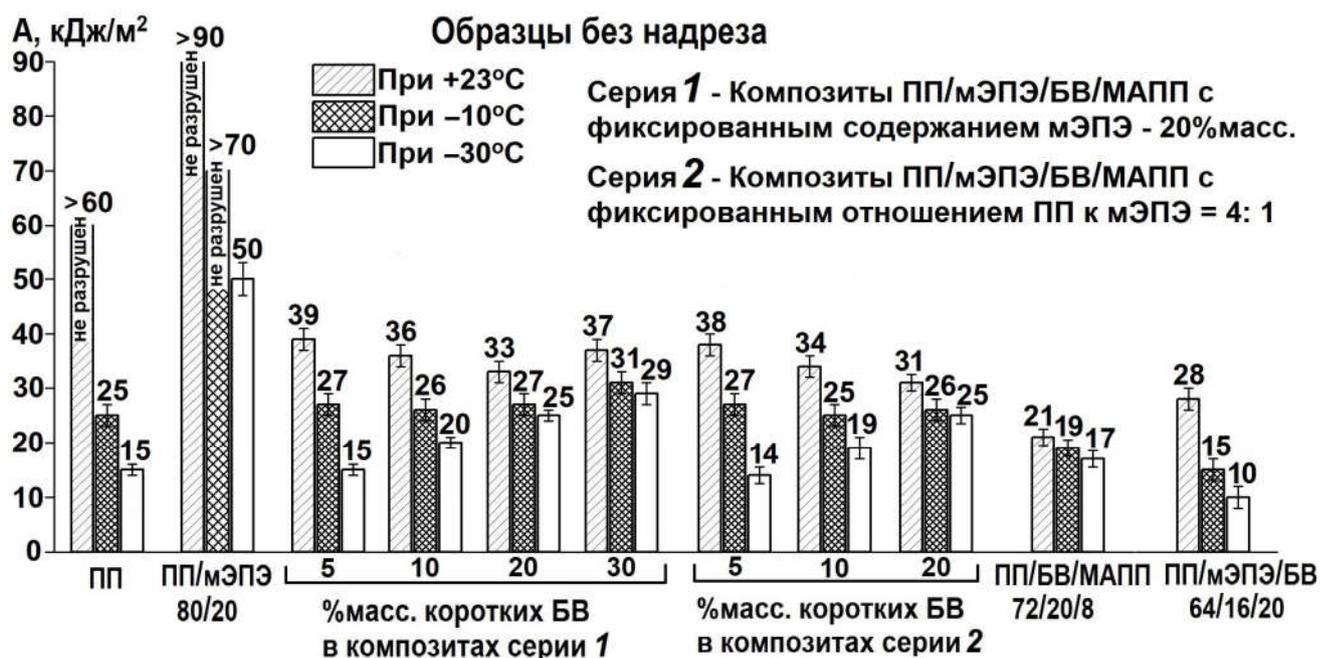


Рис. 10. Ударная вязкость образцов без надреза наполненных короткими БВ композитов при разных температурах в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

Испытания на образцах без надреза показали, что введение коротких БВ в смесь ПП/мЭПЭ (даже только 5%масс.) сразу приводит к резкому падению ударной вязкости (рис. 10). Однако интересно, что для композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с увеличением содержания коротких БВ в пределах 5–20%масс ударная вязкость образцов без надреза при +23⁰С только слегка снижается, а при –30⁰С – увеличивается. В то же время при –10⁰С этот показатель практически не зависит от содержания введенных волокон. Также видно, что у всех исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП ударная вязкость образцов без надреза при минусовых температурах (–10 и –30⁰С) больше, чем у исходного ПП.

Предполагаем, что в случае испытания на образцах без надреза необходимо учитывать как инициирование, так и распространение трещины. Введение коротких БВ в смесь ПП/мЭПЭ увеличивает количество концентраторов напряжений, роль которых обычно играют кончики волокон, что приводит к снижению энергии инициирования трещины. Кончики волокон также могут вызывать деформирование ПП матрицы по механизму крейзообразования (образование сетки микротрещин размером меньше критического), которое поглощает меньше энергии, чем сдвиговое течение ПП матрицы. Причем последнее является доминирующим механизмом поглощения ударной энергии при комнатной температуре. Поэтому введение коротких БВ в ПП или в смесь ПП/мЭПЭ приводит к резкому снижению ударной вязкости образцов без надреза при +23⁰С. Однако по мере понижения температуры до минусовых (–10 и –30⁰С), когда полимерная матрица хрупко разрушается с меньшей поглощаемой энергией, то более заметную роль в повышении ударной вязкости играют процессы разрушения связи «волокно-матрица», вырывания волокон из матрицы, изгибания и разрушения самих волокон. Вероятность и роль таких процессов тем больше, чем больше содержание введенных волокон и выше адгезия «волокно-матрица».

В работе также исследовали свойства композитов ПП/БВ/МАПП (72/20/8, т.е. без эластомера) и ПП/мЭПЭ/БВ (64/16/20, т.е. без МАПП) для сравнения с композитами ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с таким же содержанием БВ (табл.7, рис.9 и 10). Доказана необходимость использования компатибилизатора МАПП, чтобы обеспечить адгезию «волокно-матрица» для достижения высокой эффективности упрочнения. Кроме того применение МАПП с высоким значением ПТР также позволяет предотвратить падение ПТР полученных композитов при большом количестве введенных БВ. Также обнаружен синергический эффект повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении 20%масс эластомера мЭПЭ и 20–30%масс коротких БВ в ПП с добавлением МАПП.

В работе методом СЭМ проводили сканирование поверхностей разрушения литевых образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП. При этом образцы были разрушены при комнатной температуре как параллельно, так и перпендикулярно направлению течения расплава. Показано, что в приповерхностных слоях литевых образцов волокна преимущественно ориентируются в направлении течения расплава в форме, а в центральных областях этих образцов волокна располагаются случайно.

При фокусировании на волокна (рис. 11) видно, что их поверхности покрываются полимерным связующим. Это свидетельствует о хорошей адгезии «волокну-матрица» благодаря, вероятно, добавлению компатибилизатора МАПП.

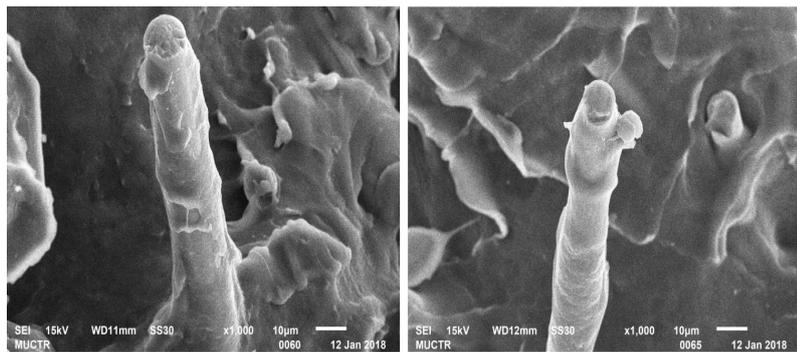


Рис. 11. СЭМ микрофотографии волокон на поверхностях разрушения образца ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при 23°С

Методом СЭМ также изучали поверхности сколов, полученных в результате хрупкого разрушения образца при температуре жидкого азота. При этом поверхности сколов обрабатывали о-ксилолом при

50°С в течение 15 мин, чтобы растворить частицы эластомера мЭПЭ, и, следовательно, увидеть вместо этих частиц образованные полости на фоне ПП матрицы. На СЭМ микрофотографиях полимерных областей между волокнами (рис. 12) видно, что частицы эластомера мЭПЭ равномерно распределяются в ПП матрице. Это также указывает на формирование морфологии с отдельным распределением эластомера и волокон в ПП матрице. Причем форма частиц эластомера становится более нерегулярной с увеличением

отношения эластомера к ПП.

Методом РСА исследовали структуру литевых образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП и ПП/БВ/МАПП (т.е. без эластомера). Обнаружили, что в приповерхностных слоях таких образцов легче формируются кристаллиты ПП β-формы, чем в образцах исходного ПП.

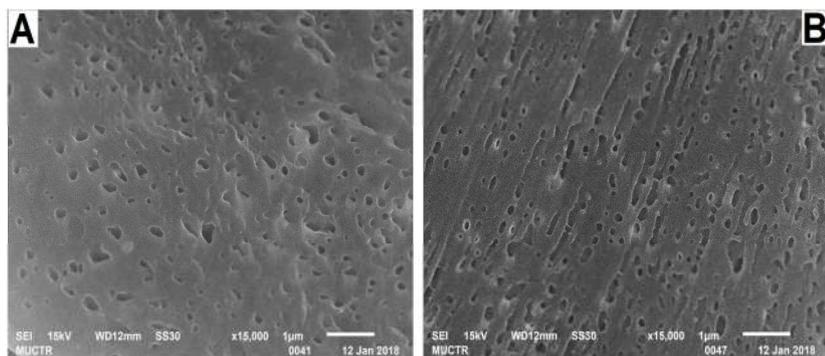


Рис. 12. СЭМ микрофотографии обработанных поверхностей сколов образцов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом: А – 66/20/10/4; В – 52/20/20/8

В работе также обнаружено достаточно большое укорачивание длины волокон после процессов компаундирования методом экструзии и переработки в изделия методом литья под давлением. Несмотря на это, отношение длины к диаметру волокон остается достаточно высоким, что позволило значительно повысить прочностные характеристики полученных композитов, как показано выше.

3.4. Влияние многократной экструзии на структуру и свойства полипропилена и наполненных органоглиной композитов на его основе

В работе проводили комплексное исследование структуры и свойств ПП и композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) как в расплавленном, так и в твердом состоянии после многократной экструзии, и сделали следующие выводы:

- Многократная экструзия ПП и наполненных органоглиной композитов на его основе приводит к снижению молекулярной массы ПП матрицы по механизму разрыва цепей без значительного окисления. Это объясняется совместным действием высокой температуры и напряжений сдвига на расплав материала при малом количестве кислорода внутри экструдера. Также необходимо учитывать присутствие системы стабилизаторов химической стойкости (антиоксидантов) в исходном ПП.

- Значение ПТР используемого ПП лишь слегка увеличивается как после многократной экструзии при исследуемом режиме, так и после долгой выдержки при температуре переработки (230⁰С) в капиллярном вискозиметре ИИРТ-М, что свидетельствует о высокой термостабильности расплава.

- Обнаружено, что для исследуемого ПП прочность и удлинение при разрыве значительно снижаются уже после трёх циклов повторной экструзии, что связано с уменьшением молекулярной массы ПП из-за именно разрыва цепей. В то же время модуль упругости и предел текучести при растяжении практически не изменены даже после 5 циклов экструзии. Это объясняется тем, что эти показатели в основном определяются степенью кристалличности ПП, а снижение молекулярной массы при экструзии приводит к увеличению подвижности макромолекул, что благоприятствует процессу кристаллизации.

- Добавление ОММТ, как отдельно, так и совместно с МАПП в ПП приводит к ускорению деструкции ПП матрицы при многократной экструзии. При этом напряжения сдвига внутри экструдера играют решающую роль в облегчении процесса разрыва цепей. Однако многократная экструзия при первых циклах может улучшить равномерность распределения и степень диспергирования (расслаивания) частиц ОММТ, что может компенсировать падение механических свойств из-за деструкции.

Выводы

1. В работе проведено комплексное исследование структуры и свойств смесей ПП и металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ), а также наполненных композитов на их основе. Разработаны композиционные материалы на основе смеси ПП/мЭПЭ с различными наполнителями (органоглиной и короткими базальтовыми волокнами), обладающие широким спектром прочностных и деформационных характеристик. Полученные композиты рекомендуются для производства изделий различного назначения методом экструзии и литья под давлением.

2. Показана эффективность металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ) с низким содержанием этиленовых звеньев в качестве модификатора ударопрочности и морозостойкости для ПП. Введение 20–30% масс мЭПЭ в ПП приводит к значительному повышению ударной вязкости и удлинения при разрыве.

3. Обнаружено, что в смесях ПП/мЭПЭ формируется морфология с высокой дисперсностью эластомерной фазы. Это свидетельствует о хорошей смешиваемости ПП и мЭПЭ в расплавленном состоянии, благодаря, вероятно, особенности структуры эластомера мЭПЭ, макромолекулы которого состоят в основном из изотактических полипропиленовых цепей (84%масс.) со случайным распределением этиленовых звеньев (16%масс).

4. Введение достаточно большого количества мЭПЭ вызывает замедление процесса кристаллизации ПП матрицы из-за эффекта разбавления. Это приводит к увеличению времени нахождения кристаллизующегося расплава смеси под действием напряжений сдвига при переработке методом литья под давлением, что благоприятствует формированию кристаллитов ПП β -формы в приповерхностных слоях литьевых образцов, как наблюдалось при их исследовании методом РСА.

5. Показано, что совместное введение органомодифицированного монтмориллонита (ОММТ) и малеинизированного полипропилена (МАПП) в смесь ПП/мЭПЭ через стадию изготовления суперконцентрата (МАПП+30%масс.ОММТ) позволило получить нанокompозит ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) с оптимальным балансом жесткости и ударной вязкости при сохранении величины удлинения при разрыве на высоком уровне. В этом композите формируется морфология со смешанной интеркаляционной/эксфолиационной структурой.

6. Повышение степени расслаивания (эксфолиации) частиц ОММТ в композите ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП приводит к увеличению дисперсности эластомерной фазы благодаря усилению «барьерного эффекта» частиц ОММТ, препятствующих слиянию (коалесценции) капель расплава эластомера мЭПЭ при компаундировании и переработке.

7. Наполнение смеси ПП/мЭПЭ короткими базальтовыми волокнами (БВ) при добавлении малеинизированного полипропилена (МАПП) в качестве компатибилизатора для обеспечения хорошей адгезии «волокно-матрица» позволило создать высококомодульные композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, обладающие одновременно высокой прочностью, улучшенной ударной вязкостью и морозостойкостью (особенно по сравнению с исходным ПП). Хотя при этом резко падает удлинение при разрыве. Также обнаружен синергический эффект повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении 20%масс мЭПЭ и 20–30%масс коротких БВ в ПП с добавлением МАПП.

8. Обнаружено, что введение ОММТ, как отдельно, так и совместно с МАПП приводит к ускорению деструкции ПП матрицы при многократной экструзии. Однако улучшение характера распределения и диспергирования (расслаивания) частиц ОММТ при первых циклах повторной экструзии может компенсировать падение механических свойств из-за деструкции.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Иванов А.Н., Жукова Т.В. Влияние многократной экструзии на свойства полипропилена, модифицированного органоглиной и малеинизированным полипропиленом // Пластические массы. 2016. № 11-12. С. 57-62.
2. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Пластические массы. 2017. № 9-10. С. 12-16.
3. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Пластические массы. 2018. № 3-4. С. 40-45.
4. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Модификация полипропилена металлоценовым этиленпропиленовым эластомером // Успехи в химии и химической технологии. 2017. XXXI (№11). С. 79-81.
5. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Чан Ван Кыонг. Влияние органоглины на характер распределения частиц металлоценового этиленпропиленового эластомера в смесях с полипропиленом // Успехи в химии и химической технологии. 2018. XXXII (№ 6). С. 109-111.
6. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Совык Д.Н., Нгуен Конг Тинь. Исследование структуры литевых образцов наполненных короткими базальтовыми волокнами композитов на основе смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Успехи в химии и химической технологии. 2018. XXXII (№ 6). С. 112-114.